

К. ф.-м. н. І. П. КОЗЯРСЬКИЙ<sup>1</sup>, к. ф.-м. н. М. І. ПЛАЩУК<sup>1</sup>, к. ф.-м. н. І. Г. ОРЛЕЦЬКИЙ<sup>1</sup>,  
к. ф.-м. н. Д. П. КОЗЯРСЬКИЙ<sup>1</sup>, к. х. н. Л. А. МИРОНЮК<sup>2</sup>, к. ф.-м. н. Д. В. МИРОНЮК<sup>2</sup>,  
к. ф.-м. н. А. І. ЄВТУШЕНКО<sup>2</sup>, І. М. ДАНИЛЕНКО<sup>3</sup>, д. ф.-м. н. Е. В. МАЙСТРУК<sup>1</sup>

Україна, <sup>1</sup>Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича;  
м. Київ, <sup>2</sup>Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,  
<sup>3</sup>Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України

E-mail: i.koziarskyi@chnu.edu.ua

## ВОЛЬТ-АМПЕРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДІОДІВ ШОТТКІ НА ОСНОВІ ГЕТЕРОСТРУКТУРИ ГРАФЕН/*n*-Si

*Діоди Шотткі на основі гетероструктури графен/*n*-Si були отримані методом механічного відшарування графіту до кількашарового графену у водному розчині полівінілпіролідону внаслідок гідродинамічних явищ в розчині диспергованого графіту. Досліджувалися електричні властивості структур, які відрізнялися тривалістю нанесення плівок графену на пластини *n*-Si. Температура пластин не перевищувала 250°C. Утворення шарів графену підтверджено дослідженням спектрів комбінаційного розсіювання в діапазоні частот 1000—3250 см<sup>-1</sup>, де проявляються смуги *G* і *2D* з особливостями, характерними для кількашарового графену. Встановлено залежність електричних властивостей досліджуваних поверхнево-бар'єрних структур графен/*n*-Si від тривалості напилення плівок графену.*

*Ключові слова:* діоди Шотткі, гетероструктури, кількашаровий графен/*n*-Si, електричні властивості.

Графен — двовимірний матеріал, унікальні фізико-хімічні властивості якого зумовлюються його кристалічною структурою та  $\pi$ -електронами атомів вуглецю, з яких він утворений — є об'єктом наукових досліджень та широко використовується в багатьох галузях напівпровідникової наноелектроніки [1—11]. Через особливості енергетичного спектра носіїв заряду графен, на відміну від інших двовимірних систем, проявляє специфічні електрофізичні властивості [1—5]. На зонній структурі графену відсутня заборонена зона, при цьому в точках дотику валентної зони та зони провідності (точки Дірака) енергетичний спектр електронів і дірок лінійно залежить від хвильового вектора. Електричні заряди в графені поведуть себе як релятивістські частинки (діраківські ферміони) з нульовою ефективною масою та мають ефективну “швидкість світла” приблизно 10<sup>6</sup> м/с [2]. Нульова ефективна маса носіїв заряду зумовлює їхню виключно високу рухливість — параметр, який характеризує придатність матеріалу для застосування в приладах, де транспорт носіїв заряду визначає їхні основні характеристики. Граничне значення рухливості носіїв заряду  $\mu$  в графені за кімнатної температури та їх концентрації 10<sup>12</sup> см<sup>-2</sup> становить 2·10<sup>5</sup> см<sup>2</sup>/(В·с) [3]. Дещо нижчими є значення  $\mu$  в графені, нанесеному на шар діоксиду кремнію SiO<sub>2</sub>, який утворено на пластині Si, — воно становить 10<sup>4</sup> см<sup>2</sup>/(В·с), що пояснюється наявністю заряджених домішок в діелектрику SiO<sub>2</sub> [3].

Графен є перспективним матеріалом для виготовлення польових транзисторів з графеновим каналом з амбіполярною провідністю [12], чутливих сенсорів для виявлення окремих молекул хімічних речовин,

приєднаних до поверхні плівки [13], електродів в іоністорах (суперконденсаторах) [14]. Дослідження останніх кількох років показали, що графен може утворювати контакти з різними напівпровідниковими матеріалами, які мають випрямні характеристики та проявляють властивості діодів Шотткі [8, 11, 15, 16]. Основною перевагою цих структур у порівнянні з випрямними контактами метал/напівпровідник є керована висота потенціального бар'єра, зумовлена можливістю контрольованої зміни положення рівня Фермі у графені, а відповідно, і величини термодинамічної роботи виходу [5, 8]. Унікальна можливість модуляції висоти потенціального бар'єра в системі графен/напівпровідник передбачає її практичне застосування у високопродуктивних і недорогих ПЧ-фотодетекторах, сонячних батареях, які вже досягли ефективності близько 15% та є конкурентоспроможними фотоперетворювачам на основі структур метал/напівпровідник та мікрокристалічних *p-n*-переходів [8]. Попри це, графен все ще є перспективним прозорим провідним електродом, який можна інтегрувати з існуючими фотоелектричними кремнієвими технологіями для заміни прозорого оксиду індію та олова або легованого фтором оксиду олова [8, 15]. Як хімічний датчик перехід графен/напівпровідник може перевершувати інші пристрої як за чутливістю, так і за енергоспоживанням [8].

