МІНИСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Азнакаєва Діана Емірівна

УДК 621.376.32/33-022.532]:006.77-048.34(043.5)

ДИСЕРТАЦІЯ

ДОСЛІДЖЕННЯ І МОДЕЛЮВАННЯ НАНОРОЗМІРНИХ МОДУЛЯТОРІВ

05.12.17 – радіотехнічні та телевізійні системи

Подається на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Науковий керівник Уланський Володимир Васильович,
доктор технічних наук, професор

Київ - 2018

АНОТАЦІЯ

Азнакаєва Д.Е. Дослідженняння і моделювання нанорозмірних модуляторів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 05.12.17 «Радіотехнічні та телевізійні системи». – Національний авіаційний університет, Київ, 2018.

У дисертаційній роботі представлені нові результати в області оптоелектронних додатків для побудови нанорозмірних електрооптичних модуляторів для радіотехнічних пристроїв. Новизною дисертаційної роботи є дослідження, моделювання та виготовлення високоефективних, високопродуктивних широкосмугових, а також вузькосмугових електрооптичних наномодуляторів на основі графена та інших двовимірних наноматеріалів. Вивчені електрооптичні наномодулятори на основі графена розроблялися з використанням геометрії резонатора Фабрі-Перо. Вперше показано, що використання у якості діелектрика діоксиду гафнія забезпечує ефект суперконденсатора твердого стану і дозволяє спостерігати модуляцію світла від ближнього інфрачервоного до видимого діапазону довжини хвиль з надзвичайно низькими електричними напругами на затворі. У дисертаційній роботі вперше розроблені електрооптичні наномодулятори на основі геометрії резонатора Фабрі-Перо, в яких досягли глибини модуляції в режимі передачі 30% на довжині хвилі випромінювання у 1,1 мкм.

Новизна дисертаційної роботи полягає також у створенні нової технології для побудови захисного графенового барєру зразків міді та срібла. Мідь та срібло – це метали, які мають велику електричну та оптичну провідності; однак вони легко окиснюються при контакті з повітрям. Експериментальні та теоретичні дослідження показують, що, застосовуючи моно- або двошаровий графен, можна захистити мідь та срібло від окиснення та деградації їх плазмонних властивостей. Ефективність кожного металу оцінюється на підставі аналізу мінімумів інтенсивності відбитого випромінювання,

падаючого на поверхню зразка, що зумовлюється виникненням поверхневих плазмон поляритонів.

Ключові слова: нанорозмірні модулятори, електрооптичні модулятори, електромагнітне випромінювання, графен, суперконденсатор, резонатор Фабрі-Перо, діоксид гафнія, спектри, гетероструктури.

ANNOTATION

Aznakayeva D.E. Research and modeling of nanoscale modulators. – Manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 05.12.17 «Radiotechnical and television systems». – Kyiv, 2018.

In the dissertation new results in the area of optoelectronics application for nanosized electro optical modulators construction for radiotechnical systems are presented. The novelty is research, modeling, and manufacturing of highly effective broadband and narrow-band electro optical nanomodulators based on graphene and other two-dimensional nanomaterials are provided in the dissertation. Electro optical nanomodulators based on graphene have been studied using the geometry of Fabry-Perot resonator. It has been found that the use of the Hafnium dioxide dielectric provides the effect of a super-capacitor of a solid state and makes it possible to modulate of light from the near-infrared to visible range of wavelengths with extremely low electrical voltages on the gate. The electro optical nanomodulators developed on the basis of the geometry of the Fabry-Perot resonator provide the achievement of the modulation depth in the transmission mode up to 30% at the wavelength of radiation in 1.1 micrometers.

The novelty of the dissertation is a new technology for construction of protective graphene barrier of copper and silver samples development also. The copper and silver are metals which posess high value of electrical and optical conductivities; but, these metals are subjected to rapid oxidation in the air. As established in the dissertation and experimentally and theoretically investigated the using of single-layer and double-layer graphene as protected cover of these metals provide protection of copper and silver from oxidation and deterioration of their electric and optical characteristics. The electric and optical characteristics of these metals are estimated on the basis of the analysis of the minimum value of the reflection intensity of incident on the surface of the sample radiation beam, which is due to the appearance of surface plasmon polaritons.

Key words: nanosized modulators, electro optical modulators, electromagnetic radiation, graphene, super-capacitor, Fabri-Perot resonator, Hafnium dioxide, spectra, heterostructures.

Список публікацій здобувача

Опубліковано у наукових фахових виданнях:

1. Aznakayeva D. E., Rodriguez F. J., Marshall O. P. et. al. Graphene light modulators working at near-infrared wavelengths, Optics Express, Vol. 25, No. 9, pp. 10255–10260, 2017.

2. Rodriguez F. J., Aznakayeva D. E., Marshall O. P. et. al. Solid-state electrolyte gated graphene in optical modulators, Advanced Materials, 10.1002, 2017, pp. 1–6.

3. Aznakayev E. G., Aznakayeva D. E. Physical bases of optical microscopy, polarimetry, rephractometry and electron microscopy. – In book: Biomedical Engineering.: NAU Publ., Kyiv, 2017, pp. 35–60.

4. Aznakayev E. G., Aznakayeva D. E. Physical bases of thermography, spectrophotometry and spectroscopy. – In book: Biomedical Engineering.: NAU Publ., Kyiv, 2017, pp. 61–83.

5. Ansell D., Thackray B., Aznakayeva D. E. et. al. Hybrid graphene plasmonic waveguide modulators. – In book: Synthesis and Photonics of Nanoscale Materials XIII, San Francisco, California, USA: SPIE, 2016, pp. 97370B-1–97370B-13.

6. Aznakayeva D. E., Rodriguez F., Marshall O., et. al. Graphene-based electro-optical modulator operating at telecommunication wavelength range. – In book: Smart Materials & Structures, Philadelphia, Pennsylvania, USA: SPIE, 2016, p. 53. (DOI:10.4172/2169-0022.01.034).

7. Aznakayeva D. E., Rodriguez F., Marshall O. et. al. Graphene-based electro-optical modulator operating at telecommunication wavelength range. – Proc. of 3rd Annual Intern. Conf. on Optoelectronics, Photonics & Applied Physics, Singapore, 2016, pp. 20–23.

8. Aznakayev E. G., Aznakayeva D. E., Melnikov D. E. Electroluminescence Modulation Effect in Nanocomposites from Ferroelectric Materials: Electronics and Nanotechnology. – In book: Electronics and Nanotechnology 'ELNANO 2014'.: IEEE, Kiev, Ukraine, 2014, pp. 105–109. (DOI: 10.1109/ELNANO.2014. 6873947).

9. Aznakayev E. G., Aznakayeva D. E. Excitation Processes Modeling in Two-Layer Graphene. – In book: Electronics and Nanotechnology 'ELNANO 2013'.: IEEE, Kiev, Ukraine, 2013, pp. 195–199. (DOI: 10.1109/ELNANO.2013. 6552098).

10. Нищенко М. М., Михайлова Г. Ю., Азнакаева Д. Э. и др. Влияние циклической деформации на электропроводность массива углеродных нанотрубок, Металлофизика и новейшие технологии, 2011, т. 33, №10, с. 1307–1314.

11. Азнакаева Д. Э., Нищенко М. М., Михайлова Г. Ю. и др. Аномалии электросопротивления ориентированных углеродных нанотрубок при циклической деформации, Металлофизика и новейшие технологии, 2011, т. 33, №9, с. 1209–1216.

12. Нищенко М. М., Приходько Г. П., Шевченко М. Я.,…, Азнакаєва Д. Е. та ін. Електричні і термоелектричні властивості композиту $LaNi_5$ з вуглецевими нанотрубками, Наукоємні технології, Національний авіац. ун-тет, 2011, № 3/4 (11–12), с. 93–98. DOI: 10.18372/2310-5461.11.5183.

та додатково відображено у публікаціях:

13. Aznakayeva D. E., Yakovenko I. A., Aznakayev E .G. Passive Acoustic Graphene Nanosensor Modeling. – In book: Radar Methods and Systems Workshop.: IEEE, Kiev, 2016, pp. 91–94. (DOI: 10.1109/RMSW.2016. 7778558).

14. Aznakayeva D. E., Yakovenko I. A., Aznakayev E. G. Numerical Calculation of Passive Acoustic Graphene Nanosensor Parameters. – In book: Radar Methods and Systems Workshop.: IEEE, Kiev, 2016, pp. 95–98. (DOI: 10.1109/RMSW. 2016.7778559).

15. Aznakayev E. G., Aznakayeva D. E. Classification, Identification and Detection of Biological Agents with Graphene Nanosensor. – In book: Microwaves, Radar and Remote Sensing 'MRRS-2014': IEEE, Kiev, 2014, pp. 107–110. (DOI: 10.1109/MRRS.2014.6956676).

опубліковано в матеріалах конференцій:

16. Borodii T. V., Aznakayeva D. E., Aznakayev E. G. Passive Acoustic Graphene Nanosensor Construction. – Proc. of the 6th Microwaves, Radar and Remote Sensing Symposium (MRRS-2017), Kiev, 2017, pp. 176–180. (DOI: 10.1109/MRRS.2017.8075057).

17. Азнакаєва Д. Е. Використання електрооптичних модуляторів в радіотехнічних та навігаційних системах. – Матеріали міжнар. наук.-практ. конф. молод. учених і студентів. «Політ. Сучасні проблеми науки. 2018», Національний авіац. ун-тет, Київ, 2018, с. 49–50.

18. Bidnyi N. S., Aznakayev E. G., Aznakayeva D. E., Borodii T. V. Object Detection with Passive Acoustic Graphene Nanosensor. – Proc. of the 6th Microwaves, Radar and Remote Sensing Symposium (MRRS-2017), Kiev, 2017, pp. 181–184. (DOI: 10.1109/MRRS.2017.8075058).

19. Aznakayeva D. E., Melnikov D. E. Electroluminescence modulation effects in ferroelectric based nanocomposites. – Poster Presentation at Summer School on nanoScience@Surfaces, Cavendish Laboratory, University of Cambridge, Cambridge, UK, No. P38, 2016.

20. Aznakayeva D. E., Aznakayev E. G., Yakovenko I. A. Graphene Nanosensor Construction for Environmental and Biological Application. – Intern. 7th Symposium on Carbon and Related Nanomaterials Carbonhagen 2016, Abstract No. 36, Copenhagen, Denmark, 2016.

21. Aznakayeva D. E., Mihaylova G. J., Nischenko M. M. Experimental Investigation of Carbon Nanotubes Composites' Mechanical, Electrical and Optical Properties. – Proc. of Intern. Conf. Carbonhagen 2012, Copenhagen, Denmark, 25–26 June, 2012, p. 43.

22. Азнакаев Э. Г., Азнакаева Д. Э. Детектирование биологических агентов с помощью наносенсора на графене. – Материалы V междунар. конф. «Математическая биология и биоинформатика», Пущино, 2014, с. 51–52.

23. Aznakayeva D. E. Optical methods for electronic processes investigation. – Тези XV Міжнар. наук.-техн. конф. «ПОЛІТ–2015. Сучасні проблеми науки», Національний авіац. ун-т, Київ, 2015, с. 142.

24. Михайлова Г. Ю., Нищенко М. М., Сидорченко И. М., …, Азнакаева Д. Э. и др. Влияние радиационного облучения на термо-э.д.с. и электропроводность массива многослойных углеродных нанотрубок. – Сборник научн. трудов VI Междунар. научн. конф. «Функциональная база наноэлектроники», НАН Украины, Харьковський национальний ун-тет. радиоэлектроники., Харьков, 2013, с. 32–35.

25. Азнакаєва Д. Е., Шпакович А. О. Поглинання інфрачервоного випромінювання нанокомпозитом політетрафторетилен з вуглецевими нанотрубками, $LaNi_5$, AlLi. – Матеріали наук.-техн. конф. студентів та молод. учених «Наукоємні технології», Національний авіац. ун-тет, 2012, с. 114.

26. Aznakayeva D. E. Nanomaterials for nanoscience and nanoelectronics. – Тези IX Міжнар. наук.-техн. конф. «ПОЛІТ–2009. Сучасні проблеми науки», Національний авіац. ун-т, Київ, 2009, с. 194.

ЗМІСТ

ВСТУП

Актуальність теми

Для передачі сигналів у радіотехнічних та радіоелектронних пристроях та системах використовуються електромагнітні хвилі та пристрої для їх формування, випромінювання, приймання та модуляції. Оскільки радіочастотний діапазон передачі інформаційних даних щільно заповнений, то актуальним питанням є перехід до більш широкого оптичного діапазону для передачі сигналів. Такий перехід вимагає розробки нових методів створення технічних пристроїв для роботи в оптичному діапазоні, що і проводиться у даній роботі. Крім того виникає необхідність дослідження електрооптичних характеристик нових матеріалів таких пристроїв та переходу на нову елементну базу (від кремньової до графенової електроніки) при конструюванні сучасних високоефективних нанорозмірних радіотехнічних пристроїв. Оптичні підсистеми здатні замінити і розширити можливості радіочастотних підсистем. Використання електрооптичних модуляторів дозволяє підвищувати або знижувати частоту радіосигналу, виконувати одночасно кілька частотних перетворень, забезпечує широку смугу пропускання.

Сучасні тенденції розвитку систем зв'язку передбачають ефективне використання новітніх досягнень в таких областях як наноелектроніка і оптоелектроніка. У наземних радіотехнічних системах антенні пристрої мають у своєму складі цілий ряд відносно простих випромінювачів. В цьому випадку генератори електромагнітних коливань та приймачі приєднуються до антен через такі пристрої як фідери, оптоволоконні лінії, оптичні комутатори та електрооптичні модулятори для перетворення та модуляції електричних сигналів в оптичні сигнали та подальшої їх передачі по оптоволоконним лініям зв'язку. Такі електрооптичні комутуючі пристрої також використовуються для підвищення ємності ліній зв'язку за рахунок розміщення в одній оптоволоконній лінії зв'язку багатьох каналів передачі інформації

Для перетворення електричних сигналів генераторів в оптичні сигнали в оптоволоконних лініях зв’язку використовуються оптичні конвектори та електрооптичні модулятори. Використання електрооптичних модуляторів покращує також вольт-амперну характеристику радіотехнічних пристроїв. Електрооптичні модулятори використовуються також у лазерних системах зв’язку, а також у медичній апаратурі для фокусування малопотужних сигналів для значного підвищення потужності сумарного сигналу при хірургічних впливах на біотканини. Тому тема дисертації спрямована на розробку та моделювання нанорозмірних модуляторів систем зв’язку є вельми актуальною.

Застосування принципів оптоелектроніки та плазмоніки при створенні нових електрооптичних пристроїв та пошук та використання нових наноматеріалів для їх виробництва є актуальною задачею. Плазмоніка – це швидко зростаюча гілка фотоніки, яка відкриває можливості для створення електронних та фотонних компонентів інтегральних мікросхем і підвищує межу чутливості хімічних та біологічних сенсорів.

Дослідження, моделюванняя та виготовлення високоефективних, високопродуктивних широкосмугових, а також вузькосмугових електрооптичних наномодуляторів на основі графена та інших двовимірних наноматеріалів є актуальною задачею. Знаходження відповідних наноматеріалів з великими значеннями діелектричної проникності для отримання ефекту суперконденсатора є важливим для досягнення енергоефективності електронних компонентів радіотехнічних та телевізійних пристроїв та систем.

Вагомий внесок у дослідження властивостей вуглецевих наноматеріалів внесли вітчизняні вчені Шпак А.П., Стріха М.В., Локтєв В.М., Нищенко М.М., Гогоці Ю.Г. та Гогоці А.Г., Гусинін В.П., Уваров В.М., Рапопорт Ю.Г., Кручинін С.П. та ін. Створення електрооптичних наномодуляторів, що діють у широкому діапазоні довжин хвиль електромагнітного випромінювання з малим енергоспоживанням та великою енергоефективністю також представляє значний технічний інтерес при створенні нових типів радіотехнічних та телевізійних пристроїв та систем та для їх мініатюризації.

Оптоелектронна техніка і її компоненти активно використовуються у високотехнологічних галузях промисловості. В тому числі в пристроях, що експлуатуються в космосі. Електрооптичні модулятори використовуються на борту космічних апаратів для модуляції фази та інтенсивності різних джерел випромінювання з різними довжинами хвиль в жорстких умовах космічного простору. Зростаючи ринки оптоволоконних телекомунікаційних систем, висувають підвищені вимоги до більш високих швидкостей модуляції.

Електрооптичні модулятори широко використовуються в цифровій електроніці, в системах оптичного зв'язку, в якості селекторів імпульсів, швидкісних електрооптичних перемикачів, оптичних фільтрів для фільтрації сигналів, як елементи інтегрально-оптичних інтерферометрів і волоконно-оптичних гіроскопів в навігаційному обладнанні, для електронного управління оптичними лініями зв'язку.

В аналогових і цифрових системах комунікації, волоконно-оптичних датчиках також використовуються електрооптичні модулятори. Їх застосування забезпечує суттєве покращення технічних характеристик каналів передачі аналогових і цифрових сигналів, а також електромагнітну сумісність ліній передачі даних. Крім того, вони також можуть застосовуватися в радіотехнічних пристроях.

Застосування різних вуглецевих наноструктур дуже актуально для наноелектроніки. Вони володіють малими розмірами, унікальними електричними, оптичними, магнітними, механічними властивостями і високою хімічною стабільністю, що дуже важливо при конструюванні елементів електронних пристроїв. Вуглецеві наноструктури, в тому числі графен, використовуються для створення нанорозмірних напівпровідникових приладів з поліпшеними характеристиками і для розробки високопродуктивних компонентів обчислювальної техніки, зокрема комірок пам’яті. Об’єм графенової пам’яті може перевищувати об’єм найбільш використовуваної зараз флеш-пам’яті у 5 разів.

Таким чином, розробка, оптимізація та виготовлення високоефективних, високопродуктивних широкосмугових, а також вузькосмугових електрооптичних наномодуляторів на основі графена та інших двовимірних наноматеріалів є важливим науково-технічним завданням, рішення якого дозволить істотно підвищити надійність і ефективність систем радіозв’язку.

Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконувалася на кафедрі електроніки Національного авіаційного університету у відповідності до держбюджетної науково-дослідної роботи № 30/22.01.06 «Новітні методи обробки сигналів і даних в електронних системах». Напрямок досліджень пов’язаний з науковою тематикою кафедри електроніки і її навчальними дисциплінами, а саме «Оптоелектронні пристрої та системи», «Математичні методи оптимізації електронних систем», «Основи теорії твердого тіла та квантової електроніки» та з Державною цільовою науково-технічною програмою «Розроблення і створення сенсорних наукоємних продуктів на 2008–2017 роки».

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є дослідження, математичне моделювання та розробка нанорозмірних електрооптичних модуляторів, призначених для підвищення ефективності роботи радіотехнічних систем зв’язку та дослідження електричних та оптичних характеристик цих модуляторів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

1. Дослідити вплив зовнішнього електромагнітного поля на оптичний відгук нанорозмірних гетероструктур на основі графена та інших двовимірних матеріалів завдяки явищу поверхневого плазмон-поляритонного резонансу.

2. Визначити оптимальні параметри нанорозмірних електрооптичних модуляторів для підвищення їх енергоефективності та оптимізації їх функціонування.

3. Домогтися максимальної глибини модуляції електромагнітного випромінювання розроблюваними пристроями на телекомунікаційних довжинах хвиль за допомогою помірних електричних напруг.

4. Дослідити залежність глибини модуляції електромагнітного випромінювання розроблюваними пристроями від їх геометричних, структурних, оптичних та електричних характеристик.

5. Розробити схеми ефективних нанорозмірних електрооптичних модуляторів та промоделювати їх роботу для знаходження оптимальних значень їх параметрів.

6. Виготовити нанорозмірні зразки ефективних електрооптичних модуляторів на основі графена та інших двовимірних матеріалів та дослідити їх оптичні та електричні характеристики.

Об'єктом дослідження є нанорозмірні наномодулятори на основі графена та інших двовимірних матеріалів з різними геометричними, структурними, оптичними та електричними характеристиками.

Предметом дослідження є моделі нанорозмірних модуляторів на основі графена та інших двовимірних матеріалів та їх залежність від зовнішнього електромагнітного випромінювання для створення високоефективних електрооптичних наномодуляторів.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених завдань у дисертаційній роботі використовуються методи математичного та комп'ютерного моделювання, атомно-силової мікроскопії, скануючої електронної мікроскопії, трансмісійної електронної мікроскопії, рефрактометрії, вольт-амперометрії, спектроскопії поверхневого плазмон-поляритонного резонансу, методи вирощування нанорозмірних гетероструктур, електронно-променевого напилення тонких плівок за допомогою системи Moorfield, техніка 'wet transfer' перенесення графену на довільну підкладку, метод фотолітографії, використовуючи систему Laser Writer для виготовлення мікрооптичних елементів, та технологія Lift-off.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в наступному:

1. Вперше дослідженні, змодельовані і виготовлені широкосмугові, а також вузькосмугові електрооптичні наномодулятори поглинання випромінювання на основі графена та інших двовимірних наноматеріалів з використанням геометрії резонатора Фабрі-Перо, які на відміну від відомих модуляторів мають більш високу ефективність і продуктивність.

2. Вперше встановлено і експериментально підтверджено, що використання у якості діелектрика діоксида гафнію (HfO_2) забезпечує ефект суперконденсатора твердого стану і дозволяє спостерігати модуляцію світла від ближнього інфрачервоного до видимого діапазону довжин хвиль, близьких до видимого спектра, з надзвичайно низькими електричними напругами на затворі (близько 4 В), що дозволяє досягти глибини модуляції в режимі передачі 30% на довжині хвилі у 1,1 мкм. Будучи першим графеновим наномодулятором світла зі значним ефектом модуляції, реалізованим для твердого діелектрика при малих електричних напругах на затворі, цей результат представляє новизну для побудови радіотехнічних систем зв’язку з підвищеною ефективністю та пропускною здатністю.

3. Вперше розроблена нова технологія побудови захисного графенового бар’єру зразків міді, використовуючи геометрію Турбадара-Кречмана-Райтера, для захисту їх плазмонних характеристик та вивчено плазмонні властивості зразків міді, захищених графеном, для збудження та розповсюдження поверхневих плазмон-поляритонів, що дозволяє підвищити експлуатаційні характеристики розроблених електрооптичних наномодуляторів.

4. Вперше розроблена нова технологія для створення захисного графенового бар’єру зразків срібла для підвищення експлуатаційних характеристик електрооптичних наномодуляторів, яка заснована на ретельному протоколі перенесення графена на свіжо виготовлені плівки

срібла, що дозволяє захистити срібло від погіршення його плазмонних властивостей. Це було підтверджено при спостереженні мінімуму кривої плазмон-поляритонного резонансу з величиною інтенсивності відбитого випромінювання $R = 5\ 10^{-4}$ на довжині хвилі у 435 нм та при куті падіння світла у 53,5°.

5. Розроблено моделі та проведено теоретичне моделювання, дослідження та виготовлення широкосмугових та вузькосмугових графенових електрооптичних наномодуляторів з подальшим визначенням їх електрооптичних характеристик, а також їх електричне та електрооптичне тестування.

Практичне значення одержаних результатів полягає у наступному:

1. Розроблений та виготовлений перший графеновий електрооптичний наномодулятор світла зі значним ефектом модуляції, реалізований з використанням твердого діелектрика при малих електричних напругах на затворі, що дозволяє створювати нанорозмірні елементи енергоефективних радіотехнічних та телекомунікаційних систем зв’язку з високою пропускною здатністю та поліпшеними технічними характеристиками.

2. Розроблено нову технологію для створення захисного графенового бар’єру зразків срібла для захисту їх плазмонних характеристик, що заснований на ретельному протоколі передачі графена на свіжо виготовлені плівки срібла.

3. Розроблено нову технологію для створення захисного графенового бар’єру зразків міді для захисту їх плазмонних характеристик та вивчено плазмонні властивості зразків міді, захищених графеном, для збудження та розповсюдження поверхневих плазмон-поляритонів.

Матеріали дисертаційної роботи впроваджено в учбовий процес Національного авіаційного університету та використані при виконанні держбюджетної НДР № 30/22.01.06 «Новітні методи обробки сигналів і даних в електронних системах» у Національному авіаційному університеті, впроваджені у НВО «Телеоптика».

Особистий внесок здобувача. Основні положення і результати дисертаційної роботи, які виносяться на захист, отримані автором самостійно. Список наукових праць дисертанта, в яких викладено основні результати дисертаційної роботи, наведено у списку літератури. В роботах опублікованих у співавторстві, здобувачу належить теоретичний аналіз, розробка моделі та моделювання пристроїв нанорозмірних електрооптичних модуляторів, виготовлення та експериментальне дослідження зразків пристроїв, аналіз та теоретичне обґрунтування одержаних результатів та написання статей, доповідей та тез.

Автором особисто запропоновані і опубліковані:

– формули для розрахунку товщини шару окису міді у плазмонних структурах;

– формули для розрахунку абсолютного та відносного коефіцієнтів відбиття та проходження електромагнітного випромінювання у гетероструктурах;

– формули для визначення значень енергії Фермі у електростатично допованому графені;

– структура нанорозмірного електрооптичного модулятора на основі графена та інших двовимірних матеріалів;

– математичне моделювання нанорозмірних гетероструктур та їх взаємодії з зовнішніми електромагнітними полями;

– виготовлення зразків нанорозмірних електрооптичних модуляторів на основі графена та інших двовимірних матеріалів;

– експериментальні дослідження електричних та оптичних характеристик вироблених нанорозмірних електрооптичних модуляторів з різними геометричними, структурними, електричними та оптичними властивостями;

– метод підвищення глибини модуляції нанорозмірних електрооптичних пристроїв.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися і обговорювалися на наступних міжнародних конференціях і симпозіумах:

– The 17th IEEE International Conference on Mathematical Methods in Electromagnetic Theory (MMET 2018), Kyiv, 2018;

– 8th Symposium on two-dimensional materials "CARBONHAGEN 2017", Copenhagen, Denmark, 2017;

– IEEE 6th Microwaves, Radar and Remote Sensing Symposium (MRRS–2017), Kiev, 2017;

– International SPIE Conference "Synthesis and Photonics of Nanoscale Materials XIII", San Francisco, California, United States, 2016;

– 2nd International Conference on Smart Materials & Structures, Philadelphia, Pennsylvania, USA, 2016;

– 3rd Annual International Conference on Optoelectronics, Photonics & Applied Physics, Singapore, 2016.

– 7th Symposium on two-dimensional materials "CARBONHAGEN 2016", Copenhagen, Denmark, 2016;

– IEEE International Conference "Radar Methods and Systems Workshop", Kyiv, 2016;

– Summer School on nanoScience@Surfaces, Cavendish Laboratory, University of Cambridge, Cambridge, UK , 2016;

– International Conference "Carbonhagen 2014", Copenhagen, Denmark, 2014;

– IEEE 4rd Microwaves, Radar and Remote Sensing Symposium "MRRS–2014", Kiev, Ukraine, 2014;

– IEEE 34th International Conference on Electronics and Nanotechnology "ELNANO 2014", Kiev, Ukraine, 2014;

– 23nd European Doctoral School on Metamaterials, Jena University, German, 2014;

– 5th International Conference “Mathematical biology and bioinformatics”, Puschino, Russia, 2014;

– Summer Research Showcase, Manchester University, UK, 2014;

– 22nd European Doctoral School on Metamaterials, Fabrication of Metamaterials, Glasgow University, Scotland, UK, 2013;

– IEEE International Conference “MRRS 2013”, Kiev, Ukraine, 2013;

– IEEE International Conference “ELNANO 2013”, Kiev, Ukraine, 2013;

– Міжнародна науково-технічна конференція «ПОЛІТ–2009. Сучасні проблеми науки», Київ, 2009;

– Міжнародна науково-технічна конференція «ПОЛІТ–2018. Сучасні проблеми науки», Київ, 2018;

– на міжнародних науково-технічних конференціях “AVIA” та «ПОЛІТ» Національного авіаційного університету та його Інституті електроніки та систем управління, Навчально-наукових інститутів аеронавігації, та аеронавігації, електроніки та телекомунікацій, Київ, 2009–2017 р.р.

Публікації. За результатами дисертаційної роботи опубліковано 26 наукових робіт в тому числі 5 в іноземних та 7 у вітчизняних фахових реферованих журналах, 3 статті, які додатково відображають наукові результати дисертації, 14 що входять в базу Scopus, 11 статей у матеріалах міжнародних наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних джерел із 174 найменувань. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 192 сторінки. Робота ілюстрована 66 рисунками. Дисертація написана українською мовою.

У першому розділі описуються принципи побудови радіотехнічних систем зв’язку з поліпшеними технічними характеристиками. Наведений опис радіорелейних ліній звязку з елементами волоконно-оптичної системи передачі інформації. Волоконно-оптичний зв’язок є якісно новою технологією передачі інформації на значні відстані без втрати якості сигналу. Завдяки своїй колосальній пропускної здатності, волоконно-оптичні лінії зв’язку не мають аналогів серед інших способів передачі великих обсягів інформації. Об’єднання переваг радіорелейних та волоконно-оптичних ліній зв’язку дозволяє поліпшити якість і економічність процесу передачі інформації по лініях зв’язку (рис. 1.1.2). Показана можливість на порядок збільшити пропускну здатність волоконно-оптичних каналів передачі даних при використанні нанорозмірних модуляторів. Швидкість передачі даних по каналах зв’язку при цьому може зрости в 10 разів. Швидкісні малорозмірні електрооптичні модулятори з низькими робочими електричними напругами та низьким споживанням енергії користуються великим попитом у системах передавання інформації. Описаний сучасний стан досліджень у галузі застосувань сучасних наноматеріалів у радіотехнічних системах передавання інформації, наноелектроніки, та оптоелектронних пристроїв. Сучасні технологічні тенденції полягають у мініатюризації і, як наслідок, розміщенні більшої кількості електричних або оптичних елементів у межах однієї електричної або електрооптичної інтегральної схеми, що, у свою чергу, підвищує ефективність та продуктивність пристрою. Як наслідок мініатюризації існує необхідність в застосуванні електрооптичних явищ у матеріалах розміром менших або порядку декількох мікрометрів.

Одним з шляхів різкого збільшення пропускної спроможності інформаційних каналів і підвищення їх завадостійкості є перехід до оптичного діапазону електромагнітних хвиль з використанням електрооптичних модуляторів. Оптичні властивості матеріалів можуть бути змінені не тільки зміною хімічного складу матеріалу, але й штучним шляхом за рахунок зміни їх геометричної конфігурації. Слід зазначити, що у цьому випадку характерний розмір геометричної конфігурації може бути меншим або рівним довжині хвилі зовнішнього опромінювання. Ці штучно створені матеріали з бажаними інженерними електрооптичними властивостями в межах певної довжини хвилі або діапазону частот необхідні для створення високоефективних пристроїв зв’язку. Можливість локалізувати високу концентрацію електромагнітного поля за допомогою явища плазмон-поляритонного резонансу відкриває шлях для ефективного поєднання оптичних елементів з електронними схемами. Одним з найбільш ефективних модуляторів є електрооптичний модулятор на основі графена. Являючи собою двовимірний напівметал, графен має широкий спектр незвичайних характеристик, що не спостерігаються у звичайних напівпровідниках. Серед усіх діелектриків з високим значенням діелектричної проникності діоксид гафнія привернув значну увагу у порівнянні з іншими діелектриками завдяки високій температурі плавлення, механічній стабільності, широкому вікну оптичної прозорості, простоті та керованості фабрикації, а також CMOS сумісністю. Величина діелектричної проникності, а також ширина забороненої енергетичної зони діелектрика є ключовими критеріями його застосування в електронній та оптоелектронній промисловості.

У другому розділі наведений опис проведених досліджень електрооптичних модуляторів на основі графена. Технологічні вдосконалення в галузі нанонауки роблять можливим виготовлення структур з перебудовуваними оптичними та електрооптичними властивостями та розмірами у сотні або декілька нанометрів. Цей розділ присвячений виготовленню, дослідженню та моделюванню широкосмугових та вузькосмугових електрооптичних модуляторів на основі графена. Найважливіша робота була присвячена виготовленню модуляторів на основі графена, що працюють у ближньому інфрачервоному діапазоні, і навіть у діапазоні видимого світла. Показана принципова можливість модуляція світла при довжині хвилі 900 нм у широкосмуговому модуляторі та при довжині хвилі 670 нм у вузькосмуговому модуляторі. Це стало можливим завдяки новому ефекту твердотільного суперконденсатора, який спостерігався у діоксиді гафнія, виготовленого з використанням системи електронно-променевого напилення Moorfield. Транспортні властивості графена, а також діелектрика діоксида гафнія, були експериментально визначені за допомогою методу двох зондів. Знаходження оптичних характеристик електрооптичних модуляторів на основі графена виконувалося за допомогою спектрометра з перетворенням Фур’є в інфрачервоному діапазоні довжин хвиль (FTIR) Bruker Vertex 80. Використовуючи ефект суперконденсатора було виготовлено твердотільні модулятори, що працюють при малих електричних напругах. Були запропоновані різні конфігурації електрооптичних модуляторів, які дозволяють збільшити взаємодію графена з електромагнітним випромінюванням. Запропонована у дисертаційній роботі нова база для електрооптичних модуляторів на графені заснована на конфігурації Фабрі-Перо.

У третьому розділі описуються необхідні кроки при виготовленні експериментальних електрооптичних пристроїв. Використовуючи метод мікромеханічного відшарування, необхідно спочатку отримати графенові моношарові флейки та флейки гексагонального нітриду бора. Після цього для аналізу піків збудження різних зразків з покриттями з флейків графена застосовувався раманівський спектрометр. Визначаючи положення, ширину та інтенсивність піків раманівського спектра, можна з’ясувати якість зразків та кількості наявних дефектів у досліджуваних зразках. Використовуючи технологію електронно-променевого напилення тонких плівок за допомогою системи Moorfield, техніку ‘wet transfer’ для перенесення графена на довільну підкладку, метод фотолітографії застосовуючи систему Laser Writer для виготовлення мікрооптичних елементів та технологію Lift-off були виготовлені інтерферометричний резонатор Фабрі-Перо, широкосмуговий електрооптичний модулятор на основі графена та вузькозонні електрооптичні модулятори Фабрі-Перо на основі графена. В даний час існує кілька добре розроблених методів для виробництва графена та інших двомірних матеріалів. Це мікромеханічне відшарування, хімічне осадження парів, з рідкої фази і термічне відшарування, а також епітаксіальне вирощування на субстраті з карбіду кремнію. Механізм мікромеханічного відшарування зазвичай використовується для виробництва монокристалів графена та гексагонального нітриду бора. Метод хімічного осадження з газової фази (CVD) є широко застосовуваною технікою для масового виробництва графена, для вирощування контрольованим способом бажаної кількості графенових шарів з великою площею поверхні. За своєю суттю метод CVD – це процес розкладання полімеру або вуглеводнів та їх осадження з газової фази на металеву каталітичну підкладку при нагріванні. Мідь є таким металом, що переважно використовується в якості такої каталітичної підкладки, оскільки розчинність і дифузія атомів вуглецю у міді нижче порівняно з іншими матеріалами підкладок. При виконанні дисертаційної роботи було широко використано осадження металів та діелектриків методом випаровування електронно-променевим пучком, методи спектроскопічної еліпсометрії та інфрачервоної Фур'є спектроскопії.

У четвертому розділі наведені експериментальні та теоретичні результати проведених досліджень плазмонних гетероструктур та пристроїв на основі графена. Проведено теоретичне моделювання плазмонних явищ у міді та сріблі захищених покриттям з графена. Описана методика виготовлення плазмонних пристроїв на основі графена та оптична схема для знаходження характеристичних параметрів виготовлених пристроїв. Досліджені явища плазмоніки, проведено їх вимірювання за методом спектроскопічної еліпсометрії та їх теоретичне моделювання. Досліджений захист графеном плазмонних властивостей матеріалів біосенсоріки. Визначена чутливість поверхневого плазмонного резонансу плазмонних матеріалів захищених графеном. Досліджено застосування захищеної графеном міді у плазмонних хвилеводах.

Застосування таких гарних для плазмоніки матеріалів як мідь або особливо срібло стримується їх швидким окисненням при контакті з повітрям. Ситуація ускладнюється тим, що ці метали у рідинах сприяють прискоренню хімічних реакцій, що приводять до корозії цих металів. Проте ці вузькі місця цих матеріалів можна подолати, використовуючи одну з неймовірних властивостей графена, а саме властивість непроникності, для створення захисних покриттів матеріалів плазмоніки. Забезпечуючи захист металів від корозії, їх можна використовувати як датчики та активні компоненти у плазмонних та оптоелектронних пристроях. Точність застосувань цих матеріалів при створенні нанорозмірних електрооптичних модуляторів забезпечувалося розробленим у дисертаційній роботі теоретичним моделювання плазмонних гетероструктур на основі міді та срібла. Було також здійснено теоретичне моделювання плазмонних гетероструктур на основі графена. За допомогою Woollam спектроскопічної еліпсометрії було виявлено залежність оптичних параметрів (коефіцієнтів рефракції, відбиття, проходження, а також коефіцієнтів екстинкції) від довжини хвилі зовнішнього електромагнітного випромінювання. Найголовніше те, що у роботі вдалося створити модель і знайти відповідні та точні параметри для розрахунку оптичних констант та товщини різних металів та діелектриків для побудови нанорозмірних електрооптичних модуляторів, захищених графеном.

У **висновках** коротко викладені найбільш важливі отримані наукові та практичні результати дисертаційної роботи.

РОЗДІЛ 1

РАДІОТЕХНІЧНІ СИСТЕМИ ЗВ'ЯЗКУ ТА СТВОРЕННЯ ЕЛЕКТРООПТИЧНИХ МОДУЛЯТОРІВ НА БАЗІ ПОВЕРХНЕВОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ

1.1. Радіотехнічні системи зв'язку

Радіозв'язок – це один з найбільш поширених видів двосторонньої передачі інформації з використанням радіохвиль, які вільно поширюються у просторі [1-8]. Одна з ключових його переваг полягає у відсутності проводів, що робить зв'язок мобільним та універсальним [9, 10]. При функціонуванні системи до несучого високочастотного сигналу, додається необхідна інформація. Модульований сигнал випромінюється антеною у простір, і стає доступним для прийому в радіусі дії антени. При отриманні сигнал обробляється приймачем, і з нього виділяється корисна передана частина інформації.

Для здійснення трансляції в двосторонньому режимі необхідно наступне обладнання радіозв'язку: передавач, налаштований на певний частотний режим; антена, яка буде транслювати сигнал; приймач; додаткове обладнання, яке буде відповідати за модуляцію, стискання сигналу, оцифрування сигналу і його кодування; підсилювачі, фільтри перешкод.

Щоб переданий сигнал змогли отримувати віддалені абоненти, необхідно використовувати спеціальні пристрої радіозв'язку: ланцюг наземних ретрансляторів; супутники на орбіті планети; додаткове обладнання для прийому, посилення і передачі сигналу в місцях з відсутністю належної інфраструктури (системи рухомого радіозв'язку).

Застосування радіозв'язку дозволило розвинутися наступним напрямкам зв'язку: ефірне телерадіомовлення, тропосферний і супутниковий зв'язок, бездротова телефонія (мобільний зв'язок), доступ в мережу Інтернет.

Радіорелейні і супутникові лінії зв'язку – це комплекс обладнання, яке поєднує наземні і орбітальні ретранслятори, які дають можливість транслювати сигнал практично в будь-яку точку Землі [3, 11].

Принцип радіорелейного зв'язку став основою для нової технології виведення ретрансляторів на навколоземну орбіту, що призвело до створення супутникового зв'язку, що забезпечує стабільний прийом і передачу сигналів у будь-якій точці планети.

На рис.1.1.1 наведена структурна схема системи передачі інформації.

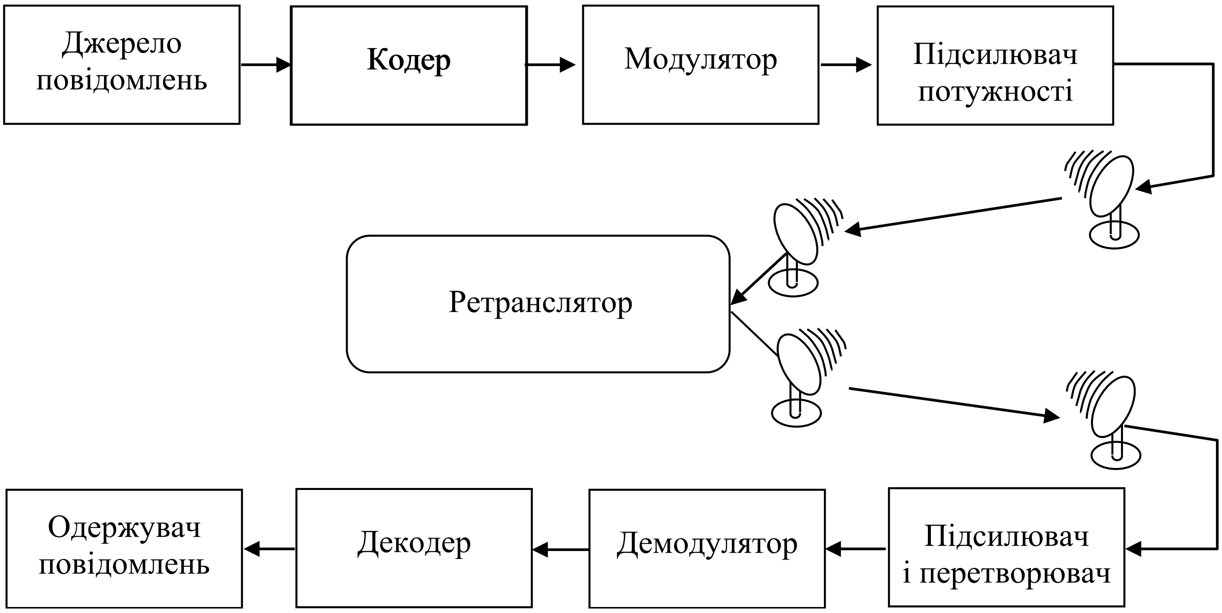


Рис. 1.1.1. Структурна схема радіорелейної лінії зв'язку [13]

Вона являє собою сукупність технічних засобів, що забезпечують передачу інформації від джерела (передавального пристрою) і прийом інформації споживачем (приймальним пристроєм). Таку систему називають системою зв'язку або радіотехнічним каналом зв'язку.

Необхідна також наявність додаткової апаратури (підсилювачі, модеми, мультиплексори, системи електроживлення, контрольно-вимірювальні прилади). Ці переваги дозволили радіорелейним типам зв'язку зайняти одну з провідних позицій серед усіх технологій передачі сигналів. Єдиним конкурентом є волоконно-оптичні лінії зв'язку (ВОЛЗ) – нова технологія високошвидкісних дротових комунікацій.

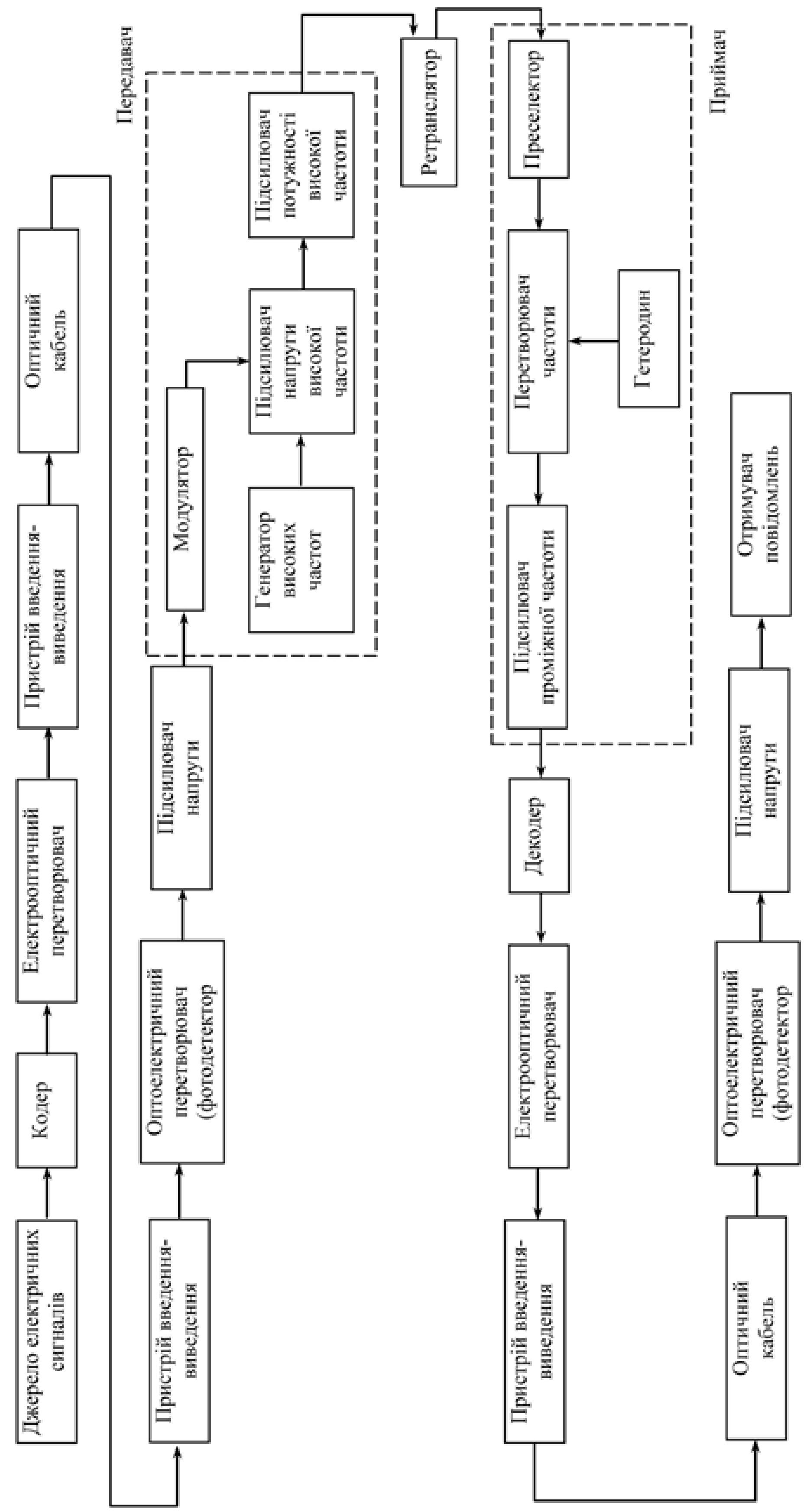


Рис. 1.1.2. Структурна схема радіорелейної лінії зв’язку з елементами волоконно-оптичної системи передачі інформації

Волоконно-оптичний зв'язок [14-17] є якісно новою технологією передачі інформації на значні відстані без втрати якості сигналу. Інформація транслюється по спеціальному кабелю, а в якості середовища поширення обрані коливання електромагнітного поля в інфрачервоному оптичному діапазоні. Завдяки своїй колосальній пропускної здатності, волоконно-оптичні лінії зв'язку не мають аналогів серед інших способів передачі великих обсягів інформації. Теоретичні та експериментальні розробки довели, що можливість трансляції інформаційного потоку з використанням світла значно ефективніша, ніж передача сигналу за допомогою радіохвиль в різних діапазонах. Прокладка волоконно-оптичних ліній зв'язку, що відбувається в усьому світі дозволяє передавати великі обсяги інформації на значні відстані. Цей метод увійшов в основу швидкісного доступу до мережі Інтернет, істотно переважаючи за ключовими параметрами інші способи підключення. Об'єднання переваг радіорелейних та волоконно-оптичних ліній зв'язку дозволяє поліпшити якість і економічність процесу передачі інформації по лініях зв'язку (рис. 1.1.2).

1.1.1. Особливості та переваги волоконно-оптичних системи зв'язку

Перевага волоконно-оптичного зв'язку перш за все полягає в його високій пропускної здатності. Це одна з основних характеристик, яка важлива для ліній з'язку. Потенціал одного каналу дозволяє вийти на обсяг переданої інформації у декілька терабіт за секунду.

По оптичному кабелю можна передавати сигнали різної модуляції з мінімальним коефіцієнтом затухання (довжина ділянки мережі без використання додаткових ретрансляторів або підсилювачів може досягати до 100 кілометрів). При цьому забезпечуються безпека передачі даних, пожежна безпека, економічна вигода, надійність та довговічність.

Принципові переваги оптоелектронних приладів і пристроїв визначаються високою інформаційною ємністю оптичного каналу зв'язку, обумовлену тим, що частота світлових коливань (10^{13} – 10^{15} Гц) на три – п’ять порядків величини більша за максимальних частот радіотехнического діапазону. Так, якщо для передачі телевізійного зображення потрібна смуга частот у 5 МГц, то у метровому діапазоні (близько 300 МГц) можна передати близько десятка телевізійних програм, а в оптичному в мільйон разів більше. Мале значення довжини хвилі світлових коливань забезпечує високу щільність запису інформації в оптичних запам’ятовуючих пристроях (порядка 10^8 біт/см^2) [18].

У волоконно-оптичних системах передачі інформація передається електромагнітними хвилями високої частоти, близько 200 ТГц, що відповідає ближньому інфрачервоному діапазону оптичного спектру у 1500 нм. Хвилеводом, що переносить інформаційні сигнали у волоконно-оптичних системах передачі, є оптичне волокно (ОВ), яке має важливу здатністю передавати світлове випромінювання на великі відстані з малими втратами. Волоконно-оптична лінія передачі складається з пасивних і активних елементів, і призначена для передачі інформації в оптичному (як правило у ближньому інфрачервоному) діапазоні.

Активними компонентами волоконно-оптичних систем передачі є:

- мультиплексор та демультиплексор. Це широкий клас пристроїв, призначених для об’єднання і розділення інформаційних каналів. Мультиплексори і демультиплексори можуть бути як електричними, так і оптичними пристроями;

- регенератор. Це пристрій, що здійснює відновлення форми оптичного імпульсу, який, поширюючись по волокну зазнає спотворення. Регенератори можуть бути як оптичними, так і електричними, що перетворюють оптичний сигнал в електричний, відновлюють його, а потім знову перетворюють в оптичний;

- підсилювач. Це пристрій, що підсилює потужність сигналу. Підсилювачі також можуть бути оптичними і електричними, які здійснюють оптико-електронне та електронно-оптичне перетворення сигналу;

- джерело випромінювання. Лазер або свідлодіод у якості джерела монохроматичного когерентного оптичного випромінювання;

- модулятор. Це пристрій, що змінює передавальний оптичний сигнал за законом інформаційного електричного сигналу. У більшості систем цю функцію виконує лазер або світлодіод, однак в системах з непрямою модуляцією для цього використовуються окремі пристрої.

- фотоприймач (фотодіод). Це пристрій, що здійснює оптоелектронне перетворення сигналу.

Пасивними компоненти волоконно-оптичних системах передачі є:

- оптичний кабель, елементами якого є світлопровідні оптичні волокна. Зовнішня оболонка кабелю може бути виготовлена з різних матеріалів: полівінілхлориду, поліетилену, поліпропілену, тефлону і інших матеріалів. Оптичний кабель може мати бронювання різного типу і специфічні захисні покриття;

- оптична муфта. Це пристрій, що використовується для з'єднання двох і більш оптичних кабелів;

- оптичний крос. Це пристрій, призначений для оформлення кінців оптичного кабелю і підключення до нього активного обладнання.

У якості джерела світла використовуються лазер або світловипромінювальний діод.

