
ФІЗИЧНІ, ХІМІЧНІ ТА ІНШІ ЯВИЩА, НА ОСНОВІ ЯКИХ МОЖУТЬ
БУТИ СТВОРЕНІ СЕНСОРИ

PHYSICAL, CHEMICAL AND OTHER PHENOMENA,
AS THE BASES OF SENSORS

УДК 621.315.592

**ГРАФЕН НА СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНІЙ ПІДКЛАДЦІ: ЕЛЕМЕНТИ
ПАМ'ЯТІ І МОДУЛЯТОРИ ВИПРОМІНЮВАННЯ. ОГЛЯД.**

М.В.Стріха

*Інститут фізики напівпровідників ім.В.Є.Лашкарьова НАН України,
пр.Науки, 41, Київ-28, 03650, Україна
maksym_strikha@hotmail.com*

**ГРАФЕН НА СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНІЙ ПІДКЛАДЦІ: ЕЛЕМЕНТИ ПАМ'ЯТІ І МОДУЛЯТОРИ
ВИПРОМІНЮВАННЯ. ОГЛЯД.**

М.В.Стріха

Анотація. Дано короткий огляд робіт, присвячених створенню елементів енергонезалежної пам'яті нового покоління та модуляторів для близького і середнього ІЧ діапазону на основі графену на сегнетоелектричній підкладці.

Ключові слова: графен, сегнетоелектрик, енергетично незалежна пам'ять, модулятор

**GRAPHENE ON FERROELECTRIC SUBSTRATE: MEMORY DEVICES AND MODULATORS OF
RADIATION. A REVIEW.**

М.В.Стріха

Abstract. A brief review of works on the construction of non-volatile memory devices of new generation and near- and middle-IR modulators on the base of graphene on ferroelectric substrate is presented.

Keywords: graphene, ferroelectric, non-volatile memory, modulator

**ГРАФЕН НА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОДЛОЖКЕ: ЭЛЕМЕНТЫ ПАМЯТИ И
МОДУЛЯТОРЫ ИЗЛУЧЕНИЯ. ОБЗОР.**

М.В.Стріха

Аннотация. Представлен краткий обзор работ, посвященных созданию элементов энергетически независимой памяти нового поколения и модуляторов излучения для близкого и среднего ИК-диапазона на основе графена на сегнетоэлектрической подложке.

Ключевые слова: графен, сегнетоелектрик, енергонезависимая память, модулятор

1. Вступ.

Упродовж останніх років триває інтенсивне дослідження графену – двовимірного матеріалу з унікальними фізичними властивостями. Досягненням фізики й технології графену присвячено фундаментальний огляд [1], версія якого доступна у відкритій базі arXiv (<http://arxiv.org/abs/1003.4731>). Здобуткам українських учених (переважно теоретиків) у вивченні фізики графену присвячено огляди [2,3].

Одним з перспективних напрямків досліджень є вивчення графену на підкладках з високою діелектричною проникністю (див. напр. [4,5]). Адже заміна традиційного кварцу на підкладки з високими значеннями κ (AlN , Al_2O_3 , HfO_2 , ZrO_2) дозволяє одержати вищі концентрації для таких самих напруг на затворі. Проте найвищі діелектричні проникності, яких можна досягнути на таких «традиційних» діелектриках, не перевищують 24 (для ZrO_2).

Відтак прийшло зацікавлення до можливої заміни «звичайних» діелектричних підкладок на сегнетоелектричні, де діелектрична проникність може досягати на порядки вищих значень. Завдяки цьому використання сегнетоелектричних підкладок типу $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT), які при низьких напругах поведуть себе як діелектрики з надзвичайно високою діелектричною проникністю (понад 3800), може виявитися плідним для створення модуляторів середнього та близького ПЧ-діапазону, що можуть бути перспективними для низьковольтних пристроїв з оптичними з'єднаннями на чіпах [6]. Крім того, наявність у сегнетоелектриках гістерезису в залежності поляризації від величини прикладеного електричного поля робить їх привабливими при створенні елементів пам'яті [7].

Цей огляд присвячений першим роботам з дослідження властивостей графену на сегнетоелектричних підкладках, які почали інтенсивно з'являтися починаючи з 2009 року.

2. Основні фізичні характеристики сегнетоелектриків та їх застосування.

Сегнетоелектриками називають клас матеріалів, що володіють спонтанною електричною поляризацією, напрям і величина якої можуть бути змінені прикладанням достатньо сильного зовнішнього поля (див. напр. [8,9]). Англійська назва сегнетоелектриків ("ferroelectrics") підкреслює аналогію між сегнетоелектрикою і

ферромагнетизмом (хоч найпоширеніші сегнетоелектрики заліза не містять). Сегнетоелектрику було відкрито у 1920 році американським фізиком Джоозефом Валасеком при дослідженні кристалів сегнетової солі [10], звідки й походить українська назва явища. Цікаво, що назва «сегнетова сіль» стала наслідком усталеного в російській традиції неправильного прочитання імені французького аптекаря Сенє (фр. Segnet), який уперше отримав цю сіль у місті Ла Рошель (звідси англійська назва Rochelle salt) наприкінці 17 століття. Хоч як це дивно, попри інтенсивний розвиток досліджень сегнетоелектриків, число посилань на піонерську роботу Валасека [10] було на кінець листопада 2011 року порівняно невеликим (лише 84). Як це часом буває, явище вивчали, забувши про його першовідкривача.

Типові залежності поляризації діелектрика, параелектрика і сегнетоелектрика від зовнішнього поля зображено на рис. 1.

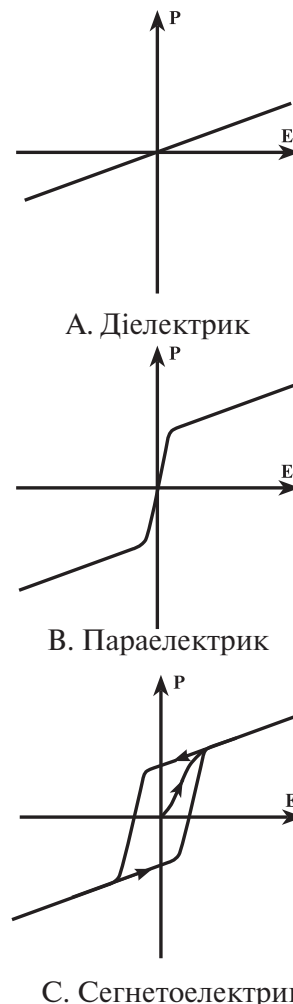


Рис.1. Поляризація діелектрика, параелектрика й сегнетоелектрика в залежності від прикладеного електричного поля.

Поляризація діелектриків лінійна, в параелектриках має місце залежність нахилу кривої поляризації (а, отже, й діелектричної проникності) від інтенсивності зовнішнього поля. Натомість залежність поляризації сегнетоелектрика від зовнішнього поля має вигляд характерної петлі гістерезису, що нагадує петлю гістерезису намагніченості феромагнетика. Проте таку гістерезисну поведінку поляризації сегнетоелектрики виявляють лише нижче певної температури Кюрі T_c (за якої відбувається фазовий перехід першого роду або другого роду, який можна описати в термінах теорії Гінзбурга-Ландау). При вищих температурах сегнетоелектрики поводять себе як звичайні параелектрики.

У сегнетоелектриках має місце сильний зв'язок внутрішніх електричних диполів з поверхнею. Таким чином, будь-яка дія на поверхню призводить до зміни сумарного дипольного моменту (і зумовленої ним спонтанної поляризації та поверхневого заряду). Оскільки на стан поверхні в першу чергу впливають зовнішня механічна сила й температура, то зміну поверхневого електричного заряду під впливом прикладеної механічної сили називають п'єзоелектрикою (п'єзоелектричні властивості сегнетової солі вивчав ще П'єр Кюрі в 1880 р.), а зміну цього заряду під впливом температури – піроелектрикою.

Фазовий перехід у сегнетоелектричну фазу часто описують у термінах зміщення (як-от у BaTiO_3) чи впорядкованості-невпорядкованості (у NaNO_2), хоч більшість сегнетоелектриків демонструють змішаний тип поведінки. У BaTiO_3 фазовий перехід можна описати як «поляризаційну катастрофу», за якої для іона, трохи зміщеного з положення рівноваги, локальні електричні сили з боку інших іонів зростають швидше, аніж сила пружності, що намагається повернути його у вихідне місце. Це призводить до асиметричних зсувів іонів титану щодо октаедричної комірки сусідніх атомів кисню і відтак до появи макроскопічного спонтанного дипольного моменту. В іншому поширеному сегнетоелектрикові, PbTiO_3 , поява сегнетоелектричних властивостей має складнішу природу, проте основну роль так само відіграє взаємодія між іонами свинцю і сусідніми атомами кисню. У сегнетоелектриках, описуваних у термінах упорядкованості-невпорядкованості, дипольний момент має кожна елементарна комірка. При високих температурах вони орієнтовані хаотично, а при зниженні температури нижче

від T_c відбувається впорядкування напрямів цих моментів у рамках одного домену.