Проведений аналіз таких параметрів, як висота потенціального бар'єра та коефіцієнт неідеальності, діодів Шотткі графен/напівпровідник, виготовлених на пластинках різних напівпровідників (*n*-Si, *p*-Si, *n*-GaAs, *n*-GaN, *n*-CdS, *n*-4H-SiC), показав їх значну розбіжність навіть для структур на основі

напівпровідників одного хімічного складу, що свідчить про сильну залежність їхніх властивостей від техніки виготовлення (методу отримання плівки графену, обробки поверхні напівпровідникової пластини, перенесення графену на пластину та техніки формування переходу) [8, 15].

Одним з найпростіших та недорогих методів отримання плівок графену відмінної кристалічної якості є механічне відшарування високоорієнтованого піролітичного графіту [3]. Однак один з перших механічних методів (відлущування за допомогою скотчу) не був пристосований для промислового виробництва через низький вихід графенових листів. У пізніших роботах [17—19] було показано, що відлущування кристалічного графіту до графену в органічних розчинниках може бути промислово масштабованим методом його виробництва з використанням звичайного кухонного блендера — з його допомогою можна створити велику кількість бездефектного багатшарового графену. Для успішного відлущування та стабілізації вивільнених нанолістів графену першорядну роль відіграє розчинник. До органічних розчинників, які використовуються для диспергування та відшарування графіту, таких як N-метилпіролідон (NMP), диметилформамід (DMF) і диметилсульфоксид (DMSO) [20, 21], можна віднести й полівінілпіролідон ( $C_6H_9NO$ )<sub>n</sub> (PVP), який є нетоксичним матеріалом та приводив до поліпшення диспергування вуглецевих нанотрубок та їх орієнтації у водних розчинах у дослідженнях [22—24].

В цій роботі досліджувалися електричні властивості діодів Шоттки на основі гетероструктур графен/*n*-Si, які відрізнялися тривалістю нанесення плівок графену на пластини *n*-Si.

#### Методика експерименту

Для отримання плівок графену використовували методику механічного відлущування графіту в органічних розчинниках за допомогою кухонного блендера [17—19]. Вихідним матеріалом служив порошок подібний кристалічний графіт (аналог ГЛ-1, ГОСТ 17022-81), який в основному (на 80%) складається з частинок розміром 20—60 мкм. Кристали графіту диспергували у водному розчині PVP з концентрацією 3 мг/мл, отримуючи 500 мл дисперсії графіту (15 мг/мл). Процес відлущування відбувався внаслідок гідродинамічних явищ в розчині диспергованого графіту під дією блендера, швидкість якого становила 8500—9000 об/хв. Подальше розділення рідкої та твердої фракції суміші, яке проводили для видалення нерозшарованих графітових пластинок, відбувалося протягом 5 хв з використанням центрифуги на швидкості 5000 об/хв. Отриманий осад розбавляли етиловим спиртом і наносили на пластини кристалічного *n*-Si за допомогою пневматичного пульверизатора. Повне видалення летучих компонентів розчину з нанесених плівок відбувалося

за температури пластин не вище 250°C. Для проведення досліджень структури графен/*n*-Si отримували за різної тривалості процесу розпорошування суміші: 5, 10 та 15 хвилин.

Мікроструктуру поверхні отриманих плівок графену вивчали за допомогою сканувального електронного мікроскопа (SEM) Tescan Mira 3 LMU SEM з потенціалом прискорення первинного пучка 20 кВ. Спектри комбінаційного розсіювання вихідного кристалічного графіту та отриманих плівок графену в діапазоні частот 1000—3250 см<sup>-1</sup>, які відповідають коливанням вуглецевих *sp*<sup>2</sup>-зв'язків, вимірювали з використанням комбінаційного спектрометра Jobin Yvon t64000 при збудженні неполяризованим світлом з довжиною хвилі 532 нм.

Контакт до шарів графену та кремнієвої пластини формували за допомогою провідної пасти на основі срібла.