В оптичних системах зв'язку, в яких на виході кожного окремого світловода повинен бути встановлений чутливий фотоприймач, вводяться прилади які можуть, бути виконані методом мікроелектронної технології. Це *p-i-n* фотодіоди та лавинні фотодіоди. У них використовується явище внутрішнього фотоефекту, який проявляється в області *p-n* переходу.

Електрооптичний модулятор призначається для керування амплітудою, фазою і поляризацією світла і може бути використаний в оптоелектронних і фотоелектронних пристроях, а також в прецизійній спектроскопії. Переважна більшість діючих оптичних систем передачі інформації використовують амплітудну модуляцію сигналу.

Для з’єднання оптичного волокна з приймально-передавальним обладнанням використовуються оптичні конектори (з’єднувачі), які повинні мати малі оптичні втрати та великі ресурси щодо підключення-відключення. Похибки при виготовленні таких елементів лінії зв'язку повинні бути порядку частки мікрона, тобто відповідати довжинам хвиль випромінювання.

Перетворення модульованого світлового випромінювання у модульований електричний струм відбувається у фотодіоді. Струм фотодіода підсилюється малошумним підсилювачем. Електричні імпульси електричного струму, що виходять з нього, підсилюються лінійним підсилювачем з автоматичним регулюванням підсилення, фільтруються і потрапляють у блок відновлення даних і далі у приймач оптичного випромінювання.

Для застосування у мікрооптоелектроніці найбільш перспективними є тонкоплівкові модулятори, які відрізняються від масивних модуляторів більш високою швидкодією і малими керуючими напругами (порядку декількох вольт), що робить їх добре сумісними з мікроелектронними пристроями. Такі модулятори виготовляються з ніобата і танталата літію.

У якості тонкоплівкових електрооптичних модуляторів застосовуються двомірні наноструктури і напівпровідники. Лінійний електрооптичний ефект в напівпровідникових *p-n* переходах виникає при прикладанні зворотної напруги через зміну концентрації вільних носіїв, що призводить до зміни діелектричної проникності і коефіцієнта заломлення середовища. У тонкоплівкових структурах на основі арсеніду галію або фосфіду індію керуюча напруга становить одиниці вольт. У напівпровідникових структурах реалізується принцип модуляції інтенсивності випромінювання. Переваги таких модуляторів полягають у малих робочих електричних напругах, простоті, надійності і високій технологічності конструкції.

1.1.2. Застосування електрооптичних модуляторів у волоконно-оптичних лініях зв'язку

Одним з шляхів різкого збільшення пропускної спроможності інформаційних каналів і підвищення їх завадостійкості є перехід до оптичного діапазону електромагнітних хвиль.

З появою лазерів почалися інтенсивні розробки систем оптичного зв'язку. Однак відкриті лінії, в яких закодована в промені світла інформація передавалася через повітряний простір, виявилися недостатньо надійними. Лише з появою волоконних світловодів, що стали аналогами електричних кабелів, оптичні канали зв'язку стали реальністю.

Основні переваги волоконно-оптичної лінії зв'язку: широкий діапазон робочих частот (до 1 ГГц), що дозволяє одним оптичним кабелем одночасно передавати до 10^{10} телефонних розмов або 10^6 телепрограм; висока завадостійкість до зовнішніх електромагнітних впливів і міжканальних взаємних наводок, що особливо важливо при високій щільності комунікацій; малі габаритні розміри і маса через відмову від важких екранувальних оболонок, що дає в бортовій апаратурі виграш у порівнянні з електричними кабелями у 3–5 разів; захист інформації, що передається, бо такі лінії практично не дають випромінювання у навколишнє середовище; низька вартість внаслідок заміни дорогих кольорових металів (мідь, свинець) матеріалами з необмеженими сировинними ресурсами (скло, кварц, полімери).

Основу волоконно-оптичної лінії зв'язку складають волоконні світловоди, передача оптичної енергії якими здійснюється за рахунок ефекту повного внутрішнього відбиття світлового променю. Це явище спостерігається при падінні променю світла на межу розділу двох середовищ з різними показниками оптичного заломлення n_1 і n_2, коли випромінювання розповсюджується в оптично більш щільному матеріалі.

Незважаючи на значну конструктивну різноманітність оптичних кабелів, вони мають ряд загальних елементів (рис. 1.1.2.1).

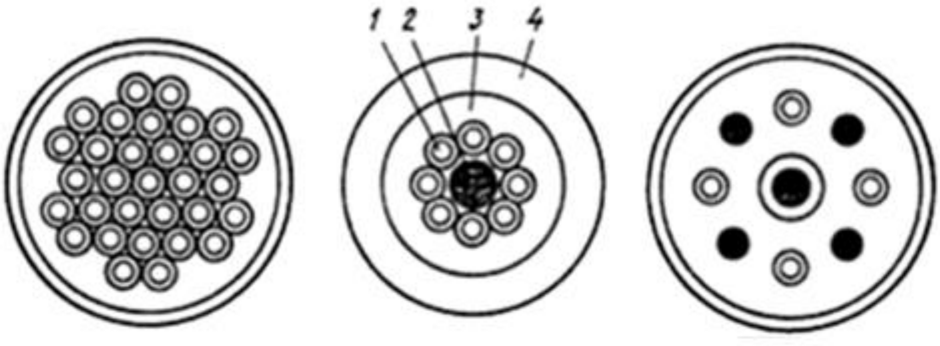


Рис. 1.1.2.1. Будова оптичних кабелів різноманітного призначення: 1– волокно, 2 – зміцнювальний елемент, 3 – внутрішня оболонка; 4 – зовнішня оболонка [18]

Волоконні світловоди передусім покривають тонкою захисною плівкою, що виключає вплив жил одна на одну. Після цього для надання деякої жорсткості жмут світловодів об’єднують загальною оболонкою, для збільшення зусилля на розірвання в конструкцію кабелю вводять зміцнювальні елементи. Зовні кабель покривають ще однією оболонкою, що забезпечує високу міцність і стійкість до зовнішніх впливів. Всі захисні оболонки і зміцнювальні елементи є полімерними. Це зумовлює малу масу кабелю (2–200 г/м), його гарну еластичність (радіус згинання 5–50 см при зовнішньому діаметрі 2–20 мм) і високу міцність на розрив (10–100 Н).

Літій ніобіт ($LiNbO_3$) є одним з найбільш широко використовуваних матеріалів для електрооптичних пристроїв. Кристалічний модулятор має два електроди, які прикладені до його поверхні. Змінюючи напругу на модуляторі, поляризація падаючого світла на вихідному поляризаторі змінюється, що в свою чергу призводить до модуляції інтенсивності світлового потоку.

1.1.3. Порівняльні характеристики електрооптичних модуляторів

У даний час найбільш розповсюдженим оптичним модулятором є комірка Поккельса, принцип дії якої заснований на двопромінєзаломленні у кристаллах. У залежності від того, як (паралельно чи перпендикулярно) щодо розповсюджуваної в кристалі світлової хвилі прикладено електричне поле, комірки Поккельса поділяються на чарунки подовжнього чи поперечного типу.

Для забезпечення введення в чарунку оптичного випромінювання в чарунках подовжнього типу використовуються прозорі чи кільцеві модулюючі електроди. Популярним матеріалом для таких комірок є KDP (хімічна формула KH_2PO_4), тому що в цьому матеріалі напруженість електричного поля визначає відмінність у показниках заломлення у напрямках вісей кристала, а сам кристал виконує роль керованої напругою пластини уповільнення. Тому, змінюючи рівень прикладеної до осередку напруги, можна керувати інтенсивністю вихідного світлового променю. Таким чином, напруга, прикладена до комірки Поккельса, визначає рівень потужності оптичного сигналу на виході пристрою, а його зміна приводить до модуляції світлової хвилі.

Комірки Поккельса дозволяють здійснювати модуляцію світлової хвилі, що поширюється, у смузі частот від 0 Гц до 1 ГГц і вище, при цьому глибина модуляції може досягати значень більш 99.9%. Негативна сторона звичайних комірок Поккельса полягає у використанні високої модулюючої напруги. Тому основні зусилля розроблювачів були сконцентровані на усунення цього недоліку застосуванням сучасних мікроелектронних технологій введення одномодових оптичних хвилеводів у електрооптичний матеріал, такий, як, наприклад, ніобат літію ($LiNbO_3$).

У табл. 1.1.3.1 наведені характеристики одного з високошвидкісних електрооптичних амплітудних модуляторів (рис.1.1.3.1).

Рис. 1.1.3.1. Високошвидкісний електрооптичний амплітудний модулятор компанії Laser 2000 [19]

Таблиця 1.1.3.1.

Характеристики електрооптичного амплітудного модулятора

Основні параметри	2.5 Гбіт/с амплітудний модулятор	10 Гбіт/с амплітудний модулятор
Оптичні		
Довжина хвилі, нм	1 300/1 550	1 550
Оптична смуга частот, нм	±25	+25
Внесені втрати, дБ	<5	<5
Відношення загасання, дБ	> 20	> 20
Електричні		
Смуга частот, ГГц	0–2.5	0–8
Пікова напруга (при 1Гц), В	<4	<4
Напруга зсуву, В	±10	±10

Найбільш широко використовуваними у системах зв'язку типами модуляторів є модулятори Маха-Цендера. Електрооптичні модулятори Маха-Цендера фірми Sphotonics NIR-MX-LN-10, MX2000-LN-01, NIR-MX-LN-20, MX1300-LN-40, MXIQ-LN-40, MZDD-LN-10, MXAN-LN-20 мають робочий діапазон довжин електромагнітних хвиль 780 нм - 2200 нм, полосу модуляції до 25 ГГц, внесені втрати 3,5 дБ. Швидкість модуляції до 44 Гбіт/с.

Для підвищення якості оптичних та лазерних сенсорних систем необхідно розробляти фотодетектори, оптичного випромінювання модульованого мікрохвильовим сигналом, що відрізняються високою чутливістю на більш високих частотах та збільшеною робочою частотою. Детектори оптичного випромінювання модульованого мікрохвильовим сигналом дозволяють поліпшити роздільну здатність і чутливість звичайного лазерного локатора, підвищити контрастність об'єкта виявлення, тобто підвищити якість його зображення.

Експерименти, проведені у Швейцарській вищій технічній школі Лозанни, показали можливість на порядок збільшити пропускну здатність волоконно-оптичних каналів передачі даних при використанні лазера та нанорозмірних модуляторів. Швидкість передачі даних по каналах зв'язку при цьому може зрости в 10 разів. Всі компоненти, необхідні для роботи системи, можуть бути розміщені на невеликому мікрочіпі. Оскільки заміни самих волоконно-оптичних ліній не потрібно проводити, то технологія нанорозмірних модуляторів відкриває перспективний шлях до збільшення швидкості передачі даних по каналах зв'язку [20].

Швидкісні малорозмірні електрооптичні модулятори з низькими робочими електричними напругами та низьким споживанням енергії користуються великим попитом у системах передавання інформації.

Сучасні технологічні тенденції полягають у мініатюризації і, як наслідок, розміщенні більшої кількості електричних або оптичних елементів у межах однієї електричної або електрооптичної інтегральної схеми, що, у свою чергу, підвищує ефективність та продуктивність пристрою. Як наслідок мініатюризації існує необхідність в застосуванні електрооптичних явищ у матеріалах розміром менших або порядку декількох мікрометрів. Відомий хімічний метод [12] за допомогою якого можна спостерігати відносно високе значення електрооптичних ефектів шляхом спеціального вибору типу матеріалу, його концентрації і складу на цьому етапі досяг своїх обмежень. Проте оптичні властивості матеріалів можуть бути змінені не тільки зміною хімічного складу матеріалу, але й штучним шляхом за рахунок зміни його геометричної конфігурації. Ці штучно створені матеріали з бажаними інженерними електрооптичними властивостями в межах певної довжини хвилі або діапазону частот отримали назву метаматеріалів. В результаті, спеціально створених типу, структури, форми та розміру елементарної одиниці метаматеріалу, можливе створення резонансної відповіді діелектричної та магнітної проникностей на певній довжині хвилі або частотному діапазоні.

Крім того, регулювання періодичної структури наноплазмонного кристала дає можливість контрольованим засобом модифікувати оптичні властивості, а відповідно і оптичну реакцію на зовнішні впливи наноплазмонного кристала. Більше того, поверхневі або локалізовані поверхневі плазмонні резонанси, збуджувані на наноплазмонних кристалах, дозволяють максимально локалізувати концентрацію електромагнітного поля на наномасштабних ділянках, тим самим призводячи до істотного підсилення електрооптичних явищ у потрібному діапазоні довжин хвиль. Тому нанофотонні та наноплазмонні кристали можуть прокласти шлях для виготовлення високоефективних електрооптичних пристроїв з необхідними властивостями. Тим не менше, на сьогоднішній день існує проблема ефективної модуляції світла за допомогою нанофотонних або наноплазмонних матеріалів не тільки в режимі проходження або відбиття випромінювання у далекій області довжин хвиль, але і в модуляції власних хвилеводних режимів у діапазоні коротких довжин хвиль. Це особливо важливо для систем у яких потік інформації передається за допомогою хвильоводних імпульсних мод або хвиль поверхневих плазмон поляритонів. Внаслідок цього важливе значення має і виготовлення нових, зовнішньо керованих, ефективних широкосмугових наноплазмонних електрооптичних наномодуляторів.

До сучасних електрооптичних фазових модуляторів фірми PHOTONIX EDGE [28] відносять модулятори на основі кристалу ніобіта літія ($LiNbO_3$) такі як NIR-MPX800-LN-0.1, NIR-MPX800-LN-05, NIR-MPX800-LN-10, NIR-MPX-LN-0.1, NIR-MPX-LN-02, NIR-MPX-LN-05, NIR-MPX-LN-10, MPX-LN-0.1, MPZ-LN-10, MPZ-LN-20, MPZ-LN-40, MPX2000-LN-0.1, MPZ2000-LN-10.

Недоліком таких модуляторів є дуже вузька смуга роботи модулятора в електромагнітному діапазоні частот та велике значення споживаної потужності. Електрооптичний фазовий модулятор MX2000-LN-10 володіє такими характеристиками як полоса електрооптичної модуляції 12 ГГц, внесені втрати 4 дБ, значення напівхвильової напруги 6,5 В, величина споживаної потужності 100 мВт та працює лише у діапазоні довжин електромагнітних хвиль 1900–2200 нм.

Характеристики модулятора MPZ-LN-40, що працює у діапазоні довжин електромагнітних хвиль 1530–1625 нм, становлять полосу електрооптичної модуляції 30 ГГц, внесені втрати 2.5 дБ, величину напівхвильової напруги 6 В, споживану потужність 100 мВт.

Характеристики модулятора NIR-MPX-LN-10 з робочою шкалою довжин хвиль у діапазоні 980–1150 нм, становлять полосу електрооптичної модуляції 12 ГГц, внесені втрати 4 дБ, величину напівхвильової напруги 5.5 В, споживану потужність 100 мВт.

До фазових електрооптичних модуляторів фірми Sphotonics [30] відносять модулятори виготовлені на основі $LiNbO_3$ X-зрізу типу MPZ-LN-10, MPZ-LN-20, MPZ-LN-40, NIR-MPX-LN-0.1, NIR-MPX-LN-0.2, NIR-MPX-LN-0.5, NIR-MPX-LN-10, NIR-MPX-LN-20, MPX2000-LN-0.1, MPZ2000-LN-0.1. Характеристики модулятора MPZ-LN-40, котрий оперує у діапазоні довжин хвиль 1530–1625 нм, має полосу електрооптичної модуляції від 40 ГГц, внесені втрати 2,5 дБ та значення напівхвильової напруги 6 В. Недоліками електрооптичних фазових модуляторів є великі геометричні розміри, які сягають декількох сантиметрів, вузька смуга роботи модулятора у електромагнітному діапазоні частот та значні величини споживаної потужності.

До новітніх амплітудних електрооптичних модуляторів заснованих на рідких кристалах належать модулятори фірми THORLABS [34] NEL01, NEL02, NEL01/M, NEL01/M, NEL03, NEL03/M, NEL04, NEL04/M. Модулятор NEL04 працює у діапазоні довжин електромагнітних хвиль 1050–1620 нм та має такі характеристики як величина проходження світла 85% при довжині електромагнітної хвилі 1550 нм, максимальне ослаблення потужності 10 Вт/см^2, імпульсний рівень повторення вхідного сигналу більше 1 МГц, мінімальна споживана потужність становить 0,5 мВт. Головними недоліками таких модуляторів є їх великі розміри, вузька смуга роботи у електромагнітному діапазоні частот, повільна робота модулятора, та значна величина споживаної потужності.

До відомих електрооптичних амплітудних та фазових модуляторів вільного простору [34] на основі кристалу $LiNbO_3$, який є легованим матеріалом оксиду магнію (MgO), фірми THORLABS відносять амплітудні модулятори типу EO-AM-NR-C1, EO-AM-NR-C2, EO-AM-NR-C3, EO-AM-NR-C4. Характеристиками модулятора EO-AM-NR-C3 є робочий діапазон довжин електромагнітних хвиль 1250–1650 нм, коефіцієнт затухання становить більше 10 дБ зі значенням максимальної оптичної потужності 4 Вт/см^2 на довжині хвилі 1064 нм. До фазових модуляторів фірми THORLABS відносять модулятори класу EO-PM-NR-C1, EO-PM-NR-C2, EO-PM-NR-C3, EO-PM-NR-C4. Модулятор EO-PM-NR-C3 володіє такими характеристиками як робочий діапазон довжин електромагнітних хвиль 1250–1650 нм, максимальна оптична потужність становить 4 Вт/см^2 на довжині хвилі 1064 нм та значенням максимальної вхідної потужності 3 Вт.

Недоліками електрооптичних амплітудних та фазових модуляторів вільного простору є їх великі геометричні розміри, необхідність у легуванні кристалу $LiNbO_3$ та велике значення споживаної потужності необхідної для роботи модулятора.

Сучасний поляризаційний електрооптичний модулятор PS-LN-0.1 фірми Sphotonics [30] виготовлений з кристалу $LiNbO_3$ X-зрізу володіє робочим діапазоном довжин хвиль 1530–1580 нм. Характеристиками модулятора PS-LN-0.1 є полоса модуляції до 150 МГц, внесені втрати 3,5 дБ з величиною напруги переключення 5 В. Недоліками модулятора є його великі розміри та вузька смуга частот роботи модулятора в електромагнітному діапазоні.

Найбільш широко використовуваними модуляторами у системах зв’язку є модулятори інтенсивності засновані на геометрії Маха-Цендера фірм Sphotonics, PHOTONIX EDGE, THORLABS та iXblue. До електрооптичних модуляторів Маха-Цендера виготовлених на основі кристалу $LiNbO_3$ X-зрізу фірми Sphotonics [30] належать NIR-MX-LN-10, MX2000-LN-01, NIR-MX-LN-20, MX1300-LN-40, MXIQ-LN-40, MZDD-LN-10, MXAN-LN-20, що мають робочий діапазон довжин електромагнітних хвиль 780 нм–2200 нм, полосу модуляції до 25 ГГц, внесені втрати 3,5 дБ.

Електрооптичними модуляторами Маха-Цендера на основі кристалу $LiNbO_3$ фірми PHOTONIX EDGE [28] є модулятори NIR-MX800-LN-10, NIR-MX800-LN-20, NIR-MX-LN-10, NIR-MX-LN-20, MX1300-LN-10, MX1300-LN-20, MX1300-LN-40, MX-LN-10, MX-LN-20, MX-LN-40, MZDD-LN-10, MXAN-LN-10, MXAN-LN-20, MXAN-LN-40, MXIQ-LN-40, MXER-LN-10, MX2000-LN-01, MX2000-LN-10. Модулятор MXER-LN-10 працює лише у діапазоні електромагнітних довжин хвиль 1530–1625 нм та має такі характеристики як полоса електрооптичної модуляції 15 ГГц, внесені втрати 4 дБ, значення напівхвильової напруги 6,5 В, величина споживаної потужності 100 мВт.

Електрооптичні модулятори Маха-Цендера фірми THORLABS виготовлені з кристалу $LiNbO_3$ Z-зрізу, допованого атомами титану [34], поділяються на LN82S-FC та LN81S-FC. Модулятор LN82S-FC працює в діапазоні довжин хвиль 1525–1605 нм та має такі характеристики як полоса електрооптичної модуляції 10 ГГц, величина оптичних втрат складає 4 дБ дБ.

До електрооптичних модуляторів Маха-Цендера на основі кристалу $LiNbO_3$ фірми iXblue [35] належать NIR-MX-LN-10, NIR-MX-LN-20, MX1300-LN-10, MX1300-LN-20, MX1300-LN-40, MX-LN-10, MX-LN-20, MX-LN-40, MXER-LN-10, MXER-LN-20. Модулятор NIR-MX-LN-10, що працює лише при довжині електромагнітної хвилі 1000 нм, володіє такими характеристиками як полоса електрооптичної модуляції 10–12 ГГц, внесені втрати 3,5 дБ та величина споживаної потужності 100 мВт.

Головними недоліками сучасних модуляторів інтенсивності побудованих за геометрією Маха-Цендера є досить кропіткий технологічний процес виготовлення модулятора, їх значні геометричні розміри, малий робочий діапазон довжин електромагнітних хвиль модуляторів та значні величини споживаної потужності, необхідної для їх ефективної роботи.

Недоліками усіх існуючих електрооптичних модуляторів в першу чергу є їх великі геометричні розміри, що становлять декілька сантиметрів, вузька смуга роботи модуляторів в електромагнітному діапазоні частот, значне значення напівхвильової робочої напруги та значне споживання потужності. Більше того, головним недоліком електрооптичних модуляторів на основі кристалу $LiNbO_3$ є механічне зміщення кристала в електрооптичній комірці, яке виникає під дією прикладеної електричної напруги.

Незважаючи на те, що сучасні електрооптичні модулятори на основі кристалу $LiNbO_3$ мають широке застосування, існують значні технологічні обмеження для використання систем наступного покоління зі зменшеними ефективними витратами [36]. Оскільки охолоджувальна можливість компонентів системи має граничну межу, то подальше збільшення щільності компонентів системи вимагає використання більш нижчої робочої електричної напруги модуляторів, щоб зменшити загальну споживану потужність системи. Крім того, за існуючої технології виготовлення кристалу

$LiNbO_3$ неможливо досягти низьких значень робочої електричної напруги модулятора не збільшуючи його довжину.

Стрімкий розвиток технологій та числа користувачів систем передачі даних та неухильно зростаючий обсяг інформації вимагає високих швидкостей передачі даних і як результат, потребує створення високоінформативних каналів зв'язку. Особливістю і перевагою використання високоінформативних оптичних каналів зв'язку є широка смуга частот і, як наслідок, можливість передачі великих обсягів інформації в найкоротший термін. Широка робоча смуга частот електрооптичних модуляторів дозволяє використовувати різні смуги частот для роботи з різноманітними несучими сигналами. Більше того є можливість різкого зниження геометричних розмірів приладів при збереженні значної глибини модуляції електрооптичних приладів. Оскільки щільність розташування електрооптичних компонентів та швидкість передачі даних зростає, то геометричні розміри компонентів систем повинні зменшуватися для підвищення продуктивності та ефективності їх роботи.

Волоконно-оптичні системи передачі даних мають значні переваги порівняно с системами передачі по кабелях, виготовлених з металічних провідників. Значна пропускна здатність, велика протяжність регенераційних ділянок, нечутливість до зовнішніх електромагнітних впливів, значні практично реалізовані довжини ліній передачі є основними перевагами волоконно-оптичних ліній зв'язку для їх використання у системах зв'язку.

Таким чином, системи наступного покоління вимагають створення високоефективних нанорозмірних електрооптичних модуляторів з низькою величиною електричної напруги керування, стабільністю роботи, низькими втратами, низькою величиною енергоспоживання, з високим коефіцієнтом модуляції, що працюють у широкому діапазоні частот електромагнітних хвиль.

Запропоновані сучасні нанорозмірні електрооптичні модулятори на основі полімерів характеризуються низькою величиною електричної напруги керування, але стійкість полімерних матеріалів погіршується з часом, тому модулятори стають нестійкими та ненадійними у роботі та працюють повільно.

Незважаючи на те, що нанорозмірні електрооптичні матеріали на основі кремнію можуть бути легко інтегровані у будь-яку систему, недоліками даних модуляторів є значні оптичні втрати та великі значення електричної напруги керування.

У даній дисертаційній роботі представлений високоефективний нанорозмірний широкосмуговий електрооптичний модулятор на основі графену та діелектрика HfO_2, який має надзвичайно малі геометричні розміри, працює при низьких робочих напругах, має низьке енергоспоживання (менше 1 мкВт) і має велику глибину модуляції. У дисертаційній роботі розглянуті різні технологічні аспекти для досягнення необхідних параметрів електрооптичної модуляції пристрою, оптимальних параметрів гетероструктури модулятора. Новизна нашого підходу полягає в ретельному виборі високоякісного графенового моношару та впровадженні високоомного діелектрика, що дає можливість застосовувати невеликі робочі електричні напруги та отримувати значну ефективність електрооптичної модуляції. Галуззю застосування високоефективних нанорозмірних широкосмугових електрооптичних модуляторів на основі графену, запропонованих у даній дисертаційній роботі, є оптоелектронні системи зв'язку електромагнітного діапазону частот.

1.2. Модель електрооптичного модулятора на основі інтерферометра Маха-Цендера

Прогрес технології в галузі нанонауки призвів до можливості розробки структур з перебудовуваними оптичними та електрооптичними властивостями, розміри яких знаходяться у нанометровому масштабі. Використовуючи ці структури, можна здійснювати контроль над оптичним випромінюванням та електрооптичними характеристиками у масштабі, меншому за довжину світлової хвилі. Контроль ефективності визначається просторовим розташуванням матеріалів, їх наноструктурою або хімічним складом. Інтерес до такої просторової організації матеріалів та їх наноструктуризації підсилюється перспективними застосуваннями наноструктурних матеріалів в оптоелектроніці, що включає обробку сигналів, створювання інтегрованих оптичних пристроїв, а також пристроїв з високою біосективністю до хімічних груп та біологічних організмів [65-67].

Плазмоніка - це швидко зростаюча гілка фотоніки, яка відкриває нові можливості для впровадження електронних і фотонних приладів, включаючи оптоелектронні схеми та біохімічні зондування. Поверхневі плазмон-поляритонні хвилі (SPP) є ключовим предметом плазмоніки, і вони представляють собою колективні електромагнітні осциляції електронів провідності у металах та напівпровідниках. Для збудження хвиль SPP оптичним випромінюванім необхідно виконати умови фазового узгодження. При збудженні хвилі SPP, електромагнітна енергія локалізується на розмірах, менших за довжину хвилі падаючого випромінювання, що приводить до ефективної взаємодії фотонів і електронів. Найбільш практичним та важливим застосуванням плазмоніки є здатність налаштовувати та контролювати оптичні характеристики плазмонних структур, а саме їх коефіцієнти відбиття та проходження випромінювання крізь плазмонні структури. Для управління такими характеристиками можна використовувати зовнішні електричні, термічні та механічні поля. Залежність оптичних властивостей плазмонних структур від впливу зовнішніх полів може бути використана для створення різних типів датчиків та електрооптичних пристроїв.

Основний напрямок плазмонних досліджень полягає у створенні структур, що мають певну просторову періодичність або структурованих середовищ, що складаються з комбінації металів та діелектриків. При створенні спеціальних умов на границі металу та діелектрика можлива поява і поширення електромагнітних хвиль SPP. У тому випадку, коли електромагнітна хвиля поширюється вздовж поверхні провідника, то вона взаємодіє з електронами провідності, властивості яких схожі з електронами плазми. Отже, відбувається колективне збудження при взаємодії електромагнітної хвилі з електронною плазмою металу. Квант енергії такої взаємодії називається плазмон-поляритоном. Збудження плазмон-поляритону у гетероструктурах метал-діелектрик зазвичай виявляється за допомогою оптичного відгуку гетероструктури.

Модуляція – це зміна параметрів оптичних сигналів відповідно до змін вхідного (модульованого) сигналу. Існують різні типи світлової модуляції. У випадку прямої модуляції, наприклад, за допомогою дзеркала, сигнал модуляції регулює напрямок поширення світла. Отже, інтенсивність світла може змінюватися відповідно до змін сигналу модуляції. Більш практичним є зовнішня модуляція, де модуляція змінює оптичні властивості матеріалів, з яких складається оптичний пристрій. Наприклад, показник заломлення деякого матеріалу може залежати від електричних, магнітних чи акустичних полів. Модуляція світла у цьому випадку здійснюється шляхом зміни параметрів електричного, магнітного або акустичного полів [68-71]. Якщо розглядати оптичний сигнал як електромагнітні коливання, то інтенсивність електричного поля $\boldsymbol{E}(t)$ може бути представлена у вигляді гармонійної функції, як $E(t) = E_m \cos(\omega t + \varphi)$, де E_m – амплітуда напруженості електричного поля, ω – кругова частота, φ – фаза електричного поля.

Сигнал модуляції може змінити будь-який з вищезазначених параметрів електромагнітного поля. Таким чином, можна здійснювати амплітудну, фазову або частотну модуляцію поширюваної електромагнітної хвилі. Крім того, вхідним сигналом можна змінювати та контролювати інтенсивність оптичного коливання, а також його поляризацію. Незважаючи на наявність багатьох способів оптичної модуляції [72-79], найбільш широко використовуваним методом є модуляція оптичної інтенсивності. Зовнішня модуляція оптичних сигналів зазвичай виконується за допомогою електрооптичних, магнітооптичних та акустооптичних модуляторів [80].

Оптичні властивості будь-яких довільних середовищ, такі як показник заломлення та ступінь поляризації світла залежать від розподілу електричних зарядів у середовищі. Під впливом зовнішніх електричних полів цей розподіл можна змінити, що призводить до зміни показника заломлення і, отже, ступеня поляризації світла. Для середовища, що не має центру симетрії, така зміна показника заломлення під впливом зовнішнього електричного поля проявляється у вигляді лінійного електрооптичного ефекту Поккельса [76]. Для середовища, що має центральну симетрією кристала, електрооптичний ефект пропорційний квадрату напруженості прикладеного зовнішнього електричного поля. Це так званий електрооптичний ефект Керра [76], який часто використовується для амплітудної модуляції оптичних сигналів.

Амплітудна електрооптична модуляція на основі ефекту Керра використовує виникнення оптичної анізотропії у початково ізотропному середовищі під впливом зовнішнього електричного поля. Для використання ефекту Керра, прозорий діелектричний матеріал повинен бути встановлений між пластинами плоского конденсатора, до яких прикладається електрична напруга U, що створює сильне електричне поле у модульованому середовищі. Комірка Керра розміщується між поперечно розташованими поляризатором та аналізатором, так що інтенсивність світла дорівнює нулю, тоді як при $U \geq 0$ В модульоване середовище діє як двопроменевий кристал з оптичним шляхом, паралельним напряму зовнішнього електричного поля $\boldsymbol{E}$. Світлова хвиля при проходженні крізь комірку Керра розкладається на дві лінійні поляризовані компоненти. Одна компонента поляризована таким чином, що орієнтація її електричного вектора перпендикулярна напрямку зовнішнього поля (так звана нормальна хвиля), а орієнтація електричного вектора іншої компоненти паралельна напрямку зовнішнього поля (так звана незвичайна хвиля).

Внаслідок того, що нормальна та незвичайна хвилі мають різні значення їх показників заломлення n_0 та n_e , хвилі будуть поширюватися з різними швидкостями у такому кристалі $\Delta n = n_e - n_0 = \alpha E^2$.

Пройшовши комірку Керра, світло стає еліптично поляризованим, а далі проходить крізь аналізатор. Різниця фаз φ між звичайною та незвичайною хвилями після проходження оптичного шляху l у модулюючому середовищі може бути виражена наступним чином:

$$\varphi = \frac{2\pi \Delta n d}{\lambda} = \frac{2\pi\alpha E^2 d}{\lambda} = 2\pi E^2 dC \,, \tag{1.2.1.1}$$

де $C = \alpha / \lambda$ – стала Керра, d – оптичний шлях хвилі у модулюючому середовищі, λ – довжина електромагнітної хвилі.

Квадратичний ефект Керра повязаний з оптичною анізотропією молекул, поміщених у сильні електричні або магнітні поля. За відсутності зовнішнього електричного поля анізотропні молекули орієнтовані випадково, і речовина, як правило, є ізотропною. Якщо молекули мають свій власний електричний дипольний момент, то під впливом зовнішнього електричного поля ці диполі орієнтуються, а саме середовище стає макроскопічно анізотропним.

Явища на основі ефекту Поккельса зазвичай застосовуються для фазової модуляції оптичного сигналу. Ефект Поккельса полягає у зміні показника заломлення несиметричних кристалів, які знаходяться під впливом зовнішнього електричного поля. Лінійна залежність показника заломлення n від зовнішнього електричного поля виражається як $n = n_0 + \frac{1}{2} n_0^3 r E$, де n_0 – значення показника заломлення несиметричного кристала за відсутності прикладеного зовнішнього електричного поля, r – електрооптичний коефіцієнт, який залежить від стану поляризації світла, E – напруженість зовнішнього електричного поля.

Якщо світло перенаправляється і пропускається через такий несиметричний кристал, який знаходится у зовнішньому електричному полі, то відбувається фазовий зсув φ світлового проміня $\varphi = \frac{2\pi n d}{\lambda} = \varphi_0 + \frac{n_0^3 \pi r E d}{\lambda}$,

де λ – довжина світлової хвилі у вакуумі, φ_0 – початковий фазового зсув світла, що виникає при його проходженні крізь несиметричний кристал у відсутності зовнішнього електричного поля.

Друга частина цього рівняння відповідає фазовому зсуву, обумовленому зовнішнім електричним полем. Ця друга частина відповідає фазовій модуляції оптичного сигналу. Слід зазначити, що лінійний ефект Поккельса має дуже малу інерційність, що дозволяє швидко змінювати фазу оптичного сигналу. Електричне поле може бути прикладене до несиметричного кристала або у напрямку поширення світла (так званий поздовжній ефект), або у перпендикулярному до нього напрямку (так званий поперечний ефект). Існують такі несиметричні кристали, які використовуються для фазової модуляції світла як $LiNbO_3$, $LiTaO_3$, $NH_4H_2PO_4$, KH_2PO_4 та KD_2PO_4.

До іншої гілки електрооптичних модуляторів відносяться інтерферометричні оптичні модулятори, такі як Маха-Цендера [81] та оптичні модулятори Фабрі-Перо [82]. Обидва з них засновані на явищах багатопроменевої інтерференції. Що стосується оптичного модулятора Маха-Цендера, то активним матеріалом, який використовується в таких електрооптичних модуляторах, є $LiNbO_3$. На поверхні кристала $LiNbO_3$ за допомогою методу дифузії титану створюється необхідна хвилеспрямовуюча конфігурація, наприклад, оптоволоконна, і між цими конфігураціями розміщуються електричні електроди. Прикладаючи електричну напругу між цими електродами, можна динамічно змінювати швидкість, з якою світло буде поширюватися крізь ці оптичні волокна. Модельний вигляд інтерферометра Маха-Цендера наведений на рисунку 1.2.1.1. Він побудований як двопроменевий інтерферометр, вбудований у підкладку $LiNbO_3$. Обидві світлові потоки поєднуються за допомогою Y-подібних хвильоводів. Когерентний світловий пучок спрямовується у вхідний хвильовод 1 і розщеплюється у ньому на два когерентних світлових пучки у вузлі Y_1. Когерентні промені світла потім поширюються через відгалуження 2 і 3 інтерферометра Маха-Цендера. При прикладанні електричної напруги між електродами 4 та 5 або 5 і 6, розташованими в одному з двох плечей модулятора на основі інтерферометра Маха-Цендера, змінюється показник заломлення матеріалу, що призводить до фазового зсуву між цими когерентними світловими хвилями.

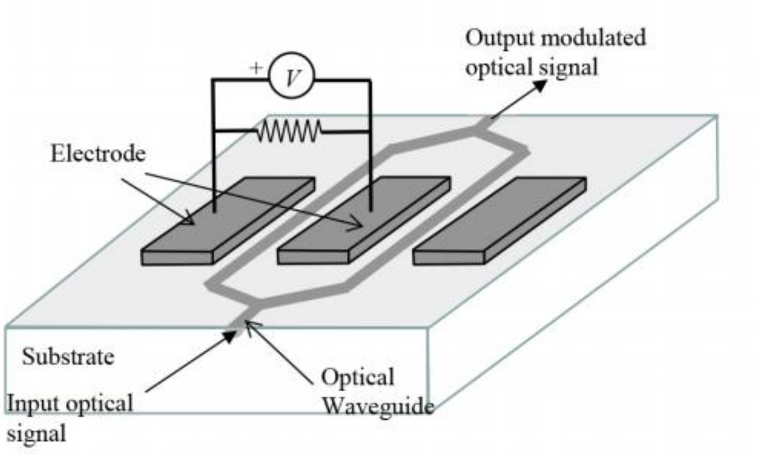


Рис. 1.2.1.1. Модельний вигляд електрооптичного модулятора на основі інтерферометра Маха-Цендера [81]

У хвильводі Y_2 ці зсунуті по фазі когерентні електромагнітні хвилі складаються та інтерферують між собою. Вихідний світловий пучок збирається у вихідному хвилеводі 7. Якщо різниця фаз цих когерентних світлових пучків дорівнює нулю, то ці хвилі підсилюються, а якщо різниця фаз цих когерентних світлових хвиль дорівнює 180^0, то вони взаємно компенсуються. Отже, амплітудна модуляція світла досягається шляхом зміни величини прикладеної електричної напруги між електродами 4 та 5 або 5 і 6. Y-подібна конфігурація електрооптичного модулятора діє як елемент розщеплення променів, і якщо світлові хвилі приходять до вихідної частини інтерферометра Маха-Цендера у фазі, то вони складаються та підсилюються, а якщо вони приходять у противофазі, то ці хвилі взаємно компенсуються та не можуть поширюватися крізь оптичне волокно.

Що стосується оптичного модулятора Фабрі-Перо, то принцип його роботи полягає у наступному: пучок світла спрямовується до структури, що складається, як мінімум, з двох фіксованих плоских дзеркал, зазвичай металевих, між якими розташовується діелектрична прокладка.

Світлові промені багаторазово відбиваються від цих дзеркал і інтерферують один з одним. Внаслідок цього з’являється дискретний частотний спектр, що називаються стоячими хвилями або повздовжними модами резонатора Фабрі-Перо. У резонаторі підтримуються лише поздовжні моди, а всі інші придушуються при інтерференції. Інтенсивність прохідного або відбитого світла можна модулювати, прикладаючи електричну напругу між двома дзеркалами інтерферометра Фабрі-Перо.

1.3. Діоксид гафнію як діелектрик з високим значенням діелектричної проникності

Серед усіх діелектриків з високим значенням діелектричної проникності діоксид гафнію (HfO_2) привернув значну увагу у порівнянні з іншими діелектриками завдяки високій температурі плавлення, механічній стабільності, широкому вікну оптичної прозорості, простоті та керованості фабрикації, а також CMOS сумісністю [83-85]. Величина діелектричної проникності, а також ширина забороненої енергетичної зони діелектрика є ключовими критеріями його застосування в електронній та оптоелектронній промисловості. Наприклад, велике значення діелектричної проникності є першочерговим для виготовлення конденсаторів, тоді як для транзисторів ключовим критерієм є значення ширини забороненої зони, оскільки нижче значення ширини заборонена зони означає нижчий енергетичний бар’єр необхідний для переходу електрона з валентної зони до зони провідності.

Однак знайти діелектрик, який може поєднувати вищезазначені характеристики, досить складно. Стехіометричний HfO_2 відповідає цим критеріям і являє собою хороший діелектрик з високим значенням діелектричної проникності та низькими струмами витоку. Завдяки наявності стехіометричного HfO_2 з широкою забороненою зоною, високим значенням діелектричної проникності та невеликим струмом витоку, HfO_2 розглядається як основна заміна діоксиду кремнію (SiO_2) [86]. Крім того, він має меншу теплопровідність (2,5 Вт/($м^2$К) [87] у порівнянні з іншими діелектриками з високим значенням діелектричної проникності та має високу механічну міцність, що дозволяє використовувати HfO_2 для виробництва термопар і захисних оболонок ядерних реакторів.

Завдяки широкому вікну прозорості, що охоплює діапазон довжин хвиль від видимого до ближнього інфрачервоного, HfO_2 використовується в оптичних покриттях та пристроях. Що стосується нестехіометричного HfO_2, то він знаходить застосування у пристроях оперативної пам'яті як резервуар іонів кисню та вакансій. Підбиваючи підсумок, зазначимо що HfO_2 є високотемпературним вогнетривким матеріалом, що має відмінні фізичні та хімічні властивості, що забезпечує його широке застосування у промисловості. Проте в залежності від умов вирощування діелектрика він може стати нестехіометричним, що має аморфну структуру або дефекти у кристалічній гратці, що може призвести до появи додаткових енергетичних рівнів між валентною зоною та зоною провідності діелектрика. Це призводить до збільшення електропровідності діелектрика.

Відомо, що ідеальних кристалів, у яких всі атоми знаходяться у положеннях з мінімальною енергією, практично не існує. Відхилення від ідеальної кристалічної гратки обумовлені наявністю дефектів, що можуть бути точковими дефектами (міжвузельні атоми, вакансії та домішки), лінійними дефектами (дислокації, ланцюгами вакансій та міжвузельних атомів), поверхневими дефектами (зернами та границями кристалів), об’ємними дефектами або макроскопічними порушеннями (пори, тріщини або включення) і можуть бути отримані або у процесі виготовлення, або при теплових коливаннях. Наявність дефектів у кристалічній гратці HfO_2 сильно впливає на електропровідність діелектрика, яка буде розглянута у розділі 2.

1.4. Резистивна оперативна пам’ять

Новизна дисертаційної роботи полягає у встановленні можливості застосування ефектів резистивного перемикання для створення нового покоління енергонезалежних пристроїв пам’яті. Встановлено, що флеш-пам'ять є превалюючим механізмом енергозберігючої пам’яті, яка має добрий інтеграційний потенціал, але відносно низьку швидкість запису та обмежену кількість циклів перезапису інформації. Тому проводяться активні дослідження у напрямку пошуку альтернативного підходу для створення елементів для енергозберігючої пам’яті, що має велику кількість циклів перезапису, високу швидкість запису та зчитування інформації, а також можливість зменшення масштабу пристрою, який може бути меншим за 20 нм. Окрім того, основною проблемою для роботи пристрою є проблема споживання енергії, оскільки без її зменшення важко уявити собі прогрес у обчислювальних можливостях сучасних електронних пристроїв. Однією з найбільш перспективних областей для створення наступного покоління енергозберігючої пам’яті вважається резистивна оперативна пам’ять (RRAM).

Зберігання даних у резистивних комірках пам’яті здійснюється шляхом зміни електричного опору гетероструктури метал-ізолятор-метал (МІМ) при прикладанні електричної різниці потенціалів між електродами. З цієї причини використовується термін «мемристор» [88], для елемента резистивної пам’яті, опір якого залежить від кількості електричного заряду, що проходить крізь нього. У цьому випадку зберігання інформації забезпечується завдяки електрофізичним властивостям матеріалу, а не наявності електричного заряду, що, безумовно, сприяє стабільності роботи елемента, підвищує щільність запису інформації та швидкість передачі даних, зменшує споживання енергії.

Крім того масштабування мемристора, а також його швидкість перемикання відповідає поточним потребам сучасної енергозберігючої пам’яті. Нарешті, низьке енергоспоживання під час циклів запису даних, здатність мемристорів бути в декількох станах, дозволяє використовувати мемристори у штучних комп’ютерних системах з новою технологією зберігання, обробки та передачі даних. Перші дослідження процесів резистивного перемикання сягають 1960-х років. Однак ця технологія отримала загальний інтерес лише після дослідження, проведеного компанією Hewlett-Packard під керівництвом Р. Стенлі Вільямса [89]. Його група була першою, яка експериментально впровадила твердотільну структуру з властивостями мемристора [89]. Відтоді досліджено широке розмаїття тонкоплівкових матеріалів, але актуальним досі є дослідження можливих механізмів, що відповідають за ефекти перемикання та пам’яті у метал-ізолятор-метал (MIM) гетероструктурах.

Метою даного розділу є вивчення механізму пам’яті та процесу перемикання, а також електронного та іонного транспорту у тонких плівках MIM гетероструктур на основі тонкої діелектричної плівки HfO_2, виготовленої методом електронно-променевого випаровування. Упродовж останнього десятиріччя широко вивчені високоефективні діелектричні матеріали завдяки перспективам їх широкого практичного застосування у мікроелектроніці. Застосування діелектриків з високим значенням діелектричної проникності у логічних елементах замість SiO_2 дозволяє вирішити ряд завдань пов’язаних з подальшим збільшенням ємності даних та швидкості роботи елементів кремнієвої мікроелектроніки. Окрім цього, багато діелектриків з високим значенням діелектричної проникності використовуються як активні елементи енергозберігаючої пам'яті пристроїв наступного покоління.

Діелектрики з високим значенням діелектричної проникності використовуються як затворні діелектрики у структурах метал-ізолятор-напівпровідник (MIS) замість традиційного діелектрика діоксиду кремнію. Це вирішує проблему збільшення тунельних токів витоку, оскільки топологічні розміри транзисторів MIS постійно зменшуються. Високі значення струмів витоку призводять до додаткового розсіювання енергії (нагрівання зразка). Заміна кремнію на діелектрик з великим значенням діелектричної проникності може збільшити товщину затворного діелектрика при збереженні електричної ємності MIS структури. Одним з потенційних кандидатів на роль затворного діелектрика є діоксид гафнію завдяки своїм неймовірним фізико-хімічним властивостям. По-друге, інше застосування діелектриків з великим значенням діелектричної проникності пов'язане з їх використанням в електрооптичних модуляторах і як середовища зберігання даних у резистивній комірці оперативної пам’яті (RRAM) [90]. Елемент RRAM складається з простої структури метал-ізолятор-метал.

Принцип роботи оперативної пам’яті грунтується на оборотному перемиканні діелектричних властивостей від високого до низького резистивного стану при дії імпульсу струму. Такий тип пам’яті поєднує у собі переваги традиційної флеш-пам’яті, а саме: волатільність, висока швидкість зчитування та запису информації, можливість великої кількості циклів запису, радіаційна стійкість і можливість тривимірної інтеграції. Практичне застосування окисів металів з великими значеннями діелектричної проникності у пристроях мікроелектроніки стикається з декількома труднощами. Основна складність – це неконтрольована і небажана їх висока електропровідність. Висока електропровідність реальних діелектричних шарів обумовлена високою концентрацією природних дефектів, таких як дефекти Шоткі та Френкеля, міжвузельних атомів та атомів заміщеня [91].

Дефекти у діелектриках з високим значенням діелектричної проникності, зокрема в HfO_2, TiO_2, тощо, відіграють вирішальну роль у роботі пристрою [92]. Дефекти можуть створювати локалізовані стани в забороненій зоні діелектрика, що може істотно впливати на його транспортні та оптичні властивості. Захоплення носіїв заряду дефектами призводить до нестабільності порогової напруги транзистора MIS, деградації та низької надійності пристроїв. Проте, у випадку комірки резистивної або флеш-пам’яті дефекти ізоляторів відіграють ключову роль. Для комірок резистивної пам’яті стан з низькою діелектричною стійкістю відповідає або стану з високою концентрацією дефектів, або специфічним просторовим розташуванням взаємних дефектів. В даний час найбільш обговорювана модель ефекту резистивної пам’яті орієнтована на механізм формування/дисоціацію електропровідних шляхів у діелектрику. Вважається, що найбільш вірогідними дефектами в HfO_2, TiO_2, тощо є вакансії кисню [93-95]. Вакансії кисню можуть діяти як центри пасток для електричних зарядів і несуть відповідальність за високу електропровідність діелектриків. Найголовніше, що вакансії кисню відіграють вирішальну роль у роботі пристроїв RRAM. Передбачається, що електропровідні шляхи формуються за рахунок впливу імпульсу електричного струму внаслідок вивільнення та міграції атомів кисню з області кристалічної гратки в область діелектричної плівки. Треба очікувати, що у реальних оксидах металів з високими значеннями діелектричної проникності, таких як HfO_2, TiO_2 та ін., особливо у збіднених киснем нестехіометричних шарах, поряд з вакансіями кисню є комплекси з декількох щільно упакованих просторових вакансій кисню. Існуючи дані дозволяють припустити, що ці комплекси відіграють ключову роль у механізмі перемикання комірок резистивної пам'яті на основі HfO_2 та TiO_2 [90, 96, 97].

a) b)

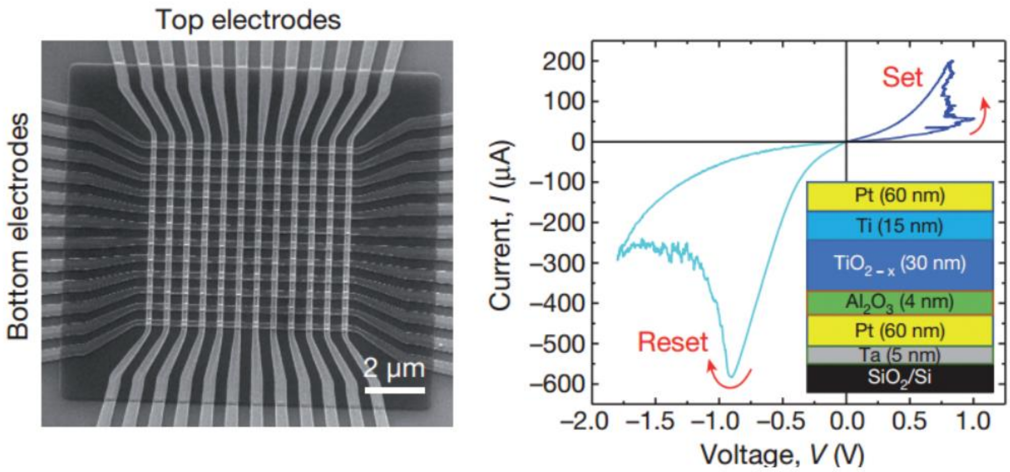


Рис. 1.4.1. Структура мемрістора та його вольт-амперна характеристика: a) мемристор складається з нижнього та верхнього електродів, між якими знаходиться ізолятор з оксиду металу; b) вольт-амперні характеристики, що представляють перемикання електричного опору оксиду металу при прикладанні електричної напруги до затвору [98]

Ера мемристорів була започаткована Леон Чуа, який теоретично постулював їх існування у своїй роботі [88]. Проте глобальна зацікавленість в дослідженні резистивної пам'яті виникла після експериментальних робіт дослідницької групи Р. Стенлі Вільямса з компанії Hewlett-Packard [89]. У своїй статті вони заявили про створення комірки пам'яті на основі тонкого шару TiO_2, що має ефект резистивного перемикання, та визначили вольт-амперну характеристику мемристора. На рисунку 1.4.1 показані типові вольт-амперні характеристики мемристора.

Щоб пояснити ефект перемикання опору була використана модель руху вакансій кисню, внаслідок чого виділяється кисень та утворюється збіднена область TiO_2 поблизу одного з контактів під впливом електричної напруги зміщення прикладеної до структури, представленої на рис. 1.4.1.

Тому між двома електродами з платіни (Pt) утворюється подвійний шар TiO_2, що має зону збагачену вакансіями кисню на одній стороні цього шару. Під дією прикладного електричного поля границя подвійного шару TiO_2 може бути зміщена, що призводить до зміни стану пристрою. Прикладання електричної напруги зсуву з амплітудою тільки 1 В дозволило змінити електричний опір TiO_2 з високого до низького значення. Для того, щоб переключити систему знову у початковий стан з високим значенням електричного опору, необхідно прикласти зворотну електричну напругу до структури Pt@TiO_2@Pt.

