

## СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИБРИДНЫХ СИСТЕМ Si/SiO<sub>2</sub>/GRAPHENE+Cu/Ni

Н. А. Казимиров<sup>1</sup>, А. О. Конаков<sup>2</sup>, А. К. Федотов<sup>1</sup>,  
С. А. Воробьева<sup>2</sup>, А. А. Харченко<sup>1</sup>, Ю. А. Федотова<sup>1</sup>

<sup>1)</sup> Научно-исследовательское учреждение «Институт ядерных проблем»  
Белорусского государственного университета, ул. Бобруйская 11, 220030 Минск, Беларусь,  
e-mail: kazimirov.mikita@gmail.com

<sup>2)</sup> «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»  
Белорусского государственного университета, ул. Ленинградская 14, 220030 Минск, Беларусь,  
e-mail: vabser@tut.by

Показано, что при осаждении частиц никеля на легированный медью графен формируются как одиночные частицы со средним размером около 30 нм, так и их агломератами. Установлено, что легирование медью происходит по всей площади, а осаждение частиц никеля концентрируется в области относительно крупных областей дефектного графена. Температурная зависимость проводимости исследуемой структуры демонстрирует полупроводниковый характер.

**Ключевые слова:** графен; наночастицы; легирование графена; никель.

## STRUCTURAL AND ELECTRICAL CHARACTERISTICS OF HYBRID STRUCTURES Si/SiO<sub>2</sub>/GRAPHENE+Cu/Ni

N. A. Kazimirov<sup>1</sup>, A. O. Konanov<sup>2</sup>, A. K. Fedotov<sup>1</sup>,  
S. A. Vorobyova<sup>2</sup>, A. A. Kharchanka<sup>1</sup>, J. A. Fedotova<sup>1</sup>

<sup>1)</sup> Research Scientific Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University,  
11 Bobruiskaya Str., Minsk, 220006, Belarus,

<sup>2)</sup> Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University  
220006 Minsk, Belarus, Leningradskaya str., 14, Belarus

Corresponding author: H. A. Kazimirov (kazimirov.mikita@gmail.com)

It is shown that when nickel particles are deposited on copper-doped graphene, particles with an average size of about 30 nm are formed, which are deposited both as single particles and as agglomerations. It is established that copper doping occurs over the entire area, and the deposition of nickel particles is concentrated in the area of relatively large defective regions of graphene. The temperature dependence of the conductivity of the studied structure demonstrates a semiconductor character.

**Key words:** graphene; nanoparticles; graphene doping; nickel.

### ВВЕДЕНИЕ

Структурные особенности графена позволяют носителям заряда с высокой подвижностью свободно перемещаться в плоскости, что дает возможность применять слои графена в твердотельных датчиках магнитного поля, фотовольтаических преобразователях, полевых транзисторах, материалах электродов для литий-ионных батарей, суперконденсаторах, оптически прозрачных полупроводниках и др. Кроме того, графен обладает нулевой шириной запрещенной зоны ( $E_g$ ) и, соответственно, низким

сопротивлением, что делает его перспективным материалом для электроники, в частности для создания проводящих элементов. Тип носителей заряда ( $n$  или  $p$ ), при сохранении металлической проводимости, можно регулировать как техникой переноса графена с Cu-фольги на выбранную подложку [1]. Однако для некоторых задач такая технология легирования является препятствием, к примеру, при разделении различных элементов, где требуются изолирующие свойства, или при создании светодиодов на основе графена требуется ненулевая запрещенная зона с примесными состояниями [2]. Исследования указывают на возможность изменения энергетической щели и концентрации носителей заряда в графене как химическими, так и физическими методами внедрения легирующих примесей [3]. К примеру, восстановленный оксид графена обладает  $p$ -типом проводимости и  $E_g = 2,0$  эВ, а при легировании германием  $E_g \approx 0,5$  эВ [3]. Ещё одним способом модификации электрических свойств графена выступает осаждение частиц металла, в том числе магнитных [4]. Так электрохимическое осаждение позволяет формировать металлические наночастицы именно в областях с морфологическими изменениями, в том числе, обусловленными остаточными фрагментами Cu, остающимися после переноса графена на подложку Si/SiO<sub>2</sub>. Цель данной работы заключалась в исследовании структуры (системы), полученной после осаждения наночастиц никеля на графен остаточными фрагментами Cu (Si/SiO<sub>2</sub>/Graphene+Cu/Ni).

