

<https://doi.org/10.15388/vu.thesis.611>

<https://orcid.org/0000-0002-8418-2619>

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Tomas Daugalas

Elektrinių savybių priklausomybės nuo
išorinių mechaninio bei elektrinio
poveikių tyrimas darinyje su
skiriamuoju grafeno lakštu tarp
laidininkų paviršių

DAKTARO DISERTACIJA

Gamtos mokslai,
Fizika (N 002)

VILNIUS 2024

Disertacija rengta 2017–2023 metais VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centre.

Moksliniai vadovai:

dr. Gvidas Astromskas (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, fizika, N 002, vadovavo: 2017m. – 2019m.).

dr. Arūnas Šetkus (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, fizika, N 002, vadovavo: 2019m. – 2023m.).

Gynimo taryba:

Pirmininkė – prof. dr. Nerija Žurauskienė (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, fizika, N 002).

Nariai:

prof. dr. Ramūnas Aleksiejūnas (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, fizika, N 002),

doc. dr. Tomas Čeponis (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, T 008),

prof. dr. Saulius Kačiulis (Nanostruktūrinių medžiagų tyrimo institutas ISMN – CNR Italija, gamtos mokslai, fizika, N 002),

prof. dr. Žilvinas Kancleris (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, fizika, N 002).

Disertacija ginama viešame Gynimo tarybos posėdyje 2024 m. birželio mėn. 26 d. 10 val. Fizinių ir technologijos mokslų centro D401 auditorijoje. Adresas: (Saulėtekio al., 3, Vilnius, Lietuva), tel. +37052648884; el. paštas office@ftmc.lt.

Disertaciją galima peržiūrėti Fizinių ir technologijos mokslo centro bei VU bibliotekose ir VU interneto svetainėje adresu:

<https://www.vu.lt/naujienos/ivykiu-kalendorius>

<https://doi.org/10.15388/vu.thesis.611>

<https://orcid.org/0000-0002-8418-2619>

VILNIUS UNIVERSITY

CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Tomas Daugalas

Investigation of Dependence of Electrical Properties on External Mechanical Force and Electrical Field in a Structure with Graphene Sheet Separating Surfaces of Conductors

DOCTORAL DISSERTATION

Natural Sciences,
Physics (N 002)

VILNIUS 2024

The dissertation was prepared between 2017 and 2023 in the Center for Physical Sciences and Technology.

Academic supervisors –

Dr. Gvidas Astromskas (Center for Physical Sciences and Technology, Natural Sciences, Physics, N 002, supervision years: 2017 – 2019).

Dr. Arūnas Šetkus (Center for Physical Sciences and Technology, Natural Sciences, Physics, N 002, supervision years: 2019 - 2023).

This doctoral dissertation will be defended in a public/closed meeting of the Dissertation Defence Panel:

Chairman – Prof. Dr. Nerija Žurauskienė (Center for Physical Sciences and Technology, Natural Sciences, Physics, N 002).

Members:

Prof. Dr. Ramūnas Aleksiejūnas (Vilnius University, Natural Sciences, Physics, N 002),

Doc. Dr. Tomas Čeponis (Vilnius University, Technological Sciences, Material Engineering, T 008),

Prof. Dr. Saulius Kačiulis (Institute of Nanostructured Materials ISMN – CNR Italy, Natural Sciences, Physics, N 002),

Prof. Dr. Žilvinas Kancleris (Center for Physical Sciences and Technology, Natural Sciences, Physics, N 002).

The dissertation shall be defended at a public meeting of the Dissertation Defence Panel at 10 a.m. on 26th June 2024 in room D401 of the Center for Physical Sciences and Technology.

Address: Saulėtekio av., 3, Vilnius, Lithuania

Tel. +37052648884; e-mail: office@ftmc.lt

The text of this dissertation can be accessed at the libraries of the Center for Physical Sciences and Tehcnology and Vilnius University, as well as on the website of Vilnius University:

www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius

PADĖKA

Norėčiau padėkoti darbo vadovui dr. Arūnui Šetkui už pagalbą rengiant disertaciją, kantrybę aiškinantis rezultatus ir jų prasmę, mokslinių publikacijų rengimą, bei tikėjimą ir pasitikėjimą doktorantūros laikotarpiu.

Už nemažą praktinių ir teorinių žinių bagažą, pagalbą atliekant ir interpretuojant eksperimentus, bei kelionės mokslo keliu pradžią norėčiau padėkoti Virginijui.

Už bendrą palaikymą, mokslines (ir ne tik) diskusijas, kavos pertraukėles ir visokeriopą paramą bei pagalbą norėčiau padėkoti Mindaugui, Algimantui, Viktorijai, Mariui, Karinai.

Už moralinį palaikymą, bendrą sportinį interesą ir esminio klausimo „ar šiandien eisim?“ uždavimą noriu padėkoti Pauliui.

Taip pat dėkoju visiems nepaminėtiems Fizikinių technologijų skyriaus ir Fizinių ir technologijos mokslų centro kolegoms už visokeriopą pagalbą doktorantūros studijų metu.

Galiausiai norėčiau padėkoti savo tėvams ir seneliams už tikėjimą ir visapusišką palaikymą šioje mokslo kelionėje. Didžiausią padėką norėčiau skirti savo žmonai Živilei, kurios palaikymas, supratingumas, kantrybė ir tikėjimas sudarė žodžiais neapsakomą indėlį į šio darbo atsiradimą.

TURINYS

Disertacijoje naudojami sutrumpinimai	9
Įvadas	10
1.1 Darbo tikslas ir uždaviniai.....	11
1.1.1. Darbo tikslas.....	11
1.1.2. Darbo uždaviniai	11
1.2 Mokslinis naujumas.....	11
1.3. Autoriaus indėlis.....	12
1.4. Disertacijos struktūra.....	12
1.5. Autoriaus publikacijų sąrašas.....	13
1.5.1. Publikacijos	13
1.5.2. Pranešimai konferencijose.....	14
1.6. Ginamieji teiginiai.....	14
2. Literatūros apžvalga	16
2.1. Grafenas	16
2.1.1. Sandara ir juostinė struktūra.....	16
2.1.2. Grafeno legiravimas	19
2.2. Kontaktas Metalas – Grafenas.....	20
2.2.1. Kontakto formavimo būdai	20
2.2.2. Kontaktų tipai.....	21
2.2.3. Juostinė struktūra metalas – grafenas kontakte	22
2.3. Vertikali krūvio pernaša	23
2.3.1. Krūvio pernaša statmenai grafeno plokštumai	23
2.3.2. Vertikali krūvio pernaša metalas – grafenas tarp sluoksniuose.....	24
3. Metodika.....	26
3.1. Skenuojančio zondo mikroskopija	26
3.1.1. Sąveikos jėgos ir matavimo režimai.....	28
3.1.2. Jėgos spektroskopija.....	30
3.1.3. Zondo jėgos kalibracija	33

3.1.4. Zondo galo rekonstrukcija.....	34
3.1.5. Matavimo pozicija bandinio paviršiuje	35
3.2. Bandiniai ir jų gamyba	38
4. Statmeno grafeno plokštumai elektrinio kontakto sistemoje metalas – grafenas- metalas tyrimas.....	41
4.1. Kontakto formavimas ir jo charakteristikos	41
4.1.1 Formavimo metodo nulemta kontakto ir darinio geometrija.....	41
4.1.2. Tarplokštuminių atstumų priklausomybė nuo prispaudimo jėgos....	42
4.1.3. Krūvio persiskirstymo pusiausvyros nulemtos kontakto elektroninės charakteristikos.....	46
4.2. Voltamperinės charakteristikos darinyje metalas-grafenas-metalas.....	51
4.2.1. Tunelinė srovė darinyje metalas-grafenas-metalas.....	51
4.2.2. Voltamperinės charakteristikos	55
4.2.3. Srovės priklausomybė nuo tarpsluoksnio	56
4.3. Išorinės mechaninės prispaudimo jėgos įtaka srovei statmenai grafeno lakštui	59
4.3.1. Srovės priklausomybė nuo prispaudimo jėgos	59
4.3.2. Fermi lygmens priklausomybė nuo prispaudimo jėgos.....	64
4.3.3. Grafeno ir tarpsluoksnio elektroninių būsenų struktūros įtaka krūvio pernašai.....	66
4.4. Pirmos dalies pagrindiniai rezultatai ir išvados.....	67
5. Išorinio elektrinio lauko poveikio metalas – grafenas – metalas sistemoje tyrimas.....	69
5.1. Pagrindines metalas – grafenas – metalas charakteristikas aprašančio modelio sudarymas.....	69
5.1.1. Modelio sudarymo principai	69
5.1.2. Charakteringi metalas – grafenas – metalas sistemos parametrai ir veikiančios jėgos	70
5.2. Tarpsluoksnių charakterizavimas iš jėgos kreivių.....	76
5.2.1. Sąveikos jėgų priklausomybė nuo išorinės įtampos sistemoje platina – grafenas – auksas.....	76
5.2.2. Vidinio potencialo įvertinimas	81

5.3. Antros dalies pagrindiniai rezultatai ir išvados	84
6. Pagrindiniai rezultatai ir išvados	86
7. Summary	87
7.1. Introduction	87
7.1.1. Aim of the research	88
7.1.2. Objectives.....	88
7.1.3. Scientific novelty	88
7.1.4. Statements to defend	89
7.2. Experimental	89
7.2.1. Scanning probe microscopy. Force spectroscopy	89
7.2.2. Tip reconstruction	90
7.2.3. Sample structure and manufacturing.....	91
7.3. Electrical contact in metal – graphene – metal system perpendicular to the graphene plane.....	92
7.3.1. The formation and characteristics of the contact.....	92
7.3.2. Voltamperic characteristics in metal – graphene – metal system	95
7.3.3. The influence of external mechanical force to the current perpendicular to the graphene sheet	100
7.3.4. Results and conclusions	102
7.4. External electrical field influence on the metal – graphene – metal system.....	103
7.4.1. Model of the main metal – graphene- metal characteristics.....	103
7.4.2. Interface characterization through force spectroscopy.....	105
7.4.3. Results and conclusions	107
7.5. Main results and conclusions	108
Literatūros sąrašas	110
Curriculum vitae.....	118
Publikacijų sąrašas (list of publications).....	120