Вважається, що ефекти пам'яті та переключення станів у МІМ гетероструктурах визначають природу явищ у мемристорах. Такі ефекти мають місце у тонких плівках різних оксидів металів (TiO_2, Ta_2O_3, Al_2O_3, HfO_2, ZnO, ZrO_2, SiO_2 та ін.) при прикладанні різних електродів таких як Au, Pt, Ti, Ag, Cu та ін. [93-96, 99]. Ці факти стимулюють подальші дослідження для з'ясування можливих механізмів відповідальних за ефекти пам'яті та переключення станів у МІМ гетероструктурах.

Розділ 2

МОДЕЛЮВАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОРОЗМІРНИХ МОДУЛЯТОРІВ ДЛЯ РАДІОТЕХНІЧНИХ СИСТЕМ ЗВ'ЯЗКУ

2.1. Мотивація досліджень

Технологічні вдосконалення в галузі нанонауки роблять можливим виготовлення структур з перебудовуваними оптичними та електрооптичними властивостями та розмірами у сотні або декілька нанометрів. Використовуючи ці структури, можна здійснювати контроль за оптичними та електрооптичними характеристиками приладів з розмірами меншими за довжину світлової хвилі. Ефективність керування визначається просторовою структурою матеріалу, оптимізацією наноструктур або складу хімічних речовин. Інтерес до просторової організації матеріалу та його наноструктуризації пов'язаний з їх потенційним застосуванням у радіотехнічних системах зв'язку, оптоелектроніці, інтегрованих оптичних пристроях, а також пристроях з високою біоселективністю до хімічних груп та біологічних організмів.

Цей розділ присвячений проектуванню, моделюванню та виготовленню широкосмугових та вузькосмугових електрооптичних модуляторів на основі графена. Найважливіша робота була присвячена виготовленню модуляторів на основі графена, що працюють у ближньому інфрачервоному діапазоні, і навіть у діапазоні видимого світла. Модуляція світла була досягнута на довжині хвилі 900 нм у широкосмуговому модуляторі та на довжині хвилі 670 нм у вузькосмуговому модуляторі. Це стало можливим завдяки новому ефекту твердотільного суперконденсатора, який спостерігався в HfO_2, виготовленого з використанням системи електронно-променевого напилення Moorfield.

2.1.1. Широкосмуговий електрооптичний наномодулятор

Швидкісні малорозмірні електрооптичні модулятори з низькими робочими електричними напругами та низьким споживанням енергії користуються великим попитом у радіотехнічній та оптоелектронній промисловостях. Такі модулятори можуть бути створені за допомогою унікальних електричних та оптичних властивостей графена у поєднанні з діелектриками з високими значеннями діелектричної проникності.

Оксиди металів з високими значеннями діелектричної проникності є перспективними діелектричними матеріалами у оптичних модуляторах на основі графена завдяки їх електричним та оптичним властивостям, а також їх сумісності при виготовленні CMOS пристроїв. Діелектрик HfO_2 – найбільш перспективний діелектрик для заміни SiO_2 завдяки його високому значенню діелектричної проникності, широкій енергетичній зоні (5,68 еВ) [126], термічній стабільності та простоті виготовлення та інтеграції. Крім того, HfO_2 – це іонний кристал, який має низький потенціал іонізації [127]. Через сильні іонні зв'язки та високе значення енергії Маделунга чистий стехіометричний HfO_2 є стабільним і хімічно інертним матеріалом. З іншого боку, графен все частіше вважається надзвичайно корисним матеріалом, який може допомогти у створенні ефективних електрооптичних модуляторів [51, 52, 128-133]. Графен показує гнучку зміну його оптичної провідності при зміні керуючої електричної напруги у широкому діапазоні довжин хвиль від середини інфрачервоного до ближнього інфрачервоного діапазонів [134].

Інші важливі переваги графена полягають у його хімічній інертності, механічній стійкості, довговічності та легкості інтеграції в оптичні пристрої. Простота виготовлення моношару графена, можливість прямої оцінки густини дефектів за допомогою раманівської спектрометрії, висока точність передачі та інтеграція з довільними структурами – все це спонукає до створення електрооптичних модуляторів з низькими втратами енергії на основі графена.

При виконанні дисертаційної роботи був виготовлений та досліджений планарний електрооптичний модулятор, де модуляція світла досягалася з використанням одного шару графена. Модель електрооптичного модулятора представляє собою гетероструктуру, що складається з тонкого шару металу (у нашому випадку міді), HfO_2 та графена (рис. 2.1.1.1). Він має невеликий об'єм ~ 5 мкм^3 (порядок малості становить $\lambda^3/10$), працює при низьких напругах електроживлення (~ 1–3 В), має низьке енергоспоживання (~ 1 нВт), низькі внутрішні втрати (<10%) і має широкосмугову модуляцію світла до довжини хвилі $\lambda = 900$ нм.

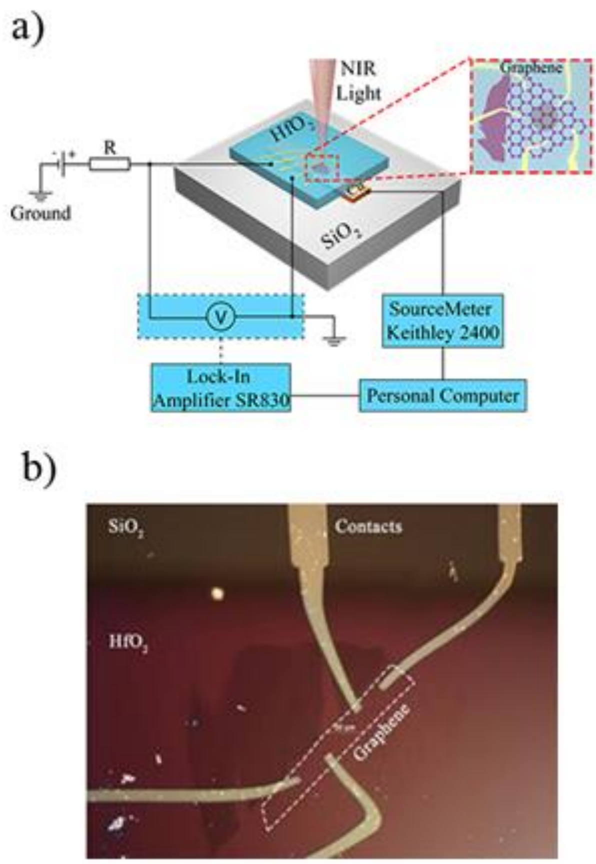


Рис. 2.1.1.1. Схема широкополосного електрооптичного модулятора на основі графена: a) схема пристрою. Гетероструктура модулятора складається з кварцової підкладки, мідного дзеркала, діелектричного шару з високим коефіцієнтом діелектричної проникності HfO_2 та шару графена; b) оптичне зображення графенового електрооптичного модулятора, призначеного для роботи на довжині хвилі $\lambda = 1$ мкм

Цей виготовлений пристрій є CMOS сумісним і може знайти цілий ряд застосувань у радіотехнічній та оптоелектронній промисловостях. Тому, наскільки нам відомо, це перший випадок, коли зазначені вище експлуатаційні параметри були досягнуті у широкополосному модуляторі з твердим діелектриком [135-137].

Такий модулятор є, по суті, плоским конденсатором, де модуляція світла відбувається через електричне керування оптичною провідністю графена за допомогою прикладеної електричної напруги. Графеновий модулятор складається з кварцової підкладки, відбиваючого мідного дзеркала, діелектричного шару HfO_2 товщиною у чверть довжини хвилі (товщина d була обрана рівною $\lambda/4n$, де λ є робочою довжиною хвилі модулятора, а $n \approx 2$ – показник заломлення HfO_2 на довжинах телекомунікаційних хвиль) та високоякісного, бездефектного, механічно відшаровуваного моношару графена.

При виготовленні електрооптичних модуляторів на основі графена кварцову підкладку очищали в ацетоні та ізопропанолі (IPA) від забруднень для забезпечення чистоти поверхні та повного видалення пилових частинок, що можуть спричиняти додаткові оптичні втрати через релеєвське розсіювання. Перед процесом фотолітографі адгезійний шар хрому та шар міді наносили на підкладку, використовуючи систему Moorfield електронно-променевого напилювання.

Основними перевагами використання міді в якості нижнього електроду є гарна якість його плоскої поверхні, висока оптична та електрична провідності та низька вартість. Оскільки мідь є хімічно активним матеріалом, то шар діелектрика HfO_2 з товщиною у чверть довжини хвилі негайно наноситься на його поверхню для її захиститу та збільшення величини електромагнітного поля при накладанні шару графена. Мідний шар виконує дві основні функції при роботі електрооптичного модулятора: він утворює відбивне металеве дзеркало, а також працює як нижній затворний електрод для електростатичного легування графена.

Флейки графена були отримані з графіту методом відшаровування та нанесення на підкладку SiO_2@Si. Товщину флейка та його якість оцінювали за допомогою оптичної мікроскопії та раманівської комбінаційної спектроскопії. Шар з поліметилметакрилату (PMMA) наносився на структуру Si@SiO_2@Graphene за допомогою техніки “wet transfer” мокрого перенесення флейку графена на діелектрик HfO_2. Після цього пристрій очищали з використанням ацетону, ізопропанолу та води для повного видалення PMMA та будь-яких залишків речовин.

Електричні контакти до поверхні графена були зроблені за допомогою лазерної оптичної літографії, а потім електронно-променевим напиленням шару хрому товщиною у 2 нм та шару золота товщиною у 30 нм та застосуванням технології Lift-off.

Під час проведення електричних вимірювань було встановлено, що флейки графена були *p*-доповані, що можна пояснити вуглеводневим забрудненням та адсорбцією води зразками.

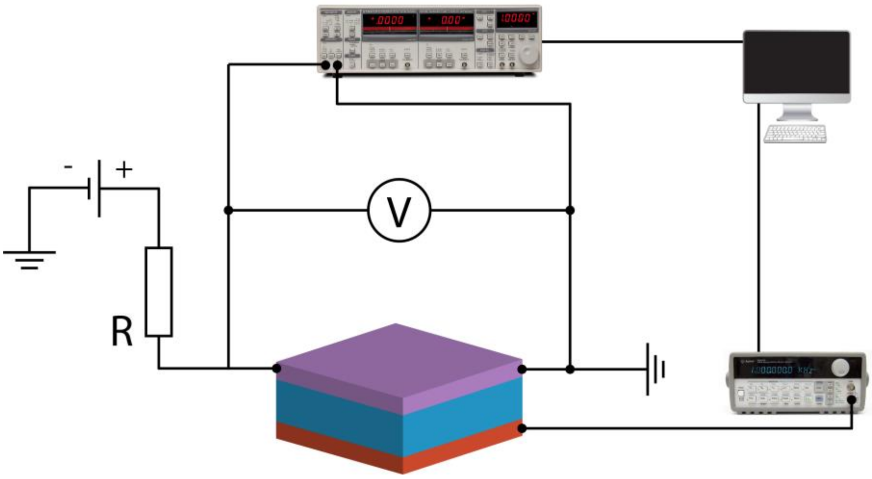
2.1.2. Експериментальне дослідження електричних характеристик наномодуляторів

Транспортні властивості графена, а також діелектрика діоксида гафнія HfO_2, були визначені за допомогою методу двох зондів. Під час вимірювань транспортних характеристик електронів спостерігалися процеси зміни опору діоксида гафнія HfO_2, які докладно розглядаються далі.

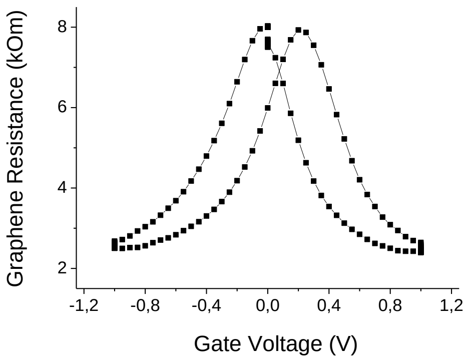
Схематичний вигляд електричної схеми графенового електрооптичного модулятора наведено на рисунку 2.1.2.1(а). Джерело постійного струму підключено послідовно до резистора R з опором 1 МОм і графена з опором $R_{\text{граф}}$ (U_g). Електричний опір графена змінюється при прикладанні електричної напруги U_g до затвору пристрою.

Підсилювач Stanford SR830 використовувася для вимірювання падіння електричної напруги на графені, а у якості джерела постійної електричної напруги на затворі використовувся пристрій Keithley 2400 SourceMeter. На рис 2.1.1.1(b) наведена залежність електричного опору графена від постійної електричної напруги на затворі модулятора.

a)



b)



c)

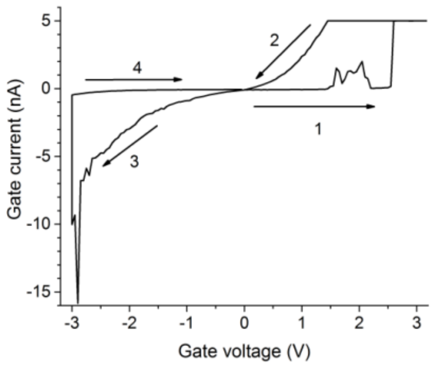


Рис. 2.1.2.1. Досліджененяння транспортних властивостей графенового електрооптичного модулятора: a) схема електричного кола графенового електрооптичного модулятора; b) залежність електричного опору графена від величини прикладеної постійної або змінної електричної напруги до затвору модулятора; c) залежність електричного струму затвору від прикладеної до нього електричної напруги

На рисунку 2.1.2.1(c) наведена залежність електричного струму витоку діелектрика діоксида гафнія HfO_2 від постійної електричної напруги на затворі модулятора. На додаток до цього, програма LabVIEW використовувалася для отримання транспортних характеристик графена та електричного опору діелектрика діоксида гафнія HfO_2 при зміні електричної напругу на затворі з негативних значень на позитивні значення. Значення електричного струму змінювалися до 2 мкА за допомогою пристрою Keithley 2400 SourceMeter для захиститу пристрою від пошкодження та спостереження ефектів RRAM, що відбуваються у діелектричному шарі діоксида гафнія HfO_2. Для знаходження характеристик виготовленого графенового електрооптичного модулятора були виконані високочастотні вимірювання за допомогою метода двох зондів. Були визначені значення електричного опору графена при різних значеннях електричної напруги та електричного струму на затворі. Як і у випадку всіх пристроїв з використанням діоксида гафнія, було виявлено їх *p* допування.

2.1.3. Електрооптичні вимірювання та моделювання при сталих та змінних напругах

Знаходження оптичних характеристик електрооптичних модуляторів на основі графена виконувалася за допомогою спектрометра з перетворенням Фур'є в інфрачервоному діапазоні довжин хвиль (FTIR) Bruker Vertex 80 та з мікроскопом Hyperion 3000, що працює у режимі відбиття випромінювання. Модулятори з малими робочими електричними напругами вже згадувалися при розгляді суперконденсаторів, де ефекти модуляції були досягнуті за допомогою іонного рідкого електроліту. Для звичайних твердотільних діелектриків, як правило, необхідні набагато вищі електричні напруги близько 50–150 В для спостереження модуляції у ближньому інфрачервоному діапазоні довжин хвиль. Використовуючи ефект електрохімічного суперконденсатора, який спостерігався у діелектрику HfO_2, ми змогли виготовити твердотільні модулятори, що працюють при малих робочих електричних напругах. На рисунку 2.1.3.1(а) представлені результати отримані на модуляторі, в якому товщина міді становить 35 нм, а товщина *d* діелектрика HfO_2 становить 156 нм.

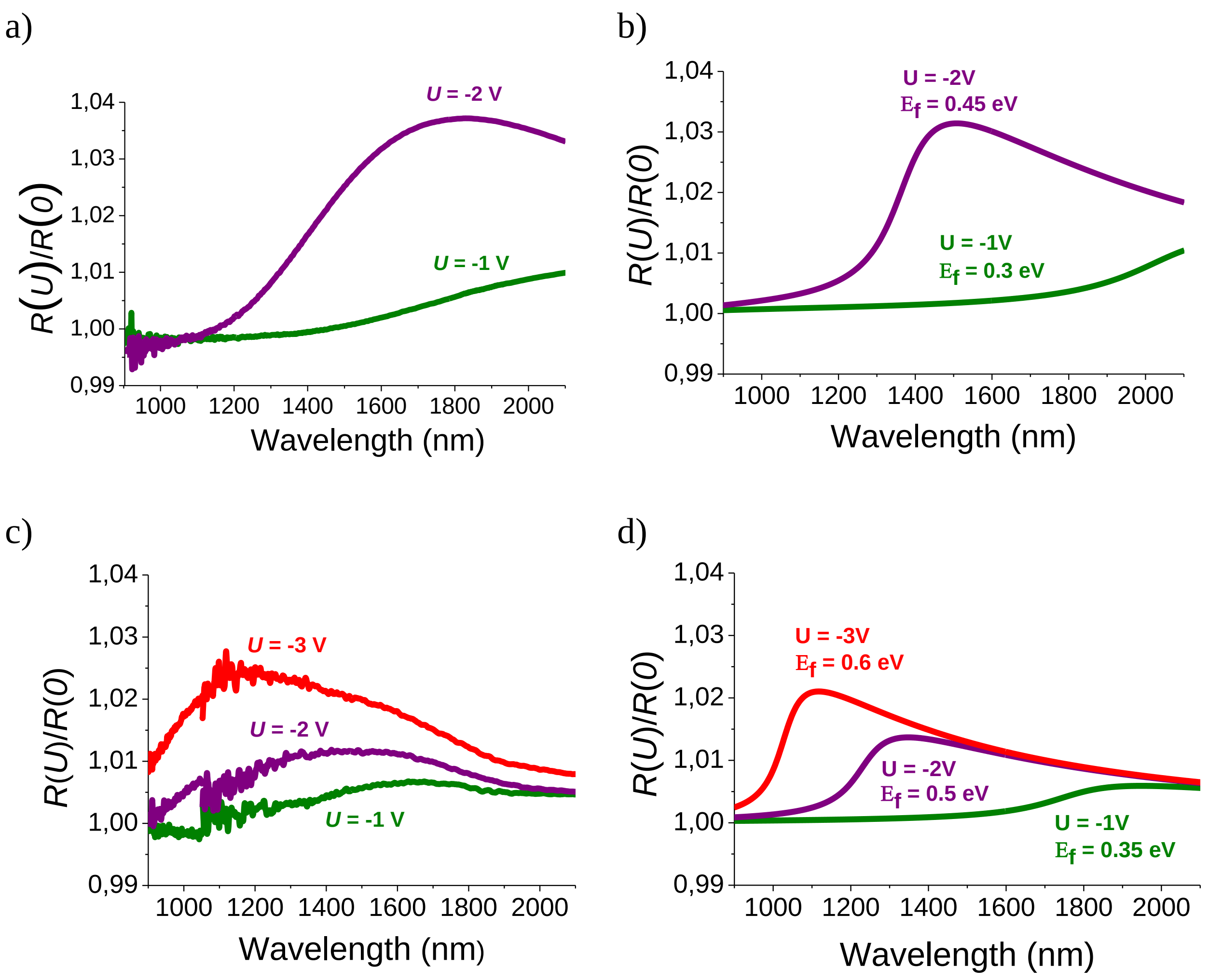


Рис. 2.1.3.1. Модуляція світла гетероструктурами на основі графена: a) Спектральна залежність відносного відбиття випромінювання з товщиною діелектрика HfO_2 d = 156 нм та напругами на затворі -1 В (зелена крива) та -2 В (фіолетова крива); c) Спектральна залежність відносного відбиття випромінювання при товщині діелектрика HfO_2 d = 100 нм та напругах на затворі -1 В (зелена крива) та -2 В (фіолетова крива), -3 В (червона крива); b) та d) Результати чисельного моделювання на основі теорії Френеля, що відповідають спектрам, представленим у пунктах a) та c) відповідно

Відносний коефіцієнт відбиття випромінювання $R(U_g)/R(0)$ – це відношення коефіцієнта відбиття модулятора з наявною електричною напругою на затворі до коефіцієнта відбиття модулятора з відсутньою електричною напругою на затворі. Глибина модуляції у 3% була отримана на довжині хвилі 1 500 мкм при електричній напрузі на затворі модулятора у 2

В. Механізм модуляції можна пояснити наступним чином. Зміна коефіцієнту відбиття випромінювання пристроїв обумовлена зміною електропровідності графена внаслідок електростатичного легування. Інтерференція між падаючою електромагнітною хвилею та хвилею, відбитою нижнім дзеркалом міді, максимізує оптичне поле на шарі графена, збільшуючи контрастність зображення. Фактично вироблений пристрій забезпечує значну модуляцію в широкому діапазоні довжин хвиль (від λ = 1 200 нм до більше ніж 2 000 нм). При зменшенні товщини діелектрика HfO_2 робочий діапазон довжин хвиль модулятора зміщується у синю ділянку спектра. Як приклад, на рисунку 2.1.3.1(c) продемонстровано модуляцію світла у діапазоні довжин хвиль від 900 нм до 2 000 нм для іншого пристрою, з меншою товщиною d діелектрика HfO_2 (d = 100 нм). Варто зазначити, що проста модель ємності для пояснення впливу затворної електричної напруги на електропровідність графена передбачає необхідність набагато більших напруг для спостереження отриманої експериментально глибини модуляції за рахунок оптичного блокування Паулі (для досліджуваної товщини діелектрика). Дійсно, енергія Фермі графена, яка має точку зарядової нейтральності при електричній напрузі на затворі $V_g = V_{CNP}$, може бути оцінена при нульовій температурі, як

$$\varepsilon_F = \hbar v_F sign(V)\sqrt{\frac{\varepsilon|V|}{4de}}, \qquad (2.1.3.1)$$

де $V = V_g - V_{CNP}$, v_F – швидкість електрона у графені на рівні Фермі, ε – діелектрична проникність діелектрика, e – електричний заряд електрона.

Моделювання процесу модуляції відповідно до формул (2.1.3.1) приводить до результатів, представлених на рисунках 2.1.3.1(b, d).

Враховуючи значення d = 100 нм та ε = 18 для діелектрика HfO_2 на низьких частотах, отримуємо теоретичне значення електричної напруги на затворі V_g, необхідне для досягнення значної модуляції при λ = 1000 нм завдяки ефекту оптичного блокування Паулі, що дорівнює $V = (\frac{\pi c}{\lambda v_F})^2\ \frac{4de}{\varepsilon} \approx$ 30 В, яке на порядок більше, ніж спостерігається експериментально. Щоб з’ясувати причину невідповідності між теорією та експериментом, була виміряна температурна залежність коефіцієнту відбиття випромінювання від величини електричної напруги на затворі. Рисунок 2.1.3.2. показує ефект електростатичного допування графена, що призводить до зміни електропровідності графена, при низьких та високих температурах. Ці вимірювання проводились за допомогою приладу для контролю температури Linkam у кріостаті з рідким азотом при низькому тиску.

Для дослідження іонної провідності у діоксиді гафнію HfO_2 були проведені вимірювання температури. Досліджено залежність виміряних експериментально значень електричного опору графена від значень електричної напруги на затворі при різних температурних режимах, результати яких представлені на рисунку 2.1.3.2.

Для утримання електричного струму затвора нижче за 0,3 нА швидкість зміни електричної напруги становила 3 В/хв. Розширення піку функції $R\ (V_g)$ при низьких температурах, представлене на рис. 2.1.3.2(a), показує, що низькі значення електричної напруги модуляції, ймовірно, пов'язані з іонною провідністю діелектрика HfO_2. Ширина піку функції $R\ (V_g)$ збільшується у три рази, коли температура знижується від 80 °C до - 80 °C. Це означає, що ефективна ємність пристрою зменшилася на ту ж саму величину. Зменшення електричного струму витоку при зниженні температури, наведене на рис. 2.1.3.2(b), також вказує на те, що має місце іонна провідність діелектрика HfO_2, яка відповідає за ефект суперкондесатора, який спостерігається на наших пристроях. При кімнатній (і вище) температурах іонна провідність діелектрика HfO_2 відносно велика, і електростатичне допування графена регулюється подвійним шаром біля шару графена. Це призводить до ефекту суперкондесатора і, отже, до низьких електричних напруг, необхідних для оптичної модуляції сигналу. Проте при зниженій температурі іонна провідність падає, і система переходить до стану з "нормальною" ємністю.

Проведене у дисертаційній роботі чисельне моделювання також підтверджує наявність ефекту суперкондесатора. На рисунках 2.1.3.1(c) та

2.1.3.1(d) показані результати моделювання на основі теорії Френеля для наших гетероструктур.

Вираз для оптичної провідності графена був обраний у такому вигляді:

$$\sigma = \frac{e^2}{4\hbar}\left[\frac{1}{2}+\frac{1}{\pi}arctan\left(\frac{\hbar\omega - 2\mathrm{E_F}}{2k_BT}\right)-\frac{i}{2\pi}ln\left(\frac{(\hbar\omega + 2\mathrm{E_F})^2}{(\hbar\omega - 2\mathrm{E_F})^2 + 4{k_B}^2T^2}\right)\right. \quad (2.1.3.2)$$

$$\left. + \frac{i}{\pi}\frac{8k_BT}{\hbar\omega + i\gamma}ln(2cosh\frac{\mathrm{E_F}}{2k_BT})\right]$$

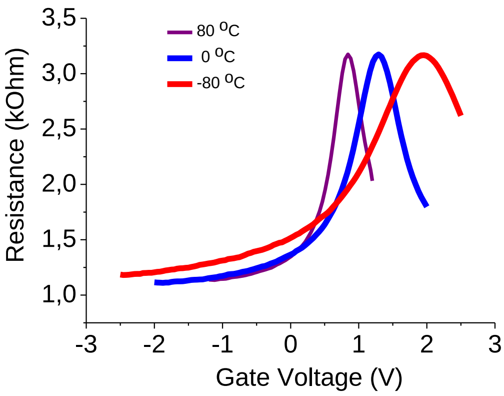
де E_F – енергія Фермі графена, T – абсолютна температура, k_B – стала Больцмана, γ – частота електронних зіткнень, ω – кругова частота падаючого випромінювання, ħ – стала Планка, e – електричний заряд електрона.

Останній член у виразі (2.1.3.2) являє собою внесок в оптичну провідність графена відповідно до теорії Друде і є незначним у ближньому інфрачервоному та видимому діапазонах частот.

Використовуючи цей вираз, фактичні експериментальні параметри та теорію Френеля, у дисертаційній роботі було промодельовано оптичні характеристики модулятора. Результати обробки експериментальних даних наведені на рисунках 2.1.3.1(a) та 2.1.3.1(c).

З рисунків 2.1.3.1(a-c) можна зробити висновок, що для досягнення відповідності моделі до експерименту ми повинні припустити, що хімічний потенціал графена змінюється зі зміною електричної напруги на затворі набагато швидше, ніж передбачається моделлю простого конденсатора. Наприклад, для досягнення значення хімічного потенціалу у 0,5 еВ у гетероструктурі з товщиною діелектрика d = 100 нм (це необхідно для отримання вимірюваного рівня модуляції) необхідно застосовувати електричну напругу на затворі у 18 В, тоді як експериментальні дані дозволяють припустити, що це значення досягається при електричній напрузі на затворі V_g = - 2 В.

a)



b)

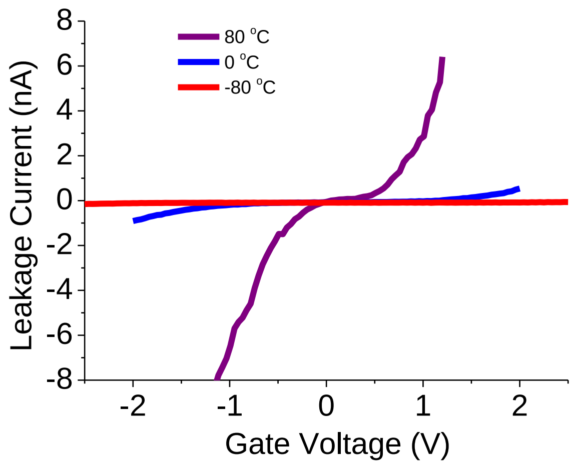


Рис. 2.1.3.2. Електричні властивості модулятора при різних температурах: а) Залежність електричного опору графена *R* від електричної напруги на затворі при температурах -80 °C, 0 °C та 80 °C; b) Виміряний електричний струм витоку крізь діелектрик HfO_2

Одним з можливих пояснень цього явища є ефект електрохімічного суперконденсатора з діелектриком HfO_2. Це новий ефект, який не був ретельно вивчений в літературі, крім декількох робіт. Наприклад, автори роботи [138] також мали можливість одержати значну модуляцію світла та ефект підвищеного зарядового допування графена у широкополосному модуляторі з використанням діелектрика Ta_2O_5 з великим значенням діелектричної проникності. Ефекти підвищеного зарядового допування графена та його оптичного поглинання зумовлені процесами електрохімії, що відбуваються всередині діелектриків з великим значенням діелектричної проникності при дії постійного та змінного електричних полів.

Щоб пояснити ефект суперконденсатора, можна розглянути структуру графенового електрооптичного модулятора у вигляді плоско-паралельного конденсатора, яку також можна розглядати як типову конфігурацію RAM комірки, так званий мемрістор. Вже добре встановлено [89], що зберігання даних у комірках пам'яті реалізується як зворотний ефект перемикання діелектричних властивостей від високого до низького ступеня електричного опору за допомогою впливу імпульсу електричного струму. Проте практичне використання оксидів металів з великим значенням діелектричної проникності у приладах зустрічається з декількома труднощами, головним з яких є неконтрольована і неприйнятно висока електропровідність. Висока електропровідність реальних діелектричних шарів обумовлена високою концентрацією природних дефектів ізолятора.

Дефекти у діелектриках з великими значеннями діелектричної проникності, зокрема у діелектриках HfO_2, Ta_2O_5, ZnO, TiO_2 тощо, відіграють вирішальну роль при роботі пристрою. Дефекти можуть створювати локалізовані стани у забороненій зоні діелектрика, що може істотно впливати на його транспортні властивості [139]. Для комірок резистивної пам’яті стан з низьким електричним опором відповідає або стану з високою концентрацією дефектів або специфічним просторовим розташуванням дефектів. В даний час найбільш обговорювана модель ефекту резистивної пам'яті базується на утворенні/дисоціації електропровідних шляхів у діелектриках з великими значеннями діелектричної проникності. Згідно з теоретичними розрахунками [140, 141], вакансії кисню (V_o) та міжвузельні положення кисню (O_i) є головними дефектами, присутніми у діелектрику HfO_2, як і в інших діелектриках з великими значеннями діелектричної проникності, таких як TiO_2, Ta_2O_5, CrO_x. Вакансії кисню можуть діяти як центри пасток для зарядів і несуть відповідальність за електропровідність діелектриків з великими значеннями діелектричної проникності.

Зазвичай точкові дефекти у кристалі є дефектами Шоткі або Френкеля. З точки зору Френкеля, під дією теплових флуктуацій іони можуть отримати достатню енергію, щоб залишити своє місце у кристалічній гратці і перескочити у міжвузельне місце всередині кристала. Згодом ці міжвузельні іони продовжують стрибати з одного міжвузельного місця до іншого, доки не знайдуться вакантні місця, де вони знову зафіксуються у вузлах кристалічної гратки. Інший спосіб формування цього дефекту – це міграція міжвузельного атома, коли атом не стрибає з одного міжвузельного місця в інше, але витягує регулюючий атом, що знаходиться у вузлі кристалічної гратки, у міжвузельне положення і переходить на його місце у вузлі кристалічної гратки. Така міграція призведе до обміну положеннями атомів і, отже, призведе до дифузійних процесів. Відповідно до механізму дефектів Шоткі, іонні кристали мають однакову концентрацію вакансій аніонів і катіонів, але не мають міжвузельних місць для розташування іонів. Ці дефекти, як правило, утворюються на поверхні кристалів і в області границь зерен, дислокацій і пор. Слід зазначити, що існують два типи дефектів Шоткі: катіонні та аніонні вакансії, внаслідок чого утворюється дипольний шар на границі дефектів. Саме ці шари складаються з позитивно заряджених нескомпенсованих катіонів на поверхні кристала і одночасно з нескомпенсованих негативно заряджених вакансій катіонів на поверхні границі кристала. Найкращий спосіб з'ясувати, які дефекти (Шотткі або Френкеля) найбільш імовірно присутні у кристалі, необхідно порівняти значення вільної енергії Гіббса необхідної для формування цих дефектів [142, 143]. Зазвичай утворення дефектів у кристалі призводить до порушення структури кристалу і, отже, збільшує його ентропію $S = k_B lnW$, де k_B – стала Больцмана, W – термодинамічна ймовірність, яка показує кількість можливих шляхів, якими може бути досягнутий даний стан системи.

У випадку дефектів Шоткі концентрація вакансій n_s визначається як $n_s = \mathrm{N}\exp\left(\frac{-\Delta H_s}{2k_BT}\right)$, де N – число дефектних місць, ΔH_s - зміна ентальпії системи, k_B - стала Больцмана, T – абсолютна температура системи. У випадку дефектів Френкеля концентрація вакансій n_s визначається як $n_s = \sqrt{NN'}\exp(\frac{-\Delta H_F}{2k_BT})$, де N – кількість дефектних ділянок, N'– кількість міжвузельних місць у кристалі, ΔH_F– зміна ентальпії системи, k_B – стала Больцмана , T – абсолютна температура системи.

Як показано експериментальними результатами [144, 145] та теоретичними розрахунками [146], у більшості оксидів металів, що є діелектриками з великими значеннями діелектричної проникності, аніони кисню та заряджені вакансії кисню вважаються рухомими. Шляхи перколяції іонів всередині діелектриків з великими значеннями діелектричної проникності складаються з дефектів, таких як межі зерен [147-150] та дислокації [151], які мають малу енергію активації процесу дифузії для міграції іонів. При прикладанні електричної напруги до затвору у діелектрику, який має товщину у сотні нанометрів, формується значне електричне поле, здатне значно прискорити швидкість дрейфу іонів і вакансій завдяки експоненціальній залежності їх швидкості дрейфу від напруженості електричного поля E як $v = \mu E exp\left(\frac{E}{E_0}\right)$, де v – дрейфова швидкість, μ – рухливість іонів, E_0 – інтенсивність характерного електричного поля рухомого заряду, E – інтенсивність електричного поля всередині діелектрика.

Як тільки до затвору прикладається електрична напруга, то електричне поле, що виникає у діелектрику з великим значенням діелектричної проникності, викликає рух дефектів всередині діелектрика внаслідок процесу ударної іонізації [152], і процес генерації іонів кисню та вакансій може бути описаний формулою $O_o \rightarrow V_o^{2+} + O_i^{2-}$, де O_o позначає атом кисню у кристалічній гратці, O_i^{2-} позначає іон кисню у міжвузельному положенні у кристалі HfO_2, V_o^{2+} позначає вакансію кисню у кристалічній гратці.

Тому завдяки прикладеному значному електричному полю, що супроводжується виділенням джоулева тепла, позитивно заряджені вакансії кисню мігрують до катода (шару графена). Оскільки графен володіє властивостями непроникності [124, 153], то позитивно заряджені вакансії кисню накопичується близько границі графена, що формує позитивно заряджений простіровий шар, як зазначено у роботі [154]. Оскільки графен заземлений, то утворюється подвійний електричний шар на границі між діелектриком HfO_2 та графеном.

Тим часом, як зазначено у роботі [147], іони кисню переходять до анода, де відбувається реакція окиснення з виробництвом пухирців кисню за наступною реакцією $O_i^{2-} \rightarrow 2e + \frac{1}{2}O_2 \uparrow$, де O_i^{2-} позначає іон кисню, що знаходиться в міжвузельному положенні у кристалі HfO_2, e – електричний заряд електрона, $O_{2\uparrow}$ позначає виробництво кисню у кристалі.

Дійсно, експериментально спостерігалася наявність бульбашок на анодному електроді. У роботі [96] експериментально підтверджено міграцію іонів кисню та вакансій, а також утворення газових бульбашок у діелектрику TiO_2 з великим значенням діелектричної проникності.

Щоб з'ясувати джерело бульбашок та їх виникнення за рахунок наявності електродів, а не діелектрика HfO_2 з великим значенням діелектричної проникності, було виготовлено додатковий зразок у вигляді плоско-паралельного конденсатора з конфігурацією Graphene@HfO_2@ Graphene@Quartz (для порівняння див. рис. 2.1.3.3). Шари графена служили в якості електродів для прикладання електричної напруги до затвору у діелектрику HfO_2. Було визначено, що виникнення бульбашок на поверхні електрода відбувається внаслідок фізико-хімічного процесу, що відбувається всередині діелектрика HfO_2.

Наявність бульбашок є важливим аргументом на користь механізму іонного транспорту для пояснення ефекту суперконденсатора, що спостерігається у діелектрика HfO_2.

(a)

(b)

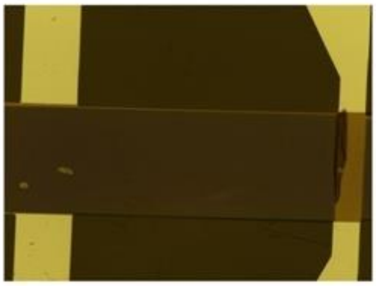


Рис. 2.1.3.3. Оптичне зображення електрооптичного модулятора Фабрі-Перо на графені зі структурою Cu @ HfO_2 @ Graphene @ HfO_2 @ Cu @ Cr @ Quartz: a) і b) оптичні зображення пристрою у режимах відбиття та проходження випромінювання безпосередньо після виготовлення зразка

Інший аргумент на користь механізму іонного транспорту виникає внаслідок появи електропровідних ниток у наших пристроях при деяких великих електричних напругах на затворі (рис. 2.1.2.1(c)), коли можна спостерігати великі стрибки електричного опору діелектрика при електричних напругах на затворі у 3 або 4 вольт, які можуть мати місце і при менших електричних напругах і пов'язані з появою електропровідних ниток.

Прямі спостереження ефектів перемикання електричного опору, зумовлені рухом кисню у діелектрику HfO_2 та Ta_2O_5, експериментально були проведені за допомогою скануючої синхротроної рентгенівської спектромікроскопії (STMX) дослідницькою групю Р. Стенлі Вільямса [155, 156]. Використовуючи скануючу синхротронну рентгенівську спектромікроскопію для вивчення динаміки перемикання електричного опору у мемрісторах HfO_2, група безпосередньо спостерігала формування локалізованого електропровідного каналу, що виникає через дефіцит кисню, оточеного областю з підвищеною концентрацією кисню та низькою електропровідністю.

Використовуючи трансмісійну синхротронну рентгенівську спектромікроскопію [155, 156], стало можливим досліджувати хімічні та просторові зміни, пов'язані з рухом атомів кисню всередині діелектрика HfO_2 при зміні його електричного опору від високого до низького значення. Використовуючи STMX, група дослідила хімічний склад та характеристики мемрістора на основі HfO_2 та Ta_2O_5, підданого операції електричного перемикання, використовуючи у якості еталонного зразка свіжовиготовлені діелектрики HfO_2 та Ta_2O_5. На рис. 2.1.3.4(а) представлена вольт-амперна характеристика мемристорної комірки після одного циклу електричних вимірювань. Після цього група застосувала STMX для отримання зображення комірки після її електричних вимірювань та спостерігала дві різні риси.

Було показано, що всередині діелектрика утворюється темна кільцева область, оточена яскравою областю. Були виміряні спектри цих областей для визначення їх хімічного складу. У роботі [155, 156] було показано, що спектри STMX, отримані від темного кільця відповідають більшій концентрації кисню, тоді як спектри, отримані від яскравої області відповідають нижчій концентрації кисню; обидва спектри порівнювалися зі спектрами еталонного свіжовирощених шарів HfO_2 та Ta_2O_5. Як стверджував Р. Стенлі Вільямс [155, 156], область з дефіцитом кисню була пов'язана з вакансіями кисню, наявність яких призводить до утворення у забороненій зоні діелектрика дефектних енергетичних станів, що відповідають за електропровідність діелектрика (рис. 2.1.3.4(е)).

Враховуючи, як було зазначено, що темне кільце відповідає області збагаченої киснем, що за даними спектроскопії відноситься до міжвузельного положення кисню [155, 156]. Отже, після процесу електричного впливу на діелектрики HfO_2 та Ta_2O_5 відбувається утворення збагаченої киснем і збідненої киснем областей, що обумовлено впливом прикладеного електричного поля, градієнтів заряду та температури.

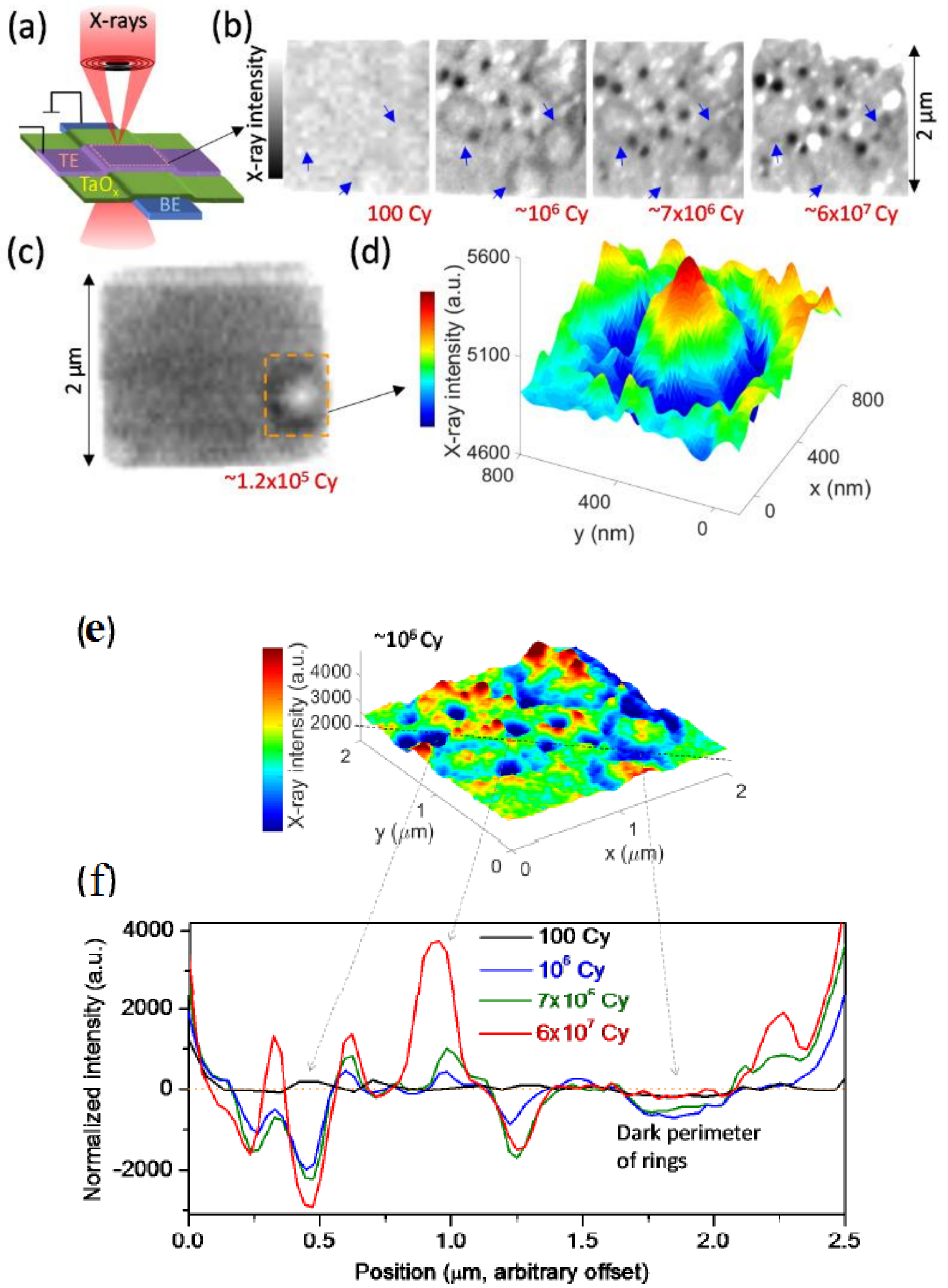


Рис. 2.1.3.4. Іонна провідність HfO_2: (a) залежність струму від напруги, що представляє явище переключення електричного опору у діелектрику Ta_2O_5; (b) – (c) Спектри рентгенівської спектромікроскопії агломерації іонів кисню та вакансій усередині діелектрика Ta_2O_5 при електричних вимірюваннях; (d) Рентгенівські спектри абсорбції кільцевої області у діелектрику HfO_2 з різною концентрацією іонів кисню ззовні та всередині області; (e) представлення енергетичних рівнів та забороненої зони ззовні та всередині кільцевої області [155, 156]

Оскільки графен непроникний для газів, то на границі між графеном та діелектриком HfO_2, відбувається утворення поверхневого електричного заряду, заряди якого накопичуються при прикладанні електричного поля до діелектрика HfO_2 [157]. Тому експериментальні результати дослідницької групи Р. Стенлі Вільямса [155, 156] підтверджують нашу гіпотезу про утворення подвійного електричного шару на границі між діелектриком HfO_2 та графеном.

Альтернативні пояснення отриманих експериментальних результатів та можливості роботи наших пристроїв при низьких електричних напругах можна знайти у грубій поверхні діелектрика HfO_2 у поєднанні з протоколом процесу перенесення графена на підкладку, який включає взаємодію графена з водою та органічними сполуками.

Отже, під час процесу перенесення графена вода або органічні сполуки можуть бути захоплені між шорсткою поверхнею діелектрика HfO_2 (рис. 2.1.3.5) та графеном.

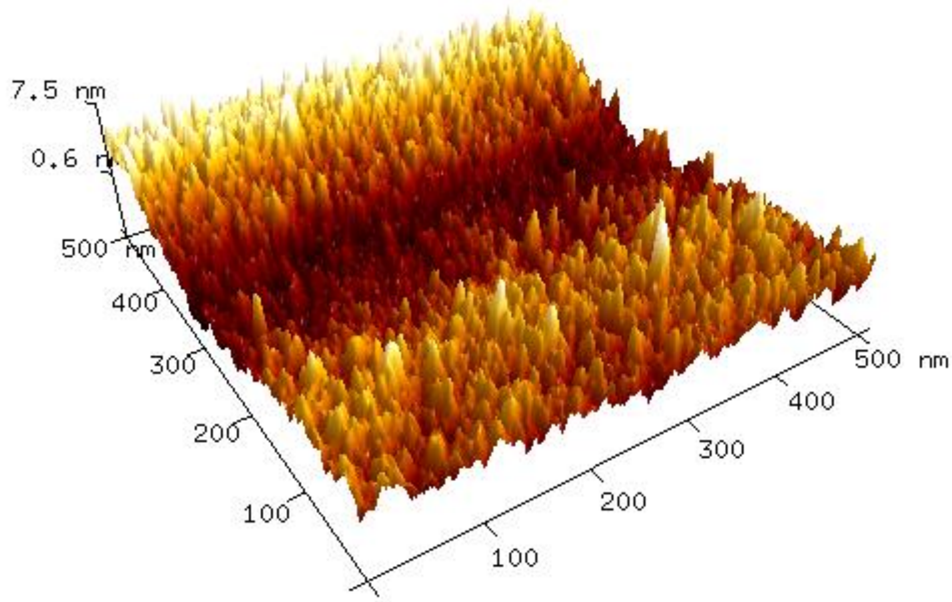


Рис. 2.1.3.5. 3D зображення отримане атомно-силовою мікроскопією поверхні свіжовиготовленого діелектрика HfO_2 методом електронно-променевого напилення. Товщина діелектрика HfO_2 становить 85 нм, розмір зерен становить у діаметрі близько 10 нм

Це може призводити до утворення подвійного електричного шару, який підсилює допування графена електричними зарядами під час електрооптичних експериментів за наявності води або інші органічних сполуки, що забезпечують ефект суперконденсатора.

2.1.4. Широкополосні Фабрі-Перо електрооптичні наномодулятори

Як зазначено у розділі 1, графен має стале оптичне поглинання у 2,3% від середнього інфрачервоного діапазону до видимого діапазону довжин хвиль електромагнітного спектра, яке виникає за рахунок його міжзонних оптичних переходів і може перебувати під активним управлінням електричного поля. А саме, оптичне поглинання графена може бути включене або виключене за допомогою електричної напруги на затворі, що веде до зміщення рівня Фермі графена до рівня, нижче якого проявляється блокуючий ефект Паулі, що призводить до того, що графен стає прозорим для електромагнітного випромінювання [158]. Незважаючи на те, що оптичне поглинання у 2,3% є досить високим для одного атомарного шару, але цього недостатньо для застосування більшості оптоелектронних приладів, як і для керування проходженням електромагнітного випромінювання крізь зразок. Щоб подолати це вузьке місце, були запропоновані різні конфігурації модуляторів, які дозволяють збільшити взаємодію графена з електромагнітним випромінюванням та досягти істотного допування графена електричними зарядами за допомогою прикладання електричної напруги до затвору.

Конфігурація запропонованого модулятора заснована на використанні структурованих стопок графена [159], гібридних плазмонних гетероструктур на графені та поєднанні графена з планарними фотонними резонаторами або з хвилеводами [131, 133, 160, 161]. Проте, мало що робиться досі для реалізації електрооптичних модуляторів на основі графена, що мають велику глибину модуляції світла при малих електричних напругах на затворі, що працюють у ближньому інфрачервоному та видимому діапазонах довжин хвиль з використанням твердотільних діелектриків. Ця реалізація є дуже складною, оскільки вимагає дуже великого електричного поля, здатного змінювати оптичне поглинання графена, величина якого знаходиться у діапазоні руйнування діелектрика та втрати ним ізоляційних властивостей.

Для досягнення модуляції оптичного поглинання графена у ближньому інфрачервоному діапазоні (λ = 1,5 мкм) або навіть у видимому (λ = 0,7 мкм) діапазоні довжин хвиль необхідне використання високоякісних діелектриків з великими значеннями діелектричної проникності або іонних рідин [137, 162]. Проте модулятори, засновані на використанні іонних рідин, зазвичай мають низьку швидкість відгуку, що не підходить для створення високочастотних електрооптичних модуляторів для взаємодії з чіпами.

У цьому розділі дисертації представлені нові результати з оптоелектроніки, де з використанням діелектрика HfO_2, виготовленого методом електронно-променевого напилення, стало можливим не тільки виконувати управління електрооптичними властивостями графена за допомогою невеликих електричних напруг на затворі, але й отримати високу глибину модуляції світла у режимах відбитті та проходження світла на довжинах хвиль λ = 1,5 мкм, 1,1 мкм і навіть 0,7 мкм.

Запропонована у дисертації нова база для електрооптичних модуляторів на графені заснована на конфігурації Фабрі-Перо. Завдяки багаторазовому відбиттю світла всередині оптичного резонатора, взаємодія речовини зі світлом істотно збільшилася, що надало можливість посилити ефект модуляції. Крім того, використання діелектрика HfO_2 з високим значенням діелектричної проникності дозволяє проводити значне електростатичне допування графена. У своїй роботі я використовувала тонкі металеві плівки, що виконували роль дзеркал для відбиття світла у резонаторі Фабрі-Перо та електродів затвора. Ця геометрія має перевагу у здатності електростатичного керування електрооптичними властивостями графена за допомогою прикладеної електричної напруги до графена одночасно з верхніх та нижніх електродів і таким чином максимізувати ефект модуляції.

Схематичне зображення моделі електрооптичного модулятора на основі графені наведено на рис. 2.1.4.1. Модулятор побудований з використанням діелектрика з високим значенням діелектричної проникності HfO_2 з товщиною $\lambda / 4n$, де λ – це робоча довжина хвилі модулятора, а n - показник заломлення. Графен розміщується у центрі оптичного резонатора, таким чином, що він повністю інкапсулюється шарами діелектрика HfO_2.