Вольт-амперні характеристики (ВАХ) досліджуваних діодів Шоттки вимірювали за допомогою апаратно-програмного комплексу, реалізованого на базі платформи Arduino, цифрового мультиметра Agilent 34410A та програмованого джерела живлення Siglent SPD3303X, які управлялись персональним комп'ютером з використанням програмного забезпечення, створеного авторами у середовищі LabView.

#### Експериментальні результати та їх обговорення

SEM-зображення плівки графену, нанесеної на поверхню *n*-Si, наведено на **рис. 1, а**. Тут спостерігаються окремі лусочки з площею поверхні в діапазоні 0,001—0,1 мкм<sup>2</sup>. SEM-дослідження показує, що під час напилення графенові луски збираються в неперервну тонку плівку.

SEM-зображення плівки в перерізі (рис. 1, б, в) показують, що отримані тонкі плівки графену утворюють поверхню складної форми та містять велику кількість листів з кількшарового графену (few-layer

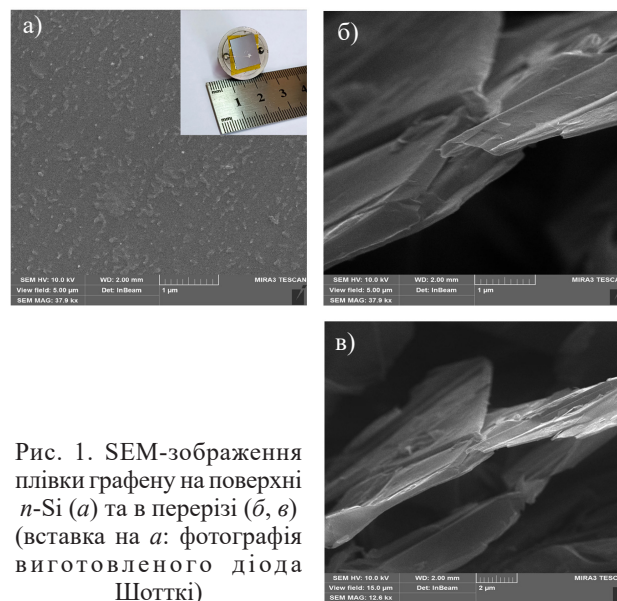


Рис. 1. SEM-зображення плівки графену на поверхні *n*-Si (а) та в перерізі (б, в) (вставка на а: фотографія виготовленого діода Шоттки)

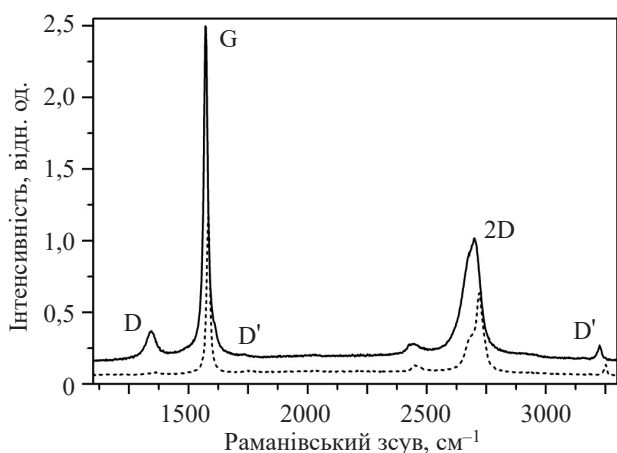


Рис. 2. Спектри комбінаційного розсіювання кристалічного графіту (пунктирна лінія) та кількішарового графену (суцільна лінія)

graphene, FLG). Окремі пластівці графену перекриваються. SEM-аналіз показав, що товщина графенових пластівців складає приблизно 4 нм.

Спектри комбінаційного розсіювання вихідного кристалічного графіту GL-1 та отриманого кількішарового графену представлені на **рис. 2**.

В спектрах раманівського розсіювання проявляються смуги G і 2D (з максимумом біля 1580 та 2700  $\text{cm}^{-1}$  відповідно), які є основними в спектрах як об'ємного графіту, так і тонкоплівкового графену. Ці смуги змінюють форму, положення та відносну інтенсивність залежно від кількості шарів графену, що відображає еволюцію електронної структури та електрон-фононної взаємодії [25, 26]. Одношаровий графен характеризується одним інтенсивним, гострим і симетричним піком 2D-смуги. Якщо кількість графенових шарів збільшується до двох або більше, 2D-смуга стає суперпозицією чотирьох смуг різної інтенсивності, а її форма якісно відрізняється від форми 2D-моди графіту, як це видно на **рис. 2**. Деяка асиметрія 2D-смуги в спектрі графену та зміщення її максимуму в бік менших частот вказує на його