DISERTACIJOJE NAUDOJAMI SUTRUMPINIMAI

2D	Dvimatės, angl. <i>two-dimensional</i>
3D	Trimatės (tūrinės), angl. <i>three-dimensional</i>
MGM	Metalas – grafenas – metalas
FBZ	Pirmoji Brillouin zona, angl. <i>first Brillouin zone</i>
DOS	Būsenų tankis, angl. <i>density of states</i>
FET	Lauko tranzistorius, angl. <i>field-effect transistor</i>
CVD	Cheminis garų nusodinimas, angl. <i>chemical vapor deposition</i>
PMMA	Polimetil-metrakrilatas, angl. <i>poly(methylmethacrylate)</i>
DFT	Tankio funkcionalo teorija, angl. <i>density-functional theory</i>
TLM	Perdavimo linijos modelis, angl. <i>transition line model</i>
SPM	Skenuojančio zondo mikroskopija, angl. <i>scanning probe microscopy</i>
TMDs	Pereinamųjų metalų dichalkogenidai, angl. <i>transition-metal dichalkogenides</i>
Kantilveris	Gembė, angl. <i>cantilever</i>
HOPG	Aukštos orientacijos pirolitinis grafitas, angl. <i>highly-oriented pyrolytic graphite</i>

ĮVADAS

Ateities technologinių prietaisų perspektyvos yra paremtos naujų, mažų matmenų medžiagų naudojimu, kombinuojant jas su plačiai naudojamomis tūrinėmis struktūromis. Dvidimensių (dvimačių, 2D) ir trimačių (3D) komponentų kombinavimas, tokių kaip grafenas ir metalas, sulaukė ypatingo dėmesio pastarąjį dešimtmetį, kuriant elektroninius prietaisus su kintamomis elektroninėmis savybėmis, pagerintu prietaisų našumu ir plačiu pritaikomumu [1], [2], [3]. Tačiau, neretai yra susiduriama su iššūkiais tikslingai kuriant kombinuotas 2D-3D sistemas dėl fizikinių procesų sandūroje supratimo.

Nemaža dalis mokslinių tyrimų yra atliekama tyrinėjant hibridines 2D-3D sistemas su mažų matmenų medžiagomis, ypatingą dėmesį skiriant sandūros savybių aiškinimui [4], [5], [6]. Tačiau siekiant pagerinti hibridinių 2D-3D elektroninių prietaisų kontaktus reikia geriau suprasti fizikinius mechanizmus, leidžiančius kontroliuoti prietaisų savybes. Detalaus supratimo paieškos lėmė bandymus sukurti išsamius fizikinius modelius, skirtus išsamiai grafeno ir metalo kontaktų analizei [7]. Šie modeliai gerokai pagilino supratimą apie mechanizmus, kontroliuojančius esmines kontaktų charakteristikas.

Tyrimuose pastebėta, jog van der Waalso struktūrose, kur grafenas ir metalas sąveikauja tik per elektrostatinės prigimties jėgas, susidaro vidinis potencinis laukas, darantis įtaką prietaiso elektrinėms charakteristikoms [8]. Šio potencinio lauko manipuliavimas, keičiant tarpsluoksnio tarp metalo ir grafeno sluoksnių storį, gali ženkliai pakeisti tokios sistemos kaip Au ir grafenas savybes [9]. Nors tarpsluoksnio keitimas gali reikšti savitus grafeno elektrinių charakteristikų pokyčius (legiravimą), jis taip pat gali būti panaudotas ir kontroliuojant krūvio pernašą per sistemą [10].

Lokalus grafeno legiravimas buvo pademonstruotas paveikiant grafeno sritis elektriniu lauku [11]. Nanometrinių struktūrų matmenys lėmė skenuojančio zondo mikroskopijos metodikų pasirinkimą lokaliai poveikiui sukurti. Atliktuose darbuose parodyta, jog mikroskopijos metodais galima ne tik paveikti grafeno sritis, tačiau ir vizualizuoti jau paveiktas sritis, bei atlikti jų analizę [12].

Nors pavieniai metalo-grafeno sistemos veikos tyrimai yra plačiai atliekami, vis dar egzistuoja darbų trūkumas, jungiantis ir aprašantis eksperimentiškai stebimus reiškinius, siejant juos su sistemos fizikinio modelio principais.

1.1 DARBO TIKSLAS IR UŽDAVINIAI

1.1.1. Darbo tikslas

Ištirti krūvio pernašos statmenai grafeno plokštumai pokyčius, kai grafeno lakštas yra pozicijuotas tarp dviejų metalinių plokštumų, susietų elektrostatinėmis van der Waalso jėgomis, ir veikiamas išoriniu mechaniniu, bei elektriniu poveikiais, panaudojant skenuojančio zondo mikroskopijos metodus.

1.1.2. Darbo uždaviniai

1. Pritaikyti skenuojančio zondo mikroskopijos metodikas, mechaniškai suformuojant vertikalią metalas – grafenas – metalas (MGM) sistemą, susietą elektrostatinėmis jėgomis.

2. Naudojant mechaninį ir elektrinį poveikius MGM sistemai, sudaryti vertikalią srovės kanalą, statmeną grafeno plokštumai ir ištirti šio kanalo susidarymo sąlygas, bei savybes.

3. Sudaryti modelį, nusakantį pagrindines MGM sistemos elektrines charakteristikas ir nustatyti modelio galiojimo ribas.

4. Išmatuoti ir nustatyti tarpsluoksnyje susidarančio vidinio potencialo lauko charakteristikas, kai MGM sistema yra veikiamas išoriniu elektriniu lauku.

1.2 MOKSLINIS NAUJUMAS

Parodyta, kad sistemoje MGM, kai mechaninė jėga veikia statmenai grafeno lakšto plokštumai ir yra prijungta išorinė įtampa tarp metalinių kontaktų, galima suformuoti elektriškai laidų srovės kanalą. Šio srovės kanalo charakteristikos tiesiogiai priklauso nuo mechaninės jėgos poveikio.

Parodyta, jog elektriškai laidus kanalas, susidarantis statmenai grafeno plokštumai tarp metalinių kontaktų, gali būti pakartotinai uždaromas ir atidaromas, jeigu prie sistemos yra prijungta išorinė įtampa, mažesnė už kritines įtampos vertes.

Remiantis eksperimentiniais duomenimis ir teorija, sudarytas modelis, paaiškinantis laidumo kanalo vertikalioje MGM sistemoje veikimą ir nusakantis pagrindinius elektrines charakteristikas lemiančius dydžius.

Parodyta, kad keičiant išoriškai pridėtos įtampos vertę sistemoje MGM galima išmatuoti vidinio elektrinio lauko pokyčius sistemoje matuojant adhezijos jėgas skenuojančio zondo mikroskopijos metodais.

1.3. AUTORIAUS INDĖLIS

Disertacijos autorius atliko visus kombinuotus elektrinius ir mechaninius matavimus skenuojančio zondo mikroskopu. Matavimuose naudojamos aukso – grafeno struktūros technologinį procesą ir gamybą vykdė A. Lukša ir dr. V. Nargelienė. Autorius apdorojo ir analizavo eksperimentinius duomenis, pagal kuriuos buvo rengiamos mokslinės publikacijos. Sukurti paaiškinamąjį modelį ir atlikti rezultatų analizę padėjo dr. A. Šetkus.

1.4. DISERTACIJOS STRUKTŪRA

Disertacija yra sudaryta iš įvado, penkių skyrių ir išvadų.

Įvado pradžioje aprašomas darbo aktualumas ir naujumas, pažymimi pastarojo laikotarpio svariausi eksperimentiniai ir teoriniai pasiekimai metalo – grafeno kontakto tyrimų srityje. Toliau įvade apibrėžiamas darbo tikslas ir uždaviniai, nurodomi ginamieji teiginiai, aprašomas autoriaus indėlis disertacijos ruošime ir nurodomi autoriaus publikacijų bei mokslinių konferencijų pranešimų sąrašai.

Antrajame skyriuje pateikiama literatūros apžvalga, kurioje glaustai pateikiamos pagrindinės grafeno savybės. Taip pat apžvalgoje aprašomas metalo-grafeno kontaktas, kontakto sudarymas, pagrindinės savybės, bei išorinio poveikio sukelti pokyčiai.

Trečiasis skyrius yra skirtas disertacijoje pateikiamų rezultatų metodikos aprašui. Jame pateikiami pagrindiniai naudoti bandinių charakterizavimo ir tyrimo metodai, fizikiniai veikimo principai, apribojimai. Taip pat pateikiama bandinio struktūra ir glausta gamybos eiga.

Ketvirtajame ir penktajame skyriuose aprašomi pagrindiniai disertacijos rezultatai. Ketvirtajame skyriuje pateikiami rezultatai, rodantys elektrinio srovės kanalo susidarymą statmenai grafeno plokštumai tarp metalinių kontaktų, paaiškinamas šio srovės kanalo veikos mechanizmas. Penktajame skyriuje aprašomi laidaus srovės kanalo apribojimai, bei pateikiamas pagrindines metalas- grafenas kontakto charakteristikas aprašantis modelis.

1.5. AUTORIAUS PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS

Doktorantūros laikotarpiu buvo parengtos ir publikuotos penkios mokslinės publikacijos. Trijų publikacijų rezultatai sudarė pagrindinę naudojamų duomenų dalį disertacijos rengimui. Dviejų publikacijų rezultatai nebuvo naudoti publikacijos ruošime. Mokslinių tyrimų rezultatai buvo parengti ir pristatyti penkiose konferencijose.