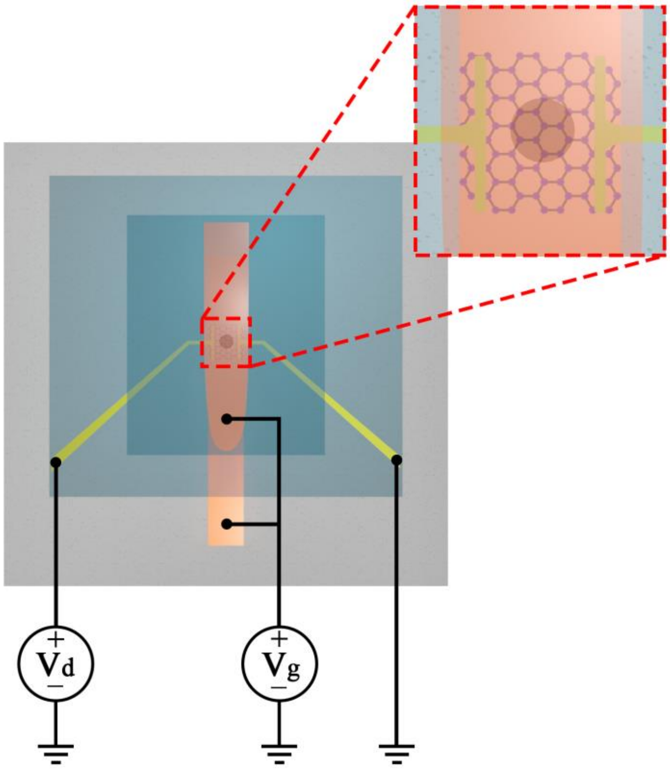


Рис. 2.1.4.1. Схематичне представлення моделі електрооптичного модулятора на основі графена. Тривимірне зображення модулятора, який складається з кварцової підкладки, металевих електродів, діелектричних шарів HfO_2, які повністю інкапсулюють один шар графена. До сторін графена під’єднані золоті електроди для запису електричного опору графена при прикладанні електричної напруги до модулятора

Для забезпечення електричних контактів та для виконання електричних та електрооптичних вимірювань до країв поверхні графена були приєднані золоті електроди. Спеціально оптимізуючи товщину нижнього металевого електрода, можна регулювати роботу модулятора або у режимі відбиття електромагнітного випромінювання та у режимі проходження електромагнітного випромінювання, або лише тільки у режимі відбиття електромагнітного випромінювання.

Виготовлення модулятора Фабрі-Перо на основі графена починається з очищення кварцової підкладки ацетоном та IPA, а потім за допомогою електронно-променевого напилення тонкоплівкових шарів металів та діелектриків. Застосовуючи тіньову маску, спочатку наносився адгезійний шар Cr товщиною 1,5 нм, після чого відбувалося осадження шару металу Cu, Ag або Au.

Якщо модулятор складався з Cu або Ag електродів затвору, то тонкий шар діелектрика HfO_2 товщиною 10 нм був нанесений на шар Cu або Ag перед тим, як вийняти зразки з робочої камери для запобігання їх окисненню та деградації їх електрооптичних властивостей. Виконавши цей крок, зразок був закритий широкою тіньовою маскою з тефлону для забезпечення необхідної товщини діелектрика HfO_2.

CVD графен спочатку був вирощений на мідній підкладці. Для протравлювання міді, спочатку шар поліметилметакрилату (ПММА) був накладений на поверхню графена, щоб гарантувати його захист для подальшої процедури зволоження. Потім мідний лист основи зразка протравлювали у розчині персульфату амонію, і отримана мембрана графен-ПММА була розміщена у деіонізованій воді на кілька годин для її очистки. Після цього на пристрій переносили мембрану графен-ПММА, після чого його випікали при температурі 170 °C протягом 10 хв для кращої адгезії графена до поверхні діелектрика HfO_2. Як тільки це було досягнуто, шар ПММА був усунений в ацетоні IPA, після цього пристрій промивався у IPA. Процес фотолітографії з електронно-променевим напиленням шарів Au та Cr був виконаний для виготовлення контактів до листа графена. Негативний тональний фоторезист використовувався для визначення геометрії активної області пристрою на CVD графені. Залишок графена було усунено за допомогою $Ar:O_2$ плазмового травлення. Далі верхній шар діелектрика HfO_2 накладали безпосередньо поверх області з CVD графеном, а ділянка з золотими контактами була накрита тефлоновою тіньовою маскою. Верхній електрод затвора виготовляли за допомогою процедури фотолітографії, після чого наносилися тонкі плівки Cu або Ag. Додатковий шар діелектрика HfO_2 товщиною 10 нм далі наносився поверх електроду Cu або Ag. Після виконання цих кроків, було проведено Lift-off процедуру.

Оптичні спектри вимірювалися за допомогою спектрометра з перетворенням Фур’є Bruker Vertex 80 та з мікроскопом Hyperion 3000. Результати вимірювань електрооптичного модулятора на графені, який працює на телекомунікаційній довжині хвилі у 1,55 мкм, зображені на рис. 2.1.4.2–2.1.4.3.

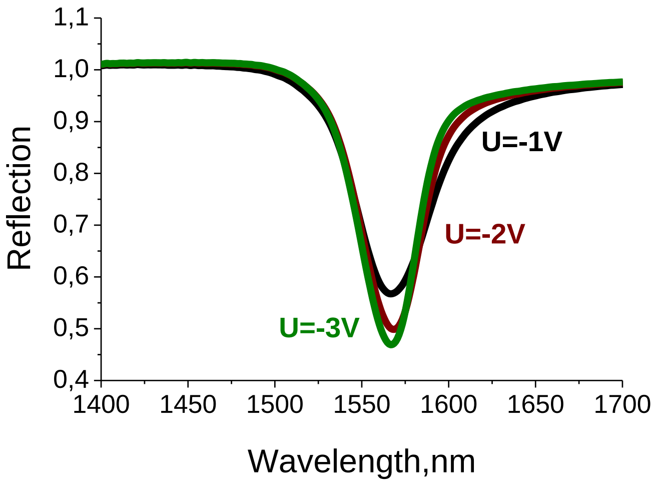
Структура електрооптичного модулятора була оптимізована для роботи у режимі відбиття електромагнітного випромінювання шляхом вибору товщини нижнього мідного електрода у 70 нм, а товщини верхнього мідного електрода у 30 нм. Отримані електрооптичні спектри нашого приладу показують глибину модуляції у режимі відбиття електромагнітної хвилі у 20% при електричній напрузі на затворі від -1 В до -3 В.

Оскільки графен є електростатично керованим прикладеною до затвору електричною напругою, то положення резонансної кривої резонатора Фабрі-Перо змінюється. Це пов'язано з залежністю комплексної діелектричної проникності графена від прикладеної електричної напруги [163] відповідно до формули

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{i\sigma_{total}(\omega)}{\varepsilon_0\, \omega\, d_{graphene}}, \qquad (2.1.4.1)$$

де ε_0 – електрична стала, ω – кутова частота електромагнітної хвилі, $d_{graphene}$ – товщина одношарового графена рівна 0,335 нм, $\sigma_{total}(\omega)$ – питома електропровідність.

а)



b)

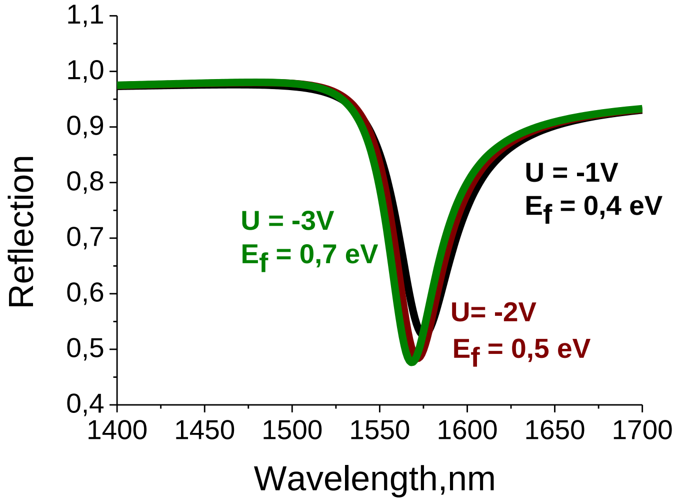


Рис. 2.1.4.2. Вплив електричної напруги на затворі електрооптичного модулятора на графені на зміну резонансної довжини хвилі резонатора: а) вихідні експериментальні значення амплітуди світлової хвилі відбитої від електрооптичного модулятора на графені при різних значеннях електричної напруги на затворі; b) результати комп'ютерного моделювання у випадку абсолютної величини відбитого світла від пристрою при різних значеннях електричної напруги на затворі

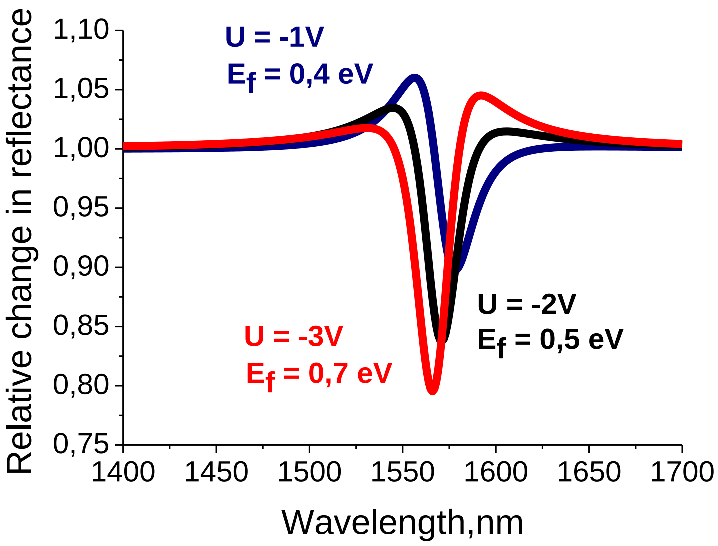


Рис. 2.1.4.3. Результати комп'ютерного моделювання, що відображають відносну зміну амплітуди відбитого приладом світла від пристрою при різних значеннях електричної напруги на затворі

Вираз для питомої електропровідності $\sigma_{\mathrm{total}}(\omega)$ має вигляд

$$\sigma_{\mathrm{total}}(\omega) = \frac{e^2}{4\hbar}\Big[\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi}\arctan\left(\frac{\hbar\omega - 2E_F}{2k_B T}\right) - \frac{i}{2\pi}\ln\left(\frac{(\hbar\omega + 2E_F)^2}{(\hbar\omega - 2E_F)^2 + 4{k_B}^2 T^2}\right) + \frac{i\,8k_B T}{\pi\hbar\,(\omega + i\gamma)}\ln\left(2\cosh\left(\frac{E_F}{2k_B T}\right)\right), \qquad (2.1.4.2)$$

де E_F – енергія Фермі графена, T – температура, k_B – стала Больцмана, and γ – параметр електронних зіткнень, ω – кутова частота електромагнітної хвилі, $\hbar$ – стала Планка, e – заряд електрона.

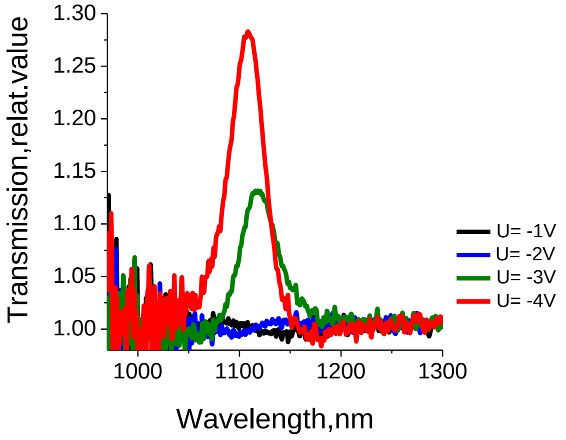
При прикладанні електричної напруги до графена значення його енергії Фермі змінюється через зміну концентрації заряджених частинок відповідно до формули $E_F = \hbar v_F\sqrt{\pi n}$, де v_F – швидкість зіткнення електронів, рівна 10^6 м/с, ω – кутова частота електромагнітної хвилі [162].

У моделі плоско-паралельного конденсатора щільність електричних зарядів n може бути розрахована за формулою $n = \frac{k\,\varepsilon_0}{D\,e}V_{gate}$, де k – відносна діелектрична проникність діелектрика HfO_2, ε_0 – електрична стала, D товщина діелектрика HfO_2, V_{gate} – електрична напруга на затворі [162].

Оскільки енергія Фермі графена змінюється, то змінюється також і комплексна діелектрична проникність графена, а також його оптична провідність. При зміні значення комплексної діелектричної проникності графена змінюється і значення його комплексного коефіцієнта заломлення, що, згідно з наведеною математичною моделлю у розділі 4.2 дисертаційної роботи, призводить до зміни оптичної відповіді та коефіцієнтів відбиття та проходження електромагнітної хвилі крізь речовину при прикладанні електричної напруги до графена. Отже значення резонансної довжини хвилі резонатора змінюється до тих пір, доки графен стає достатньо легованим і досягаються умови для прояву блокування Паулі [158, 163]. Характер цієї зміни зображений на рис. 2.1.4.2, де результати комп’ютерного моделювання представлені поряд з отриманими експериментальними даними. Результати іншого пристрою [163], що працює на довжині електромагнітної хвилі близько 1,1 мкм, як у режимі відбиття та і у режимі проходження електромагнітного випромінювання, показані на рисунку 2.1.4.4(a, b).

У цьому випадку товщина діелектрика HfO_2 становила d = 100 нм, верхній затвор був золотим з товщиною d = 30 нм, а нижній затвор був мідним з товщиною d=30 нм. У режимі відбиття електромагнітного випромінювання глибина модуляції дорівнювала 13%, тоді як у режимі проходження електромагнітного випромінювання глибина модуляції зростала до 30%. У випадку, коли товщина діелектрика HfO_2 становила d = 70 нм, і обидва затвори були виготовлені з тонкого шару срібла товщиною d=30 нм, у режимі проходження електромагнітного випромінювання резонатор Фабрі-Перо діє як смуговий фільтр.

a)



b)

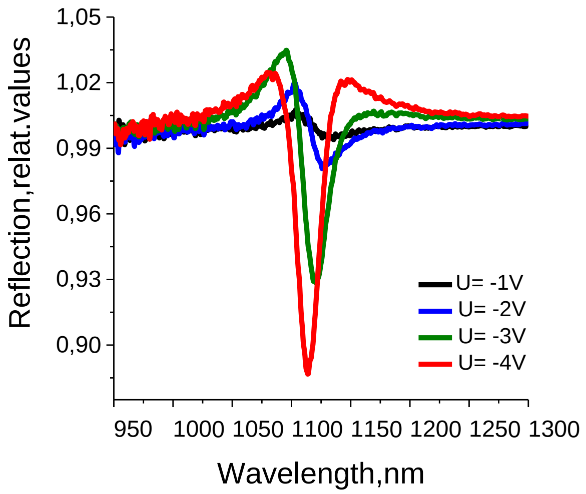


Рис. 2.1.4.4. Характеристики модулятора Фабрі-Перо. а) відносна зміна коефіцієнта пропускання пристрою, розробленого для роботи на довжині хвилі 1,1 мкм при різних електричних напругах на затворі відносно 0 В; b) відносна зміна коефіцієнта відбиття пристрою, розробленого для роботи на довжині хвилі 1,1 мкм при різних електричних напругах на затворі відносно 0 В

При підсвічуванні його білим світлом, світлова хвиля у режимі проходження модулюється. Таким чином, у цьому приладі було можливим спостерігати модуляцію зображення за допомогою кремнієвого сенсора із зарядовим зв'язком (ПЗЗ), використовуючи його широкосмугове освітлення.

Як зазначено у нашій роботі [163], частотні характеристики виготовлених графенових електрооптичних модуляторів були вивчені шляхом прикладаання синусоїдальної електричної напруги до затвору (частотою до 1 МГц) та проводилося вимірювання відбиття лазерного діодного променя на довжині електромагнітної хвилі 1571 нм (рис. 2.1.4.5(а)). Причому електричні напруги, необхідні для досягнення високої глибини модуляції, вищі, ніж електричні напруги, необхідні для досягнення малої глибини модуляції. Проте нашому приладу не шкодить також робота і при високих значеннях електричної напруги та високих частотах на затворі. Модуляція вихідного оптичного сигналу змінюється від зміщеного по фазі на 180° при електричній напрузі на затворі 0 В до сигналу з подвоєнною частотою при напрузі на затворі -0,6 В, а також до сигналу з набагато більшою амплітудою і тією ж самою фазою при електричній напрузі зміщення на затворі -1,2 В. В останньому випадку глибина модуляції досягала 40%.

Значна модуляція, отримана при застосуванні прямокутного сигналу з пік-до-піку амплітудою рівною 14 В та електричною напругою зміщення на затворі -0,9 В (рис. 2.1.4.5(с)), показує, що швидкість реакції пристрою насправді може бути значною мірою вищою, і була обмежена лише нашою системою вимірювання. На рисунку 2.1.4.5(с) представлена крива відбиття електромагнітного випромінювання, отримана при повільній зміні електричної напруги на затворі. Крім того, як зазначалося вище, було проведено комп’ютерне моделювання досліджуваного процесу та порівняння їх результатів з результатами проведених експериментальних вимірювань, що показало їх добре узгодження. З порівняння кривих відбиття електромагнітного випромінювання на рисунках 2.1.4.5(а) та 2.1.4.5(с), з’ясовується визначальний вплив електричної напруги зміщення на затворі на величину модуляції.

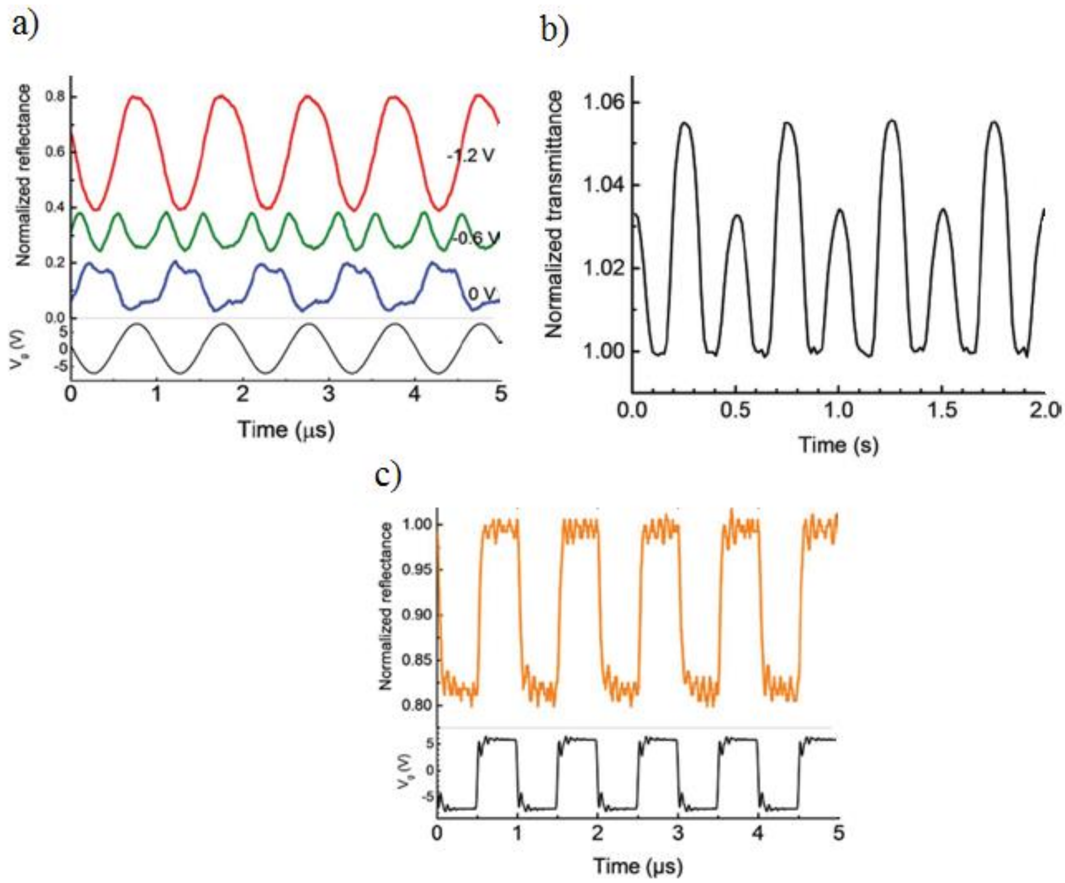


Рис. 2.1.4.5. Вигляд високочастотної модуляції розробленого електрооптичного модулятора: a) модуляція відбитого електромагнітного випромінювання на довжині хвилі 1571 нм. Синусоїдальна функція з частотою 1 МГц та пік-до-піку амплітудою від 16 В при різних значеннях електричної напруги зміщення на затворі; b) модуляція пропускання білого світла (відфільтрованого резонансом на довжині хвилі 830 нм) пристроєм. Електрична напруга синусоїдальної форми з частотою 2 Гц та амплітудою пик-до-піку 8 В прикладена до верхнього та нижнього затворів; c) модуляція прямокутним сигналом

При електричній напрузі зміщення на затворі -0,6 В, модуляція відбувається на піках кривої відбиття електромагнітного випромінювання при 0,4 еВ, що приводить до подвійної частотної характеристики. Нарешті, при електричній напрузі зміщення на затворі -1,2 В модуляція відбувається на позитивному крутому схилі кривої відбиття електромагнітного випромінювання, що забезпечує найсильнішу модуляцію.

Щоб показати, що модулятори на основі графену можуть працювати на частотах близьких до видимої області спектра, на рисунку 2.1.4.5(b) наведена модуляція джерела білого світла виготовленим модулятором. Застосовуваний електричний сигнал був синусоїдальним з частотою 2 Гц та з 8 В пік-до-піку амплітудою при електричній напрузі зміщення на затворі у 0 В. Модуляція у цьому випадку виникає, в першу чергу, через повільний механізм асиметричної реакції з подвоєнням частоти при зміні значення енергії Фермі у обох напрямках відносно точки електричної нейтральності.

На рис. 2.1.4.5(a) криві відбиття електромагнітного випромінювання нормалізовані відносно до відбиття електромагнітного випромінювання при нульовій електричній напрузі на затворі та для чіткості зміщені по вертикальній вісі.

2.2. Вуглецеві нанотрубки як перетворювачі електромагнітного випромінювання

Для детектування та демодуляції оптичних сигналів, що розповсюджуються по оптоволоконним лініям зв’язку, та їх перетворення в електричні сигнали радіотехнічних пристроїв застосовуються різноманітні типи фотодетекторів. Волоконно-оптичні перемикачі використовуються для перерозподілу оптичної потужності між волоконними світловодами. При побудові нанорозмірних пристроїв постає задача знаходження нових пристроїв та матеріалів для детектування та перетворення електромагнітних сигналів. Перспективними матеріалами для детектування електромагнітного випромінювання та перетворення його в сигнали іншого типу є карбонові наноматеріали. Вуглецеві наноматеріали, такі як вуглецеві нанотрубки (ВНТ) та графен, мають унікальні властивості для побудови фотоприймачів.

Фотодіод є напівпровідниковим пристроєм з *p*-*n*-переходом і внутрішнім збідненим електричними зарядами шаром між *p*- та *n*- шарами збагаченими електричними зарядами. У ньому створюється фотострум шляхом генерації електронно-діркових пар при поглинанні світла у власній або збідненій зарядами області. Створений таким чином фототок пропорційний інтенсивності поглиненого світла. Інтенсивність поглинання фотонів залежить від енергії фотонів. Якщо поглинання відбувається в збідненій зарядами області *p-n*-переходу то під дією електричного поля, що діє в збідненій зарядами області, дірки рухаються до анода, а електрони рухаються до катода, тим самим створюючи фотострум.

Електронна зонна структура ВНТ суттєво залежить від діаметра ВНТ. Це означає, що ВНТ можуть мати або напівпровідникові або металеві властивості. Час рекомбінації носіїв електричних зарядів залежить як від легування, так і від присутності домішок, але типові значення часу рекомбінації варіюються у межах 1–10 пс. Існують різні типи фотодетекторів, що працюють у оптичному, інфрачервоному та терагерцевому частотних діапазонах.

Вплив інфрачервоного випромінювання на термоелектричні властивості композиту ВНТ

Часто приймається, що електромагнітна хвиля не чутлива до деталей структури малих частинок в порівнянні з довжиною хвилі падаючого випромінювання. Але однією з найбільш цікавих особливостей наночастинок є те, що вони можуть проявляти такі оптичні властивості, які майже повністю визначаються їх формою і мало схожі на властивості масивного матеріалу. Тому, об'єктом досліджень було обрано багатошарові вуглецеві нанотрубки розміщені у матриці політетрафторетилену (Ф4). Досліджувався вплив інфрачервоного випромінювання на термоелектричні властивості композиту Ф4-ВНТ та встановлення особливостей поглинання інфрачервоного випромінювання композитом фторопласт (Ф4) – багатошарові вуглецеві нанотрубки (ВНТ) [164-170]. У роботі використовувались два джерела генерації ІЧ-випромінювання: джерело немонохроматичного світла - лампа накалювання та лазерна установка, яка генерувала монохроматичний пучок з довжиною хвилі λ = 1,06 мкм, часом генерації τ = 1–2 мсек, енергією вихідного пучка E = 100 мДж.

Установка для вимірювання дії немонохроматичного ІЧ-випромінювання на композити Ф4-ВНТ з різним процентним вмістом ВНТ (рис. 2.2.1), складається з металевого зразка - еталона Al та металевого зразка – датчика Al на який у подальшому наносяться тонким шаром чи у вигляді сплюсненої таблетки досліджувані зразки Ф4-ВНТ з різною концентрацією ВНТ. Обидва металеві зразки Al – еталону та датчика, з'єднуються з мультиметрами за допомогою диференційної термопари.

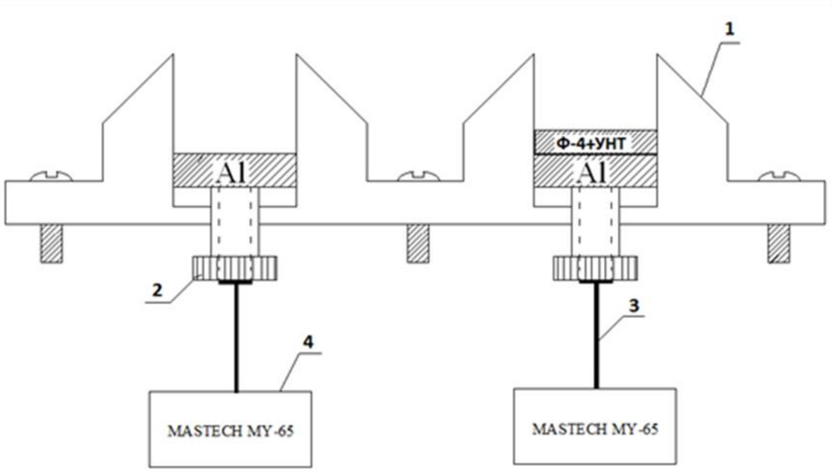


Рис. 2.2.1. Схема приладу для вимірювання дії немонохроматичного інфрачервоного випромінювання на композити Ф4-ВНТ та еталон Al: 1 – корпус; 2 – подъемный винт; 3 – дифференциальная термопара; 4 – мультиметр

Потік електромагнітного випромінювання, який генерується і випромінюється лампою накалювання взаємодіє з речовинами Al – еталону та досліджуваним композитом Ф4-ВНТ. У результаті цієї взаємодії у речовинах генерується потік вільних носіїв заряду, який призводить до появи термоерс, значення якої фіксуються за допомогою мультиметрів. Отримані значення напруги на еталоні і зразку Ф4-ВНТ переводяться у значення температури, використовуючи градуюючу таблицю для термопари хромель-алюмель.

Необхідно також зазначити, що для отримання досліджуваних зразків фторопласту Ф4 та багатошарових ВНТ, використовували змішування порошку Ф4ПН20 з багатошаровими ВНТ за наявності ПАР, коагуляцію емульсії Ф4-Д на ВНТ та гаряче пресування.

На рис. 2.2.2 представлена схема експериментальної установки для вимірювання дії монохроматичного ІЧ-випромінювання на композити Ф4+3% ВНТ, Ф4+5% ВНТ різної товщини. Метою цього експерименту було дослідження характеру зміни інтенсивності поглинутого ІЧ-випромінювання в залежності від товщини досліджуваних зразків.

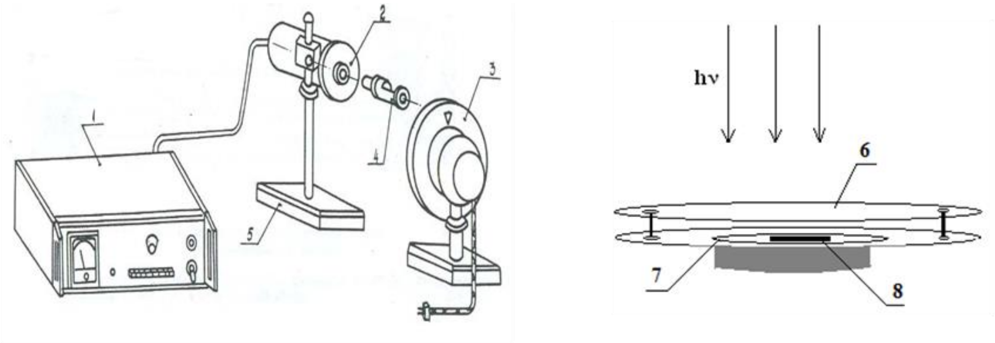


Рис. 2.2.2. Схематична установка лазера: 1–блок реєстрації ; 2– головка вимірювальна; 3–послаблювач потужності; 4–визир; 5–механізм юстирування; 6– металічна корпус; 7– скло; 8– досліджуваний зразок

За допомогою методу механічного стиснення отримувалися зразки різної товщини композитів Ф4+3% ВНТ, Ф4+5% ВНТ. Отриманий зразок певної товщини, поміщався на скло, яке розміщувалося між двома металевими дисками, які у подальшому з’єднувались гвинтами. Дана металева конструкція кріпилася до вимірювальної головки, яка фіксувала значення енергії лазерного випромінювання, що проходило крізь досліджуваний зразок.

Принцип дії приладу полягав у поглинанні прийомним елементом (вимірювальною головкою) потужності (чи енергії) лазерного випромінювання і перетворення його в еквівалентне значення термоелектрорушійної сили, значення якого фіксувалося і знімалося з блоку реєстрації.

Термоелектричні властивості нанокомпозиту $LaNi_5$ з вуглецевими нанотрубками

Робота фототермоелектричних детекторів залежить від значення коефіцієнта Зеєбека та коефіцієнта теплопровідності ВНТ. Значення коефіцієнта Зеєбека залежить від ступеня легування та температури ВНТ. Коефіцієнт Зеєбека металевих та напівпровідникових CNT поводиться аналогічно їх значенням для графена. При відсутності легування, як напівпровідникові, так і металеві ВНТ мають нульове значення коефіцієнта Зеєбека, а при збільшенні ступеня легування ВНТ металевого типу досягають максимального значення коефіцієнта Зеєбека у 40 мкВ/К, а максимум для ВНТ напівпровідникового типа становить 300 мкВ/К. Коефіцієнт теплопровідності окремих ВНТ залежить від їх діаметра, температури та якості ВНТ, та зазвичай має значення від 1000 до 3000 Вт/мК.

Метою даного розділу є визначення термоелектричних властивостей нанокомпозиту $LaNi_5$ з вуглецевими нанотрубками та визначення процесів зміни значень коефіцієнта α для різного процентного вмісту ВНТ у композиті $LaNi_5$–ВНТ, а саме: $LaNi_5$+4,27% ВНТ, $LaNi_5$+8,5% ВНТ, $LaNi_5$+14% ВНТ, $LaNi_5$+18,2% ВНТ, $LaNi_5$+23,8% ВНТ, $LaNi_5$+29,6% ВНТ, $LaNi_5$+41,6% ВНТ, ВНТ [167, 170, 171, 174]. Лінійний розмір частинок сплаву $LaNi_5$ знаходився у діапазоні значень 15–30 мкм, середній діаметр ВНТ дорівнює 10±2 нм при середній товщині стінки ВНТ рівної 2 нм.

Виявлено збільшення значень коефіцієнта Зеєбека α,мкВ/С для сплаву $LaNi_5$ при додаванні до нього вуглецевих нанотрубок. Процентний вміст ВНТ у композиті $LaNi_5$–ВНТ знаходився у межах 4,27% до 41,6% ВНТ. На рис. 2.2.3 представлена залежність зміни коефіцієнта Зеєбека α, мкВ/С від щільності ρ, г/см^3 масиву $LaNi_5$–ВНТ.

Нижче у таблиці наведені експериментальні дані для максимальних (α_{max}) та мінімальних (α_{min}) значень α в залежності від процентного вмісту ВНТ у нанокомпозиті $LaNi_5$–ВНТ. Максимальним значенням α відповідають значення щільності зразків для початкового ступеня їх стиснення, а мінімальним значенням коефіцієнта Зеєбека α відповідають значення щільності зразків $LaNi_5$ –ВНТ при максимальному ступені їх деформації.

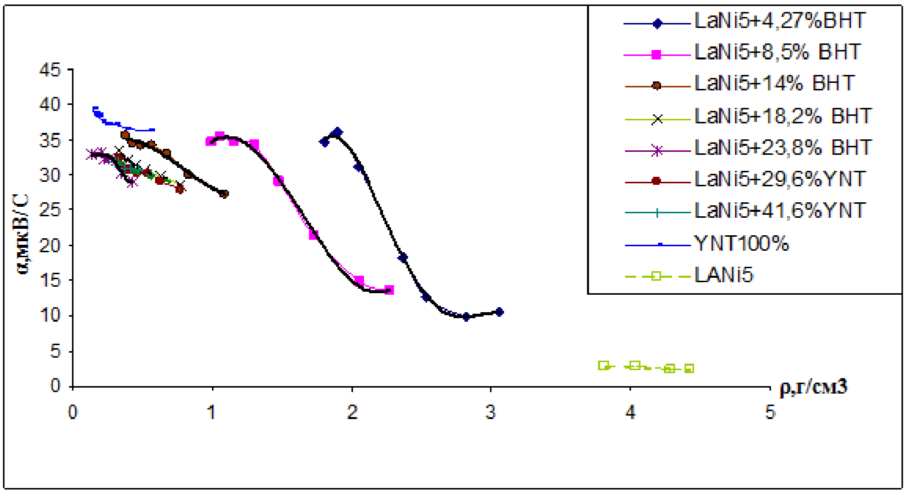


Рис. 2.2.3. Залежність коефіцієнта Зеєбека α, мкВ/С від щільності масиву $LaNi_5$ –ВНТ при зменшенні його щільності: 1 – $LaNi_5$, 2 – $LaNi_5$+4,27% ВНТ, 3 – $LaNi_5$+8,5%ВНТ, 4 – $LaNi_5$+14%ВНТ, 5– $LaNi_5$+18,2%ВНТ, 6 – $LaNi_5$+23,8%ВНТ, 7– $LaNi_5$+41,6%ВНТ, 8– ВНТ

Таблиця 2.2.1

Зразки	α,мкВ/С				ε,% (±1%)
	α_{max}, мкВ/С (±0,1)	ρ,г/см^3 (±0,01г/см^3)	α_{min},мкВ/С (±0,1)	ρ, г/см^3 (±0,01 г/см^3)	
$LaNi_5$	2,7	3,8	2,4	4,4	15
$LaNi_5$+4,27%ВНТ	34,8	1,8	10,5	3,1	1,9
$LaNi_5$+8,5%ВНТ	34,8	1,0	13,5	2,3	1,5
$LaNi_5$+14%ВНТ	35,7	0,4	27,3	1,1	1,2
$LaNi_5$+18,2%ВНТ	33,6	0,3	28,5	0,8	1,3
$LaNi_5$+23,8%ВНТ	33,0	0,1	29,1	0,4	1,3
$LaNi_5$+29,6%ВНТ	32,4	0,3	27,9	0,8	1,4
$LaNi_5$+41,6%ВНТ	31,8	0,3	29,4	0,7	1,3
ВНТ	39,3	0,1	36,3	0,5	1,3

З таблиці 2.2.1 видно, що при початковому ступені стиснення зразка та при концентрації 4,3 % ВНТ у композиті $LaNi_5$–ВНТ максимальне значення α досягає насичення, яке за своєю величиною значно (у 12 разів) вище, ніж для сплаву $LaNi_5$. Подальше збільшення концентрації ВНТ призводить до незначного зменшення α_{max} і зменшення щільності ρ в область більш низьких значень. Однак, при максимальному ступені деформації композиту $LaNi_5$ – ВНТ має місце монотонне зменшення коефіцієнта αmin із зростанням значень щільності ρ. Експериментально спостережувані зміни коефіцієнта Зеєбека можуть бути пов'язані з встановленням електричного контакту ВНТ з частинками $LaNi_5$ у процесі їх стиснення, перенесенням електронів від металевих частинок до ВНТ та електростатичною взаємодією між його компонентами.

Електричні властивості композиту Ф4-ВНТ

Багато з електронних властивостей вуглецевих нанотрубок визначаються їх унікальною анізотропною структурою і високою електричною провідністю. Слід розрізняти електропровідність індівідуальних нанотрубок (одношарових і багатошарових) та провідність матеріалу або композиту, що складаються з таких трубок.

Аналіз накопичених експериментальних даних показує, що навіть значення провідності індівідуальних нанотрубок, які виміряні різними групами, можуть відрізнятись один від одного в межах декількох порядків величини. Це зумовлено відмінностями структур нанотрубок, хиральністю, наявністю дефектів гексагонального шару, приєднаних радикалів (ОН–, СО– та ін.), які змінюють положення валентної зони і зони провідності. Електропровідність матеріалу, який складається з нанотрубок, нанотрубок та фторопласту в значній мірі залежить від ступеню контакту між сусідніми нанотрубками та між частинками фторопласту, а також від наявності та складу домішок [170, 171].

Нижче, представлений графік залежності логарифму електропровідності Lg σ, $(Ом\ см)^{-1}$ порошкоподібного та спресованого композиті Ф4-ВНТ в залежності від процентного вмісту ВНТ. Логарифм електропровідності Lg σ, $(Ом\ см)^{-1}$ значним чином залежить від структури досліджуваного зразка. Так, для спресованої структури Ф4-ВНТ поріг перколяції протікання електричного струму через зразок починається раніше ніж для порошкоподібного композиту Ф4-ВНТ.

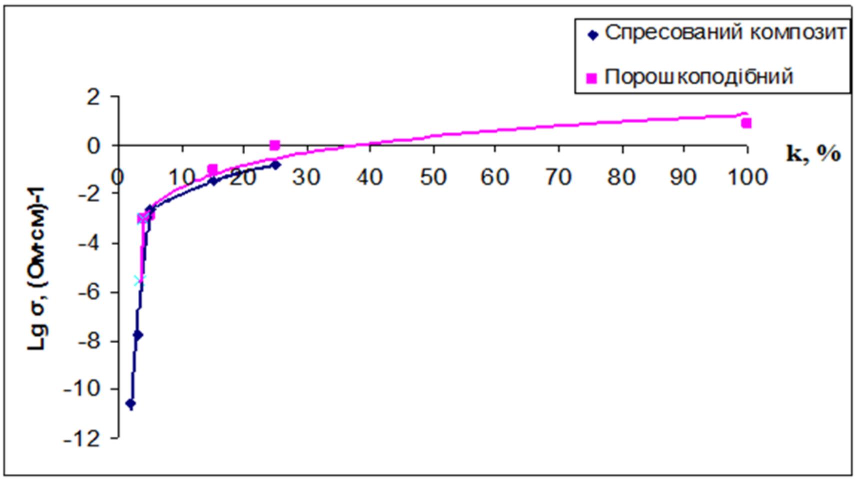


Рис. 2.2.4. Залежність логарифму електропровідності композиту Ф4-ВНТ в залежності від процентного вмісту ВНТ у зразку

Це пояснюється тим, що при стисканні досліджуваного зразку, змінюється орієнтація ВНТ з вертикальної у переважно горизонтальний напрямок, що призводить до збільшення площі контакту між сусідніми нанотрубками і початку протікання електричного струму через зразок. Отже, електропровідність масиву Ф4-ВНТ залежить не тільки від концентрації ВНТ у зразку, а також і від структури зразку.

Графік функції σ(k) описується експоненційною залежністю. Видно, що зі збільшенням процентного вмісту ВНТ у наповнювачі Ф4 відбувається монотонний ріст кривої σ(k). З літературних даних відомо, що вуглецеві нанотрубки мають низьку концентрацію вільних носіїв заряду, але досить велику їх рухливість, більш того фторопласт, який за своєю природою є діелектриком, має малу кількість вільних носіїв заряду. Отже при додаванні ВНТ до зразку Ф4 різної концентрації, у композиті Ф4-ВНТ збільшується як концентрація, так і рухливість вільних носіїв заряду, які приймають участь у процесах електропровідності, що і можна побачити на рис. 2.2.5.

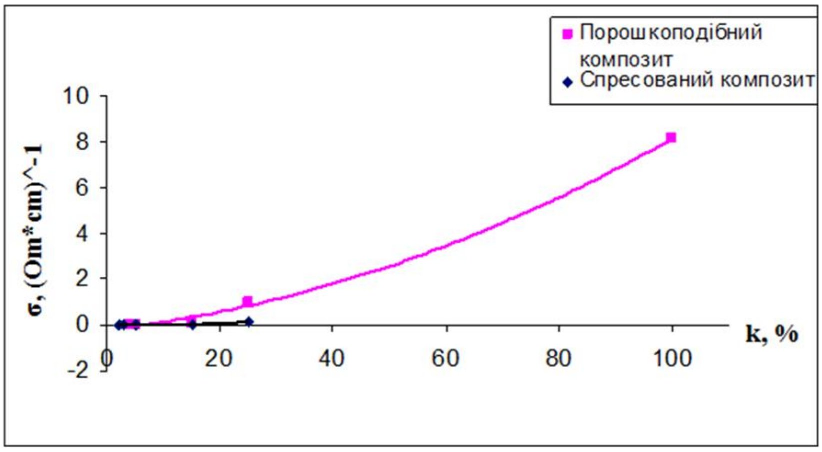


Рис. 2.2.5. Залежність електропровідності композиту Ф4-ВНТ в залежності від концентрації ВНТ у зразку

На рис. 2.2.6 наведені електронно-мікроскопічні знімки для композитів Ф4+5% ВНТ. Дані знімки були отримані за допомогою електронного мікроскопа фірми JEOL, збільшення поверхні зразків електронним мікроскопом сягало 1 мкм.

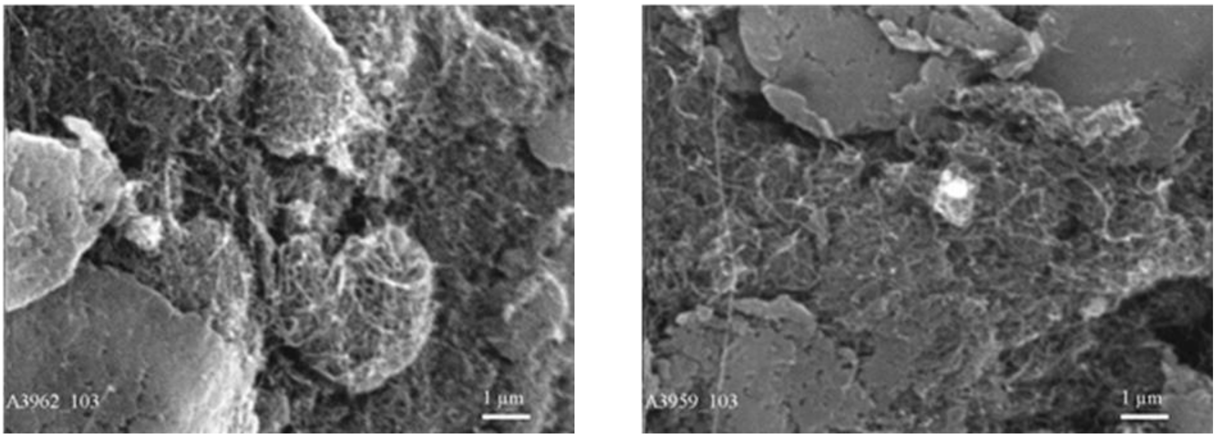


Рис. 2.2.6. Електронно-мікроскопічні знімки Ф4+5%НТ

З електронних знімків видно, що вуглецеві нанотрубки представляють собою конгломерати переплутаних волокон, які розташовуються не упорядковано відносно фторопласту Ф4. На рис. 2.2.6 (праворуч) можна бачити тонкі ниті вуглецевих нанотрубок, що простираються уздовж матриці фторопласту і які вносять основний вклад у процеси нагрівання та теплопередачі композиту Ф4+5% ВНТ. Отримані електронно-мікроскопічні знімки композиту Ф4+25% ВНТ показали, що вуглецеві нанотрубки у даному композиті, розташовуються більш упорядковано вздовж матриці-наповнювача Ф4. Можна пояснити зміну діелектричної проникності середовища (рис. 2.2.7) від концентрації наповнювача у ньому через зміну форми наноструктури унаслідок механічного перемішування та стиску в полімері змінюється від витягнутої до глобулярної, що призводить до зміщення порогу перколяції у бік великих концентрацій і призводить до зменшення діелектричної проникності композиту. У результаті дії всіх цих механізмів величина ε знижується. Подальше зростання ε зі збільшенням концентрації наповнювача у композиті, пояснюється збільшенням кількості агломератів і пучків нанотрубок, що зменшує діелектричний прошарок між провідними структурами і призводить до зростання електричної ємності.

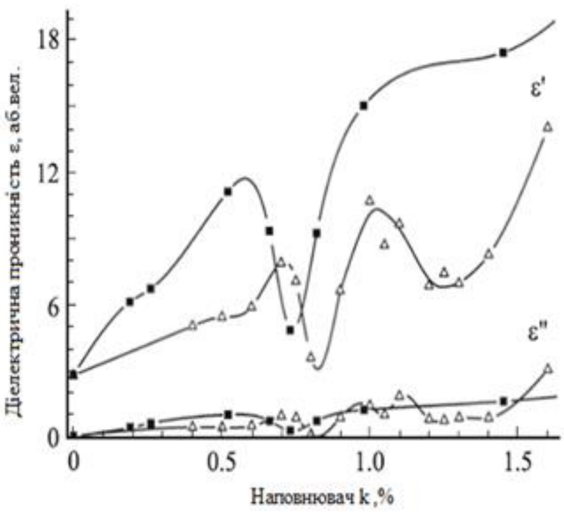


Рис. 2.2.7. Залежність діелектричної проникності композиту ε, абс. вел. від концентрації k,% наповнювача у ньому [164]

Використовуючи формулу для визначення ε_1 дійсної частини комплексної діелектричної проникності $\varepsilon(k) = \varepsilon_1(k) + i\varepsilon_2(k)$, де $\varepsilon_2(k)$ – уявна частини комплексної діелектричної проникності, можна записати, що:

$$\varepsilon_1 = \frac{4\pi\sigma}{\omega} \quad (2.2.1)$$

де σ – питома електропровідність, ω – частота електромагнітної хвилі, що падає на зразок.

Згідно з законом Відемана-Франца:

$$\frac{K}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3}(\frac{k}{e})^2\, T, \tag{2.2.2}$$

де K – коефіцієнт теплопровідності, k – стала Больцмана, T– температура, e – заряд електрона , σ – питома електропровідність. Знаючи, що

$$Q = -K\mathrm{grad}(T), \tag{2.2.3}$$

де Q – вектор щільності теплового потоку, K – коефіцієнт теплопровідності.

Виражаючи діелектричну проникність через електропровідність та теплопровідність, отримаємо наступні формули:

$$\varepsilon_1 = \frac{4\pi}{\omega}\, K\, \frac{3}{\pi^2}\, (\frac{e}{k})^2\, \frac{1}{T}, \tag{2.2.4}$$

$$\varepsilon_1 = 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E}, \tag{2.2.5}$$

де P – поляризація середовища, E – напруженість електричного поля.

Таким чином, проаналізувавши отримані формули можна сказати, що діелектрична проникність залежить від частоти зовнішнього електромагнітного випромінювання та від поляризації композиту Ф4-ВНТ, від форми та взаємодії частинок фторопласту та вуглецевих нанотрубок. Так як у процесі експерименту використовувалося немонохроматичне джерело ІЧ- випромінювання, у різних ділянках зразка могла відбуватися не однакова поляризація молекул Ф4-ВНТ, яка впливала на зміну діелектричної проникності, теплопровідності та електропровідності масиву Ф4-ВНТ. Очевидно, що для зразків Ф4+10%ВНТ, Ф4+15%ВНТ Ф4+25%ВНТ відбуваються процеси зміни та зменшення величини діелектричної проникності, яка впливає на електропровідні властивості композиту.

При падінні ІЧ-випромінювання на ВНТ у них виникають вимушені коливання вільних та зв’язаних зарядів синхронні з коливаннями електромагнітної хвилі. Враховуючи, що нанотрубки уздовж осі являються хорошими провідниками, поздовжня компонента швидкості електронів у нанотрубці викликана електромагнітним полем збільшує їхню енергію на ΔЕ та індукує змінний струм уздовж осі. Крім того, електрони ефективно долають шлях від місця поглинання фотона до торця ВНТ, рухаючись між шарами як по воловоду. Слід очікувати, що випромінювання у видимому та УФ оптичному діапазоні більш ефективно збуджує електрони, енергетичний спектр яких квантується по одному або двох напрямках (через зменшення віддачі), порівняно з квазівільними електронами у металах. Низька концентрація електронів провідності і їх висока рухливість у ВНТ є сприятливими факторами для підвищення енергії електронів на бездефектних ділянках у нанотрубці, середня довжина яких складає 103–105 нм і для роботи виходу електронів у вакуум їм слід подолати енергетичний бар'єр – роботу виходу, яка близька до роботи виходу графіту.

Залежність поглинання лазерного випромінювання від товщини зразків композиту Ф4-ВНТ

У процесі механічного отримання зразків Ф4-ВНТ різної товщини, змінювалася орієнтація вуглецевих нанотрубок з вертикальної на, переважним чином, горизонтальну, тобто ВНТ орієнтувалися уздовж поверхні зразка. У результаті анізотропії системи інтенсивність поглинутого та пройшовшого випромінювання змінювалася і починала залежати від розмірів та орієнтації частинок композиту Ф4-ВНТ [169, 170]. Нижче, на рисунках 2.2.8(a,b) наведено залежність зміни інтенсивності ІЧ-випромінювання, яке пройшло через зразки Ф4+3% ВНТ, Ф4+5 % ВНТ в залежності від їх товщини.