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Создание гибридных структур Si/SiO<sub>2</sub>/Graphene/Ni проводилось на основе однослойного графена, изготовленного компанией RusGraphene (Москва, Россия, <https://rusgraphene.com/cvd-graphene-films/>). Графен получался методом CVD (Chemical Vapor Deposition) в специально разработанной установке для синтеза графена в среде углеродсодержащего газа (CH<sub>4</sub>) [5]. Для переноса с медной фольги на диэлектрическую подложку графеновую пленку покрывали полиметилметакрилатом (ПММА), растворенным в анизоле (концентрация 4 мас. %). Для растворения медной фольги образцы погружали в раствор персульфата аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (концентрация 1 грамм на 5 мл воды), время выбиралось так, чтобы на поверхности полимера оставались частицы меди. Пленки ПММА с графеном после промывки в деионизованной воде и переноса на подложку SiO<sub>2</sub> удалялись путем растворения в ацетоне в течение 20 минут. Наличие и качество графеновой пленки на поверхности образцов катода подтверждали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Электроосаждение наночастиц никеля проводилось в потенциостатическом режиме при катодном потенциале 1,15 В относительно электрода сравнения Ag/AgCl (3,5 М). В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую фольгу. В качестве электролитов использовался раствор следующего состава: 0,0005 М NiCl<sub>2</sub>, 0,5 М H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, время осаждения частиц Ni составляло 0,1 с.

Изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) получались на микроскопе HITACHI S-4800 в режиме детектирования вторичных электронов при ускоряющем напряжении 7 кВ. Верификация состава проводилась методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на приборе TOF SIMS 5. Температурные зависимости сопротивления/проводимости  $R(T)/\sigma(T)$  измерялись в диапазоне  $2 < T < 300$  К на бескриогенной измерительной системе (Cryogenics Ltd, UK) на базе рефрижератора замкнутого цикла [1, 4].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оптическая микроскопия (рис. 1, *а*) показала, что поверхность образца является неоднородной, что наиболее вероятно связано с процессом переноса графена на подложку SiO<sub>2</sub>. Предположительно более темные участки изображения являются наиболее дефектными областями графена. Последнее подтверждается последующей неоднородностью осаждения никеля по поверхности слоя графена (рис. 1, *в*), поскольку согласно [6], осаждение никелевых частиц происходит, в первую очередь, на дефектах в структуре графена. Видно, что осаждение никеля происходит в области темных участков (рис. 1, *а*). Исследование состава поверхности образца методом ВИМС показало присутствие Ni (рис. 1, *б*) и подтвердило наличие остаточной меди (рис. 1, *в*) на поверхности образца, которая распределена по всей области сканирования.