1.5.1. Publikacijos

Publikacijos disertacijos tema ISI reitinguojamuose žurnaluose:

[P1] T. Daugalas, V. Bukauskas, A. Lukša, V. Nargelienė, and A. Šetkus, “Intentionally created localized bridges for electron transport through graphene monolayer between two metals,” *Nanotechnology*, vol. 33, no. 37, p. 375402, 2022, doi: 10.1088/1361-6528/ac7578.

[P2] T. Daugalas, V. Bukauskas, A. Lukša, V. Nargelienė, and A. Šetkus, “Relationship between changes in interface characteristics and external voltage under compressing force in metal–graphene–metal stacks,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 56, no. 34, p. 345305, 2023, doi: 10.1088/1361-6463/acce47.

[P3] T. Daugalas, V. Bukauskas, A. Lukša, V. Nargelienė, and A. Šetkus, “Dependence of Electrical Charge Transport on the Voltage Applied across Metal–Graphene–Metal Stack under Fixed Compressing Force,” *Coatings*, vol. 13, no. 9, p. 1522, Aug. 2023, doi: 10.3390/coatings13091522.

Publikacijos, neįtrauktos į disertaciją:

[N1] M. Kamarauskas, V. Agafonov, T. Daugalas, S. Balakauskas, A. Mironas, R. Nedzinskas, G. Niaura, M. Treideris, and A. Šetkus, “Photovoltaic effect-driven IR response of heterojunctions obtained by direct CVD synthesis of MoS₂ nanolayers on crystalline silicon,” *Nanotechnology*, vol. 31, no. 42, p. 425603, 2020, doi: 10.1088/1361-6528/ab98c0.

[N2] A. Sakavičius, V. Agafonov, V. Bukauskas, T. Daugalas, M. Kamarauskas, A. Lukša, V. Nargelienė, G. Niaura, M. Treideris, and A. Šetkus, “Long-time drift induced changes in electrical characteristics of graphene–metal contacts,” *Lith. J. Phys.*, vol. 60, no. 4, pp. 235–246, Dec. 2020, doi: 10.3952/physics.v60i4.4359.

1.5.2. Pranešimai konferencijose

[K1] T. Daugalas, V. Bukauskas, V. Nargelienė, A. Lukša, V. Agafonov, A. Mironas, A. Šetkus, „Investigation of transferred 2D materials on metal structures via SPM current-force spectroscopy“, E-MRS Fall Meeting 2018, Varšuva, Lenkija.

[K2] T. Daugalas, V. Bukauskas, V. Nargelienė, A. Lukša, A. Mironas, A. Šetkus, „Vertikalių Van der Waalso darinių elektrinio kontakto tyrimas jėgos spektroskopijos metodu“, FizTech 2019, Vilnius, Lietuva.

[K3] T. Daugalas, V. Bukauskas, V. Nargelienė, A. Lukša, A. Mironas, A. Šetkus, „Statmenų 2D plokštumai darinių metalas-grafenas-metalas elektrinių savybių tyrimai“, FizTech 2020, Vilnius, Lietuva.

[K4] T. Daugalas, A. Lukša, V. Bukauskas, A. Šetkus, „Force-current spectroscopy for graphene-based van der Waals structures“, NANOScientific Forum Europe 2021, Freiburgas, Vokietija.

[K5] T. Daugalas, A. Lukša, V. Bukauskas, A. Šetkus, „Tikslingu mechaniniu poveikiu keičiama krūvininkų pernaša vertikaliuose dariniuose su dvimačiu grafeno lakštu imobilizuotu ant metalo“, Lietuvos Nacionalinė Fizikos Konferencija (LNFK) 44, 2021, Vilnius, Lietuva.

1.6. GINAMIEJI TEIGINIAI

1. Tarp dviejų metalinio laidumo plokštumų įspraustame grafeno lakšte, kai tarpsluoksniu tarp grafeno ir laidžių plokštumų savybes lemia van der Waalso prigimties sąveika, lokalsios išorinės mechaninės jėgos poveikio plote galima suformuoti elektrai laidžias sritis (srovės vartelius), per kurias lakštui statmena elektronų pernaša tarp laidžių plokštumų atsiranda ir išnyksta tik esant tam tikroms lakštui statmenos išorinės jėgos vėrtėms.

2. Srovės vartelių veikimo mechanizmas yra nulemtas Fermi lygmens grafene kitimu dėl išorinės mechaninės jėgos poveikio, lygmeniui kylant ar leidžiantis Dirako taško grafene atžvilgiu ir susiformavus elektronų tuneliavimo kanalui tarp metalinio laidumo plokštumų per lakštą, kai Fermi lygmuo kerta ženkliai pagal tankį besiskiriančias elektronines būsenas juostinėje grafeno ir jo defektų juostinėse struktūrose.

3. Išorinės mechaninės jėgos sukurti lokaliniai srovės varteliai leidžiantys elektronų pernašą statmenai grafeno lakštui yra stabilūs daugkartiniam atidarymui ir uždarymui, tik esant srovę lemiančiai išorinei įtampai žemesnei už kritines vertes, kai dėl krūvio persiskirstymo grafene lokalizuoto krūvio

pokytis nuo pusiausvyrinės būsenos praktiškai nepakeičia sistemoje indukuoto vidinio elektrinio potencialų skirtumo.

4. Kritinės išorinės įtampos vertės, ribojančias grafeno lakštui statmenos srovės vartelių stabilumą, lemia laidžiųjų paviršių išėjimo darbas, esant pastoviai išorinės mechaninės prispaudimo jėgos vertei, ir yra maždaug $\pm (0,5 - 0,7)$ V, sistemoje platina – grafenas – auksas, suspaustai jėga maždaug 130 – 190 nN.

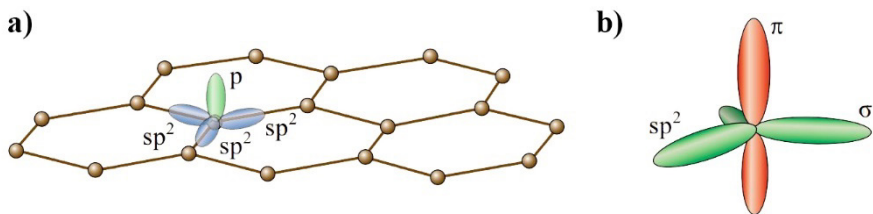
2. LITERATŪROS APŽVALGA

Grafenas – vienatomis plokščias anglies atomų sluoksnis (anglies darinių atmaina), pasižymintis išskirtinėmis mechaninėmis ir elektrinėmis dvimačių (2D) medžiagų savybėmis. Grafeno tempimo išilgai plokštumos stipris siekia $\sim 130,5$ GPa, Jungo modulis ~ 1 TPa [13], standumas $\sim 0,5$ TPa [14]. Unikali juostinė struktūra grafene leidžia pasiekti krūvininkų judrį iki $\mu = 350\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ [15]. Tačiau, tik detali grafeno juostinės struktūros, elektrinio ir mechaninio poveikio, bei sąveikos su aplinka samprata atveria plačias šios medžiagos pritaikymo galimybes.

2.1. GRAFENAS

2.1.1. Sandara ir juostinė struktūra

Grafeno gardelę sudaro šeši anglies atomai, sujungti į šešiakampį žiedą. Gretimi gardelėje esantys anglies atomai yra susieti C – C, arba sigma (σ) ryšiais, tarp kurių atstumas $a = 0,142$ nm (1 pav.). Šie ryšiai sudaryti iš elektronų esančių $2s$, $2p_x$ ir $2p_y$ valentinėse orbitalėse, kurie jungia anglies atomą su trimis gretimais jo kaimyniniais atomais. Ketvirtasis valentinis elektronas $2p_z$ orbitalėje, esančioje statmenai grafeno plokštumos, sukuria π ir π^* ryšius sąveikaudamas su kaimyninių atomų $2p_z$ orbitalėmis, žyminčius atitinkamai valentinę ir laidumo juostas. Šie ryšiai grafene nusako elektrinį laidumą ir apsprendžia elektrines, bei fotonines grafeno savybes [16], [17]. Grafeno sluoksnio sandaros schema pateikta 1 pav.



1 pav. Schematinis grafeno sluoksnis su pažymėtomis sp^2 hibridizuotomis orbitalėmis (a) ir susiformuojantys π ir σ ryšiai (b). Adaptuota pagal [18].

Grafeno šešiakampė gardelė turi šešis taškus pirmosios Brillouin zonos (FBZ) kampuose. Šią gardelę galima sudalinti į dvi mažesnes trikampes gardeles, sudarytas iš trijų ekvivalenčių taškų. Kraštiniai šių gardelių taškai

yra žymimi K ir K' (2 pav.). Šie kraštiniai taškai yra vadinami Dirako taškais, o šalia šių taškų esantys krūvininkai (elektronai ir skylės) yra laikomi bemasiais (neturinčiais masės) ir seka tiesinius energijos impulsų sklaidos dėsnius.