Важливим для практичного застосування є сегнетоелектричний твердий сплав $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, відомий також під англійською аббревіатурою PZT. Це – кераміка типу перовскіту, вперше отримана ученими з Токійського технологічного інституту в 1952 р. Вона характеризується достатньо високою температурою Кюрі порядку 400 С, яка залежить від хімічного складу x . Слід відзначити, що, на той час, коли один з компонентів PZT (PbTiO_3) є сегнетоелектриком, інший (PbZrO_3) – антисегнетоелектриком. Таким чином, зміна складу x дозволяє отримати сегнетоелектричний матеріал із широким діапазоном властивостей. Для використання в комірках пам'яті краще надаються PZT з малим значенням x , а для застосувань у ролі п'єзоелектрика (для ультразвукових перетворювачів, актуаторів тощо) – з x близько 0.52, оскільки в околі межі морфотропних фаз п'єзоелектричні коефіцієнти мають сингулярність, а діелектрична проникність може досягати надзвичайно високих значень [11].

Кераміки PZT як правило використовують легуваними або акцепторними центрами (створюваними аніонними кисневими вакансіями), або ж донорами, які створюють катіонні (металеві) вакансії. PZT з акцепторами називають «жорсткими», а з донорами – «м'якими»; вони різняться поміж собою своїми п'єзоелектричними сталими. Як правило, «м'які» PZT мають вищі значення п'єзоелектричних сталих, але й більші втрати в матеріалі завдяки внутрішньому тертю. У «жорстких» PZT рух доменів стримується домішками, і таким чином внутрішні втрати менші, але й значення п'єзоелектричних сталих так само нижчі.

Використовують як об'ємні PZT, так і тонкоплівкові, отримані хімічним осаджуванням з парової фази (метод CVD). Найкраще ці технології розроблені для складу $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ (який також називають PZT 30/70). Властивості цього сплаву можуть бути модифіковані легуванням лантаном, що дозволяє отримати сплав PLZT з формулою $\text{Pb}_{0.83}\text{La}_{0.17}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})_{0.9575}\text{O}_3$ (PLZT 17/30/70) [12]. Діелектрична проникність PZT може перебувати в діапазоні від 300 до 3850 залежно від орієнтації кераміки та її легування.

На основі нелінійних властивостей сегнетоелектриків створено конденсатори зі змінюваною ємністю. Конструктивно такі конденсатори дуже прості і складаються з шару сегнетоелектрика, вміщеного поміж двома електродами. Оскільки

діелектрична проникність сегнетоелектрика не лише змінюється з прикладеним полем, але й дуже висока, розміри таких конденсаторів можуть бути дуже малими порівняно з розмірами звичайних конденсаторів такої ж ємності.

Такі конденсатори використовують для створення сегнетоелектричних оперативних запам'ятовувачів пристроїв (англ. аббревіатура FRAM) для комп'ютерів [13]. Використання тонких сегнетоелектричних плівок завтовшки 10-100 нм дозволяє забезпечити поля, достатні для «перемикання» напряму поляризації, при низьких прикладених напругах. Однак при цьому великого значення для безперебійної роботи пристроїв набуває якість матеріалів, інтерфейсів та електродів [14].

Набір характеристик пам'яті, п'єзоелектричних та піроелектричних властивостей сегнетоелектриків робить їх надзвичайно корисними для сенсорики. Сегнетоелектричні конденсатори зі змінною ємністю використовують у медицині в апаратах ультразвукового обстеження (конденсатори генерують ультразвуковий сигнал, а потім детектують його «відлуння», з допомогою якого можна бачити структуру внутрішніх органів організму); у високоякісних інфрачервоних камерах (сигнал проєктують на двовимірну систему сегнетоелектричних конденсаторів, здатних «відчути» різницю температур у 10^{-6} градуса Кельвіна), у сенсорах пожежної небезпеки, сенсорах вібрацій, у інжекторах палива дизельних двигунів тощо.

Протягом останніх років тривають інтенсивні роботи з дослідження сегнетоелектричного тунельного переходу (англ. аббревіатура FTJ) через тонку (порядку нанометра завтовшки) сегнетоелектричну плівку між двома металевими електродами [15]. Електрони тунелюють через тонкий прошарок сегнетоелектрика з металу в метал, при цьому п'єзоелектричні ефекти на інтерфейсі разом з прикладанням зовнішнього поля деполіризації призводить до появи ефекту гігантського електроопору (англ. аббревіатура GER), -своєрідного аналога гігантського магнітоопору - що може бути використаний для логічних комірок з перемиканням між станами «0» та «1».

Також розвивається інтенсивне дослідження мультифероїків (англ. multiferroics), у яких одночасно реалізується сегнетоелектричне і феромагнітне впорядкування. Такі матеріали (до них належать ферит вісмуту BiFeO_3 , а також лантаніди марганцю $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ та алюмінію $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_3$) завдяки своїй подвійній природі обіцяють бути

надзвичайно перспективними для низки технологічних застосувань, зокрема для спінтроники (див. огляд [16]).

У 1979 році Свен Торбйорн Лагервал і Ноел Кларк відкрили сегнетоелектричні рідкі кристали, в основі яких – включення хіральної домішки до а-хіральної смектичної матриці. Такі кристали можуть легко переходити з одного стабільного стану в інший при перемиканні напряму електричного поля [17]. Рідкі сегнетоелектрики мають час перемикання приблизно в 1000 разів менший, аніж нематерики, які використовують у простих дисплеях. На основі ефекту Лагервала-Кларка створено плоскі монітори. Масове виробництво цих моніторів розпочала 1994 року фірма «Canon».

3. Структури енергонезалежної пам'яті на основі графену на сегнетоелектричній підкладці

Як уже говорилося, недоліком традиційної кварцової (SiO_2) підкладки для графену є її невисока діелектрична проникність ($\kappa = 3.9$), що накладає обмеження на отримання високих концентрацій носіїв. Як відомо, концентрація у «легованому» графені n лінійно залежить від напруги на затворі V_g , діелектричної проникності підкладки κ , і обернено пропорційна до товщини підкладки d :

$$n(\text{cm}^{-2}) = 7.2 \cdot 10^{10} \left(\frac{300}{d(\text{nm})} \right) \left(\frac{\kappa}{3.9} \right) V_g (V). \quad (1)$$

Цифри в (1) нормовано до характеристик кварцової SiO_2 підкладки завтовшки 300 нм, яку використовували в перших роботах на графенну тематику (див. огляди [1,2]). Таким чином, гранично можливі значення концентрації (й провідності) визначаються полем пробою діелектричної підкладки, яке для SiO_2 становить близько 0.5 В/нм.

Застосування сегнетоелектричних підкладок теоретично дозволяє отримати значення концентрацій у легovanому графені порядку $6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, що на два порядки перевищує величини, досяжні для графену на традиційній підкладці з SiO_2 . Це дозволяє досягнути таких значень енергії Фермі (порядку 1 eV), для яких зонний спектр уже перестає бути лінійним. Крім того, використання сегнетоелектричних підкладок, для яких властива велика залишкова поляризація, дозволяє отримати енергетично незалежні пристрої пам'яті.

Вперше такий пристрій було реалізовано на графеновому польовому транзисторі в роботі гру-

пи дослідників із Сінгапура [7]. Стани «0» та «1» двійкової системи забезпечували стани з високим і низьким опором графенового провідного каналу. Перемикання між ними забезпечувалося зміною поляризації тонкої сегнетоелектричної плівки під впливом напруги на затворі. Такі гібридні пристрої графен-сегнетоелектрик відразу ж забезпечили енергетично незалежну зміну опору в понад 200%.

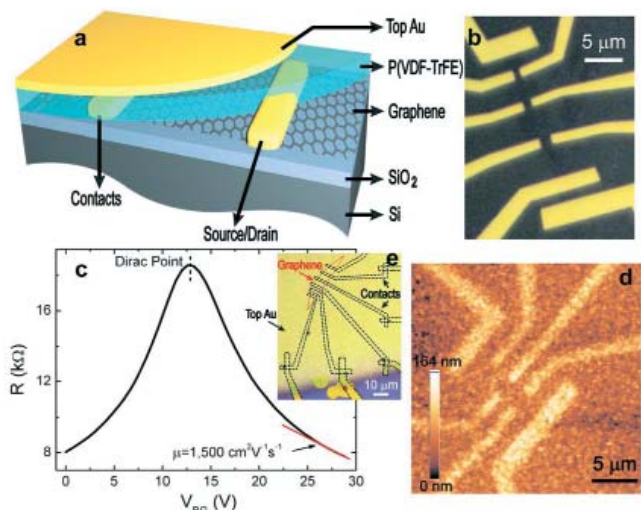


Рис.2. Схема й характеристики енергетично незалежного запам'ятовуючого пристрою на основі графену й сегнетоелектрика, реалізованого в роботі [7].

Схема пристрою, реалізованого в роботі [7], зображена на рис.2а. Шар графену наносився на традиційну кварцову підкладку на кремнієвому затворі. Згори на графен накладався шар рідкокристалічного сегнетоелектрика (полівініліден флюорид трифлуороетилен, PVDF-TrFE) затворшки приблизно 0,7 мкм, а згори прикладався ще один затвор із золота (на рис. 2b показано геометрію «холлівських» електродів). Неперервність і цілісність сегнетоелектричної плівки доводить зображення, отримане з допомогою атомного силового мікроскопа (рис. 2d). Характеристики графену на кварцовій підкладці визначалися до нанесення шару сегнетоелектрика, при цьому залежність опору від напруги на «нижньому» кремнієвому затворі V_{BG} мала вигляд кривої з максимумом (рис. 2c). З нахилу кривої $R(V_{BG})$ визначалася рухливість ($\sim 1500 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$).