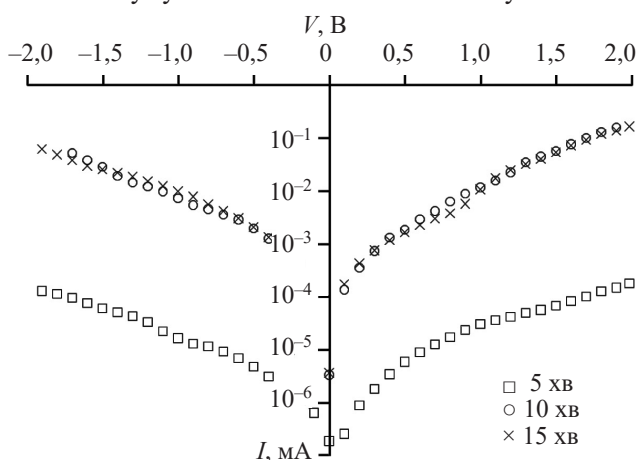


Рис. 3. ВАХ діодів Шотткі на основі структур графен/*n*-Si, виготовлених за різної тривалості нанесення шарів графену

багатошаровість [25, 26]. Можна очікувати, що спостережувана 2D-смуга у спектрі отриманих графенових пластівців ширша, ніж в одношарового графену. Це підтверджується порівнянням значень повної ширини на половині максимуму (FWHM) 2D-смуги у спектрах на **рис. 2** та у спектрах окремих листів графену, яка становить 79,88 та  $\approx 30 \text{ cm}^{-1}$  [26] відповідно. Таким чином, можна стверджувати, що отримані дисперсії графену складаються з декількох його шарів.

Як видно з представлених на **рис. 3** ВАХ, які вимірювалися при прямих та зворотних напругах за кімнатної температури, досліджувані структури графен/*n*-Si мають слабкі випрямні властивості. Коефіцієнт випрямлення  $R_F$ , а також значення бар'єрної ємності діодів Шотткі, величина вбудованого потенціалу  $\phi_k$  та послідовного опору  $R_S$  цих структур наведені в **таблиці**.

Параметри структур графен/*n*-Si, отриманих за різної тривалості нанесення шарів графену

Параметр	Час нанесення шарів графену, хв		
	5	10	15
Коефіцієнт випрямлення $R_F$ (при $ V =2 \text{ В}$ )	1,2	1,9	2,2
Вбудований потенціал $\phi_k$ , В	1,35	1,32	1,27
Послідовний опір $R_S$ , Ом	$3,4 \times 10^6$	$3,4 \times 10^3$	$3,7 \times 10^3$

Аналіз механізмів струмопереносу у разі прямих зміщень показав, що для структур графен/*n*-Si в області малих струмів при  $3kT < V < 0,2 \text{ В}$  коефіцієнт неідеальності ВАХ  $A$  становить 3,3—5,0 та збільшується зі зростанням часу наплення. Як видно з **рис. 4, а**, при збільшенні прямої напруги кут нахилу залежностей  $\ln I = f(V)$  для всіх досліджуваних структур графен/*n*-Si зменшується, а коефіцієнт  $A$  істотно зростає. Наведені значення  $A$  вказують на тунельний механізм прямого струму, який для різких поверхнево-бар'єрних структур визначається виразом [27]

$$I(V) = B N_t \exp[-\alpha(\phi_k - V)], \quad (1)$$

де  $B$  — постійна;

$N_t$  — концентрація рівнів, які беруть участь у процесі тунелювання;

$\alpha$  — величина, що залежить від ефективної маси електронів у забороненій зоні, діелектричної проникності, рівноважної концентрації носіїв та форми бар'єра.

Лінійність прямих гілок ВАХ у координатах  $\ln I = f(\phi_k - V)$  (**рис. 4, б**) підтверджує справедливості застосованої моделі.