Remiantis juostinės struktūros artutiniu metodu (stipraus ryšio artiniu) galima apskaičiuoti grafeno juostinę struktūrą ir išreikšti grafeno dispersijos sąryšį:

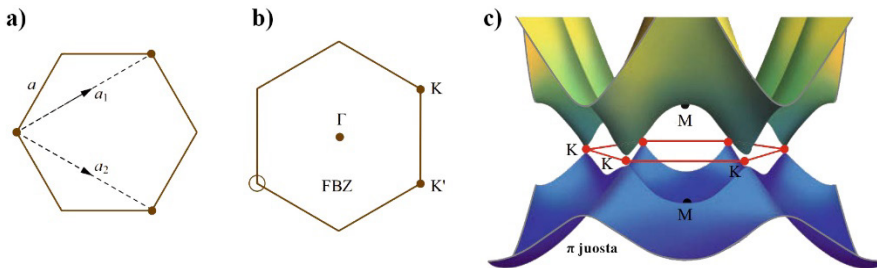
$$E^{\pm}(p_x, p_y) = \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3} p_x a}{2} \cos \frac{p_y a}{2} + \cos \frac{p_y a}{2}}, \quad (2.1)$$

kur a – atstumas tarp dviejų gretimų anglies atomų grafeno plokštumoje ($a = 0,142$ nm), γ_0 – artimiausių atomų potencialų persiklojimo integralas ($\gamma_0 \approx 2,5 - 3$ eV). Apibendrinus grafeno dispersijos sąryšį iš 2.1 formulės Dirako taške, galima išreikšti energijos dispersijos $E(p)$ ir impulso p sąryšį:

$$E^{\pm}(p) = \hbar v_F |p|, \quad (2.2)$$

kur $p = (p_x, p_y)$, o $v_F = (\sqrt{3} \cdot \gamma_0 a / 2 \hbar) \approx 8 \times 10^5$ ms⁻¹.

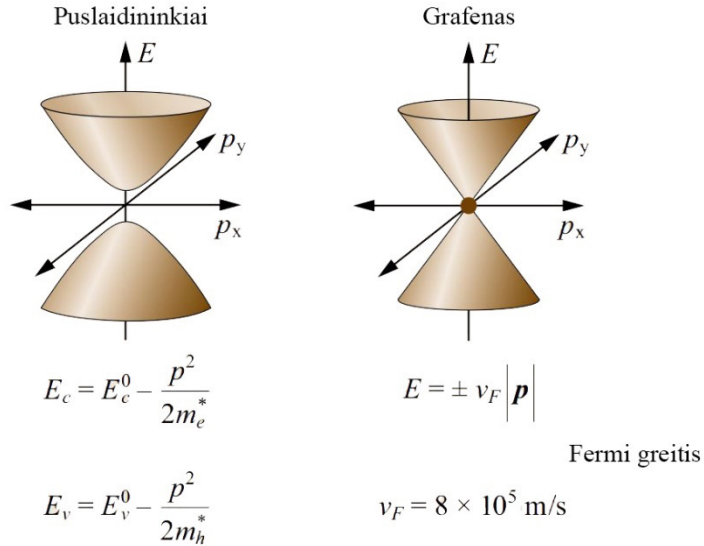
Grafeno juostinė struktūra turi dvi pastebimas savybes: pusiausvyros būsenoje Dirako taško padėtyse valentinės ir laidumo juostos kraštai yra labai arti (arba susikerta (priklausomai nuo grafeno sluoksnių skaičiaus)), todėl draustinio energijos tarpo beveik nėra, kaip pavaizduota 2 pav.



2 pav. Scheminis grafeno vaizdas (a) korio forma, (b) pirmoji Brillouin zona ir (c) grafeno juostinė struktūra. Adaptuota pagal [19].

Dėl šios priežasties grafenas priskiriamas draustinių energijų tarpo neturinčių puslaidininkių, arba pusmetalių, kategorijai. Antra savybė nusako, jog krūvininkų energija grafene tiesiškai priklauso nuo jo impulso, kas lemia

pastovų krūvininkų grupinį greitį energijos atžvilgiu ir yra apytiksliai lygus $\sim 8 \times 10^5 \text{ ms}^{-1}$. Dėl šios priežasties, krūvininkai turi efektyvinę masę, kuri yra tiesiogiai susijusi su impulsu ir turi nulinę vertę esant nulinei energijai. Tai išskirtinė grafeno savybė, išsiskirianti iš įprastų puslaidininkių, kur dispersijos kreivės yra parabolinės formos, o krūvininkų greitis priklauso nuo antrosios dispersijos kreivių išvestinės. Puslaidininkių ir grafeno energinių juostų diagramų palyginimas pateiktas 3 pav.



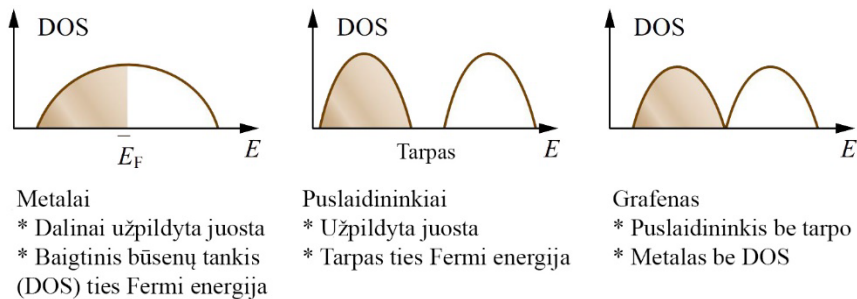
3 pav. Energetinių juostų diagrama puslaidininkiuose ir grafene. Adaptuota pagal [19].

Grafenas taip pat turi tiesiškai kintantį būsenų tankį (angl. *density of states*, DOS). Kiekvienas taškas q pasirodo su dvigubu sukinių išsigimimu ($g_s = 2$), o kadangi yra du Dirako taškai K ir K' , dėl to yra dar vienas dvigubas slėnio išsigimimas ($g_v = 2$). Todėl DOS išraiška yra [20]:

$$\rho(E) = \frac{g_s g_v}{2\pi(\hbar v_F)^2} |E|, \quad (2.1)$$

kur E – energija, o v_F – Fermi greitis. Dėl šios priežasties grafeno DOS pasiskirstymas labai skiriasi nuo metalų ir puslaidininkių (4 pav.). DOS lygties integralas, padaugintas iš Fermi-Dirac pasiskirstymo tam tikroje temperatūroje, lemia pastebimą grafeno elektronų grafeno lakšte tankį. Be to,

grafeno lakštas nėra tobulai plokščias ir turi tam tikrų bangų, kas sukelia grafeno krūvininkų nehomogeniškumą.



4 pav. Elektroninė struktūra ir būsenų tankio pasiskirstymas (DOS) metaluose, puslaidininkiuose ir grafene. Adaptuota pagal [19].

Grafenas turi ambipolinę charakteristiką kai yra pridamas išorinis elektrinis laukas. Tai reiškia, kad, priešingai nei metaluose, pusmetaliniam grafene elektronai gali virsti skylėmis, reaguodami į pridamą išorinį elektrinį lauką [21]. Dėl šios priežasties, n tipo arba p tipo grafeno legiravimas nėra iš anksto nulemtas.

2.1.2. Grafeno legiravimas

Grafenas pasižymi ypatingu jautriu aplinkos poveikiui, kuris leidžia nesunkiai keisti grafeno legiravimą. Grafeno legiravimą gali sukelti iš aplinkos ant sluoksnio adsorbavusios molekulės, metalinis kontaktas, gardelės modifikavimas priemaišomis, ar pridėtas išorinis elektrinis laukas.

Struktūrinių pokyčių sukeltas grafeno legiravimas įvyksta kuomet grafeno gardelėje yra įterpiamas priemaišinis atomas. Tokios medžiagos kaip N (azotas), B (boras) ar kitos medžiagos įterptos į grafeno gardelę suardo sp^2 hibridizaciją ir pakeičia grafeno juostinę struktūrą. [22], [23].

Naudojant cheminius metodus, grafeno legiravimas atliekamas nusodinant medžiagas ar junginius ant grafeno paviršiaus. Dėl sąveikos su užnešta ant paviršiaus medžiaga, tarp grafeno ir legiranto įvyksta krūvininkų persiskirstymas, kuris pakeičia grafeno Fermi energijos lygmenį. Tai lemia lokalų grafeno legiravimą [24], [25], [26].

Prijungiant išorinį elektrinį lauką galimas grafeno legiravimas, nepakeičiant sluoksnio struktūros. Elektrinis laukas inicijuoja krūvininkų tankio kitimą grafeno sluoksnyje, kas lemia grafeno legiravimą [27], [28], [29]. Įprastai legiravimas elektriniu lauku vyksta lauko tranzistoriaus konfigūracijoje (angl. *field effect transistor* (FET)), kuomet valdant užtūros įtampą sukuriama sąlyga krūvininkų persiskirstymui [30].

2.2. KONTAKTAS METALAS – GRAFENAS

2.2.1. Kontakto formavimo būdai

Skirtingoms praktinių taikymų sritims yra naudojami įvairūs metalas – grafenas (MG) kontakto sudarymo būdai. Priklausomai nuo siekio suformuoti reikiamo pobūdžio kontaktą, galima išskirti du pagrindinius MG kontakto formavimo būdus, mažiausiai paveikiančius grafeno kokybę: tiesioginis ir perkėlimo.

Tiesioginio kontakto sudarymo metu grafenas yra formuojamas ant pasirinkto metalinio kontakto naudojant fizikinius ar cheminius metodus. Vienas pagrindinių formavimo būdų - grafeno nusodinimas iš cheminės garų fazės (angl. *chemical vapor deposition*, CVD). Fizikiniams taikymams CVD metodas yra palankus dėl galimybės suformuoti didelio ploto ir aukštos kokybės grafeną, kuris pritaikomas elektronikos komponentų gamyboje [31], [32]. Siekiant užauginti itin aukštos kokybės grafeno sluoksnius CVD metodu plačiausiai naudojamos yra polikristalinės Cu ir Ni metalų folijos kaip auginimo padėklai dėl santykinai mažos kainos ir pritaikomumo pramonėje [33], [34]. Auginimo metu naudojant CH₄ dujas maždaug 1000 °C temperatūroje sudaromos sąlygos grafeno kristalitams formotis ant metalinio paviršiaus [31]. Griežtai kontroliuojant auginimo sąlygas galima suformuoti norimą grafeno monosluoksnių skaičių.