Залежність опору від напруги на верхньому електроді V_{TG} для всіх 15 досліджуваних зразків мала вигляд, зображений на рис. 3а. Ця залежність має вигляд повної симетричної петлі гістерезису при зміні значення напруги від 0 до + 85

В, потім від +85В до - 85В, потім від -85В знов до 0. При цьому значення відносної зміни напруги $\Delta R / R = (R_{\text{max}} - R_{\text{min}}) / R_{\text{min}}$ для окремих зразків досягало значення 3.5.

Такий вигляд залежності $R(V_{TG})$ зумовлений особливостями залежності поляризації сегнетоелектрика від прикладеного поля, зображеними на рис. 1с. При цьому концентрацію носіїв у графені зумовлює як поле напруги, прикладеної до верхнього затвору, так і поле диполів на інтерфейсі графен – сегнетоелектрична плівка. Таким чином, графен може залишатися електронним (дірковим) навіть при прикладанні негативної (позитивної) напруги на верхній затвор – доки її значення недостатнє для того, щоб «переполіаризувати» диполі сегнетоелектричної плівки.

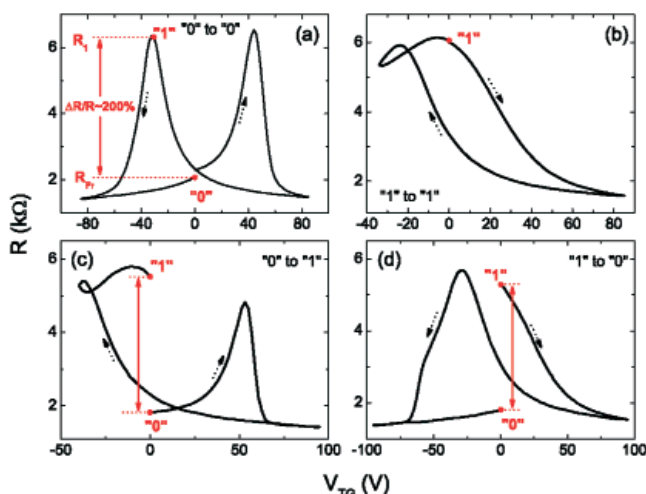


Рис. 3. Залежність опору графенового каналу від напруги на верхньому затворі і шляхи перемикання між станами «0» та «1» у двійковій системі.

Для вживання в приладних застосуваннях автори [7] запропонували визначати стан з максимальним опором як «1», а стан з мінімальним опором – як «0». На рис.3 показано, яким чином може здійснюватися перемикання між цими двома станами.

Така гібридна пам'ять на основі графену та сегнетоелектрика має ту перевагу, що потенційно може забезпечити дуже високу швидкість перемикання. З огляду на те, що система графен-сегнетоелектрик теоретично може характеризуватися рухливостями в каналі порядку $200000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, то для перемикаючих напруг порядку 1В і довжин каналу близько мікрона час перемикання може становити величину кількох десятків фемтосекунд (менше ніж 10^{-13} с). Таким чином, описані системи відразу здобули собі місце перспективних

кандидатів на статус одних з основних елементів надшвидких пристроїв енергонезалежної пам'яті наступного покоління.

У наступній роботі [18] ця ж група отримала в аналогічній геометрії задачі, зображеній на рис.2, суттєво вищі значення рухливостей ($\sim 4200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), відносної зміни опору (порядку 500%) і відтворюваності енергонезалежної пам'яті упродовж 10^5 циклів перемикачів.

У роботі [19] (автори – дослідники з двох американських університетів, Єльського й Пенсільванського) вперше отримано польовий транзистор на n-шаровому графені ($n = 2 - 15$), на тонкій плівці $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$. На рис. 4 зображено питомий опір 7-шарового графену (у відносних одиницях) у залежності від напруги на затворі при 300 К. Діелектрична проникність плівки сегнетоелектрика (визначена з формули 1 та холлівських вимірювань концентрації) становила $\kappa \sim 100$. Залежність $\rho(V_g)$ мала виразно різний вигляд для великих і малих напруг на затворі. Коли діапазон зміни цих напруг лежав у межах $|V_g| < 2 \text{ В}$ (ліва крива на рис. 4), концентрація носіїв і питомий опір визначалися формулою (1), а процес зміни додатних напруг на від'ємні виявлявся оборотним. У такому режимі вдавалося одержати холлівську рухливість порядку $\sim 70000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. При цьому невелике зміщення максимуму щодо нуля (електронейтральності) відповідала точка $V_g = 0,17 \text{ В}$ пояснювалося залишковою поляризацією сегнетоелектричної плівки.

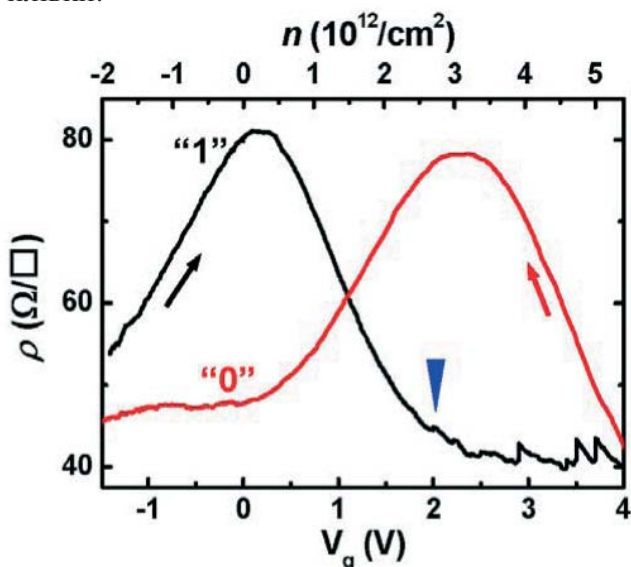


Рис. 4. Питомий опір 7-шарового графену на плівці $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ в залежності від напруги на затворі (за даними [19]).

При $V_g > 2 \text{ В}$ поведінка залежності опору від напруги на затворі набувала вигляду петлі гістерезису, подібної до тієї, що раніше спостерігалася в [7]. При зменшенні напруги від граничного значення до 0 опір змінювався за кривою з максимумом, зображеною на рис.4 праворуч. При цьому точка виходу опору на насичення при збільшенні напруги наближено відповідала точці електронейтральності при зменшенні напруги й навпаки.

При цьому мікроскопічний механізм спостережуваного ефекту залишався значною мірою незрозумілим, оскільки таким малим напругам на затворі відповідали поля в шарі сегнетоелектрика, значно менші від його коерцитивної сили, достатньої для переполяризації сегнетоелектричної плівки. Крім того сам напрямок гістерезису був протилежний до очікуваного, виходячи лише зі зміни поляризації сегнетоелектрика. Таку поведінку (відтворену в усіх пізніших роботах щодо графену на PZT) автори [19] назвали «антигістерезисною».

Однак спостережуваний гістерезис був відтворюваний і супроводжувався значним часом релаксації. На рисунку 4 криві з максимумом ліворуч виявлялися більш стабільними в області низьких напруг, а криві з максимумом праворуч – в області високих напруг. При плавному збільшенні напруги від 0 до 2 В опір змінюється вздовж «лівої» кривої. Проте якщо зафіксувати напругу на затворі в цій точці, значення питомого опору повільно збільшувалося до того, що відповідало кривій з «правим» максимумом. Така зміна відбувалася за експоненціальною кривою, де стала часу τ дорівнювала 6 годинам для 300 К і 80 дням для 77 К. Вважаючи, що має місце процес термічної релаксації між двома метастабільними станами, автори визначили значення енергії активації ΔE з формули:

$$\frac{1}{\tau} \sim \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right]. \quad (2)$$

Значення цієї енергії лежало в межах 50-110 меВ.

Аналогічні проблеми виникали для пояснення «антигістерезису» в інших сегнетоелектричних структурах (наприклад, у вуглецевих нанотрубках і епітаксialних плівках BaTiO_3). Як вважають, критичну роль у їх виникненні відіграють молекули води, пов'язані з інтерфейсом [20]. Баланс процесу дисоціації та рекомбінації води $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HO}^-$ залежить від геометрії поверхні і зовнішніх електричних полів, а аніон HO^- , захоплюючись на підґратку Pb ультратонкого шару PZT, може екранувати поляризацію.

Автори [19] так само запропонували використовувати виявлений ними гістерезисний ефект для створення елементів пам'яті. Отримане ними співвідношення максимального і мінімального опорів (станів «1» і «0», див. рис.4) $\Delta R / R = (R_{\max} - R_{\min}) / R_{\min}$ коливається в межах 2 – 3.5 для різної кількості графенових шарів. Високі отримані рухливості дозволяють сподіватися високих частот перемикавання. Проте отримання енергонезалежної пам'яті з великим часом збереження інформації потребуватиме, очевидно, переходу до контрольованих абсорбтивів на інтерфейсі, які б призводили до значно більших енергій активації, ніж ті, що входять до виразу (2).

У [21] сингапурсько-корейська група так само відмовилася від ідеї двох затворів і вивчала польові транзистори на моно- і подвійному шарі графену, утвореного методом хімічного осаджування на Cu , на підкладці $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ завтовшки 360 нм. Надзвичайно високі значення діелектричної проникності ($\kappa \approx 400$) дозволяли отримувати в рамках зміщення на затворі $\pm 1\text{В}$ концентрації порядку 10^{13} см^{-2} . В рамках лінійного режиму виконувалося співвідношення $n = \alpha V_g$, $\alpha = 6.1 \cdot 10^{12}\text{ см}^{-2}\text{В}^{-1}$.