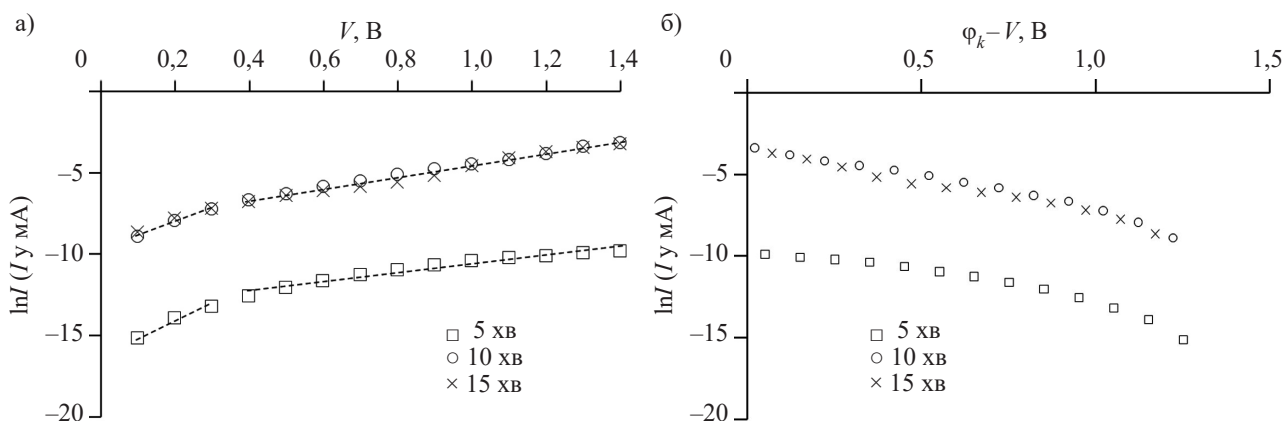


Рис. 4. Напівлогарифмічні залежності прямих гілок ВАХ діодів Шотткі на основі структур графен/n-Si, виготовлених за різної тривалості нанесення шарів графену, у різних координатах:

$$a - \ln I = f(V); \quad b - \ln I = f(\phi_k - V)$$

ВАХ досліджуваних діодів в області зворотних зміщень добре описуються виразом для тунельного струму [27]

$$I = a_0 \exp\left(-b_0 (\phi_k - V)^{-1/2}\right), \quad (2)$$

де  $a_0$  — параметр, значення якого визначається ймовірністю заповнення енергетичних рівнів, з яких здійснюється тунелювання електронів;  $b_0$  визначається швидкістю зміни струму при зміні напруги.

Лінійність ВАХ досліджуваних структур в координатах  $\ln I = f(\phi_k - V)^{-1/2}$  (рис. 5) добре узгоджується з виразом (2).

За зворотної напруги в діапазоні  $-0,5 < V < -2,0$  В спостерігається різке зростання величини струму, що пояснюється лавинним розмноженням носіїв заряду під дією сильного електричного поля.

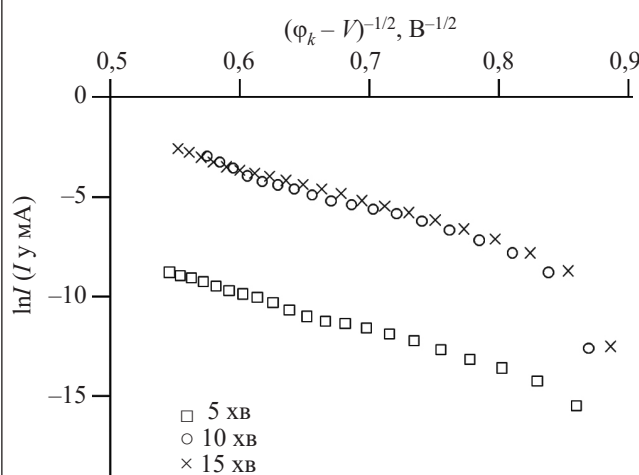


Рис. 5. Напівлогарифмічна залежність зворотних гілок ВАХ діодів Шотткі на основі структур графен/n-Si, виготовлених за різної тривалості нанесення шарів графену, для тунельного струму при зворотніх напругах

### Висновки

Таким чином, досліджено електричні характеристики діодів Шотткі на основі структур графен/n-Si, виготовлених методом механічного відшарування графіту за різної тривалості процесу розпорошування суміші. Встановлено, що діоди характеризуються слабкими випрямними властивостями ( $R_F \approx 2$ ). Сканувальна електронна мікроскопія показала складчасту морфологію графенових пластивців товщиною приблизно 4 нм. Асиметрія 2D-смуги в спектрі комбінаційного розсіювання графена, зміщення її максимуму в бік менших частот та ширина на половині максимуму (FWHM) вказують на його багат шаровість. Також встановлено, що у формуванні як прямого, так і зворотного струмів переважає тунелювання носіїв заряду крізь потенціальний бар'єр.