У результаті дослідження встановлено, що поведінка залежностей кривих поглинання немонохроматичного ІЧ-випромінювання та електропровідності композиту Ф4-ВНТ синхронно змінюються зі збільшенням концентрації ВНТ у композиті. При зменшенні товщини композиту Ф4-ВНТ спостерігається стрімке падіння інтенсивності пройшовшого лазерного випромінювання λ= 1,06 мкм в діапазоні товщин

0,1–0,6 мм, що пояснюється переорієнтацією ВНТ з хаотичного напрямку на напрямок уздовж поверхні зразка Ф4-ВНТ, яке призводить до збільшення ефективності поглинання монохроматичного ІЧ випромінювання.

a) b)

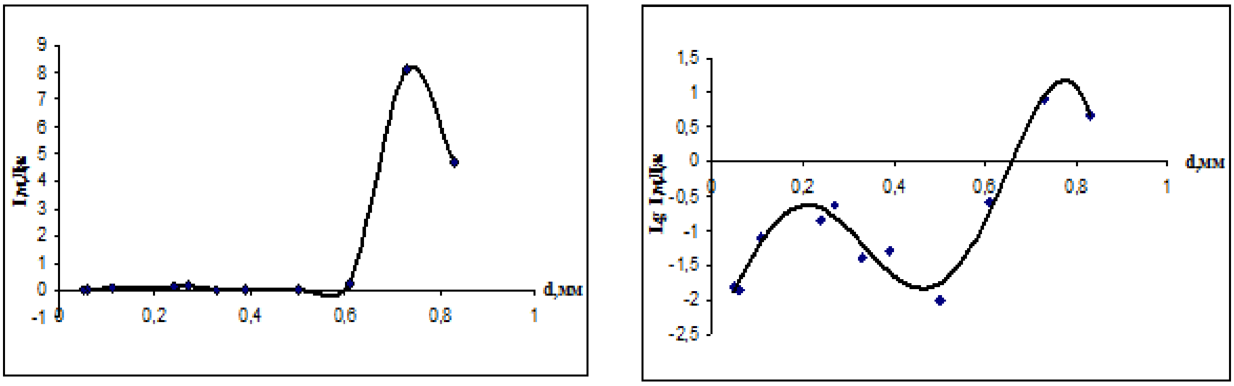


Рис. 2.2.8. а) Залежність інтенсивності поглинутого випромінювання *I*, мДж від товщини *d*, мм композиту Ф4+5% ВНТ; b) Залежність логарифму інтенсивності поглинутого випромінювання Lg (*I*, мДж) від товщини *d*, мм композиту Ф4+5% ВНТ

З даних по дослідженню термоелектричних властивостей наносистеми $LaNi_5$–ВНТ слідує, що при додаванні до сплаву $LaNi_5$ 4,3 % ВНТ значення коефіцієнта Зеєбека досягає величини, яка значно (у 12 разів) вище, ніж для сплаву $LaNi_5$ і подальше збільшення концентрації ВНТ призводить до незначного зменшення α. Однак вже при максимальному ступені деформації композиту $LaNi_5$–ВНТ має місце монотонне зменшення α із зростанням значень щільності ρ. Експериментально спостережувані зміни коефіцієнта Зеєбека можуть бути пов’язані зі встановленням електричного контакту ВНТ з частинками $LaNi_5$ у процесі їх стиснення, перенесенням електронів від металевих частинок до ВНТ та електростатичною взаємодією між його компонентами.

Вплив деформації на електроопір масиву вуглецевих нанотрубок (ВНТ)

На підставі квантово-хімічних розрахунків електронної структури ВНТ встановлено, що електроопір ВНТ зростає з ростом кута її вигину. Прямий експеримент, проведений в роботах [166, 167], підтвердив, що провідність одношарової нанотрубки залежить від прикладеного механічного навантаження. Механізм зростання електроопору ВНТ з ростом кута її вигину пояснюється зміною ширини забороненої зони та концентрації носіїв електричних зарядів. Електропровідність масиву вуглецевих нанотрубок вимірювалася в циліндрі з діелектрика. Останній заповнювався нанотрубками, які піддавалися стисканню при опусканні поршня. Дно циліндра і поршень виготовлялися з міді і служили електродами. Після досягнення максимального стиснення до щільності ~ 1 г/см^3, поршень поступово піднімали. При цьому електричний контакт між нанотрубками і електродами зберігався, що обумовлено пружною релаксацією попередньо стисненого масиву вуглецевих нанотрубок. Це дозволяло вимірювати електропровідність в процесі розвантаження. Припинення пружної релаксації нанотрубок призводило до розмикання електричних контактів і різкого збільшення електроопору, що фіксувалося по зміні залежності електропровідності від щільності матеріалу σ (ρ). Зразок 484С с високою концентрацією дефектів за даними електронно-позитронної анігіляції був отриманий методом CVD. Вага вимірюваного зразка становила 20 мг. На рис. 2.2.9 наведена залежність електропровідності масиву насипних (довільно орієнтованих) вуглецевих нанотрубок (ВНТ) від щільності стисненого під поршнем масиву ВНТ при прямому та зворотному ході поршня. При опусканні поршня найменше значення електропровідності реєструється при щільності $\rho = 0{,}046$ г/см^3. Для ВНТ з меншою концентрацією дефектів ця величина зростає і досягає значення 0,130 г/см^3 [166, 172, 173]. При стисненні до щільності $\rho = 0{,}108$ г/см^3, електропровідність різко (у 10^6 разів) зростає і досягає значення рівного $\sigma = 0{,}713$ (Ом см)$^{-1}$. Подальше стиснення масиву ВНТ до щільності $\rho = 0{,}86$ г/см^3 призводить до зростання електропровідності ще на 48%. При зворотному ході поршня і збільшенні об’єму, заповненого нанотрубками, відбувається пружна релаксація (рис. 2.2.9) масиву ВНТ, яка зберігає їх контакт з електродами. Електропровідність σ (ρ) при зворотному ході поршня повторює хід кривої σ (ρ) при стисненні до щільності ρ = 0,297 г/см^3, після чого електропровідність падає (у 10^4 разів); потім з'являється майже горизонтальна сходинка в діапазоні значень щільності ВНТ ρ від 0,297 г/см^3 до 0,12 г/см^3, після якої значення електропровідності ВНТ різко падає через зменшення загальної площі контактів і розриву електричного кола.

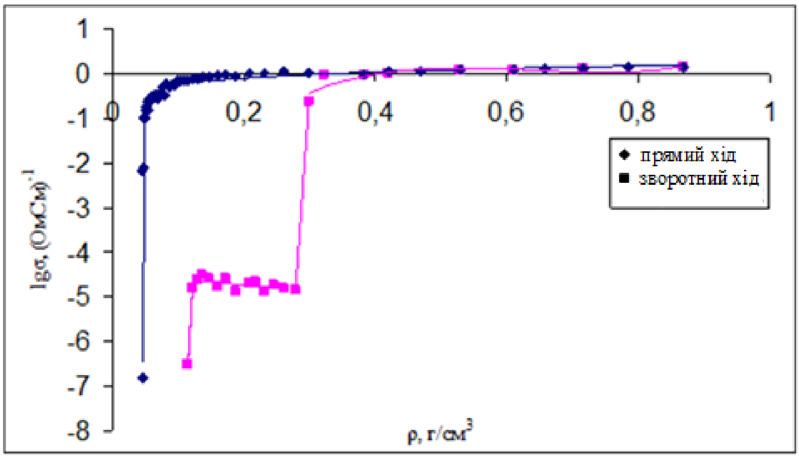


Рис. 2.2.9. Залежність логарифма електропровідності lg σ масиву вуглецевих нанотрубок від зміни його щільності ρ під дією деформації і подальшого розвантаження

Для всіх циклів вимірювань сходинка на графіку залежності електропровідності ВНТ від їх щільності має практично постійне значення σ = (2,4 ± 0,3) 10^{-5} (Ом см)$^{-1}$, яке зберігається в діапазоні щільності від ρ = 0,12 г/см^3 до ρ = 0,31 г/см^3. У масивах ВНТ в процесі циклічного стиснення і розвантаження спостерігається зменшення електропровідності для випадку максимального стиснення в 4–5 разів, що свідчить про впорядкування нанотрубок та появи переважної орієнтації їх осі перпендикулярно лініям струму. Електрони провідності рухаються по зовнішній оболонці нанотрубок, тобто у процесі переносу електричного заряду бере участь тільки частина електронів зовнішньої оболонки трубок.

Потрібно відзначити, що в разі великої концентрації дефектів графенового шару енергія активації для переходу електронів між сусідніми шарами зменшується у порівнянні з багатошаровими нанотрубками без дефектів. З вище сказаного випливає, що концентрація носіїв заряду у ВНТ, задіяних в процесі переносу заряду може змінюватися під час переорієнтації нанотрубок щодо напрямку струму.

2.3. Електричні та оптичні властивості графена

Виділяють три головні алотропні форми вуглецю – алмаз, графіт та аморфний вуглець. Найбільш інтригуючим алотропом серед них є графіт через його електронну структуру та подібність зі звичайними металами. Відділяючи двомірні (2D) гексагональні шари вуглецю від гратки графіту можна отримати речовину, яка має унікальні та незвичайні властивості. Витягуючи один із шарів вуглецю товщиною в один атомний шар з кристалічної гратки графіту методом механічної ексфоліації групою А. Гейма у 2004 році [21] був отриманий новий матеріал, що отримав назву «графен», який відкрив новий шлях для нових досліджень та застосувань З тих пір було знайдено багато захоплюючих нових явищ у двовимірних (2D)-вуглецевих системах.

2.3.1. Електронна структура графена

Графен має двовимірну електронну структуру з щільно упакованими атомами вуглецю в гексагональних гратках на площині. Відповідно до літератури [22], атомна структура графена складається з орбіт 2s, $2p_x$, $2p_y$ та $2p_z$, де кожен атом вуглецю сильно зв’язаний з трьома найблищими атомами в площині через σ-зв’язки, що визначають високі механічні властивості графена. Четвертий електрон $2p_z$ є делокалізованим і утворює π-орбітальні зв’язки, що лежать в напрямку перпендикулярному до площини графена. Ці вільні делокалізовані електрони обумовлюють високу величину електропровідності графена та його визначні транспортні властивості.

Як зазначалося раніше, графен має два атоми вуглецю A і B в елементарній комірці. Розміщуючи атоми вуглецю у послойно упаковані структури Бернала [23], можна одержати двошарові, багатошарові або трьохвимірні (3D) структури графіту (рис. 2.3.1.1) [24].

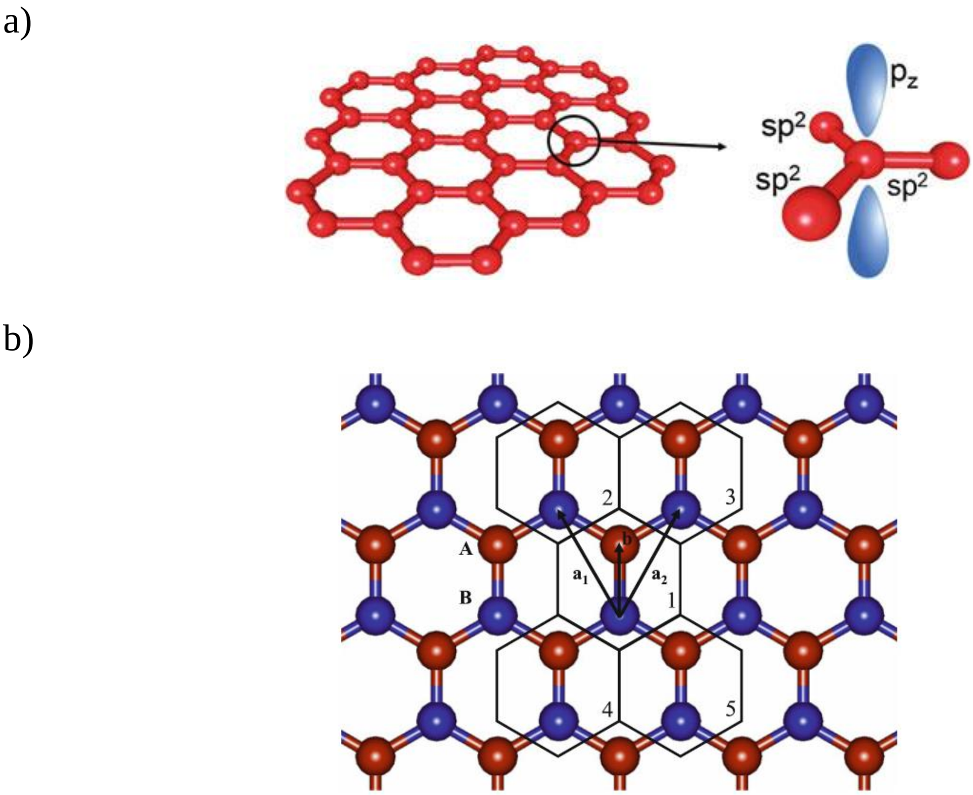


Рис. 2.3.1.1. Схематичне зображення графенової решітки з атомними зв’язками утворено валентними електронами атома вуглецю [24]

Більш того, шляхом згортання або розгортання листа графена можуть бути отримані різні аллотропні форми вуглецю, такі як фуллерени або одношарові вуглецеві нанотрубки, які, залежно від їх геометрії, матимуть різні чудові експлуатаційні властивості. Отже, графен може розглядатися як «будівельний блок» [21] будь-яких sp^2 гібридизованих молекул вуглецю.

Проте найцікавіші властивості графену зумовлені його електронним спектром. Являючи собою двовимірний напівметал, графен має широкий спектр незвичайних характеристик, що не спостерігаються у звичайних напівпровідниках. По-перше, його низькорівневі електронні збудження ведуть себе як безмасові частинки, що поширюються у гратці графена з дуже малими втратами енергії через розсіювання на фононах, дефектах або домішках при кімнатній температурі. Вони можуть бути описані рівняннями Дірака для релятивістських частинок. По-друге, завдяки високій симетрії гратки енергетична зонна структура графена набуває лінійної конічної форми $E(k)$, яка відрізняється від звичайних металів та напівпровідників з їх параболічним співвідношенням між енергією та імпульсом хвилі (рис. 2.3.1.2).

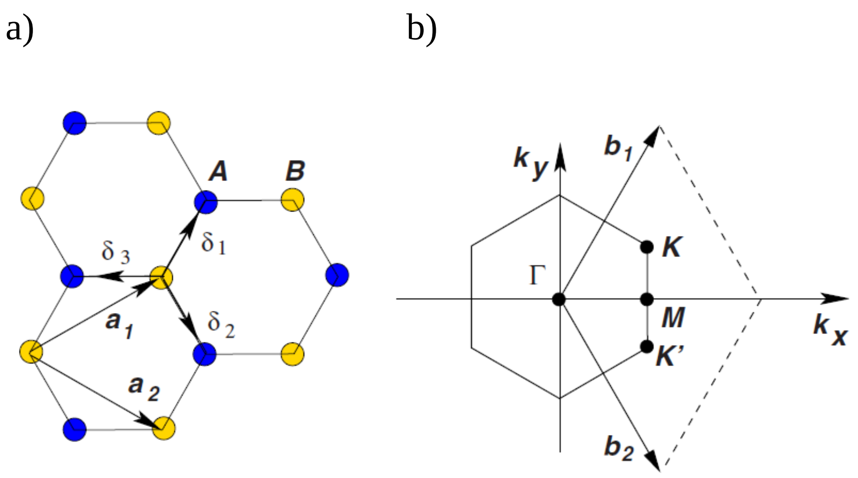


Рис. 2.3.1.2. Електронна структура графена. а) гексагональна гратка графена для А-В упакування Бернала; b) зона Брилюена [25]

По-третє, зони провідності та валентності в графені торкаються одна одної у нейтральній точці (точка Дірака) і утворюють напівметал з нульовою шириною забороненої енергетичної зони (рис. 2.3.1.2).

Дисперсійне співвідношення в околі точки нейтральності може бути представлено наступним чином:

$$E(k) = \pm h v_f \sqrt{k_x^2 + k_y^2}\,, \tag{2.3.1.1}$$

де h – стала Планка, υ_f – швидкість Фермі, k_x та k_y – проекції хвильового вектора $\boldsymbol{k}$ на вісі Ox та Oy. Знак «+» позначає зону провідності, тоді як знак «–» позначає валентну зону.

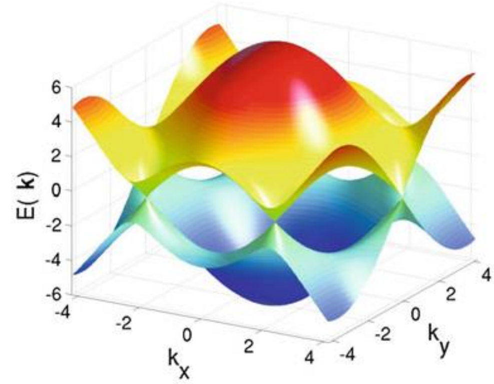


Рис 1.1.4.1.3. Електронний спектр $E(k)$ графена. Масштабування представляє валентну зону та зону провідності поблизу точки Дірака [24]

Крім того, слід зазначити, що у чистому графені з нульовою енергією Фермі (і нульовим заповненням зони провідності при нульовій температурі) оптична провідність графена не має нульового значення, але має мінімальне значення рівне $\frac{e^2}{4\hbar}$ [25] Всі ці екстравагантні властивості графена обіцяють широкий спектр застосування графена.

2.3.2. Транспортні властивості графена

Внаслідок майже ідеальної кристалічної структури графенових флейків та властивостей його електронного спектра, електрони в графені можуть рухатися балістично на «субмікронні відстані» [21, 26, 27]. На відміну від звичайних напівпровідників, де при малій щільності станів електрони істотно не сприяють електропровідності, рухливість електронів у графені велика, що призводить до великих значень його електропровідності. Крім того, електропровідність графена може змінюватися в залежності від умов навколишнього середовища та підкладки, на яку наносяться графенові флейкі [29, 31]. Підкладка може індукувати коливання електричного потенціалу та стимулювати створення заряду у шарі графена, що, у свою чергу, може змінити електричні характеристики системи. Наприклад, у випадку, коли шар графена був нанесений на підкладку Si@SiO_2, ці впливи призводять до збуренням носіїв заряду та додаткового електрон-фононного розсіювання. Цей процес може привести до зменшення рухливості електронів у всій системі [32, 33]. Проте автори роботи [26] дійшли висновку, що: “електрон-фононне розсіювання в одношаровому та двохшаровому графені настільки слабке, що якщо виключити зовнішні впливи, то значення електронної рухливості при кімнатній температурі становить ~ 200 000 см^2/В·с у технологічно значимому діапазоні концентрацій носіїв зарядів n”. Крім того, було показано, що, віддаляючись від точки Дірака, електричний опір графена, розміщеного на підкладці, збільшується внаслідок двох факторів. По-перше, за рахунок довгохвильового електрон-фононного розсіювання через шорсткість підкладки [37], що призводить до наступного виразу для питомого електричного опору графена:

$$\rho = \frac{1}{\mu e n}, \qquad (2.3.2.1)$$

де e – електричний заряд електрона, n – концентрація електронів, μ – рухливість електронів.

По-друге, за рахунок внеску в електричний опір обумовленого виникненням центрів короткохвильового розсіювання, через неоднорідність розподілу атомів підкладки [37, 38]. Обидва ці фактори залежать від температури та їх вплив зростає у різних температурних діапазонах. При прикладанні електричної напруги до затвору у системі Graphene-SiO_2-Si (рис. 2.3.2.1) індукується зміна концентрації електронів, яка може бути розрахована за формулою:

$$n = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 U}{de} = \alpha U, \qquad (2.3.2.2)$$

де ε_0 – електрична стала (ε_0 = 8,85 10^{-12} Ф/м), $\varepsilon = 3{,}9$ – діелектрична проникність матеріалу SiO_2, d – товщина шару SiO_2, e – заряд електрона (1.6 10^{-19} Кл), U(В) – прикладена електрична напруга.

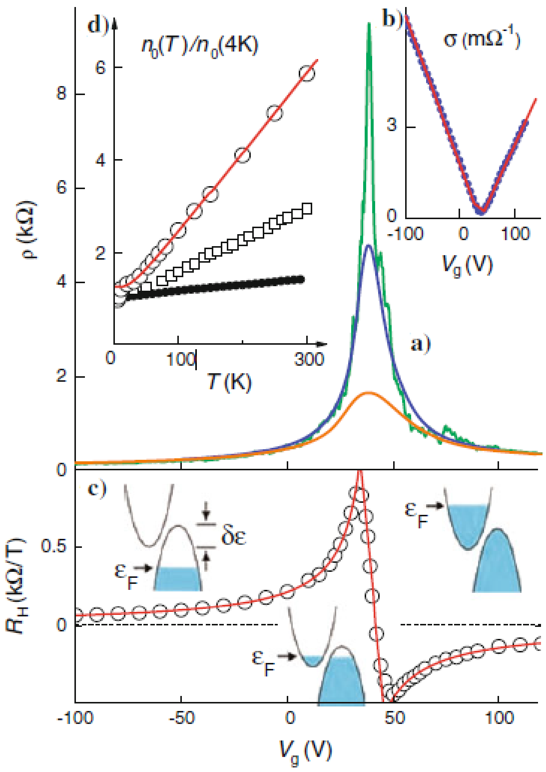


Рис. 2.3.2.1. Ефект електричного поля в тонких графенових шарах: a) залежність опору ρ тонких графенових шарів від напруги на затворі для різних температур T; b) залежність електропровідності графенового шару від температури T; c) залежність коефіцієнт Холла від напруги на затворі при T = 5 К; d) температурна залежність концентрації носіїв заряду у графеновому шарі [24]

Змінюючи електричну напругу на затворі, можна змінювати концентрацію електронів у графені, і, як наслідок, налаштовувати його рівень Фермі. Рівень Фермі чистого (нелегованого) графена лежить у точці Дірака, де є нульова щільність станів, що означає, що немає носіїв заряду, які вносять внесок у електропровідність (при нульовій абсолютній температурі). Таким чином, для енергії Фермі, близької до точки нейтральності, графен має великий питомий електричний опір приблизно у 6 кОм. Взагалі, зміною напругу на затворі можна змінювати положення рівня Фермі та зсувати його чи до валентної зони, чи до зони провідності.

Стандартні експериментальні слої графена допіруються під час процесу їх фабрикації, або через їх контакти з оточуючими речовинами. Отже, існує така ненульова електрична напруга на затворі U_{dic}, що відповідає максимальному значенню електричного опору графена, і повинна враховуватися при обчисленні концентрації носіїв заряду, індукованих зовнішньою електричною напругою прикладеної до легованого графена. Для чистого нелегованого графена U_{dic} = 0 В, однак при його легуванні U_{dic} змінюється від нульового до деякого її значення, що визначається величиною його хімічного легування. Це зсуває рівень Фермі графена від точки нейтральності, аналогічно тому, як зсувається рівень Фермі графена при його хімічному легуванні. Як результат, максимальний питомий опір графена може досягатися не тільки при U_{dic} = 0 В, а також коли електрична напруга на затворі компенсує зміну кількості носіїв електричного заряду, що вводяться у графен домішками при його легуванні. Отже, формула (2.3.2.2) повинна бути модифікована у випадку легованого графена з врахуванням електричної напруги, що діє на графен при наявності домішкових електричних зарядів:

$$n = \alpha(U - U_{dic})\,, \qquad (2.3.2.3)$$

Наявність симетричного спектру енергії $E(k)$ у зоні провідності та у валентній зоні призводить до того, що електрони та дірки у графені мають рівну групову швидкість. Розсіювання електронів або дірок у графені є ізотропним і однорідним, тому швидкість дрейфу буде однаковою для електронів і дірок, а рухливість носіїв заряду (електронів і дірок) буде еквівалентною, де μ – рухливість носіїв заряду, E – інтенсивність електричного поля.

Проте, у звичайних зразках, внаслідок наявності поверхневої неоднорідності, шорсткості та дефектів механізм розсіювання для носіїв заряду визначається умовами на їх поверхні. Таким чином, залежно від якості зразка, рухливість заряду змінюється від зразка до зразка. Як було зазначено вище, однорідність та чистота поверхневої пластини та її підложки безпосередньо впливають на величину розсіювання носіїв заряду та їхню мобільність. Наприклад, величина рухливості носіїв заряду у графені на підложці з SiO_2@Si при кімнатній температурі істотно варіюється від 1000 до 70 000 см^2/В$\cdot$с [39], тоді як у випадку чистого графена рухливість електронів досягає значно більшої величини у 200 000 см^2/ В$\cdot$с [40]. Ця величина значно вища порівняно з найкращими чистими напівпровідниками (InSb з 78 000 см^2/ В$\cdot$с [41]).

2.3.3. Графенова плазмоніка та взаємодія випромінювання з речовиною

Серед інших важливих властивостей графена є його оптична прозорість. У чистому графені оптична прозорість визначається константою тонкої структури, яка характеризує взаємодію випромінювання з електронами провідності металу:

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}, \tag{2.3.3.1}$$

де α – константа тонкої структури, e – електричний заряд електрона, $\hbar$ – стала Планка, c – швидкість світла у вакуумі.

Було показано [42], що один шар графена поглинає 2,3% падаючого на нього світла з дуже малим коефіцієнтом відбиттям світла меншим 0,1%. Крім того, поглинання випромінювання графеном збільшується зі збільшенням кількості його шарів. Отже, кожен додатковий шар графена додає 2,3% до загального поглинання випромінювання об’ємним графеном.

Процеси оптичного поглинання в графені регулюються внутрішньозонними та міжзонними електронними переходами [43, 44]. Їх внесок у оптичне поглинання графена залежить від обраного частотного діапазону. Наприклад, у дальньому інфрачервоному спектральному діапазоні оптична характеристика графена визначається внутрішньо зонними електронними переходами і може бути описана моделлю Друде [45]. Що стосується середнього та ближнього інфрачервоного частотного діапазонів, то в оптичному відгуку графена переважають міжзонні переходи носіїв заряду. Крім того, було встановлено, що міжзонне поглинання в основному не залежить від частоти і може бути визначено виключно константою тонкої структури з $\frac{e^2}{4\hbar}$ [42, 46-48]. В ультрафіолетовому діапазоні спектру зростає міжзонний оптичний відгук і починають впливати екситонні ефекти [49-51].

Як показано в ряді робіт, можна легко контролювати процес оптичного поглинання графена шляхом його хімічного легування або прикладанням затворної електричної напруги до підложки, на якій знаходиться шар графена. Ці процеси дають можливість зсувати рівень Фермі або до валентної зони, або до зони провідності і призводять до появи блокування Паулі оптичного поглинання (рис. 2.3.3.1).

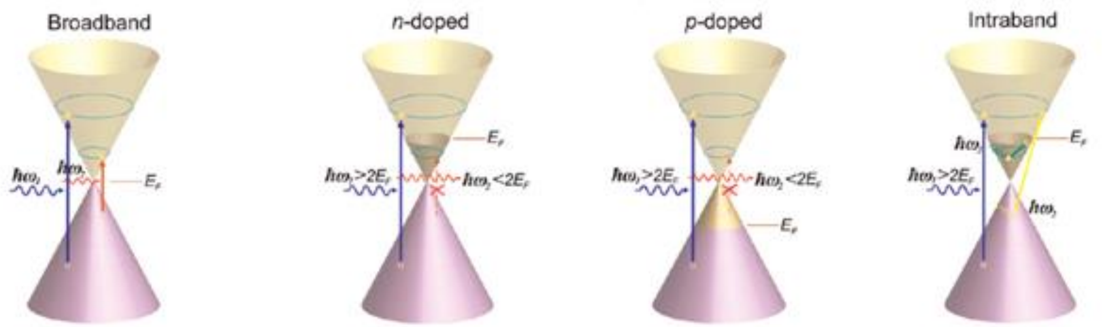


Рис. 2.3.3.1. Схематичне представлення процесу насичення оптичного поглинання в одношаровому графені. Стрілки позначають міжзонний перехід у графені при поглинанні світла [52]. При великій інтенсивності падаючого світла подальше оптичне поглинання блокується у монослої графена.

Таким чином, за допомогою хімічного легування, а також електростатичної затворної напруги, можна змінювати щільність електронів провідності у графені (і таким чином, його електричну і оптичну провідність) і використовувати це при виготовленні електрооптичних пристроїв. Докази можливості такого управління електрооптичними властивостями речовини були представлені в роботах [52, 53], де концентрація носіїв заряду у графені, розміщеному на підкладці з $Si@SiO_2$, змінювалася під дією затворної електричної напруги. Спектри оптичної провідності $\sigma(\omega)$ досить добре описуються поєднанням моделі Друде з формалізмом Кубо без врахування багаточастинкових взаємодій у графені [54]. Міжзонне поглинання у графені регулюється прямими електронними переходами з валентної зони до зони провідності і може бути описане у рамках моделі “ближніх сусідів” (формалізм Кубо [48]).

2.4. Моделювання поверхневих електромагнітних збуджень металів

2.4.1. Електромагнетизм металів

Оптичні властивості матеріалу можна описати частотною залежністю діелектричної проникності матеріалу $\varepsilon(\omega)$ [55]. У загальному випадку, діелектрична проникність $\varepsilon(\omega)$ є комплексною величиною, дійсна частина якої відповідає за поширення світла у середовищі, тоді як її уявна частина відповідає за процеси поглинання. Рівняння, яке описує відповідь діелектричної речовини на прикладене зовнішнє змінне електромагнітне поле, називається дисперсійним співвідношенням. Використовуючи модель плазми вільних електронів [56-58], можна легко отримати вираз для електропровідності звичайного металу шляхом розв’язку наступного рівняння

$$m_e \frac{d^2x}{dt^2} = -eE_x, \qquad (2.4.1.1)$$

де m_e – маса електрона, x – зміщення електрона, e – електричний заряд електрона, E_x – проекція вектора напруженості електричного поля на вісь Ox.

Нехай напруженість електричного поля E змінюється гармонічно у часі t за законом

$$E = E_o \exp(-i\omega t), \qquad (2.2.1.2)$$

де E_0 та ω є відповідно амплітудою та частотою електромагнітного поля.

З рівнянь (2.4.1.1) та (2.4.1.2) отримуємо

$$-\omega^2 m_e x = -eE_x. \qquad (2.4.1.3)$$

Поляризація вільних електронів металу P може бути представлена як об’ємна густина електричних диполів:

$$P = -N_e \frac{e^2}{m_e \omega^2} E, \qquad (2.4.1.4)$$

де N_e – концентрація електронів у металі, ω – частота зовнішнього електромагнітного поля, e – електричний заряд електрона, m_e – маса електрона, E – напруженість прикладеного електричного поля.

Необхідно також враховувати матеріальні рівняння Максвелла у вигляді

$$D = \varepsilon \varepsilon_0 E + P, \qquad (2.4.1.5)$$

де D – електричне зміщення:

На підставі наведених вище рівнянь можна отримати вираз для діелектричної сприйнятливості $\varepsilon(\omega)$ для моделі вільних електронів як

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E}, \qquad (2.4.1.6)$$

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{N_e e^2}{\varepsilon_0 m_e}. \qquad (2.4.1.7)$$

Враховуючи вираз $\omega_p^2 = \frac{N_e e^2}{\varepsilon_0 m_e}$ для плазмової частоти газу вільних електронів у металі, отримуємо співвідношення

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \qquad (2.4.1.8)$$

Модель Друде: в оптичному діапазоні частот електричні властивості металів можна описувати за допомогою моделі Друде [56-58], в якій електрони в металах ведуть себе як вільний електронний газ зі щільністю n, що проходить крізь систему нерухомих позитивних іонів розташованих у вузлах кристалічної гратки. Для лужних металів цей частотний діапазон може бути збільшений до ультрафіолетового, тоді як для благородних металів міжзонні електронні переходи відбуваються у видимому частотному діапазоні, що обмежує застосування цього підходу. Крім того, в моделі Друде не враховано деталі потенційного поля кристалічної гратки та електрон-електронних взаємодій. Однак передбачається, що електронна структура метала та потенційного поля кристалічної гратки враховуються через введення поняття ефективної маси електрона. У моделі Друде [56–58] передбачається, що, хоча електрон рухається завдяки прикладеному зовнішньому електромагнітному полю, але на рух електронів впливає дисипативна сила, обумовлена зіткненнями електронів з характерною частотою γ:

$$\gamma = \frac{1}{\tau}, \tag{2.4.1.9}$$

де τ – час релаксації електронів близько 10^{-14} с при кімнатній температурі.

Розглянемо рівняння, що описує рух електрона у зовнішньому електричному полі:

$$m_e \frac{d^2x}{dt^2} + m_e\Gamma \frac{dx}{dt} = -eE. \tag{2.4.1.10}$$

Вважаємо гармонічну залежність напруженості зовнішнього електричного поля E від часу t у вигляді

$$E(t) = E_0 \exp(-i\omega t), \tag{2.4.1.11}$$

де m_e – маса електрона, Γ – феноменологічна стала затухання, величина $eE_0\exp(-i\omega t)$ представляє собою електромагнітну силу, що призводить до руху електронів у металі, E_0 та ω – це відповідно амплітуда та частота електромагнітного поля. Розв'зок рівняння (2.4.1.10) з врахування рівняння (2.4.1.11) дає

$$x = \frac{1}{m_e(\omega^2 + i\Gamma\omega)} eE_0, \tag{2.4.1.12}$$

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{\omega^2}{m_e(\omega^2 + i\Gamma\omega)} eE_0. \tag{2.4.1.13}$$

Це дає вирази для модуля вектора електричної поляризації P та ефективної діелектричної проникності $\varepsilon(\omega)$ у вигляді

$$P = eNx, \tag{2.4.1.14}$$

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_e(\omega^2 + i\Gamma\omega)}, \tag{2.4.1.15}$$

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + i\Gamma\omega)}, \tag{2.4.1.16}$$

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\omega_p^2 - \omega^2 + \Gamma^2}{\omega^2 + \Gamma^2} + i\frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)}, \qquad (2.4.1.17)$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega). \qquad (2.4.1.18)$$

У цілому реакція металу на зовнішнє електромагнітне поле характеризується частотною залежністю діелектричної проникності металу. Багато діелектриків, таких як скло, повітря та кварц, мають незначне поглинання і, таким чином, мають приблизно нульове значення уявної частини діелектричної проникності, а реальна частина діелектричної проникності слабко залежить від зовнішнього електромагнітного поля. Діелектричні проникності металів ε (ω) мають як дійсну так й уявну частини, значення яких значно варіюються у різних діапазонах частотного спектру [63].

Модель Лоренца: На відміну від моделі Друде, модель Лоренца [56–58] характеризує середовище, що складається з системи класичних гармонічних осциляторів, в яких електрони взаємодіють зі своїми ядрами. Електричне поле випромінювання, падаючого на речовину, викликає зсув електронів у полі пружних сил з боку оточуючих ядер. Таким чином, рівняння руху електрона під дією зовнішнього електромагнітного поля може бути представлено як

$$m_e \frac{d^2x}{dt^2} + m_e \Gamma \frac{dx}{dt} + \omega_p^2 x = -eE, \qquad (2.4.1.19)$$

де Γ – феноменологічна стала затухання, ω_p – резонансна частота, e – електричний заряд електрона, E – напруженість електричного поля.

У лівій частині цього рівняння другий член відповідає процесам втрати енергії електроном у середовищі, а третій член відповідає процесам акумуляції енергії у середовищі. Записуючи залежність величин E та x від часу t та частоти ω у вигляді

$$E(t) = E_0 \exp(-i\omega t), \qquad (2.4.1.20)$$

$$x(t) = x_0 \exp(-i\omega t). \qquad (2.4.1.21)$$

З рівняння (1.2.1.1.19) отримуємо

$$-\omega^2 x(\omega) + i\,\Gamma\omega x(\omega) + \omega_p^2 x(\omega) = -\frac{e}{m}E(\omega),$$

(2.4.1.22)

$$x(\omega) = \frac{\frac{e}{m}E(\omega)}{\omega^2 - i\,\Gamma\omega - \omega_p}. \quad (2.4.1.23)$$

У результаті зміщення заряду при дії на систему електромагнітного поля, в системі індукується дипольний момент. Макроскопічний відгук середовища в цілому враховує загальне зміщення електронів, що описує загальний внесок усіх дипольних моментів, індукованих у певному об'ємі, N – кількість електронів у речовині:

$$P(\omega) = \frac{Ne^2}{m}\frac{E(\omega)}{\omega_p^2 + i\,\Gamma\omega + \omega^2}. \quad (2.4.1.24)$$

У зв'язку з тим, що кожен атом має свої резонансні моди, то рівняння для $P(\omega)$ можна переписати таким чином [58]

$$P(\omega) = \frac{Ne^2}{m}\sum_i \frac{\beta_i E(\omega)}{\omega_p^2 + i\,\Gamma\omega + \omega^2}\ , \quad (2.4.1.25)$$

де β_i – сила осцилятора i-го квантового переходу. Підсумовування проходить по всім модам атома з врахуванням його характерних параметрів, таких як резонансна частота та величина затухання.

Враховуючи тільки одну нормальну моду, що відповідає процесам поглинання енергії та рефракції у речовині, отримаємо такі співвідношення:

$$P(\omega) = \varepsilon_0 \varkappa \mathrm{E}, \quad (2.4.1.26)$$

$$\varkappa = \varepsilon(\omega) - 1, \quad (2.4.1.27)$$

$$\varepsilon(\omega) = n^2\,(\omega), \quad (2.4.1.28)$$

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{Ne^2}{m}\frac{1}{\omega_p^2 + i\,\Gamma\omega + \omega^2}, \quad (2.4.1.29)$$

де n та χ – оптична густина та діелектрична сприйнятливість середовища.

Формула (2.4.1.29) являє собою формулу Лоренца для частотної залежності діелектричної проникності.

2.4.2. Поверхневі плазмон-поляритони та локалізовані поверхневі плазмони

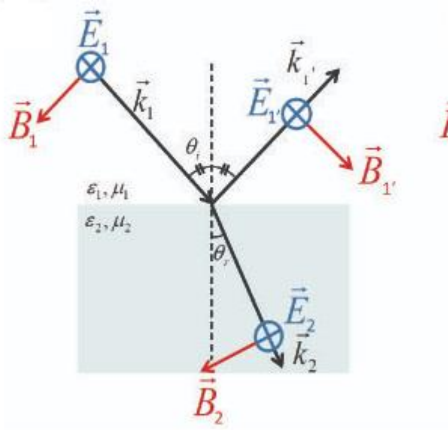
Плазмони – це квантовані колективні коливання електронів у металі [59]. Оскільки вони пов’язані з зовнішнім електромагнітним випромінюванням вони можуть створювати електромагнітні хвилі, що поширюються вздовж границі розділу між діелектриком і металом, які називаються поверхневими плазмон-поляритонами (SPP).

Поверхневі плазмон-поляритони на металевих поверхнях розділу середовищ можуть бути збуджені падаючим випромінюванням при ретельно підібраних поляризації падаючого випромінювання та геометрії поверхні металу (наприклад, наявність на поверхні отворів, канавок, виступів, тощо).

Припустимо, що електромагнітна хвиля падає на металеву поверхню, розташовану у площині *xz* (рис. 2.4.2.1).

Завдяки наявності границі між діелектриком, розташованому в області з $z > 0$, та металом, розташованим в області з $z < 0$, необхідно розрізняти два типи електромагнітних хвиль, що виникають на границі між обома середовищами [58]. Коли вектор напруженості магнітного поля $\boldsymbol{H}$ електромагнітної хвилі є нормальним до площині падіння світла то електромагнітна хвиля називається ТМ хвилею (поперечні магнітні хвилі). Вона має компоненти електромагнітного поля E_x, E_z, H_y.

Коли вектор інтенсивності електричного поля $\boldsymbol{E}$ електромагнітної хвилі орієнтований нормально до площини падіння світла, то ми маємо так звану ТЕ-хвилю (поперечні електричні хвилі) з компонентами електромагнітного поля E_y, H_z, H_x [58].



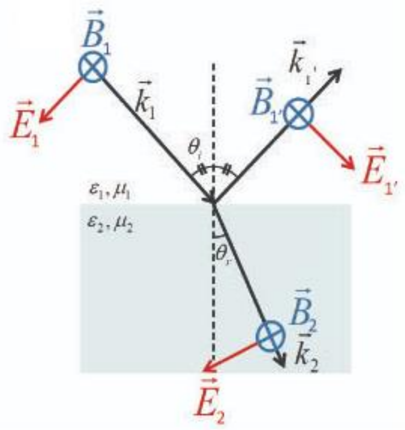


Рис. 1.2.2.1. Схематичне зображення ТЕ (ліворуч) та ТМ (праворуч) поляризованих електромагнітних хвиль, що падають на довільну плоску поверхню підкладки. На рисунку B_z, E_y, B_x (ліворуч) та E_z, B_y, E_x (праворуч) – електричні та магнітні проекції векторів на вісі x, y, z [60]

Взаємодія електромагнітної хвилі з обома середовищами може бути описана за допомогою рівнянь Максвелла [58].

$$\nabla * \boldsymbol{D} = \boldsymbol{\rho}, \qquad (2.4.2.1)$$

$$\nabla * \boldsymbol{B} = 0, \qquad (2.4.\ 2.2)$$

$$\nabla \times \boldsymbol{E} = -\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t}, \qquad (2.4.2.3)$$

$$\nabla \times \boldsymbol{H} = \boldsymbol{J} + \frac{\partial \boldsymbol{D}}{\partial t}. \qquad (2.4.2.4)$$

У випадку лінійного, ізотропного, немагнітного середовища додаткові матеріальні рівняння можуть бути представлені у вигляді рівнянь

$$\boldsymbol{D} = \varepsilon\varepsilon_0 \boldsymbol{E}, \qquad (2.4.2.5)$$

$$\boldsymbol{B} = \mu_0 \boldsymbol{H}. \qquad (2.4.2.6)$$

Представимо зміну у часі електричного та магнітного полів у вигляді

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t) = E_0(\boldsymbol{r}) exp(\boldsymbol{kr} - \omega t), \qquad (2.4.2.7)$$

$$\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r}, t) = H_0(\boldsymbol{r}) exp(\boldsymbol{kr} - \omega t). \qquad (2.4.2.8)$$

Застосовуючи оператор циркуляції до рівняння, отримаємо систему диференціальних рівнянь для поляризованих ТМ-хвиль у вигляді

$$\frac{\partial H_y}{\partial z} = i\omega\varepsilon\varepsilon_0 E_x, \qquad (2.4.2.9)$$

$$\frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x} = i\omega\mu_0 H_y, \qquad (2.4.2.10)$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial x} = -i\omega\varepsilon\varepsilon_0 E_z. \qquad (2.4.2.11)$$

Слід зазначити, що значення хвильового вектора $\boldsymbol{k}$ у повітрі та у металі може бути різним через те, що при його поширенні через середовище він отримує імпульс, пропорційний показнику заломлення середовища. Отже, для будь-якого середовища хвильовий вектор може бути записаний як

$$k_d(\omega) = k_o n(\omega), \qquad (2.4.2.12)$$

де n – показник заломлення середовища, що може бути представлений як $n(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)}$ [57, 58].

Оскільки хвильовий вектор падаючого випромінювання $\boldsymbol{k}$ лежить у площині xz, звідси маємо:

$$\boldsymbol{k}_i^2 = k_x^2 + k_z^2 = \varepsilon_d k_0^2, \qquad (2.4.2.13)$$

$$\boldsymbol{k}_i^2 = k_x^2 + k_z^2 = \varepsilon_d k_0^2. \qquad (2.4.2.14)$$

Використовуючи вищезгадані рівняння, можна отримати вираз для компонента H_y, а згодом за допомогою цього можна знайти інші компоненти E_x, E_z електромагнітного поля на обох границях (рис. 2.4.2.2). Отже, маємо вирази

$$H_y^d(x,z) = H_{y0}^d \exp(i(k_x x + k_z z) - \omega t), \qquad (2.4.2.15)$$

$$E_x^d = \frac{k_z^d}{\omega\varepsilon\varepsilon_d} H_y^d(x,z), \qquad (2.4.2.16)$$

$$E_z^d = -\frac{k_x^d}{\omega\varepsilon\varepsilon_d} H_y^d(x,z). \qquad (2.4.2.17)$$

На границі з боку металу отримуємо умову

$$E_x^m = \frac{k_z^m}{\omega\varepsilon\varepsilon_m} H_y^m(x,z), \qquad (2.4.2.18)$$

$$E_z^m = -\frac{k_x^m}{\omega\varepsilon\varepsilon_m} H_y^m(x,z). \qquad (2.4.2.19)$$

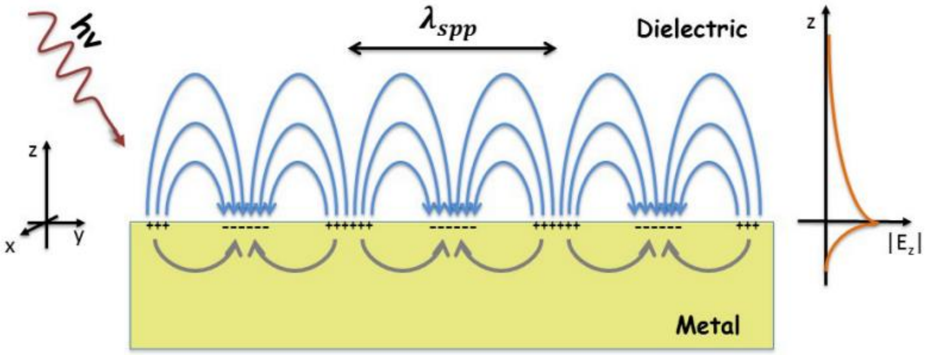


Рис. 2.4.2.2. Поверхневі плазмон-поляритонні хвилі на плоскій границі між металом і діелектриком: а) поширення SPP хвиль вздовж границі між металом та діелектриком; б) відповідне спадаюче електромагнітне поле у металі та діелектрику [61]

Граничні умови на границі середовищ з z = 0 можуть бути представлені як [58]

$$E_x^d(x,0) = E_x^m(x,0), \tag{2.4.2.20}$$

$$\varepsilon_d E_z^d(x,0) = \varepsilon_m E_z^m(x,0), \tag{2.4.2.21}$$

$$\varepsilon_d E_z^d(x,0) = \varepsilon_m E_z^m(x,0). \tag{2.4.2.22}$$

Звідси маємо

$$k_x^d = k_x^m = k_x, \tag{2.4.2.23}$$

$$\frac{k_z^d}{\varepsilon_d} = \frac{k_z^m}{\varepsilon_m}. \tag{2.4.2.24}$$

Ці вирази призводять до співвідношень

$$\frac{(k_z^m)^2}{(k_z^d)^2} = \frac{\varepsilon_m k_0^2 - (k_z^m)^2}{\varepsilon_d k_0^2 - (k_x^d)^2}, \tag{2.4.2.25}$$

$$k_x = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_d\,\varepsilon_m}{\varepsilon_d + \varepsilon_m}}, \tag{2.4.2.26}$$

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_d\,\varepsilon_m}{\varepsilon_d + \varepsilon_m}}. \tag{2.4.2.27}$$

Співвідношення (2.4.2.27) називається дисперсійним співвідношенням для поверхневих плазмон-поляритонів [55].

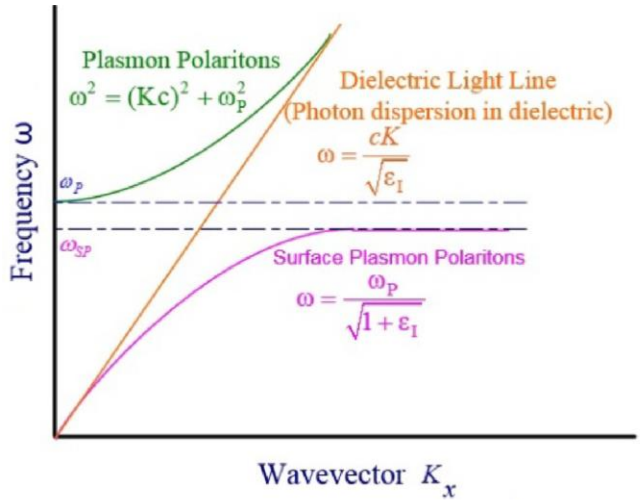


Рис. 2.4.2.3. Дисперсійне співвідношення для поверхневих плазмон-поляритонів у порівнянні з відповідним співвідношенням для світлових фотонів у вакуумі та діелектриках. Дисперсійне співвідношення для SPP хвиль у випадку плоскої границі між металом та діелектриком [62]

При збудженні SPP необхідно виконання законів збереження енергії та імпульсу. Як видно з рис. 2.4.2.3, криві дисперсійних співвідношень для вільних світлових фотонів та SPP не перетинаються крім точки, де $\omega = 0$, $k = 0$. Отже, можна зробити висновок, що імпульс світлового фотона недостатній для виконання закону збереження імпульсу і, як наслідок, недостатній для збудження поверхневих плазмонів. Щоб подолати цю перешкоду, необхідно виконання законів збереження імпульсу та енергії. Це можна зробити кількома методами, які будуть описані в наступному розділі.

2.4.3. Моделі та методи генерації плазмон-поляритонних хвиль та локалізованих поверхневих плазмон-поляритонів

Збудження поверхневих плазмон-поляритонів безпосередньо падаючим світлом на границю між діелектриком і металом неможливе, оскільки їхні хвильові імпульси не співпадають (рис. 2.4.3.1). Отже, для подолання цієї проблеми слід застосовувати деякі методи. У цьому розділі буде описано кілька методів, які були розроблені для досягнення збудження поверхневих плазмонів.

Призменна конфігурація. Цей метод заснований на принципі повного внутрішнього відбиття і зумовлений зв'язком SPP зі згасаючими електромагнітними хвилями, що утворюються внаслідок повного внутрішнього відбиття світла у оптично щільній підложці.

Згідно конфігурації призми за Трубадар-Кречмана-Райтера, метал напилюється на верхню поверхню скляної призми [59]. Після цього металева підкладка опромінюється поляризованим світлом крізь оптично щільну скляну призму, причому кут падіння повинен бути більшим, ніж кут повного внутрішнього відбиття у призмі. В результаті цього процесу хвильовий вектор світлової хвилі, що проходить крізь скляну призму, отримує додатковий імпульс.

a) b)

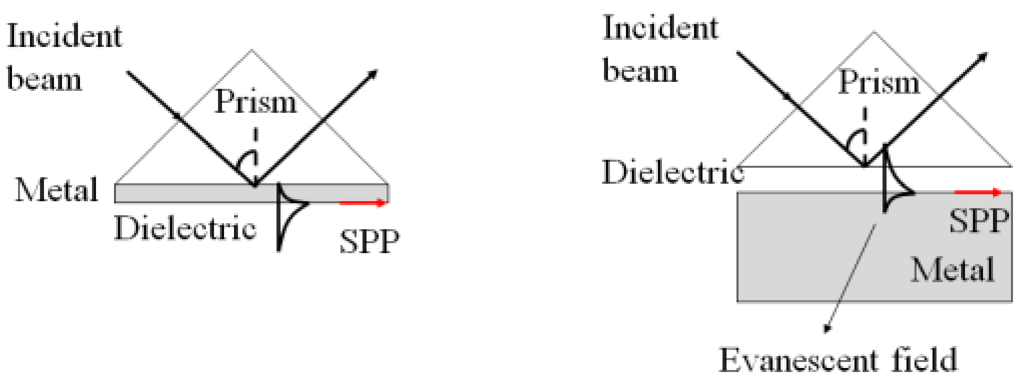


Рис. 2.4.3.1. Конфігурації для збудження поверхневих плазмон-поляритонних хвиль на плоских границях середовищ: a) конфігурація призми Кречмана; b) конфігурація призми Отто для збудження SPP [63]

Змінюючи кут падіння світла θ на границю між середовищами можна досягти умов, коли при певному значенні кута θ_0 проекція хвильового вектора фотона світла на верхню поверхню скляної призми буде дорівнювати хвильовому вектору поверхневих плазмонів у повітрі.

За цих умов відбувається резонансне тунелювання електромагнітних хвиль крізь металеву підложку, що призводить до виникнення зв'язку падаючого на границю світла з електронними осциляціями у металі.

При виконанні цих резонансних умов спостерігається мінімальне відбиття світла, що залежить від довжини хвилі світла та кута падіння світла на границю середовищ (причому майже 100% енергії падаючого світла йде на формування поверхневих плазмон-поляритонних хвиль).