При виході за межі лінійного режиму $V_g > 1.1\text{ В}$ поляризація сегнетоелектрика призводила до появи яскраво вираженого гістерезису в залежності опору від напруги на затворі (рис. 5). Збільшення поляризації сегнетоелектрика призводить до збільшення відстані між двома піками. При цьому в [21] було показано, що пристрій енергонезалежної пам'яті може бути створений не лише на основі графену, отриманого дорогим методом «відлущування» (відокремлення надтонких шарів графіту скотчем з дальшою фіксацією їх на підкладці - exfoliation), але й на основі «дешевого» графену, отриманого методом хімічного осаджування з парової фази.

У роботі [22] групи американських і корейських дослідників було презентовано, як зазначали автори, «надійну» енергонезалежну пам'ять на основі одношарового графену на сегнетоелектричній підкладці PZT ($\kappa \sim 400\text{-}500$). Схема досліджуваної ними системи зображена на рис. 6d. Автори здійснили докладну оптичну та раманівську специфікацію системи. Так, було показано (рис. 6 a,b) що тришарова система (графен, сегнетоелектрик, затвор із Pt) має найкращу контрастність при товщині шару PZT у 180 нм, за таких умов графен може бути видимим в оптичному діапазоні. Наявність чітких G і 2D піків у раманівських спектрах

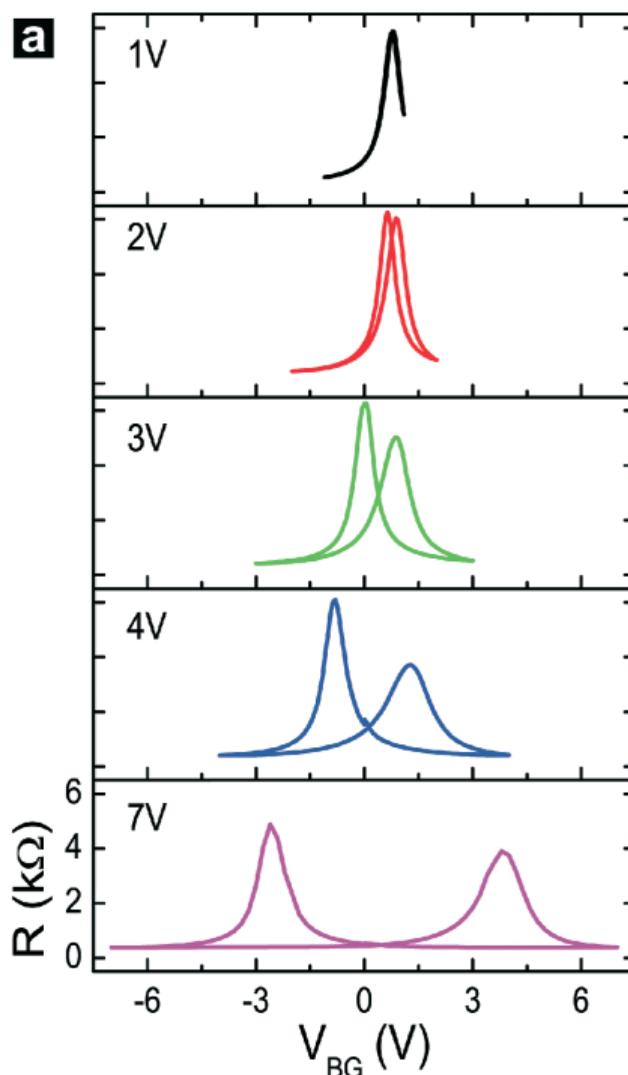


Рис. 5. Залежність опору каналу графену на підкладці $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ від напруги на затворі (дані [21]).

(рис. 6с) свідчила про наявність якісного одношарового графену, отриманого як методом «відлущування», так і методом хімічного осаджування з парової фази.

Електричні вимірювання проводилися в вакуумі ($1.1 \cdot 10^{-6}\text{ Тор}$) при сталій напрузі на електроді стоку V_{ds} . Залежність струму в колі витік – стік I_d від напруги на затворі V_g для графену, отриманого методом «відлущування», для достатньо великих напруг перемикавання на затворі $V_{g(\text{sweep})} > 1\text{В}$ мала вигляд характерної петлі гістерезису з двома мінімумами (рис. 7а). Два мінімуми провідності відповідають значенням V_{gmin}^+ і V_{gmin}^- відповідно. При таких напругах на затворі рівень Фермі проходить через Діраківську точку, а електростатичний потенціал диполів сегнетоелектрика урівноважується залишковим по-

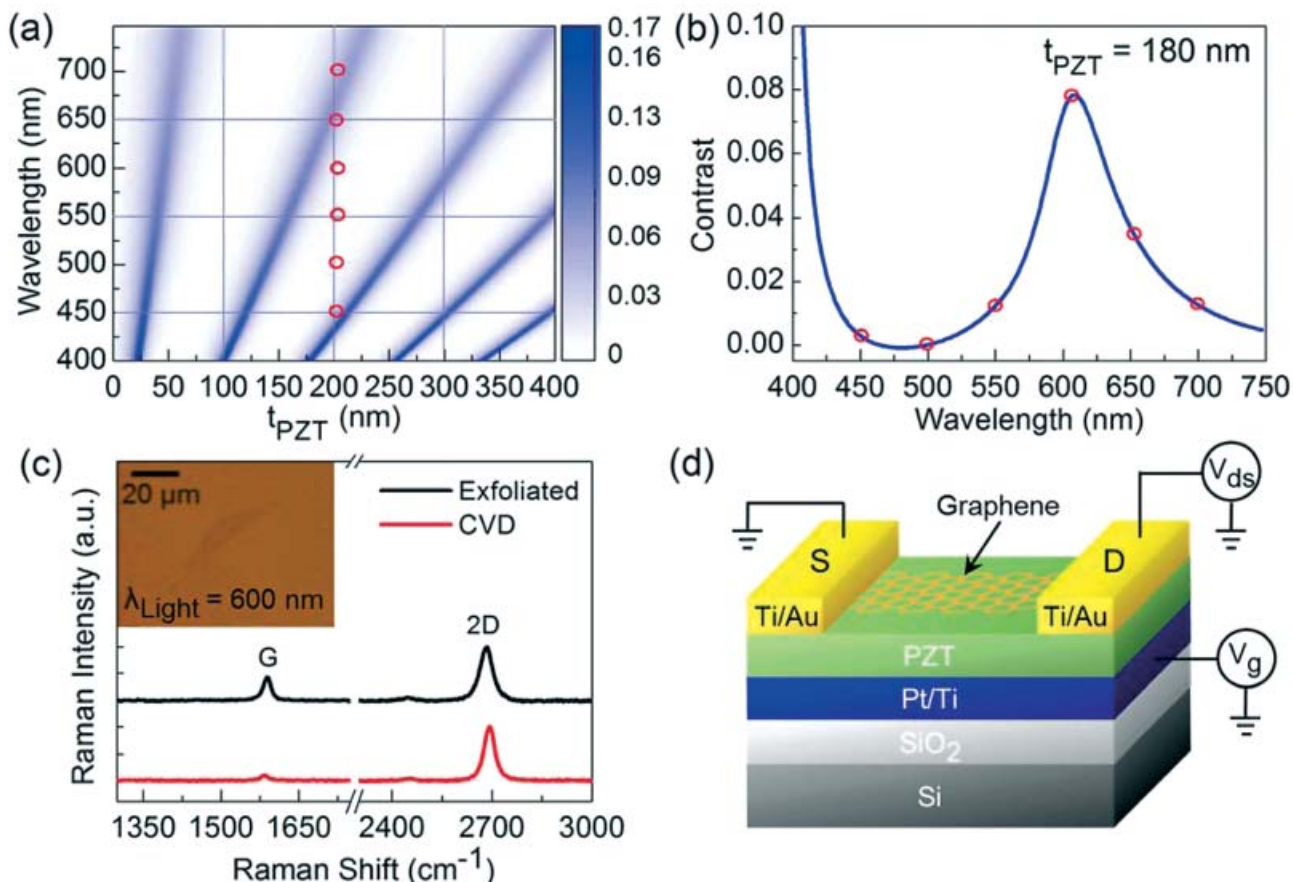


Рис.6. (a) Контрастність системи графен-сегнетоелектрик-затвор як функція довжини хвилі й товщини сегнетоелектричної підкладки; (b) контрастність як функція довжини хвилі для PZT затворшки 180 нм; (c) раманівський спектр шару графену, отриманого методом «відлущування» (верхня крива) й методом хімічного осаджування (нижня крива); (d) схема досліджуваної системи пам'яті (за даними [22]).

тенціалом домішок, адсорбованих на його поверхні. Мінімальне значення провідності визначається відомим значенням $4e^2/h$ [1]. Асиметрію значень електронних і діркових провідностей насичення автори [22] пояснили легуванням металами біля інтерфейсу графен-металеві контакти витоку і стоку.

Аналогічну залежність для графену, отриманого методом хімічного осаджування з парової фази, зображено на рис. 7b. Її відмінність від випадку графену, отриманого методом «відлущування», пояснюється істотним хімічним легуванням графену, неминучим під час витравлювання мідного аркуша, на якому графен первісно вирощувався. Це хімічне легування опускає рівень Фермі нижче точки Дірака й пригнічує можливість отримання електронної провідності. Однак в цілому така залежність теж має вигляд петлі гістерезису з двома різко відмінними станами – з високою і низькою провідністю.