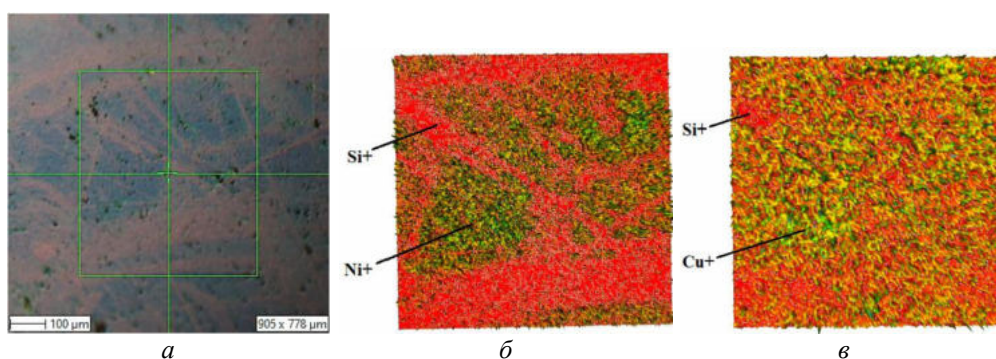


Рис. 1. Поверхность исследуемого образца: *а* – изображение области проведения ВИМС; *б* – картирование состава поверхности с указанием меди; *в* – картирование состава поверхности с указанием никеля

Использование СЭМ изображения (рис. 2, *а*) позволило установить, что осаждённые частицы имеют округлую форму, со средним диаметром  $\approx 30$  нм, однако в наиболее дефектных областях наблюдается более крупные агломерации частиц.

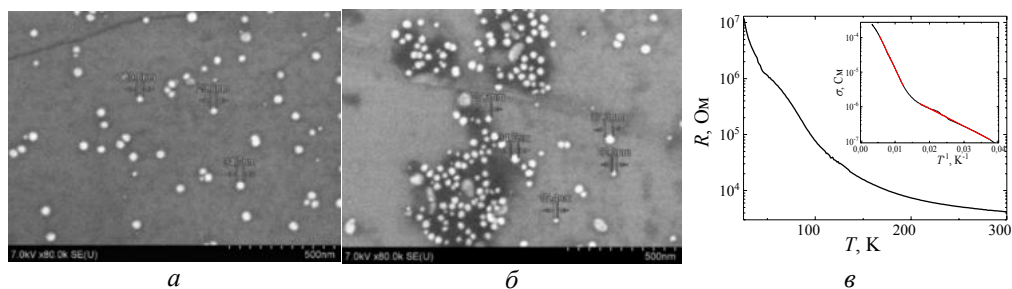


Рис. 2. *а, б* – изображения СЭМ поверхности исследуемого образца; *в* – температурная зависимость сопротивления структуры Si/SiO<sub>2</sub>/Graphene+Cu/Ni, на вставке показана зависимость проводимости в масштабе  $\ln(\sigma) - 1/T$

Для установления механизма переноса носителей заряда в структуре Si/SiO<sub>2</sub>/Graphene+Cu/Ni проведено предварительное измерение температурных зависимостей электросопротивления –  $R(T)$ , которые показаны на рис. 2, б. Анализ  $R(T)$  показывает, что сопротивление увеличивается более чем на 3 порядка при понижении температуры от 300 К до 25 К. С одной стороны, это подтверждает легирование графена, а с другой – указывает на полупроводниковый тип проводимости.

Поскольку образец демонстрирует полупроводниковый характер поведения, то его можно описать известным соотношением Мотта для температурной зависимости удельной проводимости:

$$\sigma(T) = \sigma_0^D \exp \left[ \left( \frac{T_0^D}{T} \right)^\alpha \right],$$

где модельный параметр  $\alpha$  соответствует либо определенному механизму прыжковой проводимости ( $\alpha < 1$ ), либо обычной зонной проводимости ( $\alpha = 1$ ). В случае трехмерной (3D) и двумерной (2D) модели прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка по Мотту параметр  $\alpha$  может быть равен 0,25 и 0,33, соответственно. Для модели прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка по Шкловскому-Эфросу  $\alpha$  равно 0,5 либо 0,33 для 3D и 2D образцов. Параметры  $R_0^D$  и  $T_0^D$  зависят от вида энергетической зависимости плотности локализованных состояний, по которым осуществляются прыжки.