Formuojant metalo – grafeno kontaktą netiesioginiu būdu yra dažnai naudojami tiesiogiai suformuoti MG dariniai. Netiesioginis būdas šiame darbe įvardijamas kaip grafeno perkėlimas ant pasirinkto metalinio kontakto ar kito paviršiaus. Grafeno perkėlimas gali būti atliekamas naudojant šlapio perkėlimo, sauso perkėlimo, nuo paviršiaus ant paviršiaus („roll-to-roll“) ar elektrochemija pagrįstais metodais [35], [36], [37], [38], [39], [40].

Šlapio perkėlimo metu yra naudojama „nešančioji“ medžiaga ar struktūra, tokia kaip polymethyl-metakrilatas (PMMA, polimeras), prie kurios pridėjus grafeną ir chemiškai pašalinus auginimo padėklą, galima atlikti perkėlimą ant pasirinkto paviršiaus. Sauso perkėlimo būdu grafenas yra tiesiogiai

uždedamas ant pasirinkto paviršiaus ir, esant slėgio bei temperatūros poveikiui, mechaniškai pašalinamas auginimo padėklas. „Roll-to-roll“ perkėlimo būdas paremtas laminavimo principu, kurio metu grafenas ant auginimo padėklo ir perkėlimui skirtas paviršius yra perleidžiami per temperatūra veikiančią „laminatorių“ ir galiausiai atskiriamas auginimo padėklas nuo suformuotos struktūros. Elektrocheminio pagrindo metodikos paremtos O₂ ir H₂ burbulų pagalba atskiriant grafeno sluoksnį nuo auginimo padėklo, kai padėklas yra prijungtas prie įtampos šaltinio kaip elektrodas ir patalpintas į cheminį tirpalą.

Atliekant grafeno perkėlimą technologinio proceso metu gali susiformuoti raukšlės, klostės, įtrūkimai grafeno sluoksnyje, ar likti perkėlimui naudojamų medžiagų likučių ant grafeno paviršiaus [39], [41], [42], [43], [44], [45]. Siekiant išvengti nepageidaujamų defektų, nuolat yra ieškoma būdų kaip patobulinti perkėlimo metodikas bei sumažinti technologinius kaštus [46]. Dėl gausaus paplitimo ir technologiškai ištobulinto maršruto, šlapio perkėlimo technologija naudojant polimerinius junginius yra vienas dažniausiai taikomų grafeno perkėlimo metodų.

2.2.2. Kontaktų tipai

Metalas – grafenas kontakto charakteristikų įvertinimas yra svarbus siekiant tikslingai pritaikyti grafeną elektronikos komponentų gamyboje. Kadangi grafeno sąveika su metalais apima fizikinius ir cheminius reiškinius, svarbu įvertinti kokios sąveikos jėgos dominuoja kontakto srityje. Atominiam mastelyje sąveiką tarp metalo ir grafeno apsprendžia elektronų orbitalių sąveika, išlaisvinimo darbo vertės ir elektronų kiekis [47]. Remiantis teoriniais skaičiavimais ir eksperimentiniais tyrimais, MG kontaktą sudarančius junginius galima suskirstyti į dvi pagrindines grupes: stiprios ir silpnos sąveikos [3]. Stiprios sąveikos junginiai dažniausiai pasižymi cheminio ryšio (kovalentinio, joninio) susidarymu esant metalo d orbitalių ir grafeno π orbitalių stipriam persiklojimui [2]. Cheminį ryšį grafenas įprastai sudaro su tokiais metalais kaip Ni, Co, Ru, Rh ir Re, bei pasižymi maždaug 0,21 – 0,22 nm storium, kuris yra mažesnis negu dviejų grafeno monosluoksnių sąveikos atstumas grafito kristale [48]. Silpnąją sąveiką turintys metalo – grafeno junginiai pasižymi dominuojančia elektrostatinio pobūdžio (van der Waalso) sąveika ir susidaro esant mažam metalo d orbitalių ir grafeno π orbitalių persiklojimui [2]. Šiuos junginius įprastai sudaro Cu, Ag, Au, Pt ir Ir metalai su grafenu, bei pasižymi maždaug 0,33 nm storium, kuris yra artimas atstumams tarp anglies monosluoksnių grafito kristale, susietų van der Waalso

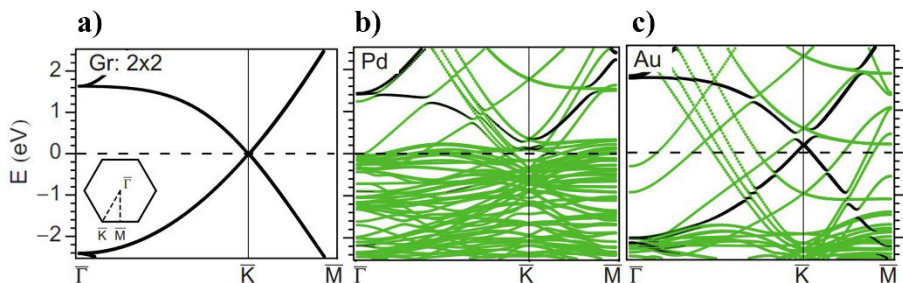
sąveikos jėgomis [49]. Svarbu paminėti, jog metalo – grafeno junginiuose gali susiformuoti ir moiré struktūros, kaip buvo pastebėta grafeno pekelimo ant Ru(0001) atveju [50]. Moiré struktūros pasižymi atominių gardelių praslinkimu/prasukimu viena kitos atžvilgiu, kuomet vienos gardelės atomai patenka į kitos gardelės tarpus tarp atomų, ir tarp sluoksnių atstumas vertikaliaje ašyje gali sumažėti iki $\sim 0,1$ nm, kai formuojama vertikali sluoksniinė struktūra [51].

2.2.3. Juostinė struktūra metalas – grafenas kontakte

Metalas – grafenas sistemoje juostinė struktūra priklauso nuo sąveikos ir kontakto tipo tarp medžiagų. Grafenui sudarant kontaktą su stipria sąveika pasižyminčiu metalu, tokiu kaip Ni Co, Pd (111) ar kitu, juostinė struktūra kontakto srityje ženkliai pakinta, lyginant su savitųjų medžiagų juostinėmis struktūromis. Stiprios sąveikos sąlygomis grafeno ir metalo tarp sluoksnių atstumas yra santykinai labai mažas, kas lemia elektronų debesėlių stiprų persiklojimą, bei energinių juostų hibridizaciją. Dėl šios priežasties yra suardomos savitosios metalo ir grafeno juostinės struktūros. Kadangi grafeno juostinė struktūra aplink Dirako tašką yra ženkliai pakitusi, grafeno legiravimo įvertinimas tampa sudėtingas [23].

Silpnosios sąveikos tarp metalo ir grafeno atveju juostinė struktūra kontakto srityje išlieka artima savitajai medžiagų juostinei struktūrai. Kadangi sąveikos atstumas yra santykinai mažas dėl elektrostatinės sąveikos prigimties, pokyčius grafeno legiravime galima stebėti per Fermi energijos lygmens padėties kitimą Dirako taško atžvilgiu. Grafeno legiravimas silpnosios sąveikos metu vyksta krūvininkų persiskirstymo tarp metalo ir grafeno metu. Krūvininkų judėjimas tarp metalo ir grafeno keičia būsenų tankio užpildymą grafene, kas lemia Fermi energijos lygmens padėties pokyčius [52].

Silpnosios ir stipriosios metalas – grafenas sąveikos, bei nuosavosios grafeno, energinių juostų diagramų pavyzdžiai su Pd ir Au metalais, pateikti 5 pav. Energinės diagramos pavaizduotos iš literatūroje aprašytų tankio funkcionalo teorijos (angl. *density-functional theory*, DFT) skaičiavimų elementariai 2x2 grafeno gardelei. Čia juodos ištininės linijos žymi savitąsias grafeno energijos juostines struktūras, o žalios linijos atitinka metalų paviršinių elektronų energinių juostų struktūras.



5 pav. DFT skaičiavimais atliktų (a) grafeno savitosios, (b) grafeno ant Pd ir (c) grafeno ant Au metalų juostinės struktūros kontaktinėje srityje. Adaptuota pagal [3].

Remiantis DFT skaičiavimų rezultatais, stiprios sąveikos atveju (5 pav.) grafeno juostinė struktūra ženkliai pakinta ties K tašku nuo savitosios juostinės struktūros (5 pav.). Silpnosios sąveikos atveju (5 pav.) energinių juostų pokytis yra nežymus. Tiek silpnosios, tiek stiprios sąveikos atvejais grafeno juostinė struktūra gali suskilti aukštesnių energijų (E) intervaluose. Šis suskilimas priklauso nuo pasirinkto metalo juostinės struktūros, bei sąveikos tipo [53].

Analizuojant silpnosios grafeno sąveikos su metalu kontaktą svarbu įskaityti ir paviršines metalų Šokli (angl. *Shockley*) būsenas [54]. Metalo paviršiuje dėl gardelės krašto susidariusios būsenos gali turėti ženklią įtaką kontakto srities juostinės struktūros pokyčiams. Esant sąveikai su grafeno plokštuma, Šokli paviršinės būsenos sudaro krūvininkams papildomus judėjimo kanalus, kurie daro įtaką krūvio pernašai per kontaktą. Paviršinės Šokli būsenos eksperimentiškai stebimos tokiuose metaluose kaip Au, kurie dažnai naudojami silpnosios sąveikos su grafenu kontakto struktūrose [55].

2.3. VERTIKALI KRŪVIO PERNAŠA

2.3.1. Krūvio pernaša statmenai grafeno plokštumai

Vienasluoksnis grafenas turi plačias pritaikymo galimybes modernios elektronikos komponentų kūrimo. Grafeno panaudojimas planarinės struktūros dariniuose, paremtas ypač dideliais krūvininkų judriais grafeno plokštumoje [56]. Grafeno gardelėje kiekvienas C atomas prideda po vieną π orbitalę prie delokaluoto π orbitalių tinklo. Stipriai persiklojančios π orbitalės sudaro konjuguotą π ryšių tinklą, kuriame krūvininkai gali pasiekti itin didelius judrius [15]. Nors grafeno plokštumos elektrinės savybės suteikia

didelį potencialą panaudojimui prietaisų kūrimo, statmenas grafeno plokštumai laidumas gali turėti ženklią įtaką srovės pernašai struktūroje, kuri apriboja prietaiso kūrimo ir veikimo galimybes.