Теоретичне верхнє значення «вікна пам'яті»

ΔV_M визначається напругою V_C , що відповідає коерцитивній силі сегнетоелектрика: $\Delta V_M = 2V_C$. Однак в роботі [22] це вікно введено так, як це зображено на рис.7 (для графену, отриманого методом «відлущування», «вікно пам'яті» за шкалою напруг дорівнює інтервалу між двома проходженнями рівнем Фермі точки Дірака; а для графену, отриманого методом осаджування з парової фази, який завжди залишається дірковим, воно дорівнює ширині петлі гістерезису). Видно, що при збільшенні напруги перемикування «вікно пам'яті» виходить на насичення при значеннях близько 7В; у традиційних напівпровідникових польових транзисторах ці значення значно менші. Слід також відзначити, що у досліджуваній системі два стани «0» і «1» зберігалися впродовж близько 1000 с.

Нарешті, автори [22] запропонували механізм «антигістерезисної» поведінки залежності $I_d(V_g)$ («протифазної» до «гістерезисної» поведінки

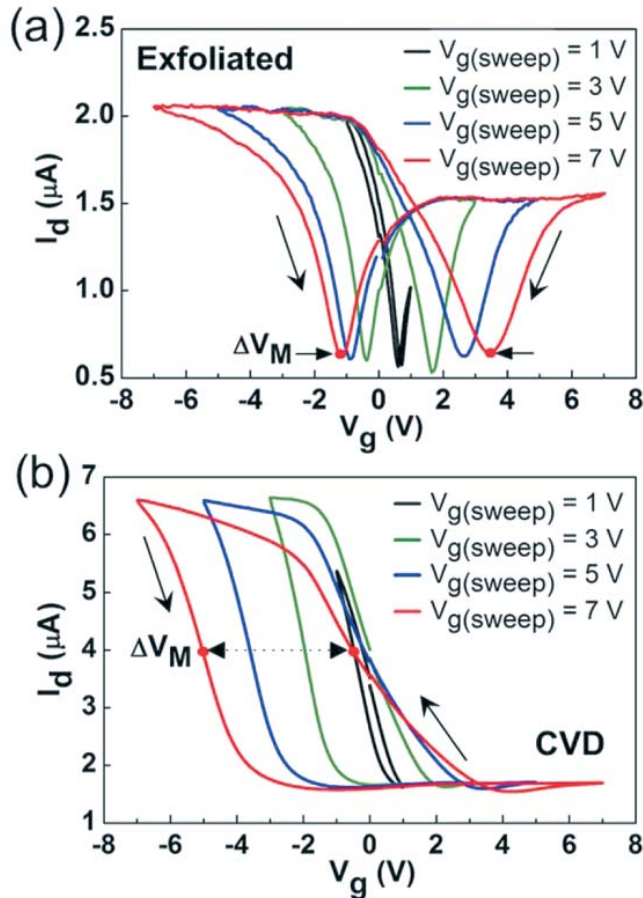


Рис.7. Залежність струму в колі витік – стік I_d від напруги на затворі V_g для графену, отриманого методом «відлущування» (а) та хімічного осаджування з парової фази (б).

залежності поляризації сегнетоелектрика від напруги на затворі – що спостерігалася в усіх роботах з використанням плівок PZT). Нехай напруга на затворі збільшується і за значенням V_{g1} така, що сума зовнішнього поля E_{ex} і поля диполів сегнетоелектрика E_p «легує» графен електронами (рис. 8а). При дальшому збільшенні напруги на затворі електрони починають захоплюватися поверхневими станами на інтерфейсі (рис. 8б). Коли напруга на затворі проходить «напругу перемикавання», електрони однак залишаються локалізованими на поверхневих станах і знижують електрохімічний потенціал PZT на $\Delta\mu$ (рис. 8с) і відповідно зменшують поле E_p . Коли напруга, зменшуючись, знову досягає значення V_{g1} , концентрація електронів буде меншою, ніж при тому ж значенні напруги, але досягнутому при її збільшенні (рис. 8д).

Кількісну модель антигістерезисної поведінки опору в графені на підкладці PZT було побудо-

вано в [23]. Розглядався одношаровий графен, у якому енергія Фермі пов'язана з концентрацією носіїв співвідношенням:

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

де $v_F = 10^8$ см/с. Вважалося, що на інтерфейсі графен-сегнетоелектрик існують стани з енергією E_T . Коли напруга на затворі V_g збільшується, але все ще перебуває в межах, для яких $E_F < E_T$, концентрація носіїв описується простим співвідношенням:

$$n = \kappa V_g / 4\pi e d, \quad (4)$$

де d – товщина підкладки. Однак коли виконється рівність $E_F = E_T$, електрони з легованого графену починають захоплюватися на інтерфейсні стани з 2D концентрацією n_T (вважаємо цю концентрацію достатньо великою). Негативний заряд заповнених інтерфейсних станів екранує поле в підкладці, і тому при дальшому збільшенні напруги на затворі V_g концентрація носіїв у легованому графені дорівнюватиме:

$$n = \kappa V_g / 4\pi e d - n_T. \quad (5)$$

Дальше припущення полягає в тому, що час життя електронів на інтерфейсних станах значно більший від часу перемикавання системи. Тому співвідношення (5) справедливе й для зменшення напруги, і загальний вигляд залежності концентрації n від напруги на затворі має форму гістерезису, зображеного на рис.9 (криві 1 і 2,

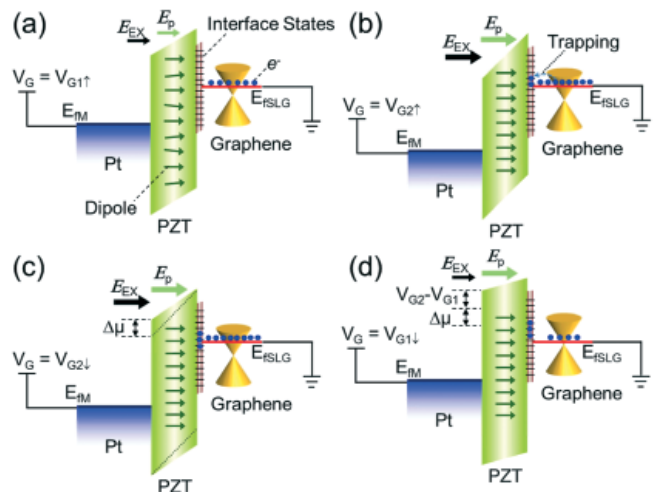


Рис.8. Фізичний механізм «антигістерезисної» поведінки залежності струму через графен на підкладці PZT від напруги на затворі.

стрілки вказують напрям зміни напруги на затворі). Крива 2 досягає точки Дірака при певній нарузі на затворі V_{DP} , що визначається концентрацією інтерфейсних станів n_T :

$$V_{DP} = 4\pi e d n_T / \kappa. \quad (6)$$

Слід відзначити, що лівіше від точок Дірака криві 1 і 2 на рис.9 відповідають концентраціям дірок у легованому графені. При великих негативних V_g захоплені електрони рекомбінують з дірками в шарі графену, концентрація n знову описується (4) і петля гістерезису замикається.

Повний питомий опір шару графену обернено пропорційний до його провідності:

$$\rho(V_g) = 1 / (\sigma(V_g) + 4e^2 / \hbar). \quad (7)$$

Перший доданок у знаменнику (7) описує провідність легованого графену, що лінійно змінюється з нарузою V_g і концентрацією n ; а другий є мінімальною провідністю власного графену в точці Дірака [1]. Залежність ρ від V_g зображено на рис.9 (крива 3 відповідає збільшенню напруги, 4 – її зменшенню). Можна бачити, що ця крива має вигляд анти-гістерезису, що спостерігався експериментально в [19, 21, 22]. Відстань між точками Дірака кривих 1, 3 і 2, 4 за шкалою напруг визначається концентрацією інтерфейсних станів через (6) і в грубому наближенні не залежить від E_T .

Релаксацію анти-гістерезису, що її експериментально спостерігали в [19], можна пояснити тим, що час життя електронів на інтерфейсних станах великий, але скінченний.

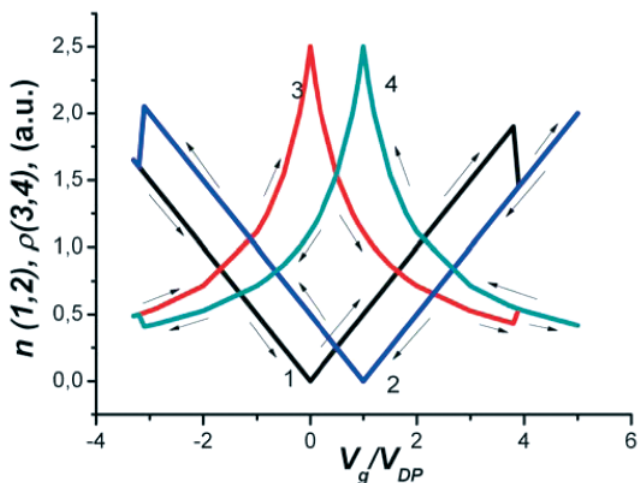


Рис.9. Анти-гістерезис у залежності концентрації носіїв та опору легованого графену від напруги на затворі: теорія [23].

Важливо відзначити, що запропонована в [23] модель пояснює анти-гістерезис, що спостерігався експериментально, наявністю специфічних інтерфейсних станів високої концентрації (які, можливо, пов'язані з аніонами HO^- , захоплюваними в підґратку Pb^{2+} PZT), і не потребує гістерезисної поведінки власне сегнетоелектричної підкладки. Таке наближення можна застосовувати для напруг на затворі, яким відповідають концентрації носіїв у графені, значно менші від концентрацій, що відповідають переполяризації півки PZT ($\sim 3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$).