Отримана резонансна крива (як функція довжини хвилі або кута падіння світла) відповідає явищу поверхневого плазмонного резонансу (SPR). Крім того, товщина напиленого металевого шару буде ключовим критерієм формування SPP, оскільки це суттєво впливає на процес тунелювання падаючого на границю світла.

Таким чином, для того, щоб збуджувати SPP на границі металу з середовищем на різних довжинах хвиль або кутах падіння світла, можна використовувати додатковий шар діелектрика з меншим коефіцієнтом заломлення ніж у оптично щільнішій призмі. Цей другий діелектричний шар слід наносити на поверхню металу. Отже, тунелювання електромагнітної хвилі через додатковий шар діелектрика сприятиме виконанню резонансних умов для збудження SPP. Тоді режими SPP можуть легко збуджуватися під будь-якими кутами падіння світла у цьому випадку.

У випадку товстих або об'ємних металів найбільш прийнятною конфігурацією для збудження SPP є схема Отто. У конфігурації Отто призма розміщується на невеликій відстані від границі метала і електромагнітна хвиля тунелює крізь повітряний проміжок між призмою та границею метала. Регулюючи величину повітряного проміжку, а також кут освітлення, можна отримати виконання резонансних умов для формування SPP.

Граткова конфігурація. Інший спосіб задовольнити умові збереження імпульсу між падаючими на границю середовищ фотонами та поверхневими плазмон-поляритонними хвилями полягає у застосуванні дифракційної гратки, нанесеної на поверхню металу (рис. 2.4.3.2).

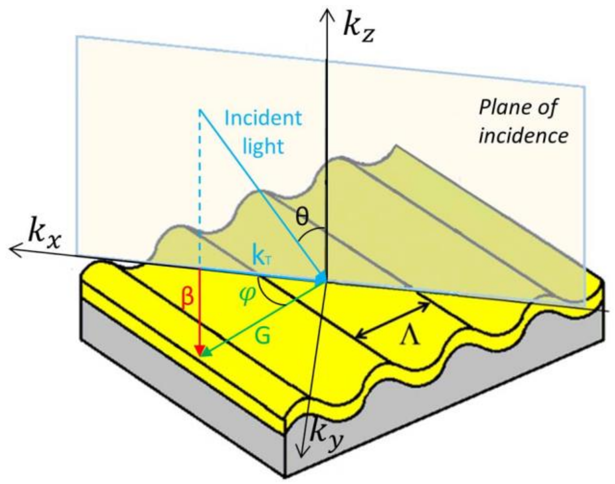


Рис. 2.4.3.2. Конфігурація гратки для взаємодії хвильового вектора падаючих на поверхню фотонів з SPP. Збудження SPP виникає за допомогою металевої гратки на діелектричній підкладці, Δ – період металевої гратки, $\boldsymbol{k}$ – хвильовий вектор падаючих на поверхню фотонів, $k_{\|}$ – компонента хвильового вектора фотона, паралельна площині діелектрика [64]

Як і у випадку призмової конфігурації, збудження SPP призводить до мінімуму відбиття світла на кривій SPR.

У випадку одновимірної гратки з заданою сталою гратки a, умови необхідні для збудження SPP можуть бути виражені відповідно до [59], як

$$k_x = k_0 sin\theta_0 + nG, \qquad (2.4.3.1)$$

де $G = \frac{2\pi}{a}$ – обернений вектор гратки, $n = 1, 2, 3\ldots$

РОЗДІЛ 3

ВИРОБНИЦТВО ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ПРИСТРОЇВ

Виготовлення електрооптичних пристроїв

Розділ 3 стосується необхідних кроків для виготовлення оптоелектронних та фотонних пристроїв. Використовуючи метод мікромеханічного відшарування, необхідно спочатку отримати графенові моношарові флейки та флейки гексагонального нітриду бору (hBN). Після цього для аналізу піків збудження різних зразків з покриттями з флейків графена застосовувся раманівський спектрометр. Визначаючи положення, ширину та інтенсивність піків раманівського спектра, можна з’ясувати якість зразків та кількість наявних дефектів у досліджуваних зразках.

Використовуючи технологію електронно-променевого напилення тонких плівок за допомогою системи Moorfield, техніку “wet transfer” для перенесення графена на довільну підкладку, метод фотолітографії, застосовуючи систему Laser Writer для виготовлення мікрооптичних елементів та технологію Lift-off, були виготовлені інтерферометричний резонатор Фабрі-Перо, широкосмуговий електрооптичний модулятор на основі графена та вузькозонні електрооптичні модулятори Фабрі-Перо на основі графена.

3.1. Методи виготовлення слоїв графена та гексагонального нітриду бора

3.1.1. Мікромеханічне відшарування

В даний час існує кілька добре розроблених методів для дослідження та виробництва графена та інших 2D матеріалів. Це мікромеханічне відшарування, хімічне осадження парів, з рідкої фази і термічне відшарування, а також епітаксіальне вирощування на субстраті з карбіду кремнію (SiC) та ін. [100-104]. Механізм мікромеханічного відшарування зазвичай використовується для виробництва монокристалів графена та гексагонального нітриду бора (h-BN), особливо для дослідницьких цілей

[100]. Основна особливість цього методу полягає у використанні кристалів графіту та h-BN у поєднанні з клейкою стрічкою. Відлущчуючи поверхневі шари графіту знову і знову за допомогою клейкої стрічки, можна отримати або багатошаровий зразок графена або одношаровий лист графена товщиною в один атом. Після відлущення поверхневого шару графіту, клейка стрічка повинна бути додатково прикріплена до гладкої ідеально очищеної поверхні підкладки з Si@SiO_2, після чого стрічку відокремлюють або механічно, або за допомогою розчинника (зазвичай шляхом застосування метил-ізобутилкетону (МІБК) та ізопропанолу (IPA). Оптичні зображення моношарового кристала графена, отримані за цим способом, представлені на рисунках 3.1.1.1– 3.1.1.2.

a) b)

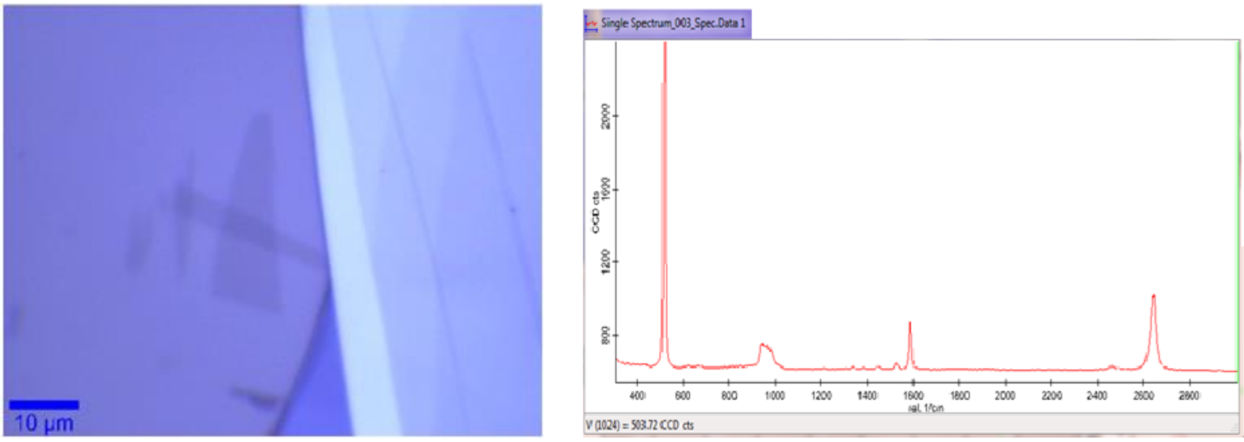


Рис. 3.1.1.1. Оптичне зображення отриманого моношару графена, виготовленого за допомогою техніки мікромеханічного відшарування та нанесеного на підкладку з Si(1000 нм)@SiO_2 (90 нм) (a); b) Раманівський спектр моношару графена

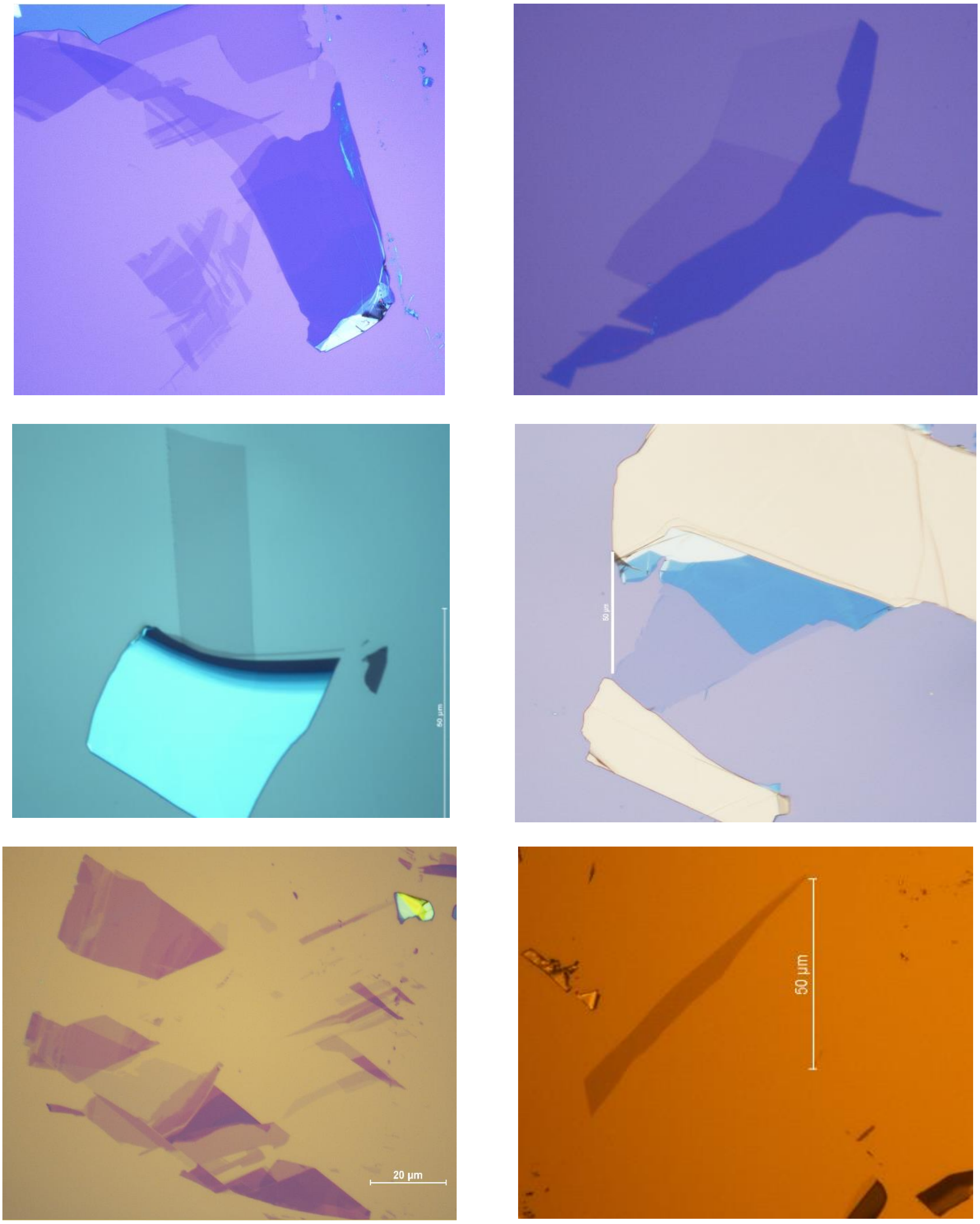


Рис. 3.1.1.2. Оптичне зображення моношарових флейків графена, отриманих за допомогою техніки мікромеханічного відшарування та нанесення на підкладку з Si(1000 nm)@SiO_2(90 нм)

3.1.2. Хімічне осадження з газової фази

Метод хімічного осадження з газової фази (CVD) [105, 106] є широко застосовуваною технікою для масового виробництва графена, оскільки він не вимагає громіздкого, дорогого обладнання та може бути легко використаний для вирощування контрольованим способом бажаної кількості шарів графена з великою площею поверхні. За своєю суттю метод CVD - це процес розкладання полімеру або вуглеводнів та їх осадження з газової фази на металеву каталітичну підкладку при нагріванні.

Мідь є таким металом, що переважно використовується в якості такої каталітичної підкладки, оскільки розчинність і дифузія атомів вуглецю у міді нижче порівняно з іншими матеріалами підкладок. Це можна пояснити дослідженнями, у яких було показано, що атоми вуглецю мають тенденцію слабко взаємодіяти з поверхневими станами міді, що притаманні слабкій дифузії вуглецю через поверхню міді. Зростання моношару графена відбувається за рахунок зародження вихідних речовин на поверхні міді при нагріванні, що викликає утворення островків нової фази, які в залежності від часу експозиції зростаються у велику однорідну гладку область моно- або багатошарового графена. Як правило, пластина міді вставляється у кварцову піч з подальшим регулюванням печі до низького тиску. При досягненні цього, кварцова трубка нагрівається до 1000 °C, а потім метан та водень вводяться у реакційну камеру за допомогою системи клапанів і регуляторів, які регулюють швидкість надходження хімічних речовин у реакційну камеру. Після утворення моношару графена відбувається швидке охолодження мідної фольги. Після завершення процедури мідна фольга з вирощеним шаром графена видаляється з печі, а захисний шар з поліметилполікрилату (PMMA) наносять поверх нього, щоб гарантувати його закріплення та захист під час наступного процесу від’єднання графена та перенесення отриманого графена на бажану підкладку.

3.1.3. Застосування електронно-променевого випаровування, Laser Writer and Lift-off технологій

При виконанні дисертаційної роботи було широко використано осадження металів та діелектриків методом випаровування електронно-променевого пучком. Як відмічалося раніше, з допомогою цієї техніки були виготовлені резонатори Фабрі-Перо та інтерферометричні електрооптичні модулятори Фабрі-Перо на основі графена. Для здійснення процесу осадження в роботі використовувалася система випаровування електронною гарматою Moorfield, представлена на рисунку 3.1.3.1.

Рис. 3.1.3.1. Представлення обладнання для електронно-променевого осадження Moorfield, яке було використано для випаровування тонких плівок металів та оксидів металів. Діелектрик HfO_2 з високим значенням діелектричної проникності наносився на підкладку за допомогою електронно-променевої системи Moorfield [107]

Випаровування матеріалу здійснювалося високоенергетичним електронним променем, спрямованим на ділянку матеріалу, що підлягає випаровуванню. У результаті досягаються високі швидкості осадження матеріалу завдяки значній концентрації тепла у невеликій області за допомогою фокусування електронного променю. Слід зазначити, що процес випаровування матеріалу відбувається у камері високого вакууму (тиск близько 10^{-7} мбар). Електронна гармата розташовується далеко від зони випаровування, щоб уникнути накопичення забруднень у головній вакуумній камері випаровування з високим вакуумом. Тим часом підкладка встановлюється на певній відстані від поверхні цілі для досягнення керованої швидкості осадження матеріалу.

Висока стала електрична напруга прикладається до нитки розжарювання, що емітує електрони зі своєї поверхні. За допомогою магнітної фокусуючої системи ці електрони прискорюються і фокусуються на поверхню речовини, що підлягає випаровуванню. Отже, матеріал плавиться, випаровується, а потім конденсується на підкладку. Для того, щоб отримати атомні гетероструктури, у роботі використовувалася процедура перенесення графена на різні підкладки.

Застосовуючи процедуру перенесення графена, одноатомні шари графена успішно переносилися на підкладку з матеріалу Quartz @ Cr @ Cu @ HfO_2 , які показані на рисунку 3.1.3.2.

Після успішного здійснення процесу перенесення графена слід виконати процедуру фотолітографії для виготовлення електричних контактів до поверхні графена.

Фотолітографія – це широко використовуваний процес виготовлення пристроїв різних типів. Цей процес заснований на фотохімічному ефекті, який має місце при розміщенні фоторезисту на підкладці та у результаті ультрафіолетового (УФ) опромінення через маску і подальшого формування шаблону в шарі фоторезисту, після чого його промивають у розчині. Якщо у процесі локального травлення використовується світлочутлива маска, то якість отриманого шаблону залежить від сили зчеплення шару шаблону до підкладки, а також від здатності травника просочуватися крізь границі шаблону. Адгезія фоторезиста зростає, при зростанні змочуваності поверхні субстрату. Критерієм змочуваності є кут змочування твердої поверхні рідиною.

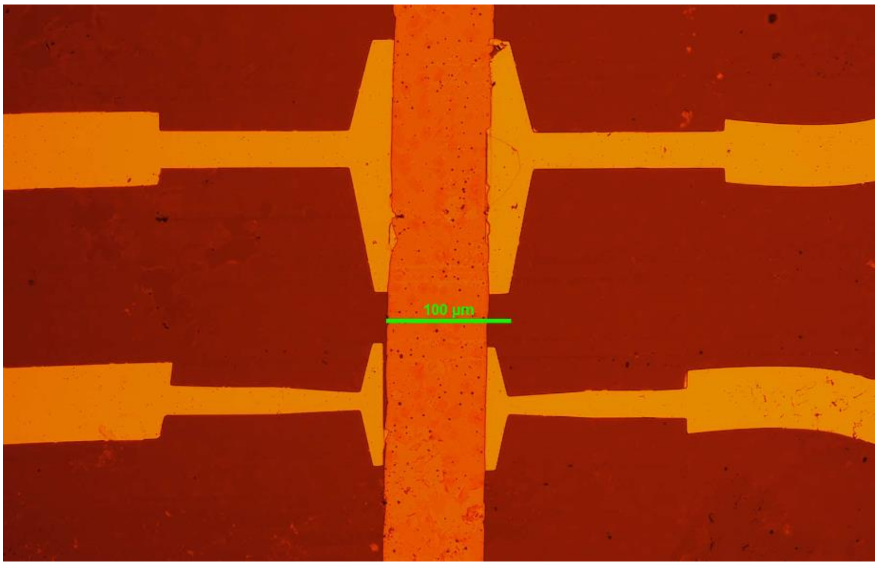


Рис. 3.1.3.2. Оптичні зображення гетероструктур, що складаються з Graphene @ HfO_2 @ Cu @ Cr @ Quartz. Зображення зроблені з 10-кратним оптичним збільшенням мікроскопа. Шари металів та діелектрику Cr, Cu та HfO_2 наносилися на кварцові пластини з використанням системи електронно-променевого осадження Moorfield з товщиною Cr у 1,5 нм, Cu у 30 нм та HfO_2 у 156 нм або 100 нм.

Для процесів фотолітографії підходящим матеріалом для підкладки вважається матеріал, поверхня якого добре змочується фоторезистом (так звана гідрофільна поверхня) і одночасно має погану змочуваність до води. Як правило, зміна властивостей поверхні підкладки відбувається через вплив різних забруднень, які можна поділити на фізико-хімічні та механічні. Фізико-хімічні забруднення є поверхневими адсорбованими іонними домішками, які можна видалити методами хімічного очищення на основі десорбції домішок при їх обробці у розчинах, газоподібному середовищі та у плазмі. Для механічного видалення домішкових забруднень необхідні фізичні методи очищення, а саме гідромеханічне очищення. Провівши гідромеханічне очищення, отриману поверхню слід промити розчином деіонізованої води та висушити на гарячій плиті при температурі 120 °C протягом 15 хвилин.

Під час виготовлення плазмонної гетероструктури та пристрою у дисертаційній роботі підкладки очищали в ацетоні та ізопропанолі (IPA) для розчинення жирових забруднення та частинок забруднень, які заважають фоторезисту створювати якісне покриття, а також для доброї адгезії фоторезисту до підкладки. Після очищення підкладку слід промити дистильованою водою, щоб видалити сліди розчинника. Після очищення поверхні наступним кроком є накладання фоторезисту. У дисертаційній роботі фоторезистивне покриття на пластинах виконувалося за допомогою спінера.

Фоторезист – це органічний полімерний комплекс, що містить формуючий шар, чутливий до ультрафіолетового випромінювання. Хімічні молекули, збуджувані світлом, змінюють свої властивості. Енергія хімічного зв'язку в полімерах знаходиться в діапазоні енергій 157,5–525 кДж/моль, що пропорційно енергії світлового випромінювання від видимого до ультрафіолетового діапазону електромагнітного спектра. Фотохімічні процеси у фоторезисті під дією УФ-випромінювання можуть мати дві фази: світлову і темнову.

У світловій фазі слабко зв'язаний хімічний ланцюг світлочутливих молекул порушується внаслідок поглинання фотонів та утворення вільних радикалів. У темновій фазі залежно від типу фоторезисту існує два можливих сценарія хімічних реакцій. Перший виникає тоді, коли під час темнової фази ланцюги полімерів зазнають деструктивних процесів, тоді як у другому сценарії після реорганізації хімічної полімерної групи відбувається структурування молекул у жорсткі мережі. Отже, розчинність фоторезисту у розчині для промивання або збільшується, або зменшується після фотохімічних реакцій. Існують два типи фоторезистів: позитивні фоторезисти і негативні фоторезисти.

Позитивний фоторезист являє собою фоторезистент, який після впливу ультрафіолетового випромінювання легко розчиняється та видаляється розчином для промивання зразків, тоді як не піддані впливу ультрафіолетового випромінювання ділянки фоторезисту залишаються на підкладці та утворюють фоторезистивну контактну маску, що не видаляється розчином для промивання зразків. Це відбувається, тому що освітлені ділянки позитивного фоторезиста стають гідрофільними, добре змочуються і легко видаляються розчином для промивання.

Негативний фоторезист поводиться оберненим чином, тобто ті частини, що піддаються дії УФ-випромінювання, стають стійкими до дії розчину для промивання та залишають на поверхні підкладки фоторезисторну маску. У процесі виготовлення плазмонних гетероструктур та електрооптичних приладів використовуються обидва типи фоторезисту.

Спочатку вихідна пластина розміщується у вакуумній камері на обертальній основі, а фоторезист подається до її центру. Як тільки кришка спінера закривається і задається обрана кутова швидкість обертання, то рідкий фоторезист тече від центру до країв основи і рівномірно розподіляється по пластині під дією відцентрової сили. Товщина отриманого шару фоторезисту залежить від величини кутової швидкості обертання, а також в’язкості фоторезисту, яка може бути виражена як $l \sim \sqrt{\frac{\eta}{\omega}}$, де η – це в’язкість фоторезисту, ω – це кутова швидкість спінера, l – це товщина отриманого фоторезисту.

Середня товщина фоторезисту знижується при збільшенні швидкості кутового обертання спінера. Товщина фоторезисту стає сталою через певну кількість циклів. Це відповідає ситуації, коли встановлюється рівновага між відцентровою силою та силою зчеплення фоторезиста з основою. Однак слід зазначити, що час центрифугування мало впливає на параметри шару фоторезисту. Під час вибору товщини фоторезисту слід враховувати факти, що резист повинен забезпечити високу роздільну здатність, і не повинен бути вилучений при травленні. Крім того, не повинно бути ніяких дефектів на шарі фоторезисторного покриття. Внаслідок цього товщину фоторезисту слід тримати мінімальною, але достатньою для гарантування його стійкості до процедури травлення та Lift-off процедури.

Наступним кроком є процес висушування фоторезисту на гарячій плиті. Залежно від типу фоторезисту та його складу для повного видалення розчинника з фоторезисту слід використовувати спеціальну температуру нагрівання. У процесі висушування розчинник видаляється, і відбувається процес релаксації щільно упакованих молекул у фоторезисті, що призводить до зменшення внутрішнього напруження та збільшення адгезії фоторезисту до пластини. Під час висушування розчинник слід повністю видалити, оскільки він екранує світлочутливі ланцюжки молекул під час ультрафіолетового опромінення. Видалення розчинника відбувається у два етапи: спочатку відбувається дифузія у пригpаничному шарі з атмосферою, тоді як на другому етапі відбувається випаровування розчинника з поверхні.

Якщо у процесі дифузії переважає випаровування, то поверхневий шар фоторезисту конденсується раніше, ніж внутрішній шар, і запобігає видаленню зсередини розчинника. Це спричиняє зростання внутрішньої напруги в шарі фоторезисту, що послаблює фоторезист і призводить до його розривів і тріщин. Тому треба виконувати процес сушіння в інертній атмосфері, оскільки може мати місце окислення фоторезисту при контакті з повітрям.

Процес висушування характеризується двома основними параметрами: температурою та часом, які мають значний вплив на такі якості фоторезисту, як час експозиції ультрафіолетового випромінювання, та точність малюнка виробу. При низьких температурах зчеплення фоторезисту до підкладки дуже погане, оскільки зчеплення між молекулами полімеру у фоторезисті домінує над його адгезією до підкладки.

Критична температура висушування відповідає такому зміцненню фоторезисту, при якій відбувається втрата фоторезисторної світлочутливості. Для більшості фоторезистів критичне значення температур лежить у діапазоні 130–150 ˚С.

Перед процедурою фотолітографії необхідно настроювати інтерферометри Фабрі-Перо на основі графена, використовуючи програму Inscape, після чого застосовуються методи технологій Laser Writer та Lift-off.

Для виготовлення електрооптичних модуляторів Фабрі-Перо на основі графена верхні шари HfO_2 (товщиною 156 нм або 100 нм) та Cu (товщиною 30 нм) випаровувалися поверх гетероструктур HfO_2 @ Cu @ Cr @ Quartz з наступним процесом фотолітографії, для приєднання верхніх електродів до модуляторів. Оптичні зображення електрооптичних модуляторів Фабрі-Перо на основі графена представлені на рис. 3.1.3.3 –3.1.3.4.

a) b)

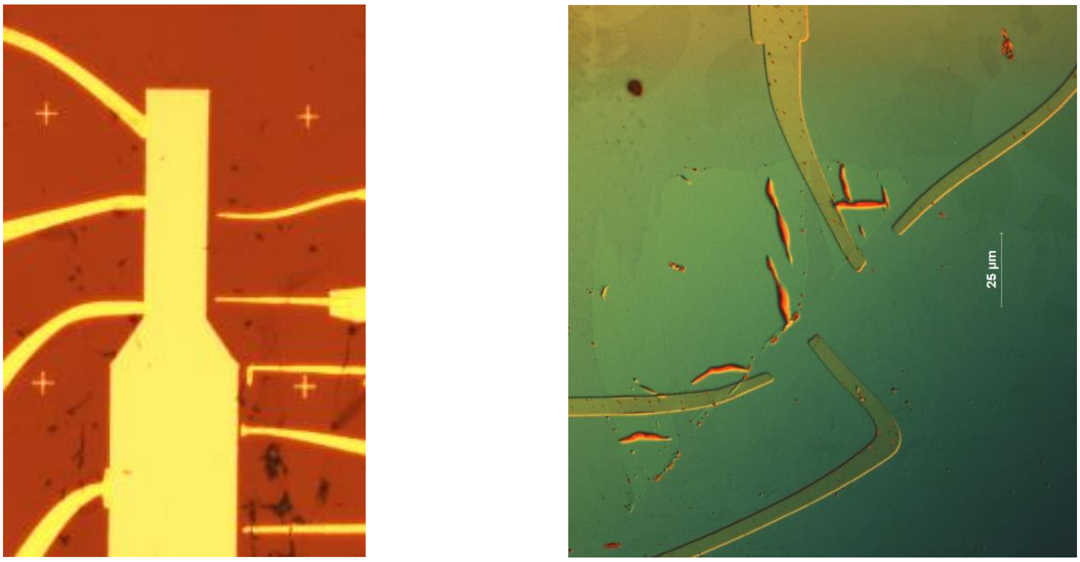


Рис. 3.1.3.3. Оптичні зображення вироблених електрооптичних модуляторів на основі графена. Оптичні зображення модулятора зроблені у режимі відбиття світла. Збільшення оптичного мікроскопу становить 50Х

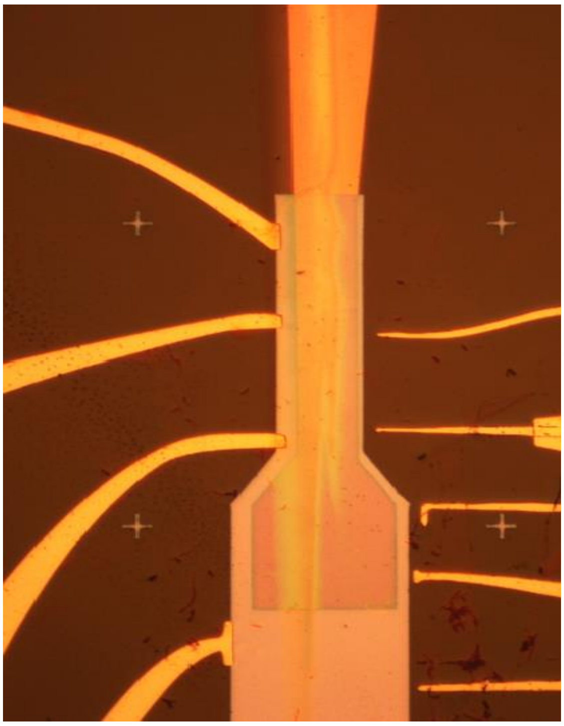


Рис. 3.1.3.4. Оптичне зображення вироблених електрооптичних модуляторів Фабрі-Перо на основі графена. Представлений зразок складається з двох електрооптичних модуляторів

3.2. Пристрої використані для проведення експериментальних досліджень

3.2.1. Спектроскопічна еліпсометрія

Спектроскопічна еліпсометрія [108] – це потужний неруйнівний інструмент для знаходження оптичних констант (показника заломлення $n(\lambda)$ та коефіцієнта екстинкції $k(\lambda)$) тонких плівок та гетероструктур. Еліпсометрія базується на аналізі змін поляризації світла при відбитті від тонких плівок і може давати інформацію про їх товщину від декількох ангстремів, десятих або сотень нанометрів або декількох мікрометрів з високою точністю. Найважливіше, що ця техніка настільки чутлива до стану поверхні, що дає змогу оцінити її неоднорідність, шорсткість чи форму поверхні.

Після взаємодії лінійно-поляризованого світла з субстратом параметри електромагнітної хвилі зазнають певних змін внаслідок відбиття електромагнітної хвилі від субстрату, а лінійно-поляризоване світло стає, як правило, еліптично поляризованим. Це можна пояснити тим, що електромагнітні коливання в площині падіння світла (p-поляризація) і нормальні до неї (s-поляризація), представлені на рис. 3.2.1.1, змінюють амплітуду E та фазу Ω падаючої на зразок електромагнітної хвилі по-різному при відбитті від досліджуваного зразка. Параметри E та Ω визначаються комплексною амплітудою p- та s- поляризованого світла для падаючої та відбитої електромагнітних хвиль.

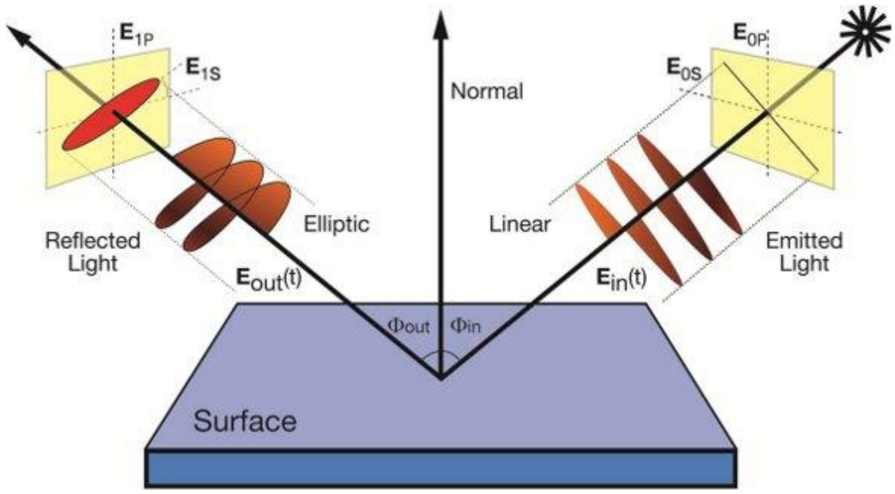


Рис. 3.2.1.1. Схема спектроскопічної еліпсометрії для дослідження оптичних констант і товщини зразка. Падаюче лінійно-поляризоване світло відчуває множинне відбиття від досліджуваного зразка та стає еліптично поляризованим [109]

Комплексні коефіцієнти відбиття для p та s поляризованого світла розраховуються як

$$\tilde{r}_s = \frac{\widetilde{E_{rs}}}{\widetilde{E_{is}}}, \tag{3.2.1.1}$$

$$\tilde{r}_p = \frac{\widetilde{E_{rp}}}{\widetilde{E_{ip}}}, \tag{3.2.1.2}$$

$$\frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} = \tan\Psi e^{i\Delta}, \tag{3.2.1.3}$$

де $\tan \Psi$ описує зміну комплексних коефіцієнтів відбиття, а $e^{i\Delta}$ описує зміну фази світла при багаторазовому відбитті світла від поверхні.

Рівняння (3.2.1.3), як відомо, є головним рівнянням еліпсометрії, оскільки будь-яка комп'ютерна програма для роботи еліпсометра базується на цьому рівнянні для розрахунку параметрів Ψ та Δ у різних діапазонах довжин хвиль та кутів падіння світла. Комплексні коефіцієнти відбиттяя та проходження світла можна знайти за допомогою рівнянь Френеля або характеристичних матричних методів. Еліпсометр складається з джерела світла, поляризатора, компенсаторів, досліджуваного зразка, аналізатора та детектора. Світловий пучок створюється джерелом світла, а проходячи далі через поляризатор, він стає лінійно поляризованим. Це поляризоване світло спрямовується на поверхню зразка. При відбитті цього пучка світла від поверхні підкладки, відбувається фазовий зсув світла між поляризаціями p та s типу. Далі компенсатор робить фазовий зсув між поляризаціями p і s світлового пучка рівними нулю, і знову перетворює відбите світло в лінійно поляризоване світло, яке надходить до аналізатора. Процес усунення фазового зсуву виконується фотоприймачем, а значення азимутів поляризатора та аналізатора у разі усунення фазового зсуву пов'язані зі значеннями Ψ та Δ.

Є дві основні задачі еліпсометрії: пряма та непряма. При першій досліджується випадок плоскої границі між двома нескінченними середовищами, де існує аналітичний зв'язок між виміряними еліпсометричними параметрами та оптичними властивостями одного з середовищ (властивості другого середовища вважаються відомими). Пряма еліпсометрія дозволяє також обчислити значення Ψ та Δ для складних планарних систем, що складаються з кількох тонких шарів з певними товщинами та оптичними параметрами. Збіг теоретично розрахованих значень параметрів Ψ та Δ з експериментально отриманими значеннями Ψ та Δ, засвідчили коректність обраного методу та точність розрахунків. Проте у більшості випадків розглядається непряма задача еліпсометрії, згідно з якою оптичні параметри оптичної структури знаходяться на підставі вимірювання еліпсометром значень Ψ та Δ за різних умов: при різних кутах падіння світла або на різних діапазонах довжин хвиль.

Задача про відбиття лінійно-поляризованого світла від ідеальної (плоскої, однорідної, не шорсткої) границі була розв'язана давно на підставі виміряних значень Ψ та Δ матеріалу при різних кутах падіння світла за допомогою спектроскопічної еліпсометрії. Це дозволило визначити оптичні константи (показники заломлення та коефіцієнти екстинкції) різних матеріалів. Незважаючи на це, навіть для добре відполірованої металевої границі модель ідеальної плоскої та однорідної поверхні повинна враховувати вплив шорсткості поверхні. Таким чином, теоретично обчислюючи еліпсометричні параметри, слід враховувати властивості матеріалів шарів, наприклад їх неоднорідність, шорсткість, розміри доменів, утворення оксидних шарів на поверхні матеріалу. Всі ці параметри повинні бути прийняті до уваги для точного розрахунку при моделюванні.

У випадку об'ємних плівок, вимірювання кутів падіння світла буде достатнім для визначення як показника заломлення, так і коефіцієнта екстинкції матеріалу. Найважливіше те, що для речовин з відомими оптичними константами, можна легко визначити товщини плівки. На практиці оптичні константи шару тонких плівок можуть відрізнятись від таких для об'ємних зразків через наявність та вплив підкладки, на якій вирощують шари тонких плівок. Найбільш складними для еліпсометрії є випадки багатошарової системи з процесами окиснення на границях шарів, що призводить до створення більш складних структур. Отже, сучасне програмне забезпечення еліпсометра повинно забезпечувати точне знаходження оптичних констант або товщину об'ємних багатошарових систем.

Інтерпретація отриманих експериментальних даних починається з вибору відповідної моделі з бази даних еліпсометрії для опису матеріалу плівки. Вибравши модель, програма починає оцінювати коефіцієнти відбиття і коефіцієнти пропускання, використовуючи рівняння Френеля для досліджуваної багатошарової структури, шляхом присвоювання будь-якому матеріалу значень його власних товщин та оптичних констант. У подальшому слід співставити обчислені оптичні константи з їх експериментальними даними і знайти відповідність між експериментальними та обчисленими кривими. Для цього потрібно варіювати параметри матеріалу. Успішний пошук відповідності між експериментальними та розрахунковими кривими досягається застосуванням методу регресії. Значення мінімальної середньоквадратичної похибки (MSE) використовується як критерій для знаходження кращого збігу між цими кривими. Найкращий розв’язок задачі відповідає мінімальному значенню середньоквадратичної похибки.

3.2.2. Інфрачервона Фур’є спектроскопія

Інфрачервона Фур’є спектроскопія (FTIR) – це метод оптичної спектроскопії, в якому спектр зразка отримується в результаті перетворення Фур'є інтерферограми відбитого або пройшовшого крізь зразок модульованого інфрачервоного світла (ІЧ) [110]. Інтерферограма залежить від різниці оптичних шляхів двох когерентних монохроматичних хвиль і представляє собою Фур’є образ спектра.

Когерентний електромагнітний пучок створюється джерелом інфрачервоного світла, який поширюється крізь зразок за допомогою інтерферометра Майкельсона, який потім спрямовується до детектора, де когерентна електромагнітна хвиля підсилюється, аналізується та обробляється.

Оптична схема типового Фур’є-спектрометра часто ґрунтується на схемі інтерферометра Майкельсона, в якому пучок світла, породжений джерелом ІЧ-випромінювання, розділяється напівпрозорим плоско-паралельним дзеркалом на два когерентних пучка (рис. 3.2.2.1). Один промінь направляється на фіксоване плоске дзеркало, від якого він відбивається назад на пристрій розділення променя. Другий промінь спрямовується на рухоме плоске дзеркало, від якого він відбивається назад і знову направляється на пристрій розділення променя, де обидва ці когерентні промені інтерферують один з одним.

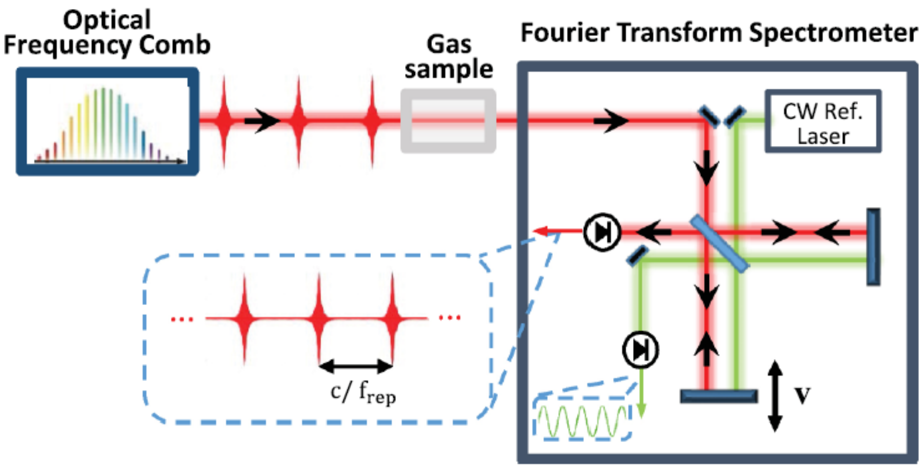


Рис. 3.2.2.1. Оптична схема ІЧ Фур'є-спектрометра. ІЧ Фур'є-спектрометр складається з когерентного інфрачервоного джерела світла, інтерферометра Майкельсона, досліджуваного зразка, детектора, перетворювача та комп'ютера [111]

У результаті в залежності від різниці оптичних шляхів цих двох променів вони підсилюються або слабшають. Дзеркало виконує зворотні рухи та його відхилення відраховується від початкового стану, коли різниця оптичних шляхів у плечах інтерферометра Майкельсона дорівнює нулю. Якщо дзеркало переміщується на чверть довжини хвилі ІЧ світла, то світлі смуги в інтерферограмі змінюються темними. Детектор реєструє інтерферограму залежності інтенсивності вихідного випромінювання від різниці оптичних шляхів між обома променями. Інтерферограма містить всю інформацію про спектральний склад випромінювання, що виробляється джерелом ІЧ-випромінювання. При коливальних рухах другого дзеркала інтенсивність світлового пучка, що падає на колектор світла, змінюється за гармонічним законом. Припустимо, що $I(x)$ це інтенсивність світла, що падає на колектор світла, x це зміщення дзеркала, що вимірюється у сантиметрах, $C(\boldsymbol{k})$ це інтенсивність джерела світла як функція хвильового числа $\boldsymbol{k}$, виміряного у сантиметрах. Інтенсивність світла когерентного монохроматичного джерела можна представити як

$$I(x) = C(k) * \cos(2\pi kx). \qquad (3.2.2.1)$$

Реальні джерела світла є поліхромними світловими випромінювачами, і в результаті цього сигнал, що падає на колектор, складається з суми гармонічних хвиль, тобто

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} C(k) * \cos(2\pi kx)\, dk. \qquad (3.2.2.2)$$

Щоб отримати спектр вихідного випромінювання, необхідно здійснити перетворення Фур’є виразу (3.2.2.2). Отриманий спектр може бути представлений у наступній формі

$$C(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) * \cos(2\pi kx)\, dx. \qquad (2.2.2.3)$$

У випадку, коли в одному з плечей інтерферометра Майкельсона розміщується поглинаючий світло зразок, то зі спектра випромінювання поліхроматичного джерела випромінювання буде вираховуватися деякий діапазон хвильових чисел, що відповідає пікам поглинання зразка. Для одержання оптичного спектру зразка необхідно отримати при однакових умовах еталонну інтерферограму $B_{ref}(\mathbf{k})$ та інтерферограму з досліджуваним зразком $B_{sample}(\boldsymbol{k})$. Тоді спектри відбиття, поглинання та проходження світла крізь зразок, можна отримати через їх перетворення Фур’є $T(\boldsymbol{k})$ як

$$T(\boldsymbol{k}) = \frac{C_{sample}(\boldsymbol{k})}{C_{ref}(\boldsymbol{k})}. \qquad (3.2.2.4)$$

Слід зазначити, що еталонний спектр – це спектр, що вимірюється за відсутності зразка. Завдяки цьому спектри, що порівнюються, мають внески від джерел теплового випромінювання, поглинання парів атмосферної води, CO_2 та деяких інших речовин, які можуть бути присутніми в атмосфері. Вигляд піків поглинання також реєструється у спектрах зразків. Розділяючи $C_{sample}(\boldsymbol{k})$ на $C_{ref}(\boldsymbol{k})$ можна отримати спектр поглинання зразка.

РОЗДІЛ 4
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ТА ТЕОРЕТИЧНІ РЕЗУЛЬТАТИ. ПЛАЗМОННІ ГЕТЕРОСТРУКТУРИ ТА ПРИСТРОЇ

4.1. Обґрунтування досліджень

Багато дослідницьких груп намагаються знайти нові перспективні матеріали та сплави для застосування у радіотехнічних та оптоелектронних пристроях. З огляду на значний прогрес у плазмоніці, золото як і раніше вважається основним кандидатом для застосувань у плазмонних дослідженнях через його хімічну інертність та легкість виготовлення. Тим не менш, незважаючи на високу оптичну і електричну провідність, хімічну інертність та біосумісність з живими клітинами, золото характеризується великими втратами при оптичному розсіюванні, що обумовлено морфологією його поверхні. Застосування таких гарних для плазмоніки матеріалів як мідь або особливо срібло стримується їх швидким окисненням при контакті з повітрям. Ситуація ускладнюється тим, що ці метали у рідинах сприяють прискоренню хімічних реакцій, що приводять до корозії цих металів. Проте ці вузькі місця цих матеріалів можна подолати, використовуючи одну з неймовірних властивостей графена, а саме властивість непроникності. Експериментально доведено, що шар графена непроникний для більшості газів та рідин. Крім того, графен може бути легко виготовлений і переносений з високою відтворюваною атомарною точністю на поверхню будь-якої підкладки, і оскільки графен хімічно інертний, він не провокує ніяких хімічних реакцій з матеріалом підкладки, оскільки він зв'язується з ним силами Ван-дер-Ваальса. Крім того, він є біосумісним і може бути дуже чутливим до адсорбованих молекул на його поверхні.

Даний розділ дисертації присвячений експериментальним методам захисту плазмонних властивостей міді та срібла за рахунок використання таких властивостей графена, як його непроникливість.

Крім того, у дисертаційній роботі було також здійснено теоретичне моделювання плазмонних гетероструктур на основі графена. Деяка частина дослідження була виконана за допомогою Woollam спектроскопічної еліпсометрії. За допомогою Woollam спектроскопічної еліпсометрії було виявлено залежність оптичних параметрів (коефіцієнтів рефракції, відбиття, проходження, а також коефіцієнтів екстинкції) від довжини хвилі зовнішнього електромагнітного випромінювання. Найголовніше те, що у роботі вдалося створити модель і знайти відповідні та точні параметри для розрахунку оптичних констант, та товщини різних металів та діелектриків для побудови нанорозмірних електрооптичних модуляторів, захищених графеном.

Нижче описаний спосіб, за допомогою якого застосовується специфічний протокол перенесення CVD графена на підкладки з міді та срібла, що дає змогу захищати мідь та срібло від окиснення та деградації їх плазмонних властивостей протягом значного періоду часу у продовж року і більше. Забезпечуючи захист металів від корозії, їх можна використовувати як датчики та активні компоненти у плазмонних та оптоелектронних пристроях. Точність застосувань цих матеріалів при створенні нанорозмірних електрооптичних модуляторів забезпечувалося розробленим у дисертаційній роботі теоретичним моделювання плазмонних гетероструктур на основі міді та срібла, у випадку з нанесеним або відсутнім на них захисним шаром графена, який захищає метали від дії агресивного навколишнього середовища.

4.2. Модель та моделювання електрооптичних наномодуляторів та плазмонних явищ у міді та сріблі захищених покриттям з графена

Особистим внеском у теоретичне моделювання плазмонних процесів була розробка та описання математичної моделі за допомогою комп’ютерної програми Mathcad 14.0, яка імітує наступні процеси:

– на основі теоретичної роботи [112], було промодульовано міжзонну та внутрішньо зонну оптичну провідність графена та її залежніст від частоти зовнішнього електромагнітного випромінювання при різних ступенях легування;

– умова збудження поверхневих плазмонів у багатошаровій структурі (при врахуванні наявності оксидних шарів) оточеній повітрям, водою, водою з гліцерином при різних кутах падіння зовнішнього електромагнітного випромінювання та діапазонах довжин хвиль;

– електрооптична модуляція світла у графенових структурах у широкосмуговому та вузькосмуговому діапазонах електромагнітних хвиль.

Припустимо, що плоска електромагнітна хвиля рухається у стратифікованому по площинах середовищі. У випадку лінійно поляризованого світла [113] можна виділити два типи електромагнітних хвиль: один з них – це поляризована ТЕ-хвиля, а інший – це ТМ-хвиля. Будь-яка поляризована електромагнітна хвиля може бути представлена як комбінація ТЕ- та ТМ-хвиль. Оскільки граничні умови на границі для нормальних та паралельних поверхонь середовища компонентів електромагнітних хвиль незалежні, то ці два типи хвиль також будуть взаємно незалежними. Крім того, якщо поміняти місцями вектори напруженості електричного та магнітного полів $\boldsymbol{E}$ та $\boldsymbol{H}$ і одночасно поміняти місцями діелектричну та магнітну проникності ε і μ, то рівняння Максвелла не змінюються. Отже, знаючи розв'язки рівняня для ТЕ-хвилі, одразу можна отримати розв'язки рівняня для ТМ-хвилі за допомогою перестановки величин ε та μ. Розглянемо поширення ТЕ-хвилі через багатошарове середовище, вважаючи що її вектори $\boldsymbol{E}$ та $\boldsymbol{H}$ мають компоненти y та z у площині падіння електромагнітної хвилі, де вісь z направлена нормально до поверхні середовища. Тоді, рівняння Максвелла можна представити таким чином:

$$\frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} + \frac{i\varepsilon\omega}{c} E_x = 0, \tag{4.2.1}$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} = 0, \tag{4.2.2}$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} = 0, \quad (4.2.3)$$

$$\frac{i\omega\mu}{c} H_x = 0, \quad (4.2.4)$$

$$\frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{i\omega\mu}{c} H_y = 0, \quad (4.2.5)$$

$$\frac{\partial E_x}{\partial y} + \frac{i\omega\mu}{c} H_z = 0. \quad (4.2.6)$$

З рівнянь (4.2.1) – (4.2.6) видно, що компоненти E_x, H_y, H_z залежать від змінних y та z. Виражаючи кожну компоненту через E_x , отримаємо співвідношення

$$\frac{d^2E_x}{dy^2} + \frac{d^2E_x}{dz^2} + n^2k_0^2E_x = \frac{d(ln\mu)}{dz}\frac{dE_x}{dz}, \quad (4.2.7)$$

де $n^2 = \varepsilon\mu$ та $k_0 = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda_0}$.