### ВИКОРИСТАНІ ДЖЕРЕЛА

- Morozov S. V., Novoselov K. S., Katsnelson M. I. et al. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, vol. 100, iss. 1, p. 016602. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.016602>
- Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V. et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 2005, vol. 438, pp. 197–200. <https://doi.org/10.1038/nature04233>
- Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, vol. 306, iss. 5696, pp. 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- Katsnelson M. I. Graphene: carbon in two dimensions. *Materials Today*, 2007, vol. 10, pp. 20–27. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(06\)71788-6](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(06)71788-6)
- Geim A. K., Novoselov K. S. The rise of graphene. *Nature Materials*, 2007, vol. 6, pp. 183–191. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>
- Soldano C., Mahmood A., Dujardin E. Production, properties and potential of graphene. *Carbon*, 2010, vol. 48, pp. 2127–2150. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.01.058>
- Bonaccorso F., Sun Z., Hasan T., Ferrari A. C. Graphene photonics and optoelectronics. *Nature Photonics*, 2010, vol. 4, pp. 611–622. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2010.186>



8. Bartolomeo A. D. Graphene Schottky diodes: an experimental review of the rectifying graphene/semiconductor heterojunction. *Physics Reports*, 2016, vol. 606, pp. 1–58. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2015.10.003>
9. Bae S., Kim H., Lee Y. et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology*, 2010, vol. 5, pp. 574–578. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.132>
10. Wang Y., Chen X., Zhong Y. et al. Large area, continuous, few-layered graphene as anodes in organic photovoltaic devices. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, vol. 95, p. 063302. <https://doi.org/10.1063/1.3204698>
11. Tongay S., Schumann T., Miao X. et al. Tuning Schottky diodes at the many-layer-graphene/semiconductor interface by doping. *Carbon*, 2011, vol. 49, pp. 2033–2038. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.01.029>
12. Schwierz F. Graphene transistors. *Nature Nanotechnology*, 2010, vol. 5, pp. 487–496. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.89>
13. Schedin F., Geim A. K., Morozov S. V., Hill E. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials*, 2007, vol. 6, pp. 652–655. <https://doi.org/10.1038/nmat1967>
14. Vivekchand S. R. C., Rout C. S., Subrahmanyam K. S. et al. Graphene-based electrochemical supercapacitors. *J. Chem. Sci.*, 2008, vol. 120, iss. 1, pp. 9–13. <https://doi.org/10.1007/s12039-008-0002-7>
15. Tadjer M. J., Anderson T. J., Myers-Ward R. L. et al. Step edge influence on barrier height and contact area in vertical heterojunctions between epitaxial graphene and *n*-type 4H-SiC. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, vol. 104, p. 073508. <https://doi.org/10.1063/1.4866024>
16. Rehman M. A., Akhtar I., Choi W. et al. Influence of an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interlayer in a directly grown graphene-silicon Schottky junction solar cell. *Carbon*, 2018, vol. 132, pp. 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.02.042>
17. Yi M., Shen Z., Zhang X., Ma S. Achieving concentrated graphene dispersions in water/acetone mixtures by the strategy of tailoring Hansen solubility parameters. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2013, vol. 46, p. 025301. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/2/025301>
18. Varrla E., Paton K. R., Backes C. et al. Turbulence-assisted shearexfoliation of graphene using household detergent and a kitchen blender. *Nanoscale*, 2014, vol. 6, p. 11810. <https://doi.org/10.1039/C4NR03560G>
19. Yi M., Shen Z. Kitchen blender for producing high-quality few-layer graphene. *Carbon*, 2014, vol. 78, pp. 622–626. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.07.035>
20. Nair R. R., Blake P., Grigorenko A. N. et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 2008, vol. 320, p. 1308. <https://doi.org/10.1126/science.1156965>
21. Biswas R. Modeling the liquid phase exfoliation of graphene in polar and nonpolar solvents. *Bioint. Res. Appl. Chem.*, 2022, vol. 12, iss. 6, pp. 7404–7415. <https://doi.org/10.33263/BRIAC126.74047415>
22. O'Connell M. J., Boul P., Ericson L. M. et al. Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping. *Chem. Phys. Lett.*, 2001, vol. 342, pp. 265–271. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00490-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00490-0)
23. Mohamed M., Tripathy M., Majeed A. A. Studies on the thermodynamics and solute-solvent interaction of Polyvinylpyrrolidone wrapped single walled carbon nanotubes (PVP-SWNTs) in water over temperature range 298.15 — 313.15 K. *Arabian Journal of Chemistry*, 2013, vol. 10, iss. 2, pp. S1726–S1730. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.06.022>
24. Mohamed M., Shah S. A. A., Mohamed R. et al. Solute Solvent Interactions of Polyvinyl Pyrrolidone Wrapped Single Walled Carbon Nanotubes (PVP-SWNTs) in Water by Viscometric Studies. *Oriental Journal of Chemistry*, 2013, vol. 29, iss. 2, pp. 539–544. <http://dx.doi.org/10.13005/ojc/290221>
25. Ferrari A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 2007, vol. 143, pp. 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>
26. Ferrari A. C., Meyer J. C., Scardaci V. et al. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, vol. 97, p. 187401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>
27. Sharma B. L., Purohit R. K. *Semiconductor heterojunctions*. Oxford, Pergamon Press, 1974, 216 p.