Vertikalios laidumo savybės statmenai grafeno lakštui nėra trivialiai paaiškinamos. Vienoje grafeno plokštumos pusėje susidaręs π orbitalių tinklas apriboja krūvininkų judėjimą statmenai grafeno plokštumai. Krūvininkų judėjimo apribojimą grafene galima laikyti kaip potencialinį barjerą, kuriam aprašyti gali būti taikomos srovės per dielektrinius sluoksnius modeliai [57], [58]. Atomistiniame mastelyje srovė statmenai grafeno plokštumai gali būti prilyginta krūvininkų judėjimui tarp dviejų metalinių kontaktų atomų per C atomą kaip jungiančią grandį, kuri gali būti traktuojama kaip barjero vidinė dalis [59]. Srovei per grafeno plokštumą paaiškinti galima pritaikyti ir srovės per pavienę organinę molekulę analogiją [60].

Tačiau svarbu paminėti, jog srovės matavimas statmenai grafeno plokštumai sukuria poveikį grafenui, kuris keičia elektrines charakteristikas. Pridėjus išorinį elektrinį lauką vyksta krūvininkų persiskirstymas grafene, kuris gali sąlygoti ekranavimą grafeno paviršiuje [61]. Priklausomai nuo pridėto išorinio lauko dydžio, pakinta ir grafeno išlaisvinimo darbas [62]. Mažuose matmenyse, apribotuose skenuojančios tunelinės spektroskopijos zondo galu, galima sukurti lokaliai modifikuotas grafeno sritis ir pakeisti laidumo savybes [9]. Veikiant pakankamai dideliu elektriniu lauku grafeno paviršiuje galima sukurti ir mechaninio pobūdžio deformacijas, kurios taip pat keičia elektrines charakteristikas dėl susidarančių struktūrinių pakitimų [63], [64].

2.3.2. Vertikali krūvio pernaša metalas – grafenas tarp sluoksniuose

Metalas – grafenas kontakto srityje galimi tiek cheminiai, tiek elektrostatinės prigimties (van der Waalso) ryšiai, kur energinių juostų hibridizacija ir išorinis elektrinis laukas gali keisti grafeno Fermi energijos lygmens padėtį [2]. Elektrostatiniais ryšiais susietoje metalas – grafenas sistemoje ženklią įtaką krūvio pernašai sudaro tarp sluoksniai. Dėl fizinio tarpo tarp sluoksnių, kurį lemia van der Waalso jėgos, srovės tekėjimą vertikalia kryptimi apriboja potencialinis barjeras tarp sluoksniuose [8], [65], [66].

Remiantis literatūroje pateikiamais modeliniais skaičiavimais, tarp sluoksnių varža priklauso nuo metalinio kontakto, kurio išlaisvinimo darbas lemia grafeno legiravimą [7]. Keičiant atstumą tarp metalo ir grafeno plokštumų, pakinta grafeno legiravimas dėl krūvininkų persiskirstymo [3]. Eksperimentiškai tarp sluoksnių kitimo nulemti legiravimo pokyčiai buvo

gauti analizuojant Au-Gr kontaktą [9]. Kombinuoti kontaktinės varžos R_C matavimai, paremti perdavimo linijos modeliu (angl. *transition line model*, TLM), DFT skaičiavimai ir Monte-Carlo simuliacijos tiriant Ni-Gr ir Au-Gr kontaktus, parodė, jog metalas – grafenas tarp sluoksnių atstumas turi ženkliai įtaką kontakto varžai [53]. Priklausomai nuo metalo geometrinių matmenų, grafeną galima legiruoti lokaliai formuojant mažų sąveikos plotų kontaktus [67].

Analizuojant srovės pernašą vertikalaus konstrukcijos prietaiso modelyje su grafenu ir metalo kontaktu, svarbu įskaityti antrąjį metalinį elektrodą, kurį pridėjus prie struktūros sudaroma vertikali metalas – grafenas – metalas sistema. Teoriniais skaičiavimais buvo parodyta, jog krūvininkų persiskirstymas MGM sistemoje lemia, jog dėl krūvių sąveikos elektronų tankio pasiskirstymas lieka lokalizuotas sluoksnių paviršiuje (šiuo atveju grafeno ar metalo), ir nepriklauso nuo krūvininkų persiskirstymo tarp medžiagų. Paviršinis krūvininkų tankio pasiskirstymas lemia tarp sluoksnių dipolio susidarymą [68]. Detalūs I-V charakteristikų tyrimai MGM struktūrose leido suprasti, jog svarią įtaką laidumui taip pat turi metalinių kontaktų parinkimas [69]. Svarbu įskaityti, jog išorinio lauko prijungimas per metalinius MGM sistemos kontaktus taip pat keičia elektrostatinės charakteristikas, kurias galima įvertinti matuojant elektrostatinę jėgų sąveikos tarp sluoksnių pokyčius [70].

Nors specializuotų tyrimų vertikalaus krūvio pernašos MGM sistemoje tematika yra gausi [71], [72], [73], vis dar išlieka darbų trūkumas, kurie apjungtų teorinius ir eksperimentinius rezultatus paaiškinant išorinių aplinkos veiksnių įtaką krūvio pernašos statmenai grafeno plokštumai mechanizmams.

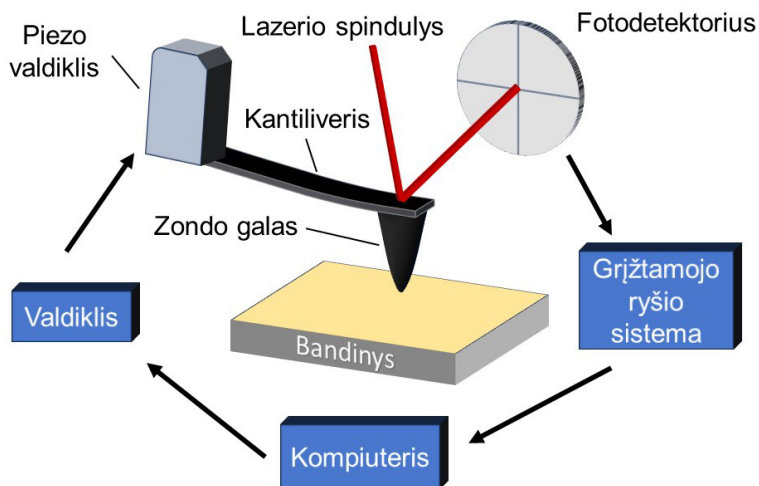
3. METODIKA

3.1. SKENUOJANČIO ZONDO MIKROSKOPIJA

Dariniams, kurie suformuoti panaudojant vienatomio storio medžiagas (monosluoksnius), bei jų savybėms ištirti viena tinkamiausių metodikų yra skenuojančio zondo mikroskopija (SPM, angl. *scanning probe microscopy*). Monosluoksnių medžiagų, tokių kaip grafenas, pereinamųjų metalų dichalkogenidai (angl. *transition-metal dichalcogenides (TMDs)*) ar kitų, tyrimuose taikant skirtingas SPM metodikas galima sužinoti reikšmingos informacijos apie paviršiaus morfologiją, elektrines ir mechanines savybes [74], [75].

SPM veikimo principas pagrįstas zondo ir bandinio paviršiaus elektrostatinės prigimties jėgų sąveika. Zondą priartinus prie tiriamo objekto dėl veikiančių sąveikos jėgų pakinta zondo padėtis pusiausvyros atžvilgiu ir jis atlinksta ties kantiliveriu (angl. *cantilever*). Zondo padėties pokytis yra fiksuojamas lazerio atspindžiu nuo zondo paviršiaus į jautrų fotodetektorių, kur net mažiausias kelių pm zondo atsilenkimas yra užregistruojamas. Naudojant grįžtamojo ryšio sistemą, zondo atlinkimas nuo pusiausvyros yra registruojamas kaip matuojamo dydžio signalo pokytis, kuris naudojamas tiriamo objekto morfologijos ar kito fizikinio parametro vaizdinimui [76].

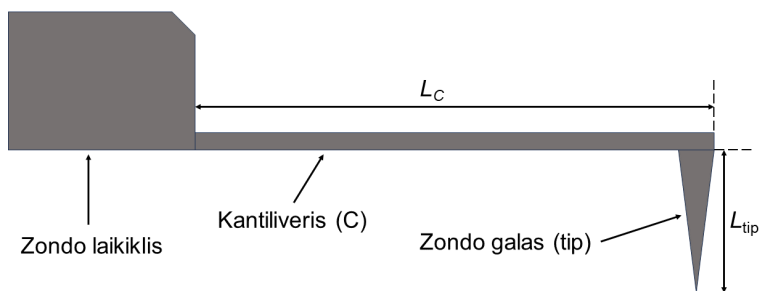
Skenuojančio zondo mikroskopijos sistema susideda iš zondo, sudaryto iš kantiliverio ir zondo galo (angl. *tip*), lazerinės pozicionavimo sistemos su pozicijai jautriu fotodetektoriumi, pjezokeraminio elemento, kuriame įtvirtintas zondas valdomas x, y, z kryptimis. Principinė SPM schema, pažyminti pagrindinius sistemos komponentus, pateikta 6 pav.



6 pav. Principinė AFM schema su pažymėtomis pagrindinėmis sistemos dalimis.