4. Модуляція випромінювання близького та середнього ІЧ діапазону графеном на сегнетоелектричній підкладці.

Базований на графені модулятор для близького ІЧ діапазону (1.35-1.6 мкм) було реалізовано в [24] групою дослідників з Берклі (США). Було показано, що такий модулятор може бути перспективний для пристроїв з оптичними з'єднаннями на чіпах, а ефективність модуляції на ньому порівнянна, коли не вища, від ефективності модуляції пристроїв на таких традиційних напівпровідникових матеріалах, як Si, GeSi, InGaAs, активний об'єм яких на порядки величин більший. У цій роботі моно-шар графену було фіксовано на сапфіровій Al_2O_3 підкладці завтовшки 7 нм, нанесений на кремнієвий затвор, який також слугував хвилеводом для випромінювання близького ІЧ діапазону (рис. 10). Розмір основи пристрою не перевищував 25 мкм^2 , а операційна швидкість становила 1.2 ГГц.

Загальну теорію зумовленої носіями модуляції випромінювання легованим графеном розроблено в [25]. Внесок носіїв суттєво змінює відгук графену завдяки блокаді Паулі, поглинання пригнічене для енергії квантів $\hbar\omega / 2 < E_F$, де E_F - енергія Фермі. Для низьких температур, чи для високих рівнів легування порогова частота для стрибку поглинання (коли поглинання стає суттєвим) визначається умовою (див рис.11):

$$\hbar\omega_{th} = 2E_F \sim \sqrt{n}, \quad (8)$$

де концентрація n визначається виразом (1).

Як уже зазначалося, використання підкладок з високими значеннями κ (AlN , Al_2O_3 , HfO_2 , ZrO_2) дозволяє одержати вищі концентрації для таких самих напруг на затворі, порівняно з системами на традиційних кварцевих підкладках. Це дуже важливо, оскільки для порогової довжини хвилі

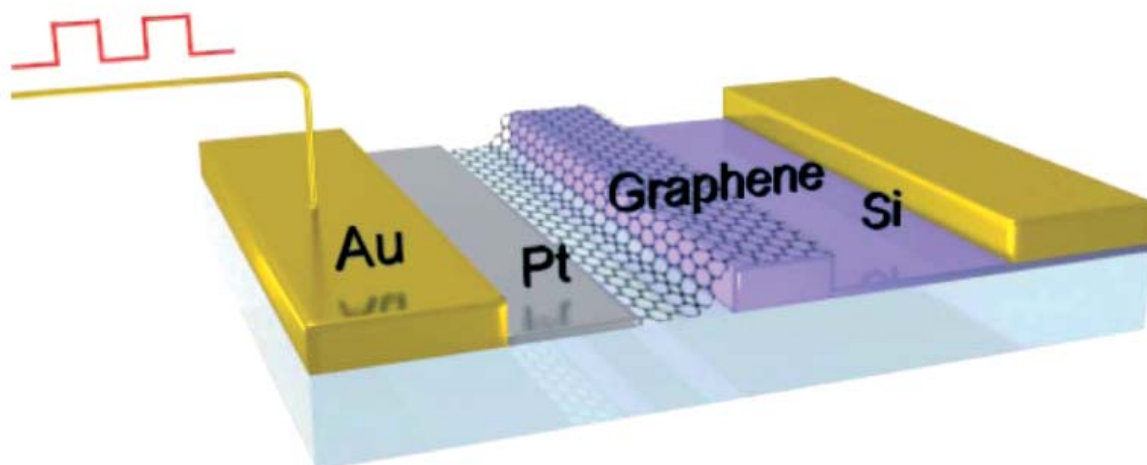


Рис.10. Загальна схема пристрою з роботи [24]. Тонка сапфірова підкладка розташована між графеном і кремнієм.

λ_{th} що відповідає пороговій частоті (8), вирази (1, 8) приводять до:

$$\lambda_{th} \sim \sqrt{\frac{d}{V_g}} \equiv 1/\sqrt{E_s} \tag{9}$$

Тут E_s - напруженість гомогенного електричного поля в підкладці, створеного напругою на затворі. З (9) випливає, що для отримання модуляції на меншій довжині хвилі (наприклад, у видимому діапазоні) потрібні будуть сильніші поля (й вищі напруги на затворі), що в решті-решт призведе до пробію діелектрика.

Коефіцієнти пропускання і відбиття для

системи графен – підкладка – затвор можуть бути записані як (див.[24]):

$$T_\lambda = \sqrt{\kappa_{Si}(\lambda)} \frac{|E_t|^2}{E_{in}^2}; R_\lambda = \frac{|E_r|^2}{E_{in}^2} \tag{10}$$

Тут E_s – діелектрична проникність затвору Si, яка залежить від довжини хвилі. Співвідношення між амплітудами E падаючої (in), відбитої назад у вакуум (r), і прохідної до затвору Si (t) хвиль може бути отримано так, як це було зроблено в [25] через розв’язання системи хвильових рівнянь у вакуумі, підкладці і затворі з відповідними крайовими умовами, з урахуванням поглинання, зумовленого міжзонними переходами, у шарі графену.

Обчислення, проведені в [25], показують, що модулятор для телекомунікаційного близького ІЧ діапазону (~1.5 мкм) може бути базований на одношаровому чи багатшаровому графені, фіксованому на підкладці діелектрика з високою діелектричною проникністю (саме такий випадок було реалізовано в [24]). Обчислення виконувалися в умовах геометрії нормального падіння й проходження хвилі (рис.12).

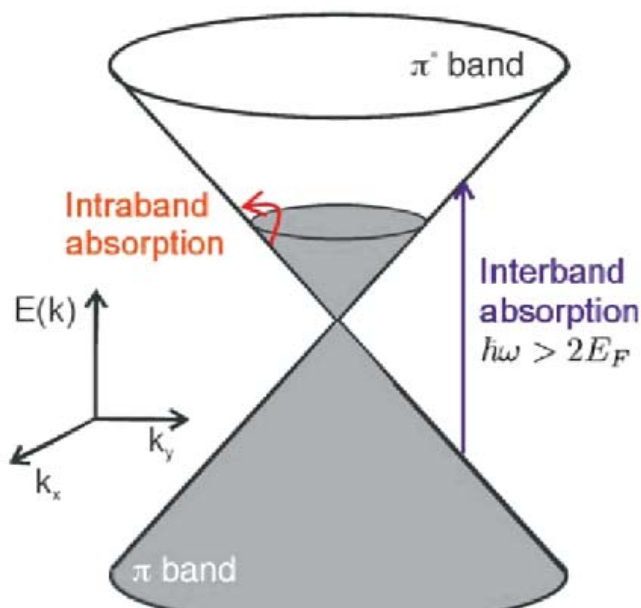


Рис.11. Оптичний перехід у графені дозволений для енергій кванту випромінювання $\hbar\omega > 2E_F$.

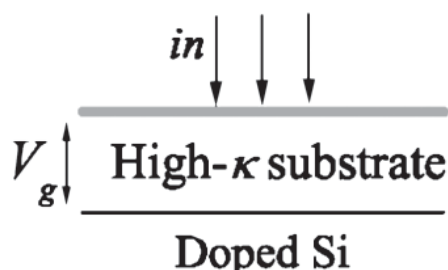


Рис.12. Принципова схема модулятора, розглянута в [25]. V_g – напруга на затворі.

Ефективної модуляції випромінювання телекомунікаційного діапазону (1.55 мкм) з глибиною в декілька відсотків (приблизно по 2.3% на кожен шар графену) можна досягнути, варіюючи напругу на затворі (тобто концентрацію носіїв), діелектричну проникність підкладки і кількість шарів графену на цій підкладці для напруженості внутрішніх полів у підкладці порядку ~ 5 МВ/см. Однак для випадку підкладки SiO_2 з низькою діелектричною проникністю напруженість поля повинна бути суттєво вищою ~ 20 МВ/см, що вже явно перевищує поле пробою. Водночас графен на кварцовій підкладці може бути модулятором випромінювання середнього ІЧ-діапазону (рис. 13).

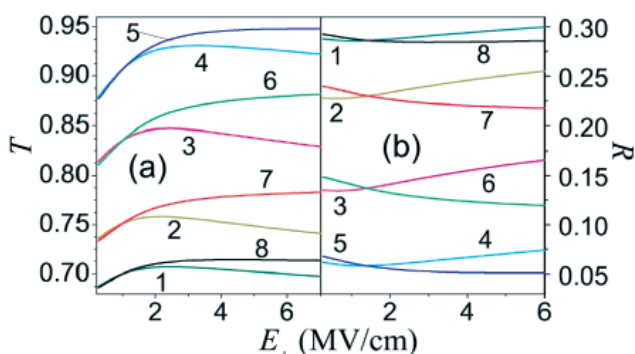


Рис. 13. Пропускання (Т) і відбиття (R) графену на кварцовій підкладці для $\lambda = 10.6$ мкм як функція поля в цій підкладці. Криві 1-8 відповідають товщинам підкладки в 0.3, 0.6, 0.9, 1.2, 1.5, 1.8, 2.1, 2.4 мкм відповідно [25].

Найвищі значення полів E_s , яких досягнуто в [24], становили близько 5 МВ/см. Це вимагало надзвичайно тонкої процедури виготовлення підкладки (7 нм шару Al_2O_3 нанесли на затвор Si, що слугував також хвилеводом, методом пошарового атомного осаджування).