Дата надходження рукопису  
до редакції 10.02 2023 р.

DOI: 10.15222/TKEA2023.1-2.03  
UDC 621.315.592

I. P. KOZIARSKYI<sup>1</sup>, M. I. ILASHCHUK<sup>1</sup>, I. G. ORLETSKYI<sup>1</sup>,  
D. P. KOZIARSKYI<sup>1</sup>, L. A. MYRONIUK<sup>2</sup>, D. V. MYRONIUK<sup>2</sup>,  
A. I. IEVTUSHENKO<sup>2</sup>, I. M. DANYLENKO<sup>3</sup>, E. V. MAISTRUK<sup>1</sup>

Ukraine, Chernivtsi, <sup>1</sup>Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University;  
Kyiv, <sup>2</sup>Institute for Problems of Materials Sciences, NAS of Ukraine,  
<sup>3</sup>Ye. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, NAS of Ukraine

E-mail: i.koziarskyi@chnu.edu.ua

## I–V-CHARACTERISTICS OF SCHOTTKY DIODES BASED ON GRAPHENE/*n*-Si HETEROSTRUCTURES

The authors investigated the electrical properties of graphene/*n*-Si Schottky diode heterostructures obtained by mechanical exfoliation of graphite to thin-layer graphene in an aqueous solution of polyvinylpyrrolidone as a result of the dynamics of the dispersed graphite mixture under the action of a mechanical blender. The graphene/*n*-Si structures differed in terms of duration of applying graphene films on *n*-Si substrates: 5, 10 and 15 min. The temperature of the substrates did not exceed 250°C. The formation of graphene layers was confirmed by the study of Raman scattering spectra in the frequency range of 1000–3250 cm<sup>-1</sup>, which show G and 2D bands with the features characteristic of low-layer graphene. The dependence of the electrical properties of the investigated surface-barrier graphene/*n*-Si structures on the duration of sputtering of graphene films was established. It was found that the value of the contact potential difference  $\phi_k$  was 1.35, 1.32 and 1.27 V and the

series resistance at room temperature was  $3.4 \cdot 10^6$ ,  $3.4 \cdot 10^3$  and  $3.7 \cdot 10^3 \Omega$  for structures with the duration of graphene layer deposition 5, 10 and 15 min, respectively. The formation of both forward and reverse currents was dominated by the tunneling of charge carriers through the potential barrier.