Будемо шукати розв'язок рівняння (4.2.7) у вигляді добутку двох незалежних функцій. Одна з цих функцій буде залежати тільки від змінної *y*, а інша – від змінної *x*.

$$E_x(y,z) = Y(y) * D(Z), \quad (4.2.8)$$

$$\frac{1}{Y}\frac{d^2Y}{dy^2} = -\frac{1}{D}\frac{d^2D}{dz^2} - n^2k_0^2 + \frac{1}{D}\frac{d(ln\mu)}{dz}\frac{dD}{dz}, \quad (4.2.9)$$

$$\frac{1}{Y}\frac{d^2Y}{dy^2} = -H^2, \quad (4.2.10)$$

$$\frac{1}{D}\frac{d^2D}{dz^2} - n^2k_0^2 + \frac{1}{D}\frac{d(ln\mu)}{dz}\frac{dD}{dz} = H^2. \quad (4.2.11)$$

Припустимо, що

$$H^2 = k_0^2\alpha^2, \quad (4.2.12)$$

тоді вираз (4.2.12) представимо таким чином

$$Y = const * \exp(i(k_0\alpha y - \omega t)), \quad (4.2.13)$$

$$E_x = D(z)\exp(i(k_0\alpha y - \omega t)). \quad (4.2.14)$$

Згідно цих рівнянь запишимо

$$H_y = V(z)\exp(i(k_0\alpha y - \omega t), \quad (4.2.15)$$

$$H_z = W(z)\exp(i(k_0\alpha y - \omega t). \quad (4.2.16)$$

Функції $R(z), V(z), W(z)$ зв'язані між собою відповідно до рівнянь (4.2.1), (4.2.5) та (4.2.6) таким чином

$$\frac{dV}{dz} = ik_0(\alpha W + \varepsilon V), \tag{4.2.17}$$

$$\frac{dD}{dz} = ik_0\mu V, \tag{4.2.18}$$

$$\alpha D + \mu W = 0. \tag{4.2.19}$$

З рівнянь (4.2.17) та (4.2.19) отримаємо

$$\frac{dD}{dz} = ik_0\mu V, \tag{4.1.20}$$

$$\frac{dV}{dz} = ik_0(\varepsilon - \frac{\alpha^2}{\mu})D, \tag{4.1.21}$$

де

$$\frac{d^2D}{dz^2} - \frac{d(ln\varepsilon)}{dz}\frac{dD}{dz} + k_0^2(n^2 - \alpha^2)D = 0, \tag{4.2.22}$$

$$\frac{d^2V}{dz^2} - \frac{d\left(\ln\left(\mu - \frac{\alpha^2}{\varepsilon}\right)\right)}{dz}\frac{dD}{dz} + k_0^2(n^2 - \alpha^2)D = 0, \tag{4.2.23}$$

$$|D(z)| = const, \tag{4.2.24}$$

$$\varphi(z) + k_0\alpha y = const, \tag{4.2.25}$$

$$\varphi(z) = k_0 nzcos\Theta, \quad \alpha = nsin\Theta \ . \tag{4.2.26}$$

Таким чином

$$\alpha = const. \tag{4.2.27}$$

Враховуючи рівняння (4.2.26), рівняння (4.2.22) та (4.2.23) представляються у вигляді

$$\frac{d^2D}{dz^2} - (k_0^2 n^2 cos^2\Theta)\mathrm{D} = 0, \tag{4.2.28}$$

$$\frac{d^2V}{dz^2} + (k_0^2 n^2 cos^2\Theta)\mathrm{V} = 0. \tag{4.2.29}$$

Розв'язок рівнянь (4.2.28), (4.2.29) можна знайти перетворенням Фур'є:

$$D(z) = Acos(k_0 nzcos\Theta) + Bsin(k_0 nzcos\Theta), \tag{4.2.30}$$

$$V(z) = \frac{1}{i}\sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}}cos\Theta[Bcos(k_0 nzcos\Theta) - Asin(k_0 nzcos\Theta)], \tag{4.2.31}$$

$$D_1 = \frac{i}{cos\Theta}\sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}}\sin(k_0 nzcos\Theta), \tag{4.2.32}$$

$$V_1 = \cos(k_0 nzcos\Theta), \tag{4.2.33}$$

$$D_2 = \cos(k_0 nzcos\Theta), \tag{4.2.34}$$

$$V_2 = i\sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}}cos\Theta\sin(k_0 nzcos\Theta). \tag{4.2.35}$$

Введемо позначення

$$p = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} cos\Theta. \tag{4.2.36}$$

Характеристичну матрицю поперечноелектричної ТЕ-хвилі отримаємо з розв'язку рівнянь (4.2.28) та (4.2.29) у вигляді

$$M_s(z) = \begin{pmatrix} \cos(k_0 nzcos\Theta) & -\frac{i}{p}\sin(k_0 nzcos\Theta) \\ -ip\sin(k_0 nzcos\Theta) & \cos(k_0 nzcos\Theta) \end{pmatrix}, \tag{4.2.37}$$

де k_0 – хвильовий вектор фотона, n – коефіцієнт заломлення середовища, z – товщина середовища, Θ – кут заломлення променя у середовищі, ε_1, μ_1 описують середовище, на яке електромагнітна хвиля спершу потрапляє падаючи на багатошарову структуру, ε_l,μ_l – діелектрична та магнітна проникності останнього шару, з якого виходить промінь, Θ_1 – кут падіння електромагнітної хвилі, Θ_l – кут проходження електромагнітної хвилі крізь багатошарову систему.

Отримана характеристична матриця має важливе значення, оскільки з її допомогою можна описати поширення світла через багатошарову структуру та обчислити зміну фази, а також коефіцієнти відбиття та проходження світла. r_s та t_s – амплітуди відбитої та прохідної електромагнітної хвилі описуються формулами

$$r_s = \frac{(m_{11}+m_{12}p_l)p_1-(m_{21}+m_{22}p_l)}{(m_{11}+m_{12}p_l)p_1+(m_{21}+m_{22}p_l)}, \tag{4.2.38}$$

$$t_s = \frac{2p_1}{(m_{11}+m_{12}p_l)p_1+(m_{21}+m_{22}p_l)}, \tag{4.2.39}$$

де

$$m_{11} = m_{22} = cos\beta, \tag{4.2.40}$$

$$m_{12} = -\frac{i}{p} sin\beta, \tag{4.2.41}$$

$$m_{12} = -ipsin\beta, \tag{4.2.42}$$

$$\beta = \frac{2\pi}{\lambda} \text{nzcos}\Theta, \tag{4.2.43}$$

де β характеризує зміну фази електромагнітної хвилі при проходженні крізь кожен шар багатошарової структури, λ – довжина хвилі світла, n - показник заломлення шару речовини, z – товщина шару, θ – кут рефракції, p_1 та p_l мають зміст хвильвих провідностей, що залежать від кута θ і виражюється як

$$p_1 = \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\mu_1}} cos\Theta_1, \tag{4.2.44}$$

$$p_l = \sqrt{\frac{\varepsilon_l}{\mu_l}} cos\Theta_l \tag{4.2.45}$$

Отже, амплітуди відбитої та прохідної електромагнітних хвиль можуть бути виражені як

$$R_s = |r_s|^2, \tag{4.2.46}$$

$$T_s = \frac{p_1}{p_l}|t_s|^2. \tag{4.2.47}$$

Для розрахунку змін амплітуд відбитої та переданої поперечно-магнітної ТМ-хвилі, що проходить крізь багатошарове середовище, необхідно використовувати систему вищезгаданих формул, однак замість величин p_1 та p_l, треба використовувати величини q_1 та q_l, що мають зміст хвильових опорів, де

$$q = \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} cos\Theta \tag{4.2.48}$$

$$q_1 = \sqrt{\frac{\mu_1}{\varepsilon_1}}\ cos\Theta_1, \tag{4.2.49}$$

$$q_L = \sqrt{\frac{\mu_1}{\varepsilon_1}}\ cos\Theta_L. \tag{4.2.50}$$

Характеристична матриця поперечномагнітної ТМ-хвилі записується у вигляді

$$M_p(z) = \begin{pmatrix} \cos(k_0 nzcos\Theta) & -\frac{i}{q}\sin(k_0 nzcos\Theta) \\ -iq\sin(k_0 nzcos\Theta) & \cos(k_0 nzcos\Theta) \end{pmatrix}, \tag{4.2.51}$$

$$r_p = \frac{(m_{11}+m_{12}q_l)q_1-(m_{21}+m_{22}q_l)}{(m_{11}+m_{12}q_l)q_1+(m_{21}+m_{22}q_l)}, \tag{4.2.52}$$

$$t_p = \frac{2q_1}{(m_{11}+m_{12}q_l)q_1+(m_{21}+m_{22}q_l)}. \tag{4.2.53}$$

Тоді амплітуди відбитої та переданої електромагнітної хвилі можуть бути представлені у вигляді

$$R_p = \left|r_p\right|^2, \tag{4.2.54}$$

$$T_p = \frac{q_1}{q_l}\left|t_p\right|^2. \tag{4.2.55}$$

Остаточний вираз, який було використано для математичної симуляції у даній дисертаційній роботі, результати якої порівнювалися з експериментальними даними і представлені у розділах 4.4–4.7, виражається як

$$\Psi = \mathrm{atan}\,(\frac{|r_p|}{|r_s|}). \tag{4.2.56}$$

Модельована багатошарова система складалася з діелектричної скляної підкладки з шарами хрому (Cr), міді (Cu) та графена, розташованих на її поверхні. Для моделювання процесу окиснення додатковий шар оксиду міді був доданий до модельованої структури.

Використовуючи оптичні константи шарів, отримані за допомогою спектроскопічної еліпсометрії або представлені у літературі, такі як база даних програмного забезпечення Woollam або база даних Паліка [114], у дисертаційній роботі були розраховані усі важливі оптичні характеристики шаруватих структур – коефіцієнти відбиття та передачі, спектральні еліпсометричні параметри. Результати комп’ютерного моделювання представлені на рисунку 4.2.1. Оптична провідність графена та пов'язана з ним оптична діелектрична проникність були теоретично обчислені за допомогою підходу, запропонованого в [112].

Потім мною був здійснений теоретичний розрахунок кривої SPR, для знаходження величини товщини оксиду міді та кутів падіння світла при яких досягається мінімум функції Ψ (θ, λ). Знайшовши та встановивши вищезгадані параметри, було отримано мінімум функції Ψ (θ, λ) який добре узгоджувався з експериментальними даними. Типовий результат моделювання спектра для структури Glass @ Cr (1.5 нм) @Cu (42.5нм) @CuO

(1 нм) @ Graphene (0.335 нм), використаної для вимірювань SPR, представлений на рисунку 4.2.1.

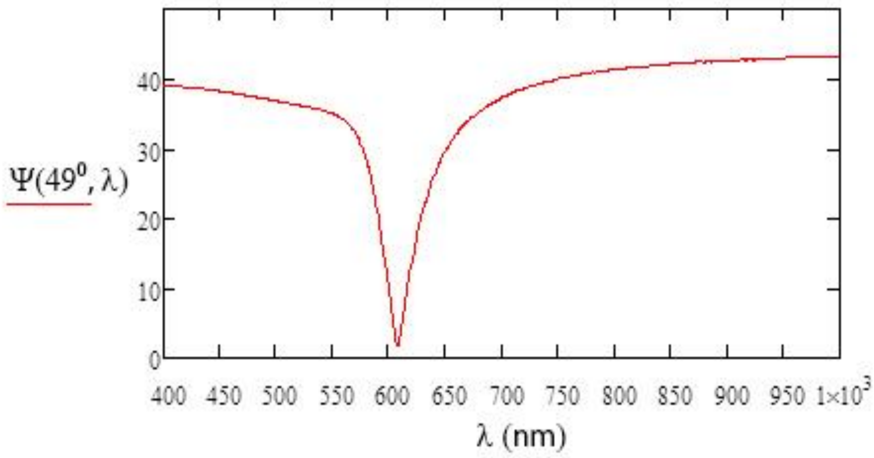


Рис. 3.2.1. Результати комп'ютерного моделювання оптичного спектра поверхневих плазмон-поляритонних збуджень для гетероструктури Glass @ Cr @ Cu @ CuO @ Graphene при куті падіння світла у 49^o

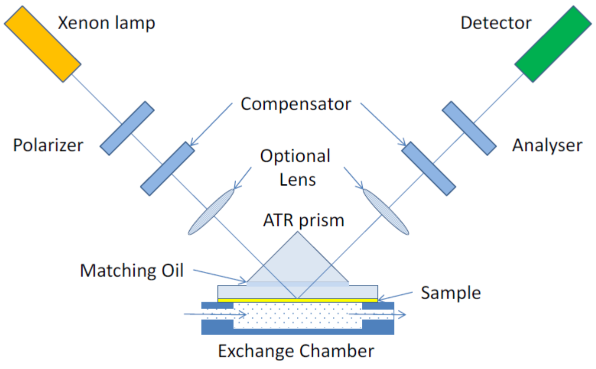
4.3. Методика виготовлення плазмонних пристроїв на основі графена

Виготовлення зразка проводилося з попередньої підготовки скляної підкладки розмірами 25х25 мм та товщиною 1 мм, що очищалася у сонікаторі з гарячим ацетоном та ізопропанолом, з послідуючим осадженням плівок, використовуючи камеру осадження за допомогою електронного пучка системи Morfield з робочим тиском 10^{-7} мбар. Для сприяння адгезії металів попередньо був осаджений шар Cr з товщиною 1,5 нм до осадження плівок міді та срібла. Швидкість зростання плівки спостерігалася за допомогою відкаліброваного кварцового мікробалансу, що знаходиться всередині осаджувальної камери з темпом зростання 0,3 нм/с.

Для виконання процесу перенесення графена була застосована технологія вологого перенесення "wet transfer". По-перше, технологія "spin coating technique" була застосована для нанесення покриття з поліметилполіметакрилата (ПММА) на CVD графен для забезпечення його механічної підтримки та захисту поверхні CVD графена від утворення тріщин під час процесу перенесення. Далі пробу поміщали у реактив для травлення з персульфата амонію для одержання PMMA @ CVD графенової мембрани. Після цього мембрану графена поміщали у дистильовану воду на декілька годин для її очищення від розчинника. З використанням оптичного мікроскопу PMMA @ CVD мембрана графена була перенесена з високою точністю на поверхню зразка Quart @ Cr @ Cu. Для подальшого усунення шару PMMA, зразок поміщали в ацетон, а поверхня графена додатково підлягала очищенню з використанням відпалу у водні при температурі 200 °C протягом 60 хв. Після виготовлення зразків, вони піддавалися експериментальним вимірюванням з використанням спектроскопічного еліпсометра Woollam. Свіжоосаджені зразки міді товщиною 43,5 нм та 1 мкм досліджувалися з використанням еліпсометра Woollam для отримання значень показника заломлення міді. Для вивчення плазмонних властивостей міді захищеної графеновим покриттям було використано схему Турбадара-Кретчмана-Ратера (ATR) (рис. 4.3.1 (а)).

Еліпсометричні та поляризовані ATR спектри за схемою Турбадара-Кретчмана-Ратера були отримані за допомогою сфокусованих та несфокусованих пучків спектроскопічного еліпсометра M-2000F Woollam з розмірами світлової плями 30 × 60 мкм та 3,5 × 7,5 мм відповідно. Діапазон довжин хвиль при вимірюванні становив від 250 нм до 1000 нм з кроком у 1 нм. Як зазначено у підрозділі 3.2.1 розділу 3, основними вимірюваними величинами були параметри еліпсометричного відбиття Ψ (θ, λ) та фазовий зсув θ (λ) між *p*- та *s*-поляризованим світлом. Для перевірки зміни оптичних характеристик незахищених та захищених графеном зразків була використана обмінна камера з розміщенням води та водно-гліцеринового розчину у контакті з дослідженими зразками.

a)



b)

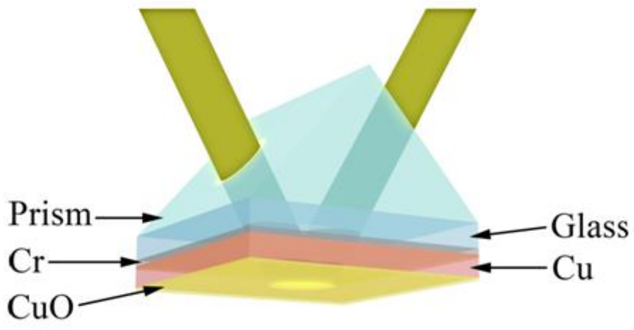


Рис. 4.3.1. Захист міді покриттям з графена у плазмоніці: a) схематичний вигляд ATR геометрії для збудження поверхневих плазмон-поляритонів; b) тривимірний вигляд конфігурації призми Кречмана, що представляє збудження SPP для структури Glass @ Cr @ Cu @ CuO при контакті з повітрям

4.4. Явища плазмоніки на захищеній графеном міді, їх вимірювання за методом спектроскопічної еліпсометрії та теоретичне моделювання

Було вивчено особливості явища SPR свіжовиготовлених з використанням геометрії ATR зразків міді. Зразки міді мали товщину у 43,5 нм, а для отримання оптичного спектра методом еліпсометрії використовували несфокусований промінь з розмірами плями 3,5x7 мм. Сильно виражений SPR-резонанс спостерігався при куті падінні світла θ_R = 49,5° на довжині хвилі λ = 558 нм.

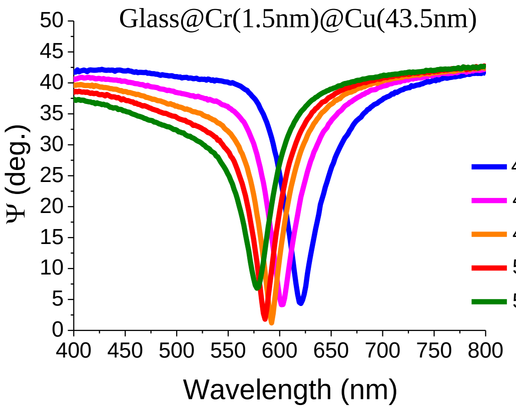
Еліпсометричний параметр Ψ (49,5°, 558 нм) становив 0,7°, що призвело до мінімальної інтенсивності відбиття світла з *p*-поляризацією R_p (49,5°, 558 нм) = 5x10^{-4} та добротністю Q = 19.

На рисунку 4.4.1(a) наведена залежність еліпсометричної амплітуди відбиття Ψ (θ, λ) від довжини хвилі *λ* падаючого електромагнітного випромінювання для свіжовиготовлених та незахищених мідних плазмонних гетеро структур; на рисунку 4.4.1(b) наведена залежність еліпсометричної амплітуди відбиття Ψ (θ, λ) від довжини хвилі падаючого електромагнітного випромінювання після 30 діб перебування міді на повітрі.; на рисунках

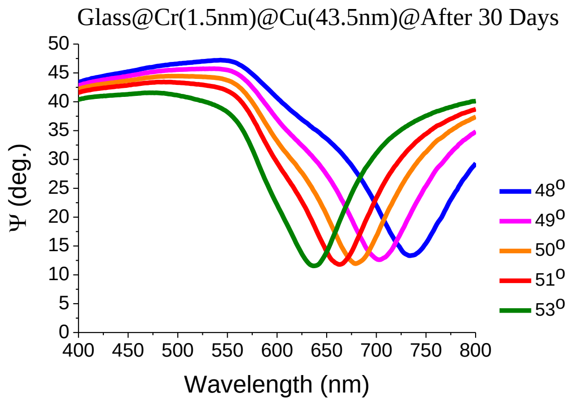
4.4.1(с) наведений видимий ефект захисту графеном плазмонних характристик міді через 6 місяців контакту з повітрям

Після витримки свіжовиготовленого зразка на повітрі протягом 30 днів, визначалася ступінь деградації властивостей міді внаслідок її окиснення (рис. 4.4.1(b).

a)



b)



c)

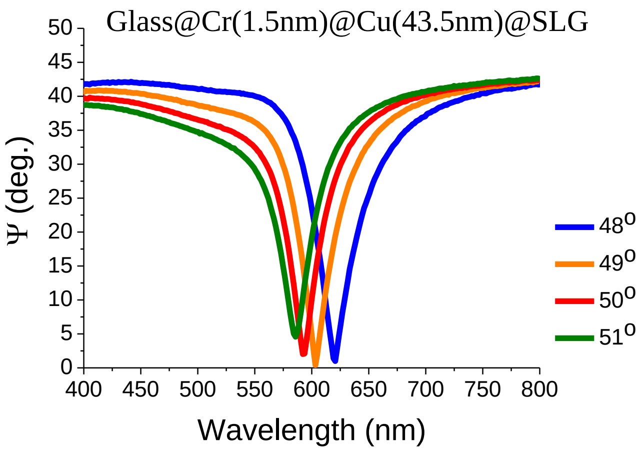


Рис. 4.4.1. Плазмонні характеристики захищеної графеном міді через шість місяців контакту з повітрям [115]

Сильно виражені SPR-резонанси можуть також спостерігатися на кривих SPR, де мінімум резонансної кривої зміщується до червоної ділянки спектру з довжиною хвилі λ = 637 нм, еліпсометричний параметр Ψ збільшується до 11.5°, а R_p (53°, 637 нм) дорівнює 4x10^{-2} з добротністю Q = 7.

Ця ситуацією є типовою для зразків чистої міді без захисного шару графена. Але зразки міді, захищені покриттями з графена, не виявили деградації їх плазмонних характеристик протягом досліджуваного періоду у один рік.

Виявилося, що використання шару графена у якості захисного шару зразків міді навіть покращило характеристики SRP.

Ці результати демонструються на рисунку 4.4.1(с) де крива SPR для захищеного шаром графена зразка міді з мінімальними значеннями еліпсометричного параметра Ψ (49º, 603 нм) = 0,4º, відбиття R_p (49º, 603 нм) = $3x10^{-4}$ і добротністю Q = 20. Значення усіх цих параметрів навіть кращі, ніж для свіжовиготовлених зразків мідної плівки без захисного шару графена.

Варто зазначити, що жоден з таких значень цих параметрів не досяжний для плівок золота через сильне розсіюванню хвиль SPP на зернах золота.

Було також проведено теоретичне дослідження процесів плазмоніки. Теоретично були обчислені параметри еліпсометрії Ψ (θ, λ) (а також відбиття та проходження світла) для багатошарових структур у випадку конфігурації призми Кречмана (рис. 3.3.1), що знаходяться у середовищах з повітря, води та води з гліцерином. Багатошарові SPR зразки складалися зі скла, на якому розміщувалися шари Cr, Cu або Cr, Cu та графена.

Оскільки для нанесення захисного шару CVD графена на зразок тонкого шару міді на скляній підкладці, зразок необхідно вийняти з робочої камери, то це може призвести до утворення оксиду міді через контакт міді з повітрям. Як результат, на поверхні міді може утворитися дуже тонкий шар оксиду міді, наявність якого була врахована при моделюванні процесів плазмоніки. На рисунках 4.4.2 – 4.4.3 наведені результати комп’ютерного моделювання, які добре узгоджуються з експериментальними даними.

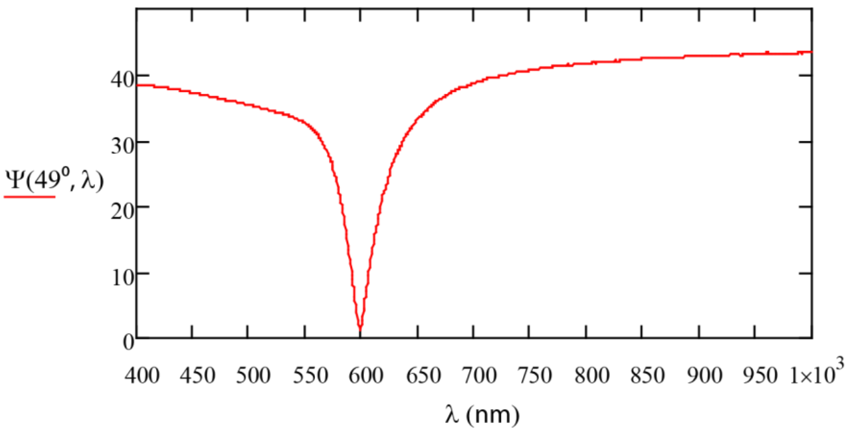


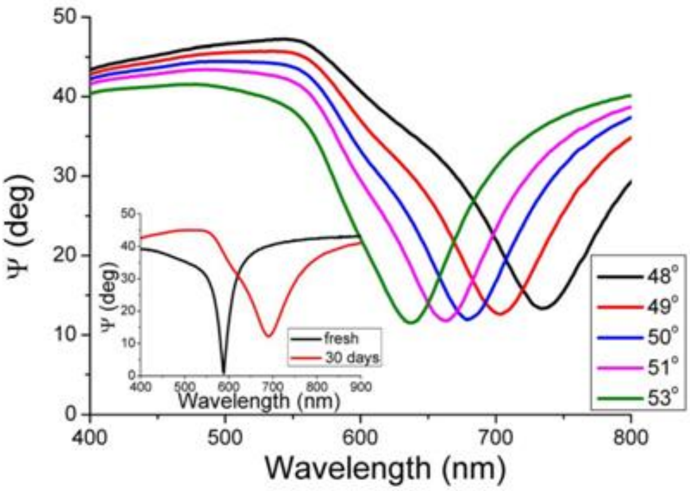
Рис. 3.4.2. Залежність еліпсометричного параметра Ψ (θ, λ) від довжини електромагнітної хвилі λ падаючої на зразок при куті падіння світла у 49^o для гетероструктури Glass @ Cr @ Cu @ CuO

Структура зразка, що моделювався у дисертаційній роботі, представлена на рисунку 4.3.1 і складається з скляної підкладки, на поверхню якої нанесені шар Cr товщиною 1,5 нм і шар Cu товщиною 43,5 нм, які в умовах експерименту отримаються осадженням у робочій камері, використовуючи систему Moorfield електронно-проміневого осадження.

Оскільки зразок виймали з камери Moorfield електронно-променевого осадження, то тонкий шар окису міді CuO миттєво утворювався при контакті зразка з повітрям. Це було враховано при виконанні математичного моделювання, додатково вводячи у модель шар окису міді CuO товщиною 1 нм.

Щоб показати, що окиснення міді може бути пояснено погіршенням оптичних властивостей незахищеного зразка, що відображається кривою SPR (рис. 4.4.1(b)), у дисертаційній роботі було промодульовано ефект окиснення мідної плівки та порівняно результати моделювання з експериментальними даними. Результати моделювання представлені на рис. 4.4.3(а). Коли окиснюється Cu, то поверх шару Cu утворюється тонкий шар оксиду міді (CuO) [116]. З часом товщина шару CuO збільшується через постійний вплив навколишнього середовища на мідь. Одночасно зменшується товщина мідної плівки, так що оптимальні умови для збудження поверхневого плазмонного резонансу більше не зберігаються.

a)



b)

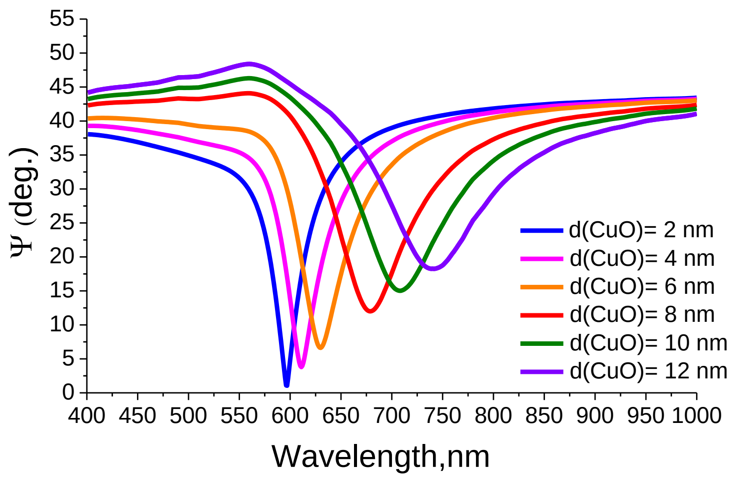


Рис. 4.4.3. Вплив варіації товщини CuO на придушення поверхневого плазмонного резонансу та ширину піку кривої SPR: a) отримані експериментальні дані після окиснення міді через її 30 денне перебування в атмосферному середовищі. Вставка показує порівняння кривої SPR для свіжовиготовленого зразка та після його 30-денного перебування в атмосферному середовищі; b) розрахункові дані для гетероструктури Glass @ Cr @ Cu @ CuO в атмосферному середовищі

Отже, окиснення мідної плівки призводить до придушення поверхневого плазмонного резонансу, що відображається розширенням піку кривої SPR (обумовлене неоптимальними умовами для резонансного збудження SPP та можливою шорсткістю оксидного шару). Це підтверджується результатами чисельного моделювання, що представлені на рисунку 4.4.3(а) та показують зміну розрахункових кривих SPR, обумовлених ростом шару оксиду міді на поверхні міді.

Можна помітити червоне зміщення та розширення резонансного піку SPR, викликане збільшенням товщини шару оксиду міді. Розрахована крива SPR для товщини оксиду міді близько 14 нм добре узгоджується з експериментально виміряною кривою SPR для незахищених зразків міді після їх 30-денного перебування на повітрі.

Щоб зрозуміти причину погіршення кривих SPR за рахунок окиснення міді аналітично, треба розглянути умови збудження SPR. Плазмон-поляритонні хвилі поширюються вздовж поверхні розділу метал-діелектрик з хвильовим вектором k_{SPP}, значення якого визначається наступним співвідношенням:

$$k_{SPP} = \frac{\omega}{c}\sqrt{\frac{\varepsilon_M * \varepsilon_D}{\varepsilon_M + \varepsilon_D}}, \qquad (4.4.1)$$

де k_{SPP} – хвильовий вектор поверхневих плазмонних хвиль, ω – кругова частота електромагнітної хвилі, c – швидкість світла у вакуумі, ε_M – комплексна діелектрична проникність металу, ε_D – діелектрична проникність діелектрика.

Явищем поверхневого плазмонного резонансу є резонансне збудження поверхневих плазмон-поляритонів фотонами за умови збереження енергії та імпульсу у системі фотон-поверхневий плазмон-поляритон:

$$\hbar\omega = \hbar\omega_{SPP}, \qquad (4.4.2)$$

$$k_x = k_{SPP}, \qquad (4.4.3)$$

де ħ – стала Планка, ω – циклічна частота електромагнітної хвилі, ω_{SPP} – циклічна частота поверхневих плазмон-поляритонних хвиль, k_{SPP} – хвильовий вектор поверхневих плазмон-поляритонів, k_x – проекція хвильового вектора світла на вісь *Ox*.

В конфігурації призми Кречмана скляна підкладка, на яку нанесені діелектрична та тонка металева плівки, контактує зі скляною призмою через імерсійну рідину, яка має таку ж діелектричну проникність, як і скляна призма (рис. 4.4.3.(а)). Скляна призма повинна мати високу діелектричну проникність $\varepsilon_{prism} > \varepsilon_{dielectric}$ для створення оптично щільного середовища, щоб задовольнити умові повного внутрішнього відбиття для падаючої на зразок електромагнітної хвилі.

Поляризований промінь світла спрямовується на скляну призму таким чином, щоб кут падіння світла на грань скляної призми, вкритої металевою плівкою, перевищував кут повного внутрішнього відбиття (TIR) $\theta_{incident} > \theta_{TIR}$. У цьому випадку світло зазнає повного внутрішнього відбиття, а на поверхні призми інтенсивність електромагнітної хвилі експоненціально послаблюється при поширенні всередину середовища. Оскільки металева плівка має тонкий шар товщиною 43,5 нм, то послаблене електромагнітне поле досягає границі метал-діелектрик. Імпульс падаючого на поверхню призми під певним кутом фотона підсилюється при проходженні крізь скляну призму і стає рівним

$$k_{SPP} = \frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon_{prism}} * sin\theta_{SPPR}. \tag{4.4.5}$$

У цьому випадку виконується умова, представлена формулами (4.4.2) та (4.4.3), і відбувається резонансне збудження поверхневих плазмон-поляритонних хвиль. Це проявляється як значне падіння амплітуди відбитого світла або у мінімальному значенні еліпсометричного параметра при певному куті падіння світла θ_{SPPR}, що називається кутом поверхневого плазмон-поляритонного резонансу.

Значення кута θ_{SPPR}, при якому реалізується явище поверхневого плазмон-поляритонного резонансу у системі метал-діелектрик, розраховується на підставі виразів (4.4.1) – (4.4.3) та (4.4.5):

$$\sqrt{\varepsilon_{prism}} * sin\theta_{SPPR} = \sqrt{\frac{\varepsilon_M * \varepsilon_D}{\varepsilon_M + \varepsilon_D}}. \qquad (3.4.6)$$

З виразу (4.4.6) слідує, що кут θ_{SPPR} залежить від діелектричної проникності металу та діелектрика навколо нього. Коли мідь при контакті з повітрям окиснюється до оксиду міді, то діелектрична проникність металу змінюється і умови для резонансного збудження плазмон-поляритонних хвиль стають неоптимальними, що призводить до зсуву резонансної кривої SPR у бік червоної області частотного спектру внаслідок зменшення значення k_{SPP} та розширення резонансного піку кривої SPR через збільшення уявної частини k_{SPP} (ця уявна частина визначається комплексною діелектричною проникністю міді).

Результати моделювання збудження поверхневих плазмон-поляритонних хвиль у зразку міді захищеного графеном для гетероструктури Glass @ Cr @ Cu @ CuO @ Graphene, розміщеної в атмосферному середовищі, представлені на рисунку 4.4.4 – 4.4.6.

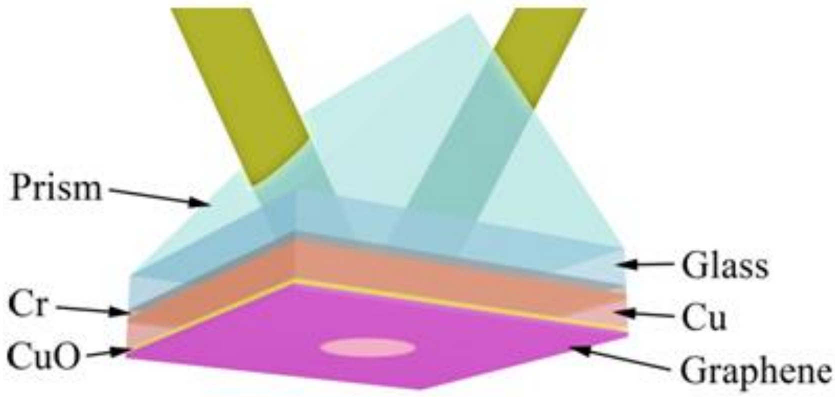


Рис. 4.4.4. Тривимірне зображення конфігурації призми Кречмана, що показує збудження SPP для гетероструктури Glass @ Cr @ Cu @ CuO @ Graphene при контакті з повітрям

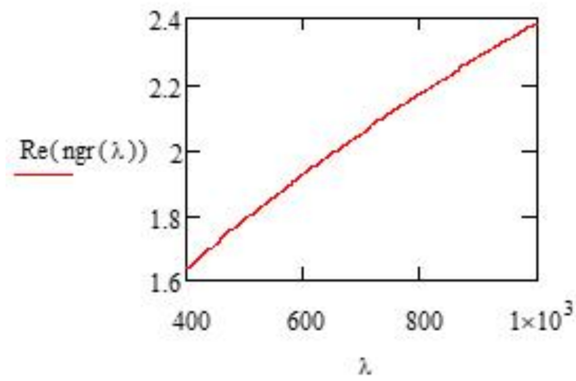


Рис. 4.4.5. Залежність реальної частини показника заломлення графена від довжини хвилі λ падаючого електромагнітного випромінювання для гетероструктури Glass @ Cr @ Cu @ CuO @ Graphene

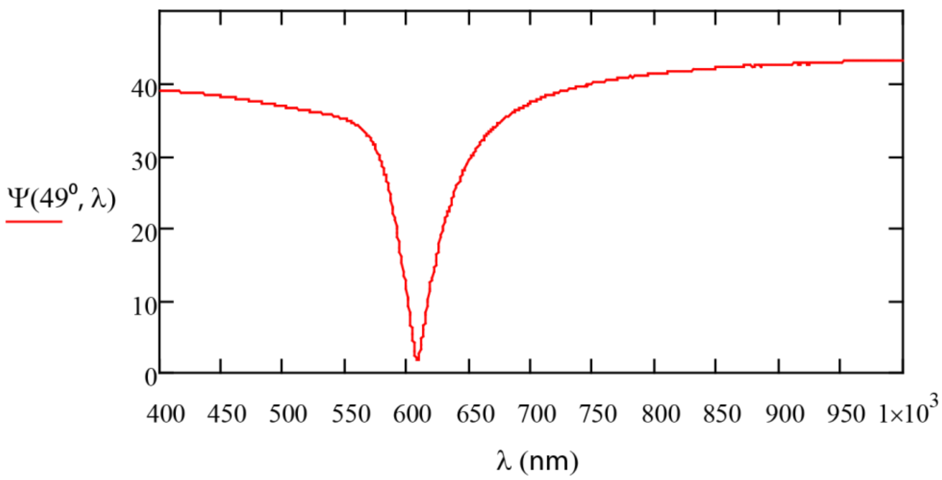


Рис. 4.4.6. Залежність параметра еліпсометрії Ψ (θ, λ) від довжини хвилі λ збуджуючого світла падаючого під кутом у 49° на гетероструктуру Glass @ Cr @ Cu @ CuO @ Graphene

Порівняння результатів експерименту та чисельного моделювання представлено на рисунку 4.4.7. Повна математична модель, яка була використана для чисельного моделювання та відповідні теоретичні результати були наведені у розділі 4.2 дисертаційної роботи. У результаті моделювання знайдені значення таких параметрів як товщина плівки оксиду міді та кут падіння світла на зразок, при яких досягається мінімальне значення еліпсометричного параметра Ψ (θ, λ), що є показником виникнення явища плазмон-поляритонного резонансу.

a) b)

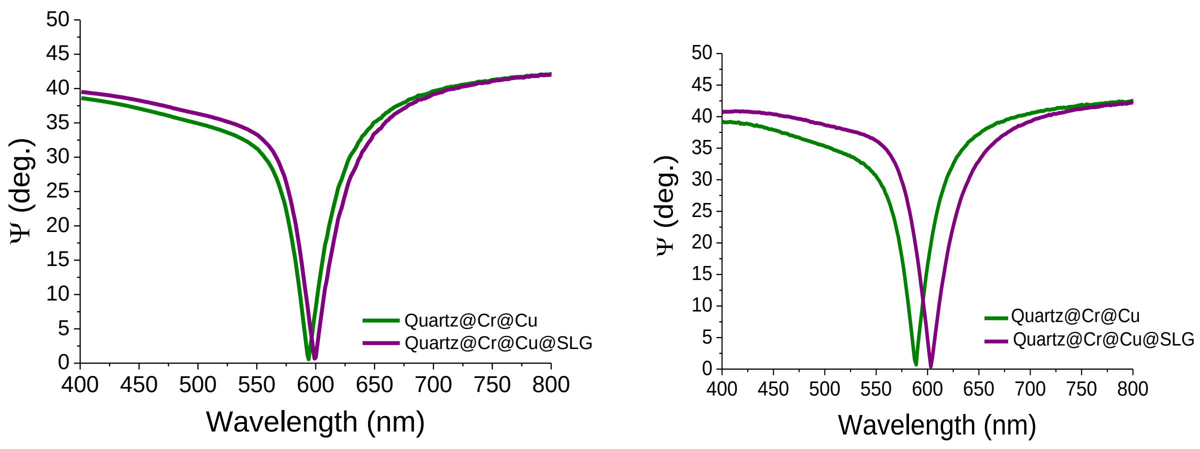


Рис. 4.4.7. Порівняння результатів моделювання (a) та експериментальних (b) даних для еліпсометричного параметра Ψ (θ, λ), що залежить від довжини електромагнітної хвилі збудження λ у зразках Cu, SLG, Cu @ SLG оточених повітрям, при куті падіння променя світла у 49^{o}

Наступні розділи 4.5–4.7 стосуються роботи наших приладів у водному середовищі, що є важливим у застосуванні біосенсорних пристроїв. Справді, швидкі, надійні та точні біохімічні сенсори важливі для біомедичних та фармацевтичних досліджень. Методи детектування за допомогою біосенсорів повинні забезпечувати чутливість, селективність, моніторинг в режимі реального часу та в різних біологічних розчинах у поєднанні з низькими витратами та невеликими розмірами. Для оптичних біосенсорів техніка детектування на основі SPR відіграє важливу роль через те, що вона не потребує наявності відповідних маркерів. Принцип роботи біосенсора на базі SPR заснований на вимірюванні зміни показника заломлення на границі електропровідного середовища функціоналізованої досліджуваними молекулами.

При зв’язуванні досліджуваних цільових молекул аналіту з функціоналізованою поверхнею провідника відбувається зміна оптичного показника заломлення, що призводить до зміщення кривої SPR та зміни кута падіння електромагнітного випромінювання, необхідного для збудження поверхневих плазмон-поляритонів. Це надає можливість спостереження в реальному часі, а також виявлення та ідентифікацію зв'язуваних на функціоналізованій поверхні провідника цільових молекул аналіту. Для виявлення малих концентрацій органічних та неорганічних молекул та дослідження взаємодії між ними потрібно збільшення чутливості біосенсорів.

Для досягнення цієї мети використовується зв'язування досліджуваних біомолекули з поверхнею біосенсора. Інший спосіб поліпшити чутливість біосенсорів на основі явища поверхневого плазмонного резонансу полягає у використанні двовимірних матеріалів з дуже малою товщиною у якості зв'язувального шару. Графен є дуже гарним матеріалом для застосувань в області плазмоніки, електроніки, фотоніки та оптоелектроніки завдяки своїм захоплюючим властивостям і легкості його виготовлення, а також встановлення на довільну підкладку з високою точністю. Найбільш важливим є те, що графен може бути використаний для побудови біосенсорів та підвищення їх чутливості до біомолекул, оскільки графен має біосумісність з різним типами біомолекул, надтонкий атомно-розмірний шар і велике значення відношення площі поверхні до об'єму [117, 118]. Дослідження [119] встановили, що графен має велике значення площі поверхні, здатної адсорбувати молекули. Отже, графен може бути гарним кандидатом для застосування у біодетекторах та біосенсорах. Золото як електропровідний матеріал зазвичай використовується для побудови біосенсорів внаслідок його хімічної інертності. Проте срібло і навіть мідь є більш придатними металами для виробництва біосенсорів через їх біологічну сумісність, низьку вартість та низьке оптичне поглинання у порівнянні з золотом. Хоча мідь та срібло, як правило, дуже швидко окиснюються при контакті з рідинами, але графен має чудові можливості для інкапсулювання та захисту цих металів від корозії, що надає можливість побудови сучасних високочутливих біосенсорів низької вартості. Експериментальне підтвердження, а також теоретичні розрахунки збереження властивостей міді та срібла за допомогою одного захисного шару графена представлені у наступних розділах 4.5–4.7.

4.5. Захист графеном плазмонних властивостей матеріалів біосенсоріки

Плазмонні гетероструктури та пристрої знаходять широке коло застосувань у біосенсоріці [120], основним критерієм якої є чутливість до адсорбованих хімічних груп на поверхні пристрою. Для досягнення високої чутливості SPR [121–123] необхідно досягти найнижчого значення мінімуму коефіцієнта відбиття, обумовленного SPR , падаючого випромінювання.

Щоб вивчити, чи здатний графен захищати тонкі плівки міді від корозії в навколишньому та вологому середовищах, зокрема, коли зразки піддаються дії рідин, таких як вода або суміші води з гліцерином, були виготовлені три типи зразків. Перший тип зразків був еталонним зразком, який складався з свіжовиготовленої незахищеної тонкої плівки міді товщиною 43,5 нм, що розміщувалася на тонкому шарі Cr товщиною у 1,5 нм, обидва з яких були нанесені на кварцову підкладку і мали структуру Quartz@Cr(1,5 нм)@Cu(43,5 нм). Другий тип зразків представляв собою тонкий шар міді покритий одним шаром графена і мав конфігурацію Quartz@Cr(1.5нм)@Cu(43.5 нм)@Graphene(0.335 нм). Третій тип зразків представляв собою шар міді захищений двошаровим графеном зі структурою Quartz@Cr(1,5 нм)@Cu(43,5 нм)@Bilayer Graphene(0,67 нм).

Геометрія ATR, як описано у розділі 2.4.3, була реалізована для створення та дослідження SPR-реакції зразків. Спектроскопічний еліпсометр Woollam був використаний для направлення сфокусованого поляризованого світлового проміння на структуру з геометрією ATR, а також для запису SPR-реакції, отриманої від досліджених зразків.

На рисунку 4.5.1(а) представлені експериментальні криві SPR, виміряні при $\theta_R = 49^o$ у повітрі для зразків, що складаються з свіжовиготовленої незахищеної тонкої мідної плівки (чорна крива), тонкої мідної плівки захищеної одним шаром графена (червона крива), та тонкої мідної плівки захищеної двошаровим графеном (синя крива). На рисунку 4.5.1(с) показані експериментально виміряні криві SPR еталонної проби зі структурою Quartz @ Cr (1,5 нм) @ Cu (43,5 нм), вкритої водою. Через 24 години контрольний зразок зі структурою Quartz @ Cr (1,5 нм) @Cu (43,5 нм), вкритий водою, знову вимірювали, і результати експерименту представлені на рисунку 4.5.1(b). Експериментальні результати, наведені на рисунку 4.5.1(b), демонструють швидкий процес окиснення міді, який супроводжувався зниженням характеристик SPR протягом всього 24 годин.

Оскільки один шар графена є чудовим матеріалом, який є в основному непроникним матеріалом [124, 125], то він був обраний для захисту міді від окиснення. Для перевірки цієї ідеї зразок зі структурою Quartz @ Cr (1,5 нм) @Cu (43,5 нм) @Graphene (0,35 нм) був підданий контакту з водою. Як видно з експериментальних результатів, представлених на рисунку 4.5.1(d), графен повною мірою інкапсулює мідь від контакту з водою, що демонструє відсутність деградації плазмонних властивостей протягом досліджуваного періоду часу у 6 місяців його перебування у воді, що доводить, що графен дійсно здатний повністю герметизувати мідь від будь-якого контакту з вологим середовищем і запобігти її окисненню.

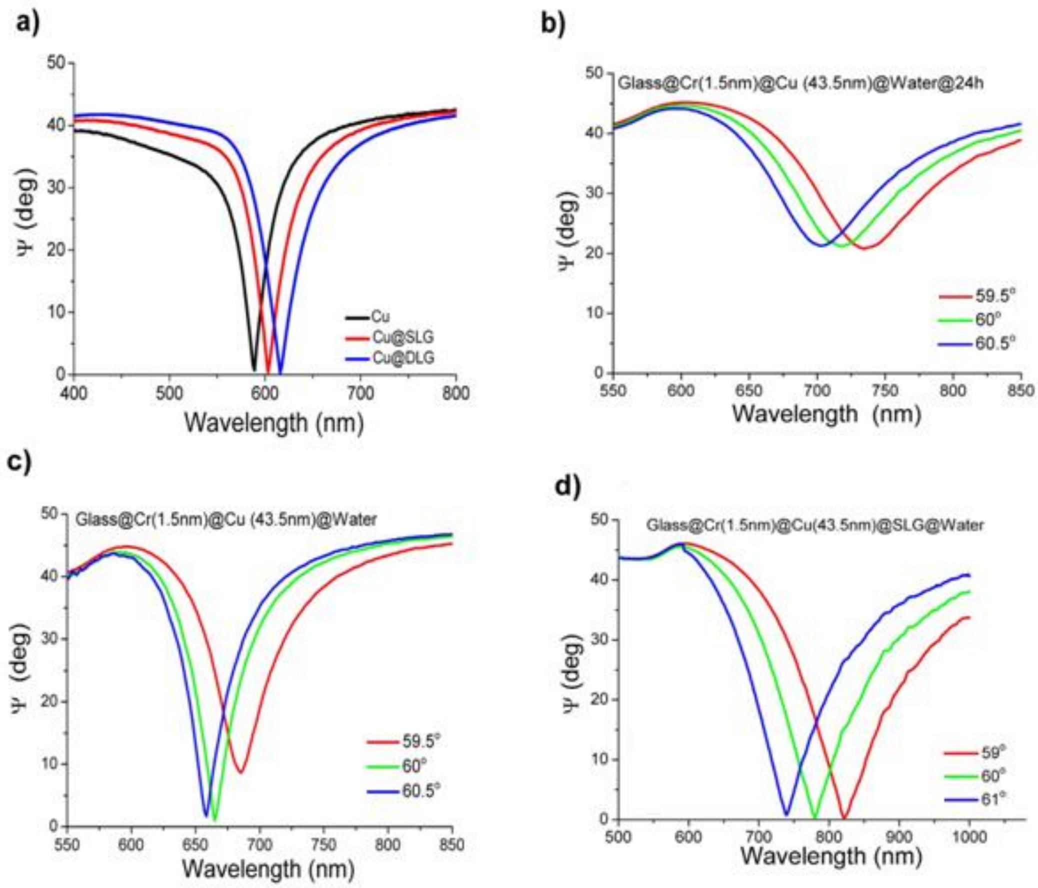


Рис. 4.5.1. Плазмонні характеристики міді, захищеної графеном [115]

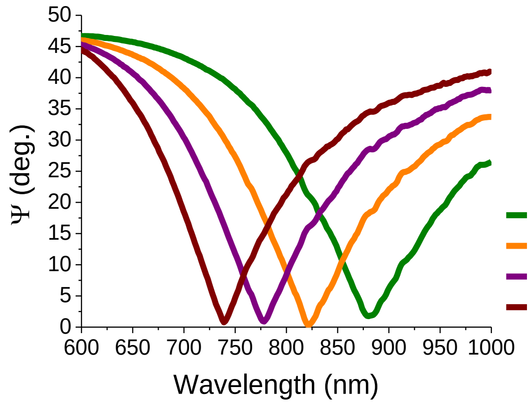


Рис.4.5.2.Експериментально виміряна Ψ (θ, λ) як функція довжини хвилі збудження для кутів падіння світла від 58° до 61° для структури Glass@Cr@Cu@CuO@SLG при контакті з водою

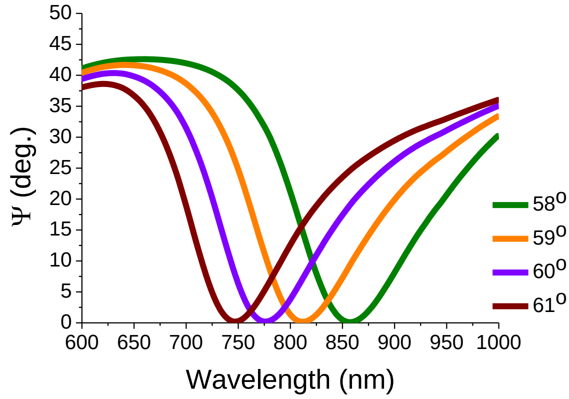


Рис. 4.5.3. Комп’ютерно обчислена Ψ (θ, λ) як функція довжини хвилі збудження для кутів падіння світла від 58° до 61° для структури Glass@Cr@Cu@CuO@SLG при контакті з водою

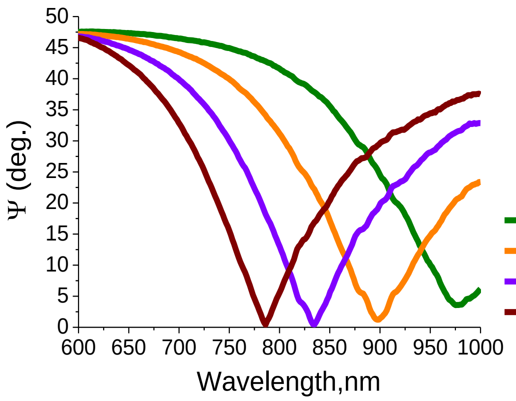


Рис.4.5.4.Експериментально виміряна Ψ (θ, λ) як функція довжини хвилі збудження для кутів падіння світла від 58° до 61° для структури Glass@Cr@Cu@CuO@SLG при контакті з водним розчином гліцерину

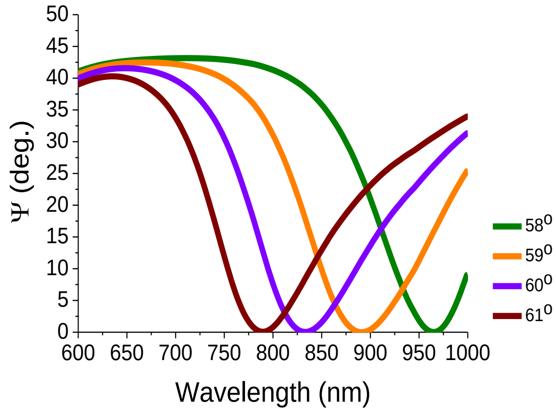


Рис.4.5.5. Комп'ютерно обчислена Ψ (θ, λ) як функція довжини хвилі збудження для кутів падіння світла від 58° до 61° для структури Glass@Cr@Cu@CuO@SLG при контакті з водним розчином гліцерину

4.6. Метрологія захисту плазмонних властивостей срібла для біосенсорики

Високоточний та швидкий біофізичний та біохімічний аналізи є найважливішою метою біодіагностики. Цю мету можна досягти завдяки використанню біосенсорів. Перевага використання біосенсорів полягає в аналізі, виявленні та вибірковості біомолекулярних реакцій обумовлена легкістю їх інтеграції з мікропроцесорами та електронними пристроями, що дозволяє виконувати швидку обробку сигналів та швидку медичну діагностику. Методика діагностики за допомогою біосенсорів базується на підвищеній чутливості та селективності різних хімічних груп. Крім того, біосенсори повинні здійснювати моніторинг у реальному часі під час контакту з будь-яким середовищами; крім того, в ідеалі вони повинні мати дуже малі геометричні розміри. Методи діагностики за допомогою біосенсорів у водних середовищах базуються на визначенні показника оптичного заломлення середовища, явищі SPR, оптичному поглинанні, а також вимірюванні раманівського комбінаційного розсіювання [65–67]. Основна перевага використання явища SPR пов’язана з його високою чутливістю до зміни показника оптичного заломлення об’єкта. Зміна показника оптичного заломлення середовища відбувається на границі між плазмонним матеріалом та хімічними або біологічними групами. Загальновідомо, що срібло є ідеальним матеріалом плазмоніки для застосування у медичних та біосенсорних пристроях. Тому необхідно дослідити, як графен може захищати срібло від його окиснення. Що стосується захисту срібла з використанням графена, то у дисертаційній роботі розроблено новий спосіб захисту плазмонних характеристик срібла за допомогою графена для застосувань у плазмоніці, який полягає у ретельному процесі перенесення CVD графена на свіжовиготовлені плівки срібла. Використовуючи таку процедуру, виявилося можливим захистити срібло від погіршення його плазмонних властивостей, що було підтверджено експериментальними дослідженнями мінімуму кривої SPR з величиною $R = 5 * 10^{-4}$ при довжині хвилі 435 нм та куті падіння світла $53{,}5^0$.