Анализ показал, что наилучшая линейаризация зависимостей  $\ln(\sigma) - (1/T)^\alpha$ , следующих из соотношения (1), наблюдается для значения  $\alpha = 1$ , когда зависимости удельной проводимости  $\sigma$  от температуры на вставке к рис. 2, б имеют два наклона, что соответствует энергиям активации 40 мэВ в высокотемпературной и 10 мэВ в низкотемпературной областях, соответственно. Природу энергетических уровней с такими энергиями активации предположительно можно связать с легированием графена атомами меди и никеля. Однако данное предположение требует дополнительных исследований.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом использование метода электрохимического осаждения позволяет формировать на поверхности графена, легированного медью, наночастицы никеля со средним диаметром  $\approx 30$  нм, концентрация и агломерация которых зависит от качества поверхности графена. Температурная зависимость проводимости в моттовском масштабе  $\ln(\sigma) - (1/T)^\alpha$  демонстрирует полупроводниковый характер с двумя наклонами, соответствующими энергиям активации 40 мэВ в высокотемпературной и 10 мэВ в низкотемпературной областях, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы научных исследований «Фотоника и электроника для инноваций», подпрограмма «Микро- и нано-электроника» (2021–2025), проекты 3.2.4 (№ г.р. 20212560) и 3.2.5 (№ г.р. 20211729).

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Sheet Resistance and Magnetoresistance in Polycrystalline CVD Graphenes / A.K. Fedotov [et al.] // *Physics of the Solid State*. – 2022. – Vol. 64, № 7. – P. 889–901.
2. A spectrally tunable all-graphene-based flexible field-effect light-emitting device / X. Wang, [et al.] // *Nat Commun*. – 2015. – Vol. 6. – P. 7767.
3. Ab initio расчеты электронных свойств и явления переноса в графеновых материалах / М.М. Асадов и др. // *ФТТ*. – 2020. – Т. 64, № 11. – С. 1975–1978.
4. Влияние магнитных частиц Co - CoO на свойства электропереноса в однослойном графене / Ю.А. Федотова и др. // *ФТТ*. – 2020. – Т. 112, № 3. – С. 316–325.
5. Modification of graphene electronic properties via controllable gas-phase doping with copper chloride / M. G. Rybin [et al.] // *Appl. Phys. Lett*. – 2018. – Т. 112, № 3. – С. 033107.
6. So H. M. et al. Identifying and quantitating defects on chemical vapor deposition grown graphene layers by selected electrochemical deposition of Au nanoparticles // *Carbon letters*. – 2012. – Т. 13. – № 1. – С. 56–59.

## ВЛИЯНИЕ КЛАСТЕРОВ НИКЕЛЯ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ КРЕМНИЕВОГО СОЛНЕЧНОГО ЭЛЕМЕНТА

**З. Т. Кенжаев<sup>1</sup>, Н. Ф. Зикриллаев<sup>1</sup>, В. Б. Оджаев<sup>2</sup>, К. А. Исмаилов<sup>3</sup>,  
В. С. Просолович<sup>2</sup>, Б. К. Исмаилов<sup>3</sup>, А. А. Абдужалилов<sup>1</sup>, М. А. Абдикаримова<sup>3</sup>**

<sup>1)</sup> *Ташкентский государственный технический университет, Университетская 2, 100095, г. Ташкент, Узбекистан, e-mail: zoir1991@bk.ru*

<sup>2)</sup> *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: odzaev@bsu.by*

<sup>3)</sup> *Каракалпакский государственный университет, Ч. Абдиров 1, 230112, КАР, г. Нукус, Узбекистан, e-mail: kanatbay.ismailov@gmail.com*

Данная работа посвящена изучению влияния кластеров никеля на эффективность кремниевого солнечного элемента, включая слои, обогащенные никелем. Исследования показывают, что кластеры никеля могут способствовать увеличению времени жизни носителей заряда и повышению коэффициента полезного действия (КПД) солнечных элементов. В работе проанализированы основные механизмы, благодаря которым никелевые кластеры могут улучшить эксплуатационные параметры солнечных элементов.

**Ключевые слова:** кластеры никеля; кремниевый солнечный элемент; обогащенный слой; КПД; время жизни носителей заряда; геттерирование.