Pagrindinis šios mikroskopijos elementas yra zondai, kurie tiesiogiai sąveikauja su bandinio paviršiumi. Vienas pagrindinių zondą charakterizuojančių parametru yra zondo tamprumo konstanta k , pagal kurią zondai yra parenkami ir priderinami prie tiriamo paviršiaus, priklausomai nuo naudojamos SPM matavimo metodikos ar siekiamų iširti parametru. Tamprumo konstantą apsprendžia kantaliverio matmenys ir medžiaga, iš kurios jis gaminamas. Ši konstanta įprastai gali varijuoti nuo $\sim 0,01$ iki 100 N/m eilės dydžių [77]. Kita svarbi zondo dalis – zondo galas. Kaip ir kantaliveris, zondo galas gali būti gaminamas iš įvairiausių medžiagu, įskaitant Si, SiN, metalus, tokius kaip Pt, deimantą, kurie papildomai gali būti padengti Co/Cr, Pt/Ir, Sb legiruoto deimanto dangomis. Zondo galas taip pat charakterizuojamas pagal savo formą bei spindulį (angl. *radius*), kuris įprastai būna $\sim 5\text{-}10 \text{ nm}$ dydžio.

Šioje disertacijoje aprašytiems tyrimams buvo naudojamas Dimension 3100 skenuojančio zondo mikroskopas (Veeco Inc., Edina, MN, USA) su papildomu TUNA (Veeco Inc., Edina, MN, USA) priedu, skirtu elektriniams matavimams. Eksperimentuose buvo naudojami elektriškai laidūs Pt (platinos) zondai (modelis RMN-12PT400B (Bruker, Billerica, MA, USA)), kurių standumo koeficientas $k = 0,3 \text{ N/m}$. Tipiško SPM zondo struktūrinė schema pateikta 7 pav.



7 pav. Principinė SPM zondo schema su pagrindiniais pažymėtais komponentais: zondo laikikliu, kantiliveriu (C) ir zondo galu (tip).

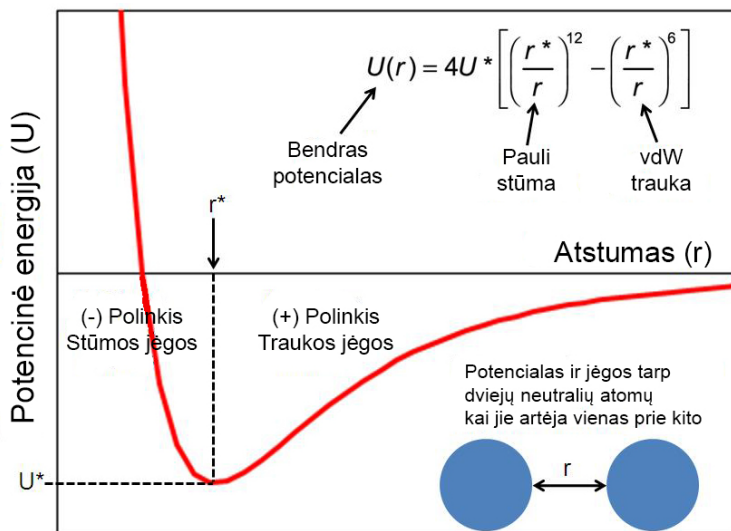
Ekspperimentuose naudojamuose RMN-12Pt400B modelio zonuose kantiliverio ilgis $L_C = 400 \mu\text{m} (\pm 15\%)$, zondo galo ilgis $L_{\text{tip}} = 80 \mu\text{m} (\pm 25\%)$ [78].

3.1.1. Sąveikos jėgos ir matavimo režimai

Zondą veikiančias jėgas nuo atstumo iki bandinio paviršiaus galima pakankamai tiksliai nusakyti naudojant Lennard-Jones potencialo modelį, kuris skirtas aprašyti sąveikos jėgas tarp neutralių atomų. Šiame modelyje įskaitomos artiveikės ir toliveikės jėgos, kurios atitinka sąveiką tarp SPM zondo galo ir tiriamo bandinio paviršiaus, o potencinė sąveika aprašoma sąryšiu [79]:

$$U(r) = 4U_0 \left[\left(\frac{R_a}{r} \right)^{12} - \left(\frac{R_a}{r} \right)^6 \right], \quad (3.1)$$

kur U_0 – potencinės duobės minimumas (gylis), r – tarpatominis atstumas, R_a – atstumas, kuriame $U(r) = 0$. Lennard-Jones potencialo išraiškoje (3.1) formulėje, $1/r^{12}$ narys aprašo stūmos jėgas, o $-1/r^6$ aprašo traukos sąveikos jėgas, veikiančias tarp zondo ir bandinio paviršiaus: Grafiškai Lennard-Jones potencialas pateiktas 8 pav.



8 pav. Lennard-Jones potencialas su matematine išraiška ir pažymėtomis veikiančių jėgų sritimis. Adaptuota pagal [80].

Zondui esant sąveikoje su bandiniu santykinai toli nuo jo paviršiaus ($r > 1$ nm), didžiausią įtaką turinti sąveikos jėgų komponentė yra Van der Waalso (vdW) jėga. Ši jėgos komponentė įprastai veikia tarp neutralių atomų ar molekulių, neturinčių nuolatinio dipolinio momento. Priartinus sąveikaujančius atomus ar molekules pakankamu atstumu, sudaromos palankios sąlygos spontaniniam elektrinio dipolio susiformavimui, kas lemia van der Waalso jėgos pasireiškimą.

Zondui esant sąveikoje su bandiniu santykinai arti jo paviršiaus ($r < 1$ nm), dominuoja artiveikės jėgos. Šios jėgos kyla dėl atomų išorinių elektronų banginių funkcijų sąveikos, ir gali pasireikšti traukos arba stūmos poveikiu. Jeigu elektronų debesėlių sąveika lemia, jog sumažėja bendra sąveikos energija, artiveikės jėgos pasireiškia trauka tarp zondo ir bandinio paviršiaus [79], [81].

Remiantis pateiktu sąveikos jėgų modeliu, SPM gali veikti keletu skirtingų režimų, galinčių suteikti skirtingą informaciją apie tiriamą objektą. Vieni pagrindinių naudojamų SPM veikos režimų [82]:

- 1) Kontaktinis;
- 2) Pusiau kontaktinis.

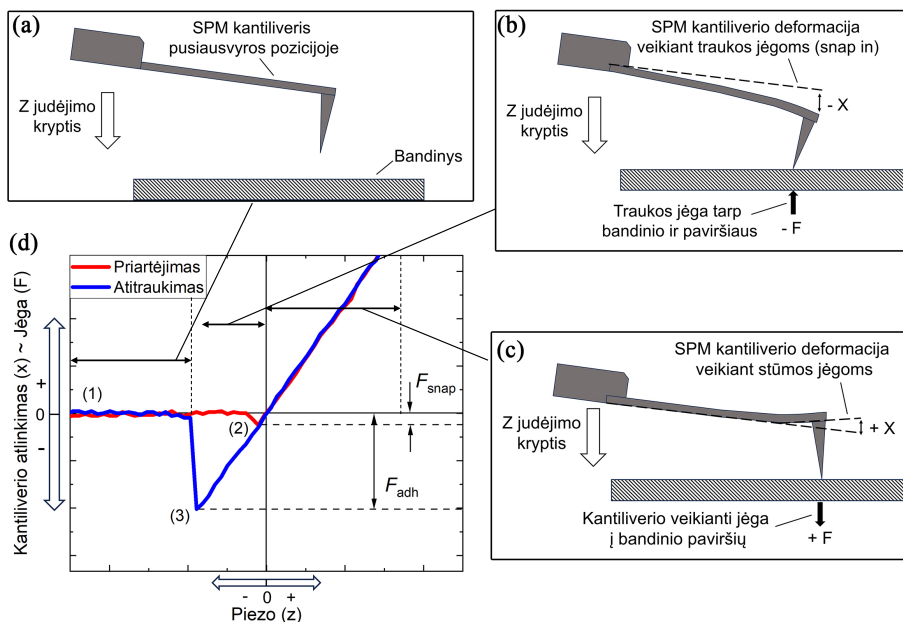
Kontaktiniu metodu veikiantis SPM yra nuolatiniam kontakte (artimoje sąveikoje) su bandinio paviršiumi. Kontaktinio režimo metu yra atliekamas paviršiaus skanavimas zondui judant bandinio plokštumoje, bei naudojant

grįžtamojo ryšio sistemą, kuria registruojami zondo nuokrypiai nuo pusiausvyros padėties. Įprastai, šiame režime dirbant yra naudojami „minkšti“ (mažą k koeficientą turintys ($\sim 0,01-5$ N/m)) zondai, siekiant kuo mažiau pažeisti bandinio paviršių, ir pasiekti didesnę paviršiaus pokyčių registravimo jautrį kontaktiniame veikos režime.

Naudojamas pusiau kontaktinį SPM veikimo režimą, bandinio paviršiaus skanavimas yra atliekamas zondui virpant artimu savitojo rezonanso dažniu ($\sim 1-100$ kHz eilės), kuomet zondas priartėja ir atitrūksta nuo bandinio paviršiaus svyravimo metu. Matavimo metu, zondą veikiančios jėgos gradiento pokytis yra užregistruojamas, ir, naudojant grįžtamojo ryšio sistemą, atvaizduojamas kaip matuojamas fizikinis parametras [74],[82].