**Keywords:** Schottky diodes, heterostructures, low-layer graphene/n-Si, electrical properties.

## REFERENCES

- Morozov S. V., Novoselov K. S., Katsnelson M. I. et al. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, vol. 100, iss. 1, p. 016602. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.016602>
- Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V. et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in grapheme. *Nature*, 2005, vol. 438, pp. 197–200. <https://doi.org/10.1038/nature04233>
- Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, vol. 306, iss. 5696, pp. 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- Katsnelson M. I. Graphene: carbon in two dimensions. *Materials Today*, 2007, vol. 10, pp. 20–27. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(06\)71788-6](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(06)71788-6)
- Geim A. K., Novoselov K. S. The rise of grapheme. *Nature Materials*, 2007, vol. 6, pp. 183–191. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>
- Soldano C., Mahmood A., Dujardin E. Production, properties and potential of grapheme. *Carbon*, 2010, vol. 48, pp. 2127–2150. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.01.058>
- Bonaccorso F., Sun Z., Hasan T., Ferrari A. C. Graphene photonics and optoelectronics. *Nature Photonics*, 2010, vol. 4, pp. 611–622. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2010.186>
- Bartolomeo A. D. Graphene Schottky diodes: an experimental review of the rectifying graphene/semiconductor heterojunction. *Physics Reports*, 2016, vol. 606, pp. 1–58. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2015.10.003>
- Bae S., Kim H., Lee Y. et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology*, 2010, vol. 5, pp. 574–578. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.132>
- Wang Y., Chen X., Zhong Y. et al. Large area, continuous, few-layered graphene as anodes in organic photovoltaic devices. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, vol. 95, p. 063302. <https://doi.org/10.1063/1.3204698>
- Tongay S., Schumann T., Miao X. et al. Tuning Schottky diodes at the many-layer-graphene/semiconductor interface by doping. *Carbon*, 2011, vol. 49, pp. 2033–2038. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.01.029>
- Schwierz F. Graphene transistors. *Nature Nanotechnology*, 2010, vol. 5, pp. 487–496. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.89>
- Schedin F., Geim A. K., Morozov S. V., Hill E. Detection of individual gas molecules adsorbed on grapheme. *Nature Materials*, 2007, vol. 6, pp. 652–655. <https://doi.org/10.1038/nmat1967>
- Vivekchand S. R. C., Rout C. S., Subrahmanyam K. S. et al. Graphene-based electrochemical supercapacitors. *J. Chem. Sci.*, 2008, vol. 120, iss. 1, pp. 9–13. <https://doi.org/10.1007/s12039-008-0002-7>
- Tadjeer M. J., Anderson T. J., Myers-Ward R. L. et al. Step edge influence on barrier height and contact area in vertical heterojunctions between epitaxial graphene and *n*-type 4H-SiC. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, vol. 104, p. 073508. <https://doi.org/10.1063/1.4866024>
- Rehman M. A., Akhtar I., Choi W. et al. Influence of an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interlayer in a directly grown graphene-silicon Schottky junction solar cell. *Carbon*, 2018, vol. 132, pp. 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.02.042>
- Yi M., Shen Z., Zhang X., Ma S. Achieving concentrated graphene dispersions in water/acetone mixtures by the strate gyoftailoring Hansen solubility parameters. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2013, vol. 46, p. 025301. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/2/025301>
- Varrla E., Paton K. R., Backes C. et al. Turbulence-assisted shearex foliation of graphene using household detergentand a kitchen blender. *Nanoscale*, 2014, vol. 6, p. 11810. <https://doi.org/10.1039/C4NR03560G>
- Yi M., Shen Z. Kitchen blender for producing high-quality few-layer grapheme. *Carbon*, 2014, vol. 78, pp. 622–626. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.07.035>
- Nair R. R., Blake P., Grigorenko A. N. et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 2008, vol. 320, p. 1308. <https://doi.org/10.1126/science.1156965>
- Biswas R. Modeling the liquid phase exfoliation of graphene in polar and nonpolar solvents. *Bioint. Res. Appl. Chem.*, 2022, vol. 12, iss. 6, pp. 7404–7415. <https://doi.org/10.33263/BRIAC126.74047415>
- O'Connell M. J., Boul P., Ericson L. M. et al. Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping. *Chem. Phys. Lett.*, 2001, vol. 342, pp. 265–271. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00490-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00490-0)
- Mohamed M., Tripathy M., Majeed A. A. Studies on the thermodynamics and solute-olvent interaction of Polyvinylpyrrolidone wrapped single walled carbon nanotubes (PVP-SWNTs) in water over temperature range 298.15 — 313.15 K. *Arabian Journal of Chemistry*, 2013, vol. 10, iss. 2, pp. S1726–S1730. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.06.022>
- Mohamed M., Shah S. A. A., Mohamed R. et al. Solute Solvent Interactions of Polyvinyl Pyrrolidone Wrapped Single Walled Carbon Nanotubes (PVP-SWNTs) in Water by Viscometric Studies. *Oriental Journal of Chemistry*, 2013, vol. 29, iss. 2, pp. 539–544. <http://dx.doi.org/10.13005/ojc/290221>
- Ferrari A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 2007, vol. 143, pp. 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>
- Ferrari A. C., Meyer J. C., Scardaci V. et al. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, vol. 97, p. 187401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>
- Sharma B. L., Purohit R. K. *Semiconductor heterojunctions*. Oxford, Pergamon Press, 1974, 216 p.

## Опис статті для цитування:

Козярський І. П., Ілашук М. І., Орлецький І. Г., Козярський Д. П., МIRONЮК Л. А., МIRONЮК Д. В., Євтушенко А. І., Даниленко І. М., Майструк Е. В. Вольт-амперні характеристики діодів Шоттки на основі гетероструктури графен/n-Si. *Технологія та конструювання в електронній апаратурі*, 2023, № 1–2, с. 3–8. <http://dx.doi.org/10.15222/ТКЕА2023.1-2.03>

## Cite the article as:

Koziarskyi I. P., Ilashchuk M. I., Orletsykyi I. G., Koziarskyi D. P., Myroniuk L. A., Myroniuk D. V., Ievtushenko A. I., Danylenko I. M., Maistruk E. V. I-V-characteristics of Schottky diodes based on graphene/n-Si heterostructures. *Technology and design in electronic equipment*, 2023, no. 1–2, pp. 3–8. <http://dx.doi.org/10.15222/ТКЕА2023.1-2.03>