4.7. Застосування захищеної графеном міді у плазмонних хвилеводах

Захищена графеном мідь також може бути використана у складних пристроях плазмоніки за допомогою нанофабрикації. З цією метою базовою структурою був обраний плазмон-поляритонний хвилевод. Хвилевод на основі діелектрика та поверхневого плазмонного резонансу, розміщений на поверхні захищеної графеном міді, а також фокусуючої та дефокусуючої діелектричних граток. Направляли у хвилевод пучок світла від He-Ne-лазера ($\lambda =$ 5632,8 нм) через фокусуючу гратку та спостерігали випромінювання, що виходило з розсіючої гратки [115].

Це дає довжину спадання поширюваних у хвилеводі мод рівну 10 мм, що свідчить про сильний внесок фотонних мод. Хоча докладний аналіз режиму роботи сфабрикованого плазмон-поляритонного хвилевода та його хвильових характеристик разом з ефективністю збудження потрібує детального дослідження, фактично показано можливість передачі випромінювання між фокусуючою та дефокусуючою гратками. Важливо зазначити, що плівки міді не захищені графеном не витримують процедури нанообробки, через достатній час процедури спікання структури, що прискорює процес корозії міді.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено актуальну науково-прикладну задачу, яка має важливе наукове та практичне значення і полягає у дослідженні, моделюванні, розробці та виготовленні високоефективних, високопродуктивних широкосмугових, а також вузькосмугових електрооптичних наномодуляторів на основі графена та інших двовимірних наноматеріалів, а також в розробці математичних моделей процесів збудження електромагнітних хвиль у шаруватих, гетерогенних та активних нанорозмірних середовищах, знаходження можливостей управління електрооптичними процесами у таких середовищах за допомогою зовнішніх електричних полів.

Отримано такі основні результати і висновки:

1. Досліджені і протестовані прості, ефективні і мало енерговитратні електрооптичні модулятори на основі графена, що працюють на довжинах електромагнітних хвиль ближнього інфрачервоного діапазону. Глибина модуляції у 30% була досягнута при довжинах електромагнітних хвиль λ = 1,5 мкм, а також була показана принципова можливість модуляції електромагнітного випромінювання на довжині хвилі λ = 1 мкм. При цьому на затвор гетероструктури графена досить прикласти електричну напругу тільки в декілька вольт.

2. Виявлений ефект суперконденсатора, який спостерігався у діелектрику діоксида гафнія з високим значенням діелектричної проникності, дозволив виготовити надзвичайно прості КМОП сумісні, телекомунікаційні електромодулятори зі значним коефіцієнтом модуляції, низьким енергоспоживанням та малим об'ємом резонатора. Цей ефект суперконденсатора є вельми корисним при створенні нових радіотехнічних та оптоелектронних пристроїв.

3. Використання резонаторів з геометрією Фабрі-Перо, що складаються з металевих дзеркал та діелектриків діоксида гафнія, дозволило побудувати

енергоефективні електрооптичні модулятори на основі графена, що працюють при малих електричних напругах у діапазоні електромагнітних хвиль наближеному до діапазону видимого світла.

4. У дисертації встановлена здатність покриття з графена захищати плівки з золота та срібла у гетероструктурах наноелектронних пристроїв від шкідливого впливу факторів навколишнього середовища та окиснення, та погіршення їх електрооптичних характеристик. Запропоновано також використання гексагонального нітриду бора у радіотехнічних пристроях у якості захисного покриття. Це значно здешевлює виготовлення радіотехнічних та оптоелектронних пристроїв.

5. Встановлена можливість управління зміщенням рівня Фермі при прикладанні невеликої електричної напруги до затвору у гетероструктурних пристроях для покращення їх електрооптичних характеристик.

Результати дисертаційної роботи можуть бути використані для фундаментальних досліджень шаруватих, гетерогенних і активних нанорозмірних середовищ, процесів електромагнітних збуджень в таких нанорозмірних матеріалах. Розроблені математичні моделі та проведені експериментальні дослідження процесів збудження у шаруватих, гетерогенних і активних нанорозмірних середовищах можуть бути використані для розробки перспективних енергоефективних електрооптичних наномодуляторів для створення удосконалених систем обробки сигналів, створення оптичних процесорів, розробки високочутливих сенсорів для біомедичних та технічних цілей, удосконалення систем міжсупутникового зв’язку, геоспостереження та навігації.

Список опублікованих робіт за темою дисертації

опубліковано у наукових фахових виданнях:

1. Aznakayeva D. E., Rodriguez F. J., Marshall O. P. et. al. Graphene light modulators working at near-infrared wavelengths, Optics Express, Vol. 25, No. 9, pp. 10255–10260, 2017.

2. Rodriguez F. J., Aznakayeva D. E., Marshall O. P. et. al. Solid-state electrolyte gated graphene in optical modulators, Advanced Materials, 10.1002, 2017, pp. 1–6.

3. Aznakayev E. G.; Aznakayeva D. E. Physical bases of optical microscopy, polarimetry, rephractometry and electron microscopy. – In book: Biomedical Engineering.: NAU Publ., Kyiv, 2017, pp. 35–60.

4. Aznakayev E. G.; Aznakayeva D. E. Physical bases of thermography, spectrophotometry and spectroscopy.– In book: Biomedical Engineering.: NAU Publ., Kyiv, 2017, pp. 61–83.

5. Ansell D., Thackray B., Aznakayeva D. E. et. al. Hybrid graphene plasmonic waveguide modulators. – In book: Synthesis and Photonics of Nanoscale Materials XIII, San Francisco, California, USA: SPIE, 2016, pp. 97370B-1–97370B-13.

6. Aznakayeva D. E., Rodriguez F., Marshall O. et. al., Graphene-based electro-optical modulator operating at telecommunication wavelength range. – In book: Smart Materials & Structures, Philadelphia, Pennsylvania, USA: SPIE, 2016, p. 53. (DOI:10.4172/2169-0022.01.034).

7. Aznakayeva D. E., Rodriguez F., Marshall O. et. al. Graphene-based electro-optical modulator operating at telecommunication wavelength range. – Proc. of 3rd Annual Intern. Conf. on Optoelectronics, Photonics & Applied Physics, Singapore, 2016, pp. 20–23.

8. Aznakayev E. G., Aznakayeva D. E., Melnikov D. E. Electroluminescence Modulation Effect in Nanocomposites from Ferroelectric Materials: Electronics and Nanotechnology. – In book: Electronics and

Nanotechnology ‘ELNANO 2014’.: IEEE, Kiev, Ukraine, 2014, pp. 105–109. (DOI: 10.1109/ELNANO.2014. 6873947).

9. Aznakayev E. G., Aznakayeva D. E. Excitation Processes Modeling in Two-Layer Graphene. – In book: Electronics and Nanotechnology ‘ELNANO 2013’.: IEEE, Kiev, Ukraine, 2013, pp. 195–199. (DOI: 10.1109/ELNANO.2013. 6552098).

10. Нищенко М. М., Михайлова Г. Ю., Азнакаева Д. Э. и др. Влияние циклической деформации на электропроводность массива углеродных нанотрубок, Металлофизика и новейшие технологии, 2011, т. 33, №10, с. 1307–1314.

11. Азнакаева Д. Э., Нищенко М. М., Михайлова Г. Ю. и др. Аномалии электросопротивления ориентированных углеродных нанотрубок при циклической деформации, Металлофизика и новейшие технологии, 2011, т. 33, №9, с. 1209–1216.

12. Нищенко М. М., Приходько Г. П., Шевченко М. Я.,…, Азнакаєва Д. Е. та ін. Електричні і термоелектричні властивості композиту $LaNi_5$ з вуглецевими нанотрубками, Наукоємні технології, Національний авіац. ун-тет, 2011, № 3/4 (11–12), с. 93–98. DOI: 10.18372/2310-5461.11.5183.

та додатково відображено у публікаціях:

13. Aznakayeva D. E., Yakovenko I. A., Aznakayev E .G. Passive Acoustic Graphene Nanosensor Modeling. – In book: Radar Methods and Systems Workshop.: IEEE, Kiev, 2016, pp. 91–94. (DOI: 10.1109/RMSW.2016. 7778558).

14. Aznakayeva D. E., Yakovenko I. A., Aznakayev E. G. Numerical Calculation of Passive Acoustic Graphene Nanosensor Parameters. – In book: Radar Methods and Systems Workshop.: IEEE, Kiev, 2016, pp. 95–98. (DOI: 10.1109/RMSW. 2016.7778559).

15. Aznakayev E. G., Aznakayeva D. E. Classification, Identification and Detection of Biological Agents with Graphene Nanosensor. – In book: Microwaves, Radar and Remote Sensing ‘MRRS-2014’: IEEE, Kiev, 2014, pp. 107–110. (DOI: 10.1109/MRRS.2014.6956676).

опубліковано в матеріалах конференцій:

16. Borodii T. V., Aznakayeva D. E., Aznakayev E. G. Passive Acoustic Graphene Nanosensor Construction. – Proc. of the 6th Microwaves, Radar and Remote Sensing Symposium (MRRS-2017), Kiev, 2017, pp. 176–180. (DOI: 10.1109/MRRS.2017.8075057).

17. Азнакаєва Д. Е. Використання електрооптичних модуляторів в радіотехнічних та навігаційних системах. – Матеріали міжнар. наук.-практ. конф. молод. учених і студентів. «Політ. Сучасні проблеми науки. 2018», Національний авіац. ун-тет, Київ, 2018, с. 49–50.

18. Bidnyi N. S., Aznakayev E. G., Aznakayeva D. E., Borodii T. V. Object Detection with Passive Acoustic Graphene Nanosensor. – Proc. of the 6th Microwaves, Radar and Remote Sensing Symposium (MRRS-2017), Kiev, 2017, pp. 181–184. (DOI: 10.1109/MRRS.2017.8075058).

19. Aznakayeva D. E., Melnikov D. E. Electroluminescence modulation effects in ferroelectric based nanocomposites. – Poster Presentation at Summer School on nanoScience@Surfaces, Cavendish Laboratory, University of Cambridge, Cambridge, UK, No. P38, 2016.

20. Aznakayeva D. E., Aznakayev E. G., Yakovenko I. A. Graphene Nanosensor Construction for Environmental and Biological Application. – Intern. 7th Symposium on Carbon and Related Nanomaterials Carbonhagen 2016, Abstract No. 36, Copenhagen, Denmark, 2016.

21. Aznakayeva D. E., Mihaylova G. J., Nischenko M. M. Experimental Investigation of Carbon Nanotubes Composites' Mechanical, Electrical and Optical Properties. – Proc. of Intern. Conf. Carbonhagen 2012, Copenhagen, Denmark, 25–26 June, 2012, p. 43.

22. Азнакаев Э. Г., Азнакаева Д. Э. Детектирование биологических агентов с помощью наносенсора на графене. – Материалы V междунар. конф. «Математическая биология и биоинформатика», Пущино, 2014, с. 51–52.

23. Aznakayeva D. E. Optical methods for electronic processes investigation. – Тези XV Міжнар. наук.-техн. конф. «ПОЛІТ–2015. Сучасні проблеми науки», Національний авіац. ун-т, Київ, 2015, с. 142.

24. Михайлова Г. Ю., Нищенко М. М., Сидорченко И. М., …, Азнакаева Д. Э., и др. Влияние радиационного облучения на термо-э.д.с. и электропроводность массива многослойных углеродных нанотрубок. – Сборник научн. трудов VI Междунар. научн. конф. «Функциональная база наноэлектроники», НАН Украины, Харьковський национальний ун-тет. радиоэлектроники., Харьков, 2013, с. 32–35.

25. Азнакаєва Д. Е., Шпакович А. О. Поглинання інфрачервоного випромінювання нанокомпозитом політетрафторетилен з вуглецевими нанотрубками, $LaNi_5$, AlLi. – Матеріали наук.-техн. конф. студентів та молод. учених, «Наукоємні технології», Національний авіац. ун-тет, 2012, с. 114.

26. Aznakayeva D. E. Nanomaterials for nanoscience and nanoelectronics. – Тези IX Міжнар. наук.-техн. конф. «ПОЛІТ–2009. Сучасні проблеми науки», Національний авіац. ун-т, Київ, 2009, с. 194.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Харченко В.П., Барабанов Ю.М., Міхалочкін М.А. Системи зв’язку та навігації, Навч. посіб., Київ, НАУ-друк, 2009, 216 с.
2. Ільницький Л.Я., Савченко О.Я., Сібрук Л.В. Антени та пристрої надвисоких частот, Київ, Укртелеком, 2003, 496 с.
3. Котоусов А.С. Теоретические основы радиосистем. Радиосвязь, радиолокация, радионавигация, М., Радио и связь, 2002, 224 с.
4. Іванов В.О., Габрусенко Є.І., Сібрук Л.В. Теорія електромагнітного поля, Київ, НАУ-друк, 2017, 335 с.
5. Борисов В.А., Калмыков В.В., Ковальчук Я.М. та ін. Радиотехнические системы передачи информации, Київ, ДУТ, 1990, 300 с.
6. Шокало В.М., Правда В.І., Усін В.А. та ін. Електродинаміка та поширення радіохвиль, Ч. 1. Основи теорії електромагнітного поля, Харків, Колегіум, 2009, 286 с.
7. Васин В.А., Калмыков В.В., Себекин Ю.Н. и др. Радиосистемы передачи информации, М., Горячая Линия, Телеком, 2005, 472 с.
8. Каплун В.А., Браммер Ю.А., Лохова С.П. и др. Радиотехнические устройства и элементы радиосистем, М., Высшая школа, 2005, 296 с.
9. Томаси У. Электронные системы связи, Техносфера, 2007, 1360 с.
10. Бабков В.Ю., Голант Г.З., Русаков А.В. Системы мобильной связи. Термины и определения, М., Высшая школа, 2005, 296 с.
11. Данилович О.С., Немировский А.С. Радиорелейные и спутниковые системы передач, М., Радио и связь, 1986, 390 с.
12. Jägemalm P., Komitov L., Barbero G. An electro-optic device based on field-controlled anchoring of a nematic liquid crystal, Applied Physics Letters, Vol. 73, No. 12, 1998, pp. 1616–1618.

13. https://www.twirpx.com/files/tele/radio/radio_relay.

14. Фриман Р. Волоконно-оптические системы связи, 2-е дополнительное издание, М., Техносфера, 2006, 496 с.

15. Убайдулаев Р.Р. Волоконно-оптические сети, М., Эко-Тренз, 2001, 267 с.

16. Скляров О.К. Волоконно-оптические сети и системы связи, М., Лань, 2010, 272 с.

17. Айбатов Д.Л., Айбатов Л.Р. Оптические направляющие среды и пассивные компоненты ВОЛС, Казань, Казан. техн. ун-т., 2013, 167 с.

18. Васюра А.С. Елементи та пристрої систем управління автоматики, Вінниця, ВДТУ, 1999, 420 с.

19. http://ua-referat.com/Модулятори_оптичних_сигналів.

20. Soto M.A., Alem M., Amin Shoaie M. et al. Optical sinc-shaped Nyquist pulses of exceptional quality, Vol. 4, 2013, pp. 1–11.

21. Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene, Nature Materials, Vol. 6, 2007, pp. 183–191.

22. Peres N.M. The transport properties of graphene, Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 21, No. 32, 2009, pp. 1–10.

23. Dresselhaus M.S., Jorio A., Saito R. Characterizing Graphene, Graphite, and Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy, Annual Review of Condensed Matter Physics, Vol. 1, No. 1, 2010, pp. 89–108.

24. Güçlü A.D., Potasz P., Korkusinski M. et al. Graphene Quantum Dots, Springer, 2014, 172 p.

25. Castro Neto A.H., Guinea F., Peres N.M.R. et al. The electronic properties of graphene, Reviews of Modern Physics, Vol. 81, No. 1, 2009, pp. 109–162.

26. Morozov S.V., Novoselov K.S., Katsnelson M.I. et al. Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer, Physical Review Letters, Vol. 100, No. 1, 2008, pp. 016602-1–016602-4.

27. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, Nature, Vol. 438, No. 7065, 2005, pp. 197–200.

28. https://www.photonixedge.com

29. Du X., Skachko I., Barker A. et al. Approaching ballistic transport in suspended graphene, Nature Nanotechnology, Vol. 3, No. 8, 2008, pp. 491–495.

30. http://sphotonics.ru

31. Sabio J., Seoánez C., Fratini S. et al. Electrostatic interactions between graphene layers and their environment, Physical Review B, Vol. 77, 2008, pp. 195409-1–195409-8.

32. Cho S., Fuhrer M.S. Charge transport and inhomogeneity near the minimum conductivity point in graphene, Physical Review B, Vol. 77, 2008, pp. 081402-1–081402-4.

33. Hwang E.H., Adam S. and Sarma S.D. Carrier Transport in Two-Dimensional Graphene Layers, Physical Review Letters, Vol. 98, 2007, pp. 186806-1–186806-4.

34. https://www.thorlabs.com

35. https://photonics.ixblue.com

36. Chen A., Murphy E. Broadband Optical Modulators, Science, Technology, and Applications, CRC Press, 2011, 568 p.

37. Zheng Y., Ando T. Hall conductivity of a two-dimensional graphite system, Physical Review B, Vol. 65, 2002, pp. 245420-1–245420-11.

38. Fradkin E. Critical behavior of disordered degenerate semiconductors. II. Spectrum and transport properties in mean-field theory, Physical Review B, Vol. 33, No. 5, 1986, pp. 3263–3268.

39. Chen F., Xia J., Ferry D.K. et al. Dielectric Screening Enhanced Performance in Graphene FET, Nano Letters, Vol. 9, No. 7, 2009, pp. 2571–2574.

40. Bolotin K.I., Sikes K.J., Jiang Z. et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, Solid State Communications, Vol. 146, No. 9, 2008, pp. 351–355.

41. Rode D.L. Electron Transport in InSb, InAs, and InP, Physical Review B, Vol. 3, No. 10, 1971, pp. 3287–3299.

42. Nair R.R., Blake P., Grigorenko A.N. et al. Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene, Science, Vol. 320, No. 5881, 2008, p. 1308.

43. Gusynin V.P., Sharapov S.G., Carbotte J.P. Unusual Microwave Response of Dirac Quasiparticles in Graphene, Physical Review Letters, Vol. 96, No. 25, 2006, pp. 256802-1–256802-4.

44. Peres N.M.R. Colloquium: The transport properties of graphene: An introduction, Reviews of Modern Physics, Vol. 82, No. 3, 2010, pp. 2673–2700.

45. Horng J., Chen C.-F., Geng B. et al. Drude conductivity of Dirac fermions in graphene, Physical Review B, Vol. 83, 2011, pp. 165113-1–165113-5.

46. Sheehy D.E., Schmalian J. Optical transparency of graphene as determined by the fine-structure constant, Physical Review B, Vol. 80, 2009, pp. 193411-1–193411-5.

47. Cheng Y.H., Chen C.H., Yu K.Y. et al. Extraordinary light absorptance in graphene superlattices, Optics Express, Vol. 23, No. 22, 2015, pp. 28755–28760.

48. Mak K.F., Sfeir M.Y., Wu Y. et al. Measurement of the Optical Conductivity of Graphene, Physical Review Letters, Vol. 101, 2008, pp. 196405-1–196405-4.

49. Kravets V.G., Grigorenko A.N., Nair R.R. et al. Spectroscopic ellipsometry of graphene and an exciton-shifted van Hove peak in absorption, Physical Review B, Vol. 81, 2010, pp. 155413-1–155413-6.

50. Yang L., Deslippe J., Park C.-H. et al. Excitonic Effects on the Optical Response of Graphene and Bilayer Graphene, Physical Review Letters, Vol. 103, 2009, pp. 186802-1–186802-4.

51. Aznakayev E.G., Aznakayeva D.E. Excitation Processes Modeling in Two-Layer Graphene. – In book: Electronics and Nanotechnology ‘ELNANO 2013’, IEEE Kiev, Ukraine, 2013, pp. 195–199.

52. Bao Q., Loh K.P. Graphene Photonics, Plasmonics, and Broadband Optoelectronic Devices, ACS Nano, Vol. 6, No. 5, 2012, pp. 3677–3694.

53. Castro E.V., Novoselov K.S., Morozov S.V. et al. Biased Bilayer Graphene: Semiconductor with a Gap Tunable by the Electric Field Effect, Physical Review Letters, Vol. 99, 2007, pp. 216802-1–216802-4.

54. Guinea F., Katsnelson M.I. Many-Body Renormalization of the Minimal Conductivity in Graphene, Physical Review Letters, Vol. 112, 2014, pp. 116604–1-116604-5.

55. Fox M. Optical Properties of Solids, 2nd edition, Oxford University Press, 2010, 408 p.

56. Ashcroft N.W., Mermin N.D. Solid state physics, Holt, Rinehart and Winston, 1976, 826 p.

57. Kittel C., Introduction to Solid State Physics, 7th edition, Wiley, 1996, 688 p.

58. Weiner J., Nunes F. Light-Matter Interaction: Physics and Engineering at the Nanoscale, 1st edition, Oxford University Press, 2013, 280 p.

59. Maier S. Plasmonics: Fundamentals and Applications, Springer,2007, 223 p.

60. http://www.kristoflodewijks.be/?page_id=157.

61. Das G., Coluccio M., Alrasheed S. et al. Plasmonic nanostructures for the ultrasensitive detection of biomolecules, Rivista Del Nuovo Cimento, Vol. 39, No. 11, 2016, p. 547–586.

62. Anwar R.S., Ning H., Mao L. Recent advancements in surface plasmon polaritons-plasmonics in subwavelength structures in microwave and terahertz regimes, Digital Communications and Networks, 2017, pp. 1–14.

63. https://openi.nlm.nih.gov/detailedresult.php?img=PMC3231365_sensors-11-05360f9&req=4.

64. Gazzola E., Ruffato G., Romanato F. Propagation of grating-coupled surface plasmon polaritons and cosine–Gauss beam generation, Journal of the Optical Society of America B, Vol. 32, No. 8, 2015, pp. 1564–1569.

65. Aznakayev E.G., Aznakayeva D.E. Classification, Identification and Detection of Biological Agents with Graphene Nanosensor. – In book: Microwaves, Radar and Remote Sensing ‘MRRS-2014’, IEEE Kiev, 2014, pp. 107–110.

66. Aznakayeva D.E., Aznakayev E.G., Yakovenko I.A. Graphene Nanosensor Construction for Environmental and Biological Application, Intern. 7th Symposium on Carbon and Related Nanomaterials, Carbonhagen 2016, Abstract No. 36, Copenhagen, Denmark, 2016.

67. Азнакаев Э.Г., Азнакаева Д.Э. Детектирование биологических агентов с помощью наносенсора на графене. – Материалы V междунар. конф. «Математическая биология и биоинформатика»,Пущино,2014, с. 51–52.

68. Aznakayeva D.E., Yakovenko I.A., Aznakayev E.G. Passive Acoustic Graphene Nanosensor Modeling. – In book: Radar Methods and Systems Workshop, IEEE Kiev, 2016, pp. 91–94.

69. Aznakayeva D.E., Yakovenko I.A., Aznakayev E.G. Numerical Calculation of Passive Acoustic Graphene Nanosensor Parameters. – In book: Radar Methods and Systems Workshop, IEEE, 2016, pp. 95–98.

70. Borodii T.V., Aznakayeva D.E., Aznakayev E.G. Passive Acoustic Graphene Nanosensor Construction, Proc. of 6^{th} Microwaves, Radar and Remote Sensing Symposium (MRRS-2017), 2017, pp. 176–180.

71. Bidnyi N.S., Aznakayev E.G., Aznakayeva D.E. et al. Object Detection with Passive Acoustic Graphene Nanosenso*r*, Proc. of 6^{th} Microwaves, Radar and Remote Sensing Symposium (MRRS-2017), 2017, pp. 181–184.

72. Narasimhamurty T.S. Electro-Optic Effects in Crystals: Pockels Linear Electro-Optic and Kerr Quadratic Electro-Optic Effects, Photoelastic and Electro-Optic Properties of Crystals, Springer, 1981, pp. 345–419.

73. Sliker T.R. Linear Electro-Optic Effects in Class 32, 6, 3 m, and Crystals 4¯3m, Journal of the Optical Society of America, Vol. 54, No. 11, 1964, pp. 1348–1351.

74. Agulló-López F., Cabrera J.M., Agulló-Rueda F. Electrooptics: phenomena, materials and applications, Lasers and optical engineering, Academic Press, 1994, 345 p.

75. Ironside C. Linear electro-optic effect, electroabsorption and electrorefraction, Semiconductor Integrated Optics for Switching Light, Morgan & Claypool, 2017, pp. 2-1–2-11.

76. Saleh B.E.A., Teich M.C. Fundamentals of Photonics: Electro-Optics, Wiley, New York, 2001, pp. 696–736.

77. Aznakayev E.G., Aznakayeva D.E., Melnikov D.E. Electroluminescence Modulation Effect in Nanocomposites from Ferroelectric Materials: Electronics and Nanotechnology. – In book: Electronics and Nanotechnology ‘ELNANO 2014’.: IEEE Kiev, Ukraine, 2014, pp. 105–109.

78. Aznakayev E.G., Aznakayeva D.E., Melnikov D.E. Electroluminescence modulation effects in ferroelectric based nanocomposites, Poster at Summer School on nanoScience@Surfaces, Cambridge, UK, No. P38, 2016.

79. Азнакаєва Д.Е. Використання електрооптичних модуляторів в радіотехнічних та навігаційних системах. – Матеріали міжнар. наук.-практ. конф. молод. учених і студентів. «Політ. Сучасні проблеми науки. 2018», 2018, с. 49–50.

80. Dutton H.J.R. Understanding Optical Communications, Prentice Hall, 1998, 760 p.

81. Dingel B., Madamopoulos N., Prescod A. Adaptive High Linearity Intensity Modulator for Advanced Microwave Photonic Links, Optical Communication Technology, InTech, 2017, pp. 101–139.

82. Zubrzycki W.J., Borges B.V., Herczfeld P.R. et al. Design of an Integrated Optic Fabry-Perot Optical Modulator for Microwave Applications, 24th European Microwave Conference, IEEE, 1994, pp. 1459–1464.

83. Houssa M. High-k gate dielectrics, Materials Science and Engineering, Institute of Physics, 2004, 601 p.

84. Al-Kuhaili M.F. Optical properties of hafnium oxide thin films and their application in energy-efficient windows, Optical Materials, Vol. 27, No. 3, 2004, pp. 383–387.

85. Yang P.-K., Ho C.-H., Lien D.-H. et al. A Fully Transparent Resistive Memory for Harsh Environments, Scientific Reports, Vol. 5, 2015, pp. 1–9.

86. De Gendt S., Adelmann C., Delabie A. et al. Replacing SiO2 - Material and processing aspects of new dielectrics, The Electrochemical Society Transactions, Vol. 13, No. 2, 2008, pp. 3–13.

87. Panzer M.A., Shandalov M., Rowlette J.A. et al. Thermal Properties of Ultrathin Hafnium Oxide Gate Dielectric Films, IEEE Electron Device Letters, Vol. 30, No. 12, 2009, pp. 1269–1271.

88. Chua L. Memristor-The missing circuit element, IEEE Transactions on Circuit Theory, Vol. 18, No. 5, 1971, pp. 507–519.

89. Strukov D.B., Snider G.S., Stewart D.R. et al. The missing memristor found, Nature, Vol. 453, 2008, pp. 80–83.

90. Zhu L., Zhou J., Guo Z. et al. An overview of materials issues in resistive random access memory, Journal of Materiomics., Vol. 1, No. 4, 2015, pp. 285–295.

91. Tilley R.J.D. Defects and Diffusion, Defects in Solids, John Wiley & Sons, New Jersey, 2008, pp. 205–250.

92. Gusev E. Defects in High-k gate dielectric stacks : Nano-Electronic Semiconductor Devices, Vol. 220, Springer, 2006, 492 p.

93. Ganduglia M., Hofmann A., Sauer J. Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges, Surface Science Reports, Vol. 62, No. 6, 2007, pp. 219–270.

94. Dai Y., Pan Z., Wang F. et al. Oxygen vacancy effects in HfO_2-based resistive switching memory: First principle study, AIP Advances, Vol. 6, 2016, pp. 085209-1–085209-10.

95. Agarwal V., Metiu H. Energy of Oxygen-Vacancy Formation on Oxide Surfaces: Role of the Spatial Distribution, The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 120, No. 4, 2016, pp. 2320–2323.

96. Yang J.J., Miao F., Pickett M.D. et al. The mechanism of electroforming of metal oxide memristive switches, Nanotechnology, Vol. 20, No. 21, 2009, pp. 1–9.

97. Ye C., Deng T., Zhang J. et al. Enhanced resistive switching performance for bilayer HfO_2/TiO_2 resistive random access memory, Semiconductor Science and Technology, Vol. 31, No. 10, 2016, pp. 1–7.

98. Serrano-Gotarredona T., Masquelier T., Linares-Barranco B. Spike-Timing-Dependent-Plasticity with Memristors, Memristor Networks, Springer, 2014, pp. 211–247.

99. Sineglazov V.M., Zelenkov A.A., Askerov S.I. Memristors and Nonvolatile Random Access Memory (NVRAM) In Nanoelectronics, Kiev, Osvita Ukraiyny, 2017, 332 p.

100. Aznakayev E.G., Aznakayeva D.E. Physical bases of optical microscopy, polarimetry, rephractometry and electron microscopy. – In book: Biomedical Engineering, NAU, Kyiv, 2017, pp. 35–60.

101. Aznakayev E.G., Aznakayeva D.E. Physical bases of thermography, spectrophotometry and spectroscopy. – In book: Biomedical Engineering, NAU, Kyiv, 2017, pp. 61–83.

102. Ismach A., Chou H., Ferrer D.A. et al. Toward the Controlled Synthesis of Hexagonal Boron Nitride Films, ACS Nano, Vol. 6, No. 7, 2012, pp. 6378–6385.

103. Xu Z., Tian H., Khanaki A. et al. Large-area growth of multi-layer hexagonal boron nitride on polished cobalt foils by plasma-assisted molecular beam epitaxy, Scientific Reports, Vol. 7, 2017, pp. 1–7.

104. Haar S., Bruna M., Lian J.X. et al. Liquid-Phase Exfoliation of Graphite into Single- and Few-Layer Graphene with α-Functionalized Alkanes, The Journal of Physical Chemistry Letters, Vol. 7, No. 14, 2016, pp. 2714–2721.

105. Li X., Cai W., An J. et al. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils, Science, Vol. 324, No. 5932, 2009, pp. 1312–1314.

106. Bae S., Kim H., Lee Y. et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes, Nature Nanotechnology, Vol. 5, 2010, pp. 574–578.

107. https://moorfield.co.uk/minilab/minilab-080.php.

108. Fujiwara H. Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications, Wiley, 2007, 392 p.

109. https://www.americanlaboratory.com/914-Application-Notes/138874-Spectroscopic-Ellipsometry-Characterization-of-Thin-Films-Used-in-the-Food-Packaging-Industry/.

110. Smith B.C. Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy, 2nd edition, CRC Press, London, New York, 2011, 207 p.

111. Maslowski P., Lee K.F., Johansson A.C. et al. Surpassing the path-limited resolution of Fourier-transform spectrometry with frequency combs, Physical Review A, Vol. 93, No. 2, 2016, pp. 021802-1–021802-5.

112. Falkovsky L.A. Optical properties of graphene, Journal of Physics: Conference Series, Vol. 129, 2008, pp. 1–7.

113. Born M., Wolf E. Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light, 6th edition, Pergamon, London, 1980, 836 p.

114. Palik E.D. Handbook of Optical Constants of Solids, 1st edition, Academic Press, Cambridge, USA, 1998, 999 p.

115. Kravets V.G., Jalil R., Kim Y.J. et al. Graphene-protected copper and silver plasmonics, Scientific Reports, Vol. 4, 2014, pp. 1–8.

116. Gattinoni C., Michaelides A. Atomistic details of oxide surfaces and surface oxidation: the example of copper and its oxides, Surface Science Reports, Vol. 70, No. 3, 2015, pp. 424–447.

117. Wang Y., Li Z., Wang J. et al. Graphene and graphene oxide: biofunctionalization and applications in biotechnology, Trends in Biotechnology, Vol. 29, No. 5, 2011, pp. 205–212.

118. Pumera M. Graphene in biosensing, Materials Today, Vol. 14 , No. 7, 2011, pp. 308–315.

119. Choi W., Lahiri I., Seelaboyina R. et al. Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, Vol. 35, No. 1, 2010, pp. 52–71.

120. Špačková B., Wrobel P., Bocková M. et al. Optical Biosensors Based on Plasmonic Nanostructures: A Review, Proceedings of the IEEE, Vol. 104, No. 12, 2016, pp. 2380–2408.

121. Huang Y.H., Ho H.P., Kong S.K. et al. Phase-sensitive surface plasmon resonance biosensors: methodology, instrumentation and applications, Annalen der Physik,Vol. 524, No. 11, 2012, pp. 637–662.

122. Chiang H.-P., Lin J.-L., Chen Z.-W. High sensitivity surface plasmon resonance sensor based on phase interrogation at optimal incident wavelengths, Applied Physics Letters, Vol. 88, No. 14, 2006, pp. 141105-1–141105-3.

123. Chung H.-Y., Chen C.-C., Wu P.C. et al. Enhanced sensitivity of surface plasmon resonance phase-interrogation biosensor by using oblique deposited silver nanorods, Nanoscale Research Letters, Vol. 9, No. 1, 2014, pp. 476–476.

124. Kidambi P.R., Terry R.A., Wang L. et al. Assessment and control of the impermeability of graphene for atomically thin membranes and barriers, Nanoscale, Vol. 9, No. 24, 2017, pp. 8496–8507.

125. Tsetseris L., Pantelides S.T. Graphene: An impermeable or selectively permeable membrane for atomic species?, Carbon, Vol. 67, 2014, pp. 58–63.

126. Balog M., Schieber M., Michman M. et al. The chemical vapour deposition and characterization of ZrO_2 films from organometallic compounds, Thin Solid Films, Vol. 47, No. 2, 1977, pp. 109–120.

127. Henrich V.E., Cox P.A. The Surface Science of Metal Oxides, Cambridge University Press, 1996, 464 p.

128. Bonaccorso F., Sun Z., Hasan T. et al. Graphene photonics and optoelectronics, Nature Photonics, Vol. 4, 2010, pp. 611–622.

129. Liu M., Yin X., Ulin-Avila E. et al. A graphene-based broadband optical modulator, Nature, Vol. 474, 2011, pp. 64–67.

130. Koppens F.H.L., Chang D.E., García de Abajo F.J. Graphene Plasmonics: A Platform for Strong Light–Matter Interactions, Nano Letters, Vol. 11, No. 8, 2011, pp. 3370–3377.

131. Sensale-Rodriguez B., Yan R., Kelly M.M. et al. Broadband graphene terahertz modulators enabled by intraband transitions, Nature Communications, Vol. 3, 2012, pp. 1–7.

132. Liu M., Yin X., Zhang X. Double-Layer Graphene Optical Modulator, Nano Letters, Vol. 12, No. 3, 2012, pp. 1482–1485.

133. Phare C.T., Daniel Lee Y.-H., Cardenas J. et al. Graphene electro-optic modulator with 30 GHz bandwidth, Nature Photonics, Vol. 9, 2015, pp. 511–514.

134. Jablan M., Buljan H., Soljačić M. Plasmonics in graphene at infrared frequencies, Physical Review B, Vol. 80, 2009, pp. 245435-1–245435-7.

135. Aznakayeva D.E., Rodriguez F.J., Marshall O.P. et al. Graphene light modulators working at near-infrared wavelengths, Optics Express, Vol. 25, No. 9, 2017, pp. 10255–10260.

136. Chen C.-F., Park C.-H., Boudouris B.W. et al. Controlling inelastic light scattering quantum pathways in graphene, Nature, Vol. 471, 2011, pp. 617–620.

137. Polat E.O., Kocabas C. Broadband Optical Modulators Based on Graphene Supercapacitors, Nano Letters, Vol. 13, No. 12, 2013, pp. 5851–5857.

138. Lee C.C., Suzuki S., Xie W. et al. Broadband graphene electro-optic modulators with sub-wavelength thickness, Optics Express, Vol. 20, No. 5, 2012, pp. 5264–5269.

139. Weber D. Oxygen transport in thin oxide films at high field strength, Vol. 33, Forschungszentrum Jülich, 2014, 115 p.

140. Kaneta C., Yamasaki T. Oxygen Vacancies in Amorphous HfO_2 and SiO_2, Materials Science of High-K Dielectric Stacks-From Fundamentals to Technology, Cambridge University Press, 2008, p. 72.

141. Kar S., De Gendt S., Houssa M. et al. Physics and Technology of High-k Gate Dielectrics 5, Electrochemical Society, New Jersey, USA, 2007, 660 p.

142. Smart L.E., Moore E.A. Defects and Nonstoichiometry, Solid State Chemistry: An Introduction, 4th edition, CRC Press, London New York, 2012, 494 p.

143. Sørensen O.T. Thermodynamics and Defect Structure of Nonstoichiometric Oxides, Nonstoichiometric Oxides, Academic Press, 1981, pp. 1–59.

144. Kumar S., Graves C.E., Strachan J.P. et al. Direct Observation of Localized Radial Oxygen Migration in Functioning Tantalum Oxide Memristors, Advanced Materials, Vol. 28, No. 14, 2016, pp. 2772–2776.

145. Kumar S., Graves C.E., Strachan J.P. et al. In-operando synchronous time-multiplexed O K-edge *X*-ray absorption spectromicroscopy of functioning tantalum oxide memristors, Journal of Applied Physics, Vol. 118, No. 3, 2015, pp. 034502-1–034502-7.

146. Guo Y., Robertson J. Materials selection for oxide-based resistive random access memories, Applied Physics Letters, Vol. 105, No. 22, 2014, pp. 223516-1–223516-5.

147. Hu S.G., Wu S., W. Jia W. et al. Review of Nanostructured Resistive Switching Memristor and Its Applications, Vol. 6, American Scientific, 2014, pp. 729–757.

148. He H., Fu Y., Zhao T. et al. All-solid-state flexible self-charging power cell basing on piezo-electrolyte for harvesting/storing body-motion energy and powering wearable electronics, Nano Energy, Vol. 39, 2017, pp. 590–600.

149. Lanza M., Bersuker G., Porti M. et al. Resistive switching in hafnium dioxide layers: Local phenomenon at grain boundaries, Applied Physics Letters, Vol. 101, 2012, pp. 193502-1–193502-5.

150. Lee M.-J., Han S., Jeon S.H. et al. Electrical Manipulation of Nanofilaments in Transition-Metal Oxides for Resistance-Based Memory, Nano Letters, Vol. 9, No. 4, 2009, pp. 1476–1481.

151. Melo A.H., Macedo M.A. Permanent Data Storage in ZnO Thin Films by Filamentary Resistive Switching, PLOS One, Vol. 11, No. 12, 2016, pp. 1–10.

152. Omura Y., Kondo Y. Impact-ionization-based resistive transition model for thin TiO_2 films, Journal of Applied Physics, Vol. 114, No. 4, 2013, pp. 043712-1–043712-6.

153. Tsetseris L., Pantelides S.T. Graphene: An impermeable or selectively permeable membrane for atomic species?, Carbon, Vol. 67, (Supplement C), 2014, pp. 58–63.

154. Kamel F.E. Electrical active defects in HfO_2 based metal/oxide/metal devices, Journal of Physics D:Applied Physics,Vol. 49, No. 1, 2016, pp. 1–8.

155. Kumar S., Wang Z., Huang X. et al. Conduction Channel Formation and Dissolution Due to Oxygen Thermophoresis/Diffusion in Hafnium Oxide Memristors, ACS Nano, Vol. 10, No. 12, 2016, pp. 11205–11210.

156. Kumar S., Graves C.E., Strachan J.P. et al. Memristors: Direct Observation of Localized Radial Oxygen Migration in Functioning Tantalum Oxide Memristors (Adv. Mater. 14/2016), Advanced Materials, Vol. 28, No. 14, 2016, pp. 2771–2771.

157. Kamel F.E. Electrical active defects in HfO_2 based metal/oxide/metal devices, Journal of Physics: Applied Physics, Vol. 49, No. 1, 2016, pp. 1–8.

158. Wang F., Zhang Y., Tian C. et al. Gate-Variable Optical Transitions in Graphene, Science, Vol. 320, No. 5873, 2008, pp. 206–209.

159. Yan H., Li X., Chandra B. et al. Tunable infrared plasmonic devices using graphene/insulator stacks, Nature Nanotechnology, Vol. **7**, 2012,pp. 330–334.

160. Youngblood N., Anugrah Y., Ma R. et al. Multifunctional Graphene Optical Modulator and Photodetector Integrated on Silicon Waveguides, Nano Letters, Vol. 14, No. 5, 2014, pp. 2741–2746.

161. Mohsin M., Schall D., Otto M. et al. Graphene based low insertion loss electro-absorption modulator on SOI waveguide, Optics Express, Vol. 22, No. 12, 2014, pp. 15292–15297.

162. Polat E.O., Balci O., Kocabas C. Graphene based flexible electrochromic devices, Vol. 4, 2014, pp. 1–8.

163. Rodriguez F.J., Aznakayeva D.E. et al. Solid-State Electrolyte-Gated Graphene in Optical Modulators, Advanced Materials, Vol. 29, No. 19, 2017, pp. 1-6.

164. Muradyan V.E., Sokolov E.A., Babenko S.D. et.al. Microwave dielectric properties of composites modified by carbon nanostructures, Tech. Physics, Vol. 80, No. 2, 2010, pp. 83–87.

165. Grow R.J., Wang Q., Cao J. et al. Piezoresistance of carbon nanotubes on deformable thin-film membranes, Applied Physics Letters, Vol. 86, No. 9, 2005, pp. 093104-1–093104-3.

166. Нищенко М.М., Михайлова Г.Ю., Архипов Е.И. и др. Электропроводность массива многослойных углеродных нанотрубок в процессе деформации сжатием. Металлофизика и новейшие технологии, т. 31, № 4, 2007, с. 437–443.

167. Aznakayeva D.E., Mihaylova G.J., Nischenko M.M. Experimental Investigation of Carbon Nanotubes Composites' Mechanical, Electrical and Optical Properties, Proc. of Intern. Conf. Carbonhagen 2012, Copenhagen, Denmark, 2012, p. 43.

168. Aznakayeva D.E. Optical methods for electronic processes investigation. – Тези XV Міжнар. наук.-техн. конф. «ПОЛІТ–2015. Сучасні проблеми науки», Київ, 2015, с. 142.

169. Михайлова Г.Ю., Нищенко М.М., Сидорченко И.М., Азнакаева Д.Э. и др. Влияние радиационного облучения на термо-э.д.с. и электропроводность массива многослойных углеродных нанотрубок. – Сборник научн. трудов VI Междунар. научн. конф. «Функциональная база наноэлектроники», Харьков, 2013, с. 32–35.

170. Азнакаєва Д.Е., Шпакович А.О. Поглинання інфрачервоного випромінювання нанокомпозитом політетрафторетилен з вуглецевими нанотрубками, $LaNi_5$, AlLi. – Матеріали наук.-техн. конф. студентів та молод. учених, «Наукоємні технології», 2012, с. 114.

171. Нищенко М.М., Приходько Г.П., Шевченко М.Я. та ін. Електричні і термоелектричні властивості композиту $LaNi_5$ з вуглецевими нанотрубками, Наукоємні технології, т. 3, № 4, 2011, с. 93–98.

172. Нищенко М.М., Михайлова Г.Ю., Азнакаева Д.Э. и др. Влияние циклической деформации на электропроводность массива углеродных нанотрубок, Металлофизика и новейшие технологии, т. 33, № 10, 2011, с. 1307–1314.

173. Азнакаева Д.Э., Нищенко М.М., Г. Ю. Михайлова та ін. Аномалии электросопротивления ориентированных углеродных нанотрубок при циклической деформации, Металлофизика и новейшие технологии, т. 33, № 9, 2011, с. 1209–1216.

174. Aznakayeva D.E. Nanomaterials for nanoscience and nanoelectronics. – Тези IX Міжнар. наук.-техн. конф. «ПОЛІТ–2009. Сучасні проблеми науки», Національний авіац. ун-т, Київ, 2009, с. 194.

Додатки

Додаток А

З А Т В Е Р Д Ж У Ю

Проректор Національного авіаційного університету з наукової роботи

_______________ В.П. Харченко

«__3__» ___07___ 2018 р.

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

результатів дисертаційної роботи здобувача наукового ступеня кандидата технічних наук Азнакаєвої Д.Е. у наукові розробки Національного авіаційного університету

Ми, що нижче підписалися, *завідувач кафедри електроніки Інституту аеронавігації, електроніки та телекомунікацій д.т.н., проф. Ф.Й. Яновський, директор Інституту аеронавігації, електроніки та телекомунікацій Національного авіаційного університету д.т.н., проф. І.О. Мачалін*

склали цей акт про те, що результати наукових досліджень *за темою дисертаційної роботи на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук Азнакаєвої Діани Емірівни «Дослідження і моделювання нанорозмірних модуляторів»*

використовуються у наукових розробках *на кафедрі електроніки Інституту аеронавігації, електроніки та телекомунікацій Національного авіаційного університету.*

Найменування впровадженого результату	**Форма впровадження і досягнутий фактичний ефект**
Методи моделювання та розрахунку оптоелектронних наномодуляторів	*У наукові розробки кафедральної науково-дослідної роботи № 30/22.01.06 «Новітні методи обробки сигналів і даних в електронних системах». Досліджені нові математичні моделі електрооптичних наномодуляторів, керованих напругою для мікрохвильових застосувань. Розроблені методи моделювання та розрахунку експлуатаційних характеристик оптоелектронних наномодуляторів підвищили точність та ефективність моделювання зазначених пристроїв.*
Методика оцінки електричних та оптичних характеристик електрооптичних модуляторів	*Теоретично і практично розроблені нові топології високопродуктивних широкосмугових нанорозмірних модуляторів, керованих низькими значеннями електричної напруги, з ефективними експлуатаційними характеристиками. Впроваджена методика оцінки електричних та оптичних характеристик електрооптичних наномодуляторів, що працюють на довжинах електромагнітних хвиль ближнього інфрачервоного діапазону, підвищила якість виготовлення таких пристроїв. Досягнуті значення глибини модуляції пристроїв сягають 30%.*

Завідувач кафедри
електроніки,
д.т.н., проф. _______________ Ф.Й. Яновський

Директор Інституту аеронавігації,
електроніки та телекомунікацій
д.т.н., проф. _______________ І.О. Мачалін

Додаток Б

З А Т В Е Р Д Ж У Ю
Проректор Національного авіаційного університету з наукової роботи
_______________ В.П. Харченко
«_3_» _____ 2018 р.

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ 01132330 місто КИЇВ

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

результатів дисертаційної роботи здобувача наукового ступеня кандидата технічних наук Азнакаєвої Д.Е. у навчальний процес Національного авіаційного університету

Ми, що нижче підписалися, *завідувач кафедри електроніки Інституту аеронавігації, електроніки та телекомунікацій д.т.н., проф. Ф.Й. Яновський, директор Інституту аеронавігації, електроніки та телекомунікацій Національного авіаційного університету д.т.н., проф. І.О. Мачалін*
склали цей акт про те, що результати наукових досліджень *за темою дисертаційної роботи на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук Азнакаєвої Діани Емірівни «Дослідження і моделювання нанорозмірних модуляторів»*
використовуються у навчальному процесі *на кафедрі електроніки Інституту аеронавігації, електроніки та телекомунікацій Національного авіаційного університету.*

Найменування впровадженого результату	Форма впровадження і досягнутий фактичний ефект
Методика розрахунку характеристик елементів оптоелектронних ліній зв'язку	*У навчальний процес як методичні матеріали для проведення лекційних та лабораторних занять з дисципліни «Математичні методи оптимізації електронних систем». Завдяки своїй наочності, можливості розрахунку експлуатаційних характеристик елементів оптоелектронних ліній зв'язку , впроваджені засоби підвищили ефективність засвоєння студентами матеріалу зазначеної дисципліни.*
Методика оцінки електричних та оптичних характеристик електрооптичних модуляторів	*У навчальний процес як методичні матеріали для проведення лекційних та лабораторних занять з дисципліни «Оптоелектронні пристрої та системи». Впроваджений метод дозволив підвищили якість підготовки студентів, що навчаються за напрямом підготовки 6.050802 «Електронні пристрої та системи» шляхом набуття ними знань та вмінь із моделювання електрооптичних модуляторів та визначення їх електричних та оптичних характеристик.*

Завідувач кафедри електроніки,
д.т.н., проф. _______________ Ф.Й. Яновський

Директор Інституту аеронавігації, електроніки та телекомунікацій
д.т.н., проф. _______________ І.О. Мачалін

Додаток В

"Науково-виробниче об'єднання
ТЕЛЕОПТИКА", ТОВ

Київська область, Обухівський район, с. Підгірці, вул. Боровкова 20А. 08710
Тел/факс: +38(045) 724 4595; Тел: +38(044) 332 3369, +38(044) 724 4595,

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор НВО "ТЕЛЕОПТИКА"
доктор технічних наук
_____________С.Мірошниченко

20 квітня 2018 р.

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ
результатів дисертаційної роботи Азнакаєвої Д.Е.

Результати наукових досліджень Азнакаєвої Діани Емірівни за темою дисертаційної роботи "Дослідження і моделювання нанорозмірних модуляторів" прийняти до використання у наукових розробках НВО "ТЕЛЕОПТИКА". Розроблені у дисертаційній роботі типи електрооптичних модуляторів прийняти для використання у пристроях обробки зображень з поліпшеними якісними характеристиками та контрастністю зображень, та у малогабаритних діагностичних пристроях з підвищеною ефективністю функціонування.

Розроблені у дисертаційній роботі методи моделювання та розрахунку експлуатаційних характеристик оптоелектронних модуляторів використовуються для підвищення точності та ефективності процесу моделювання цих пристроїв та для розробки діагностичних пристроїв з підвищеними експлуатаційними характеристиками.

Головний інженер-програміст
кандидат фізико-математичних
наук С.Сенчуров

Керівник групи
виробництва В.Волков