Використання сегнетоелектричних підкладок з надзвичайно високою діелектричною проникністю може виявитися перспективним для дальшого розвитку модуляторів на легованому графені. Для нас важливо, що для низьких напруг ($V < V_{cr} \sim 1-2$ В) епітаксійні сегнетоелектричні плівки $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) поведуть себе як діелектрики з високим $\kappa = 73$ ($x = 0.2$ [19]), $\kappa = 400$ ($x = 0.3$ [21]). Це дозволяє використати такі структури в графенових низьковольтних модуляторах для середнього ІЧ діапазону.

Критичне значення поля для підкладки PZT, за якого підкладка все ще поводить себе як діелектрик з високим κ , може бути отримане з [19] ($d = 300$

нм, $V_{cr} \sim 2$ В) та [21] ($d = 360$ нм, $V_{cr} \sim 1$ В). Це дає значення $E_{cr} = 67$ кВ/см ($x = 0.2$), $E_{cr} = 28$ кВ/см ($x = 0.3$).

Рис. 14 подає залежність порогового значення довжини хвилі (λ) від поля в підкладках з різними значеннями κ : SiO_2 (3.9, крива 1), Al_2O_3 (12.53, 2), ZrO_2 (24.0, 3), PZT 20/80 (73, 4), PZT 30/70 (400, 5).

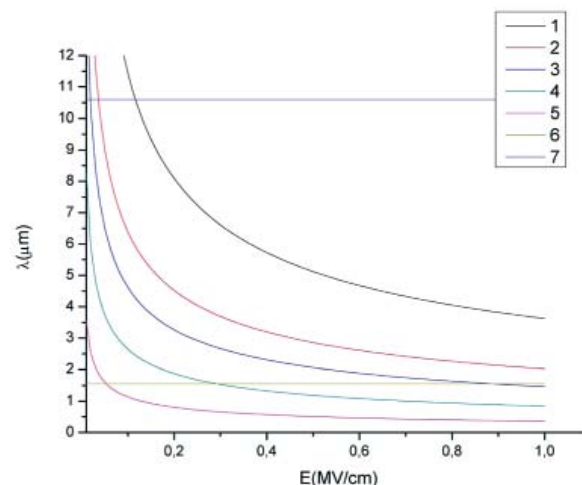


Рис. 14. Залежність порогової довжини хвилі від поля в підкладці для різних підкладок: SiO_2 (крива 1), Al_2O_3 (2), ZrO_2 (3), PZT ($x = 0.2$, 4), PZT ($x = 0.3$, 5). Прямі 6 та 7 відповідають 1.55 та 10.6 мкм.

Як видно з рис. 14, поля, що відповідають λ_{th} для телекомунікаційного діапазону ($\lambda = 1.55$ мкм, горизонтальна лінія), для графену на підкладці PZT у декілька разів вищі за E_{cr} . Однак для середнього ІЧ діапазону (надалі для визначеності ми розглядатимемо довжину хвилі $\lambda = 10.6$ мкм, що відповідає CO_2 лазеру) модуляції можна досягнути для полів, суттєво нижчих від E_{cr} , для яких PZT все ще поводить себе як діелектрик з надзвичайно високим κ .

Коефіцієнти відбиття й пропускання (10) для одношарового (а) і 5-шарового графену (б) на підкладці PZT з $x = 0.3$ для плівок різної товщини зображено на рис. 15, 16. Діелектричну проникність PZT для $\lambda = 10.6$ мкм вважали рівною 5 (див. [6]).

Як можна бачити, стрибок поглинання для полів приблизно 2.5-3 кВ/см для одношарового графену й 13-15 кВ/см для 5-шарового графену на підкладці PZT з $x = 0.3$ (де діелектрична проникність $\kappa \approx 400$) призводить до суттєвого стрибка коефіцієнтів відбиття й проходження. Глибина модуляції для багатшарового графену може перевищувати 20% (по 2.3% на кожен шар) для полів, значно нижчих від критичних, починаючи з яких слід враховувати явища сегнетоелектричного гістерезису. Порівняння рис. 15, 16 із рис. 13 показує, що

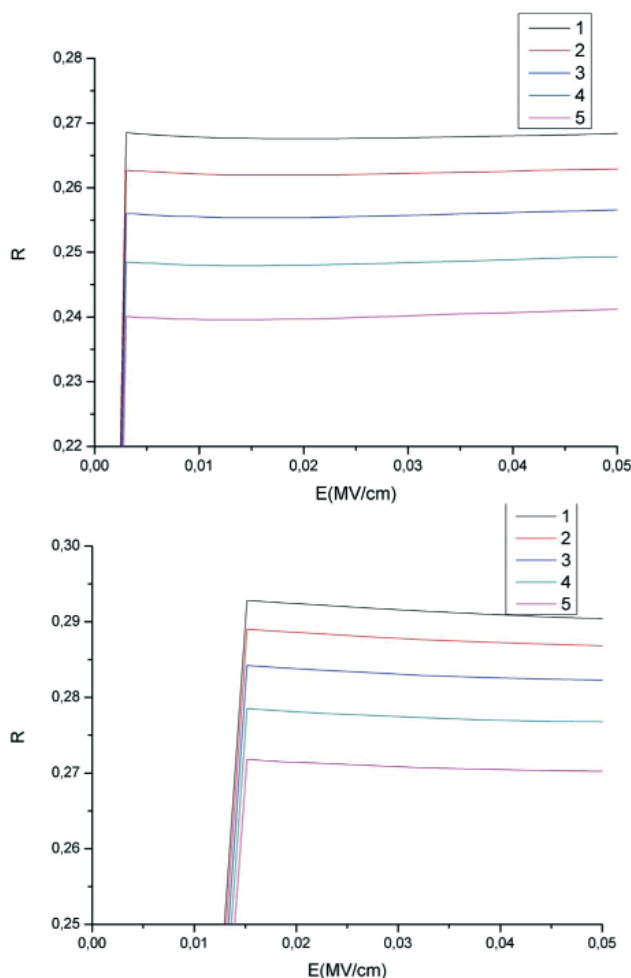


Рис.15. Залежність коефіцієнта відбиття R для довжини хвилі 10.6 мкм від поля в підкладці при кімнатній температурі для різних товщин підкладки (крива 1 – 240 нм, 2 – 280 нм, 3 – 320 нм, 4 – 360 нм, 5 – 400 нм). А – одношаровий графен, В – 5-шаровий графен [6].

електричні поля в підкладці, за яких відбувається модуляція середнього ІЧ випромінювання, для графену на сегнетоелектричній підкладці на два порядки менші, аніж для графену на кварці. Крім того, сам «край модуляції» в цьому випадку значно різкіший. Це надзвичайно важливо для практичних застосувань у пристроях, які мають діяти при невисоких напругах перемикавання.

Отримані результати вказують на можливість створення ефективного низьковольтного модулятора для середнього ІЧ діапазону на основі легованого графену на підкладці PZT сегнетоелектрика. Перевагою такого модулятора порівняно з тим, який був реалізований в [24] на основі графену на шарі 7 нм сапфіру Al_2O_3 , виготовленого методом атомного осаджування, може бути порівняна про-

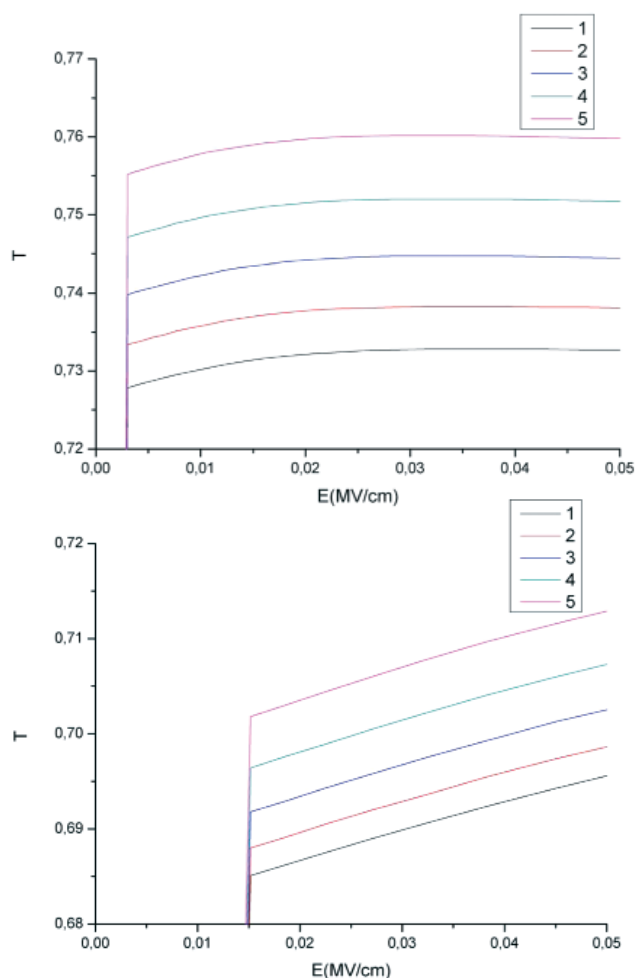


Рис.16. Залежність коефіцієнта проходження T для довжини хвилі 10.6 мкм від поля в підкладці при кімнатній температурі для різних товщин підкладки (крива 1 – 240 нм, 2 – 280 нм, 3 – 320 нм, 4 – 360 нм, 5 – 400 нм). А – одношаровий графен, В – 5-шаровий графен [6].

стою виготовлення епітаксійних плівок PZT. Такий модулятор потенційно може працювати на частоті 500 ГГц, оскільки часи процесів рекомбінації й генерації носіїв у графені лежать у пікосекундному діапазоні. Крім того, оскільки модуляція середнього ІЧ діапазону яскраво виражена не лише в спектрі пропускання, а й у спектрі відбиття (рис.15), геометрія модулятора може бути суттєво простіша від зображеної на рис.10 (де затвор водночас виконував роль хвилевода).

Модулятор для близького ІЧ діапазону, базований на цьому ж механізмі, може бути створений з використанням підкладок PZT з іще вищими значеннями K . Відомо, що PZT може мати надзвичайно високе K на морфотропній межі фаз поблизу $x = 0.52$ [11]. Діелектрична проникність PZT може

досягати 3850 при відповідній орієнтації та рівні легування. Автори [21] отримували значення $\kappa = 2000$ шляхом легувального заміщення Pb атомами La і ретельного добору співвідношення поміж Zr та Ti. Таке значення є цілком достатнім для ефективною модуляції у близькому телекомунікаційному ІЧ діапазоні.

5. Висновки

Використання сегнетоелектричних підкладок для графену вже сьогодні дозволило створити достатньо надійні елементи енергетично незалежної пам'яті нового покоління. Такі елементи, для яких відмінність між станами «0» та «1» забезпечується суттєво різними станами мінімального і максимального опору каналу графенового польового транзистора, витримують до 10^5 циклів перемикавання і зберігають записану інформацію впродовж понад 1000 с. В перспективі ці системи можуть характеризуватися рекордними швидкостями перемикавання (десятки фемтосекунд). З практичного погляду найперспективнішим матеріалом для підкладок у таких пристроях є, очевидно, сегнетоелектрична кераміка $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, відома також під англійською аббревіатурою PZT. Така підкладка достатньо технологічна й може мати рекордні значення діелектричної проникності (понад 3800). Проте мікроскопічний механізм «антигістерезисної» поведінки залежності опору каналу від напруги на затворі в такій системі (зумовлений, очевидно, захопленням електронів на інтерфейсній стани і екрануванням ними електричного поля в підкладці [23]) потребує дальшого обговорення й верифікації [22].

Теоретично показано також, що на основі графену на сегнетоелектричній підкладці PZT можуть бути створені ефективні, швидкодіючі та мініатюрні модулятори для середнього та близького ІЧ діапазону для різних оптоелектронних застосувань [6]. Отримані результати повинні стимулювати експериментальне вивчення електрооптичної модуляції близького та середнього ІЧ діапазону структурами одношарового/багатошарового графену на сегнетоелектричних підкладках з високою діелектричною проникністю.

Подяка

Написання цього огляду здійснене в рамках виконання проекту, підтриманого грантом Державного фонду фундаментальних досліджень

України №40.2/069. Автор вдячний професорові В.О.Кочелупу, чия наполегливість стала безпосереднім стимулом для написання огляду і професорові Ф.Т.Ваську, який звернув його увагу на проблему «графен на сегнетоелектрику».

Література

1. S. Das Sarma, Shaffique Adam, E. H. Hwang, Enrico Rossi. Electronic transport in two dimensional graphene // *Rev. Mod. Phys.* – 2011. – v.83, n.2. – P.407-470.
2. В. Гусинін, В. Локтєв, С. Шарапов. Графен: неймовірне стало можливим // *Вісник НАН України*. – 2010. - вип.12. - С. 51-59.
3. М.В.Стріха. Нерівноважні електрони й дірки в графені (огляд) // *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*. - 2011. – т.2 (8), №. 1. – С.10-19.
4. Seyoung Kim, Junghyo Nah, Insun Jo, Davood Shahrjerdi, Luigi Colombo, Zhen Yao, Emanuel Tutuc, Sanjay K. Banerjee. Realization of a High Mobility Dual-gated Graphene Field Effect Transistor with Al_2O_3 Dielectric // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – v.94. – article number 062107; arXiv: 0901.2901 (19 Jan. 2009).
5. Annirudha Konar, Tian Fang, Depdeep Jena. Effect of high- κ gate dielectrics on charge transport in graphene-based field effect transistors // *Phys. Rev. B.* – 2010. – v. 82. – article number 115452; arXiv:0902.0819v2 (15 Oct 2010).
6. М.В.Стріха. Modulation of a mid-IR radiation by a gated graphene on ferroelectric substrate // *Ukr. Journ. of Phys. Optics.* – 2011. – v.12, n.4. – P.162-165.
7. Yi Zheng, Guang-Xin Ni, Chee-Tat Toh, Ming-Gang Zeng, Shu-Ting Chen, Kui Yao, and Barbaros Özyilmaz. Gate-controlled nonvolatile graphene-ferroelectric memory // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – v. **94**, n.16. – article number 163505. DOI: 10.1063/1.3119215.
8. И.С.Желудев. Основы сегнетоэлектричества. Москва: «Атомиздат», 1973. – 472 с.
9. Б.А.Струков, А.П.Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Москва: «Наука», 1983. – 240 с.
10. J. Valasek. Piezoelectric and allied phenomena in Rochelle salt // *Physical Review.* – 1921. – v.15. – P.537-541.
11. J. Rouquette, J. Haines, V. Bornand, M. Pintard, Ph. Papet, C. Bousquet, L. Konczewicz, F. Gorelli, S. Hull. Pressure tuning of the morphotropic

- phase boundary in piezoelectric lead zirconate titanate // *Physical Review B*. – 2004. – v. 70 (1). – article number 014108.
12. W.Liu, B.Jiang, W.Zhu. Self-biased dielectric bolometer from epitaxially grown Pb(Zr,Ti)O₃ and lanthanum-doped Pb(Zr,Ti)O₃ multilayered thin films // *Applied Physics Letters*. – 2000. – v.77 (7). – P.1047–1049.
 13. J.F. Scott. *Ferroelectric Memories*. Springer, 2000.
 14. M. Dawber, K.M. Rabe, J.F. Scott. Physics of thin-film ferroelectric oxides // *Reviews of Modern Physics*. – 2005. – v.77. – P.1083.
 15. M.Ye. Zhuravlev, R.F. Sabirianov, S.S. Jaswal, E.Y. Tsybal. Giant Electroresistance in Ferroelectric Tunnel Junctions // *Physical Review Letters*. – 2005. – v. 94. – article number 246802–4. arXiv:cond-mat/0502109.
 16. R. Ramesh, N.A Spaldin. Multiferroics: progress and prospects in thin films // *Nature Materials*. – 2007. - v.6. – P.21-29.
 17. Noel A. Clark, Sven Torbjörn Lagerwall. Submicrosecond Bistable Electro-Optic Switching in Liquid Crystals // *Applied Physics Letters*. – 1980. – v. 36. – P.899.
 18. Yi Zheng, Guang-Xin Ni, Chee-Tat Toh, Chin-Yaw Tan, Kui Yao, and Barbaros Özyilmaz. Graphene field effect transistors with ferroelectric gating // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – v. **105**, n,16. – article number 166602. DOI: 10.1103/PhysRevLett.105.166602.
 19. X. Hong, J. Hoffman, A. Posadas, K. Zou, C. H. Ahn, J. Zhu. Unusual Resistance Hysteresis in n-Layer Graphene Field Effect Transistors Fabricated on Ferroelectric Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ // *Applied Physics Letters*. – 2010. – v. 97, n.3. – article number 033114. DOI: 10.1063/1.3467450.
 20. W. Kim, A. Javey, O. Vermesh, O. Wang, Y. Li, and H. Dai. Hysteresis caused by water molecules in carbon nanotube field-effect transistors // *Nano Letters*. – 2003. – v.3, n.2. – P.193.
 21. Yi Zheng, Guang-Xin Ni, Sukang Bae, Chun-Xiao Cong, Orhan Kahya, Chee-Tat Toh, Hye Ri, Kim, Danho Im, Ting Yu, Jong Hyun Ahn, Byung Hee Hong, and Barbaros Ozyilmaz. Wafer-scale graphene/ferroelectric hybrid devices for low voltage electronics // *Europ. Phys. Lett.* – 2011. – v.93, n.1. – article number 17002. DOI: 10.1209/0295-5075/93/17002.
 22. Emil B. Song, Bob Lian, Sung Min Kim, Sejoon Lee, Tien-Kan Chung, Minsheng Wang, Caifu Zeng, Guangyu Xu, Kin Wong, Yi Zhou, Haider I. Rasool, David H. Seo, Hyun-Jong Chung, Jinseong Heo, Sunae Seo, and Kang L. Wang. Robust bi-stable memory operation in single-layer graphene ferroelectric memory // *Applied Physics Letters*. – 2011. – v. 99, n.4. – article number 042109. DOI: 10.1063/1.3619816.
 23. М.В.Стриха. Механизм антигистерезисного поведения сопротивления графена на подложке сегнетоэлектрика Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ // *Письма ЖЭТФ*. – 2012. – т.95, вып.4. – С.216-218.
 24. Ming Liu, Xiaobo Yin, Erik Ulin-Avila, Baisong Geng, Thomas Zentgraf, Long Ju, Feng Wang & Xiang Zhang. A graphene-based broadband optical modulator // *Nature*. – 2011. – V. 474. – P.64-67; doi: 10.1038/nature10067.
 25. M.V.Strikha and F.T.Vasko. Carrier-induced modulation of light by a gated graphene // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – v.110. – Article number 083106. doi:10.1063/1.3653837.