3.1.2. Jėgos spektroskopija

Tiriamos bandinio mechaninės savybės, tokioms kaip elastingumas, sąveikos jėgos ar kitoms, iširti plačiai taikoma SPM jėgos spektroskopija. Mechaninių bandinio savybių nustatymas atliekamas matuojant zondo ir bandinio sąveikos jėgos F priklausomybę nuo sąveikos atstumo d . Nors matavimo metu tiesiogiai matuojamas yra zondo atsilenkimas nuo pusiausvyros padėties (angl. *deflection*), atlikus kalibraciją galima apskaičiuoti veikiančią jėgą F . Matavimo metu zondo atlinkimas nuo pusiausvyros padėties yra fiksuojamas fotodetektoriuje, pagal kurį yra nustatoma pusiausvyros padėties riba (angl. *set-point*). Atstumas iki bandinio paviršiaus d yra įvertinamas kiekvieną kartą atliekant jėgos kreivės matavimą ir nustatant kreivės tašką, kuriame zondo – paviršiaus sąveikos jėgų suma $F = 0$ nN. Tipiškas jėgos kreivės pavyzdys pateiktas 9 pav., eksperimentiškai išmatuotas ant grafeno-aukso bandinio paviršiaus.



9 pav. (a-c) Zondo ir bandinio pozicijos jėgos kreivės matavimo etapais ir (d) eksperimentiškai išmatuota jėgos kreivė ant grafeno – aukso bandinio paviršiaus, zondo kantiliveriui artėjant prie paviršiaus (raudona kreivė) ir tolstant nuo jo (mėlyna kreivė).

Jėgos kreivės matavimo pradžioje (1 taškas 9 (d) pav.) zondas yra toli nuo bandinio paviršiaus. Kadangi zondo neveikia bandinio paviršiaus jėgos, jis yra pusiausvyros padėtyje. Zondo kantiliverį artinant prie bandinio paviršiaus (pagal nurodytą z didėjimo kryptį), (2) tašku pažymėtoje jėgos kreivės dalyje zondo galas yra pritraukiamas prie bandinio paviršiaus, sąveikos jėgų gradientui viršijant zondo standumo koeficientą k . Šioje pozicijoje zondo kantiliveris atsilenkia žemyn nuo pusiausvyros padėties ir pozicijos padėtis yra įvardijama kaip pritraukimo vieta (angl. *snap-in*) (9 (b) pav.).

Toliau artinant zondo kantiliverį prie bandinio paviršiaus, pasiekiamas pusiausvyros taškas, kuriame susilygina zondo galą veikiančios jėgos ir jėgų atstojamoji yra lygi $F = 0$ nN. Ši padėtis įvardijama kaip atskaitos taškas, kuriame zondas yra sudaręs mechaninį kontaktą su bandinio paviršiumi, tačiau neveikia jo išorinė jėga F .

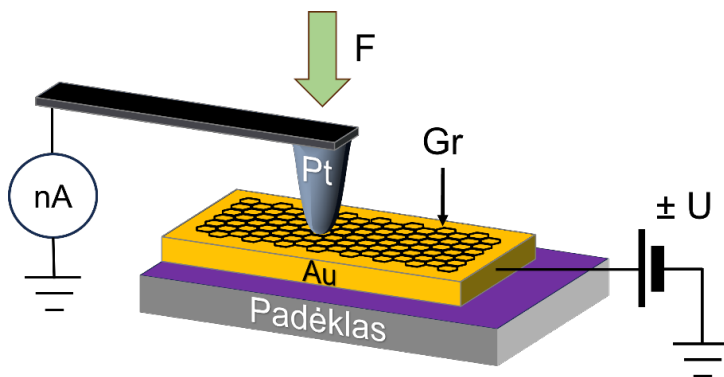
Artinant zondo kantiliverį toliau prie bandinio paviršiaus, kantiliveris pradeda lenktis į priešingą pusę (9 (c) pav.). Kadangi eksperimentų metu buvo pasirinktas santykinai kietas bandinio paviršius zondo kantiliverio atžvilgiu, praėjus pusiausvyros tašką $F = 0$ nN kantiliverio atlinkimas kito tiesine

priklausomybe nuo atstumo iki bandinio paviršiaus. Tiesinis kitimas atitinka Huko (angl. *Hooke*) dėsnį.

Kantiliverio artinimas prie bandinio paviršiaus vykdomas iki kol pasiekiamas iš anksto programiškai nustatytas pabaigos taškas. Pasiekus šį tašką, zondo kantiliverio judėjimas yra apgręžiamas bandinio paviršiaus atžvilgiu ir pradedamas atitraukti nuo bandinio paviršiaus. Kantiliverio atitraukimas yra žymimas mėlyna kreive (9 (d) pav.). Jeigu tarp bandinio ir zondo veikia adhezijos jėgos, kantiliverį atitraukus toliau nei pusiausvyros taškas, zondo galas vis dar liks prie paviršiaus iki kol kantiliverį veikianti jėga bus mažesnė už sąveikos jėgas $F < F_{adh}$. Viršijus sąveikos jėgas, zondas atitruks nuo bandinio paviršiaus ir grįš į pradinę būseną. Zondo atitrūkimą nuo bandinio paviršiaus (angl. *pull-off*) žymi (3) taškas 9 (d) pav.

Jėgos kreivės matavimo metu, kai kantiliveris yra vertikaliai pozicionuojamas $z > 0$ nm srityje, priartėjimo ir atitraukimo kreivių palyginimas suteikia informaciją apie galimas deformacijas matavimo metu. Įprastai esant elastingoms bandinio paviršiaus deformacijoms zondo priartėjimo ir atitraukimo kreivės persikloja ir sutampa. Jeigu kreivių eiga skiriasi, matavimo sistemoje yra galimai sukuriamos plastinės deformacijos, kuriomis nusakomas bandinio paviršiaus, kantiliverio, zondo galo ar kiti struktūriniai pakitimai [79].

Jėgos spektroskopijos metodiką galima kombinuoti kartu su srovių spektroskopijos metodika, kuomet atliekant jėgos kreivių matavimus su prijungta išorine įtampa yra išmatuojama elektros srovė grandinėje. Šioje disertacijoje pateiktų eksperimentų metu jėgos spektroskopijos matavimai buvo atliekami tarp zondo ir bandinio metalinio kontakto esant prijungtai pastoviai DC įtampai. Matavimo metu įtampos vertė buvo išlaikoma pastovi ir pakeičiama pagal eksperimentui numatytą seką. Įtampos vertės keitimas buvo atliekamas tarp jėgos kreivių matavimų, kuomet zondas yra virš bandinio paviršiaus ir mechaninis kontaktas nėra sudarytas. Principinė eksperimentų su prijungta išorine įtampa schema yra pateikta 10 pav..



10 pav. Principinė kombinuotos jėgos ir srovių spektroskopijos matavimo ir elektrinės grandinės schema. Adaptuota pagal [P3].

3.1.3. Zondo jėgos kalibracija

Prieš atliekant SPM jėgos spektroskopijos eksperimentus buvo atliekama zondo jėgos kalibracija. Remiantis eksperimentiniais rezultatais, gautais matuojant grafeno – aukso struktūros paviršių metaliniu platinos zonu (9 (d) pav.), zondo atsilenkimas nuo pusiausvyros buvo įvertinamas naudojant Huko dėsnį, pagal kurį buvo apskaičiuotos zondą veikiančios jėgos. Jėgos vertė, kuria SPM zondas veikia bandinio paviršių yra išreiškiama pagal formulę:

$$F = -k \cdot \Delta x, \quad (3.2)$$

kur Δx - zondo galo atsilenkimas nuo pusiausvyros padėties (nm) (angl. *deflection*), k - zondo kantiliverio standumo konstanta. Dydis Δx yra nustatomas iš lazerinio diodo spindulio padėties pokyčio fotodetektoriuje ΔD (matuojamas V (voltais)), padauginto iš zondo atsilenkimo jautrio parametro S (angl. *sensitivity*, (nm/V)). Matavimų metu, kai zonu yra spaudžiamas santykinai daug kietesnis paviršius už zondo kantiliverį ($k_{\text{bandinio}} \gg k_{\text{zondo}}$), zondo galo atsilenkimas yra proporcingas zondo kantiliverio pozicijos pokyčiui Δz . Galiojant šiai sąlygai, Δx gali būti išreikštas per Δz :

$$\Delta x \sim \Delta z = S \cdot \Delta D \quad (3.3)$$

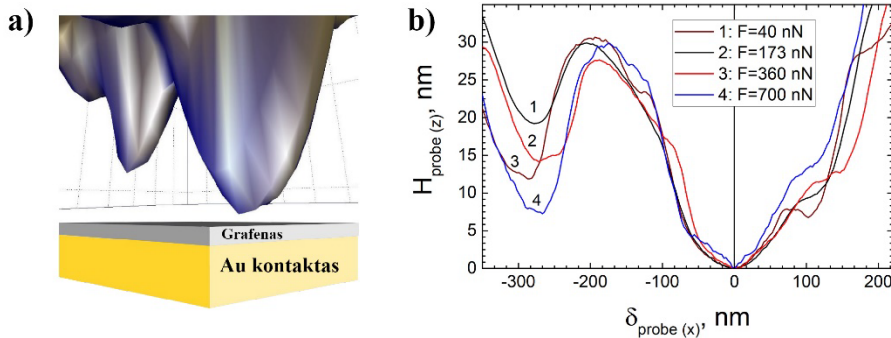
Dydis ΔD matuojamas tiesiogiai, o dydis S nustatomas kiekvieną kartą fiziškai pakeičiant zondą arba esant lazerio atspindžio pokyčiui po atliktos

kalibracijos. Parametras S nustatomas iš tiesinės jėgos kreivės dalies $z > 0$ nm srityje (9 (d) pav.), įvertinant jėgos kreivės polinkį. Kadangi jėgos kreivės matavimo metu yra žinomas atstumas z (aukštis), kuriuo zondo kantiliveris yra paslenkamas, bei žinomas signalo pokytis fotodetektoriuje ΔD , kuris sukuriamas per zondo kantiliverio poslinkį Δz , parametą S galima nesunkiai įvertinti remiantis (3.3) formule. Taikant prielaidą, jog bandinio paviršius yra nesideformuojantis zondo atžvilgiu ($k_{\text{bandinio}} \gg k_{\text{zondo}}$), zondo galo atlinkimą galima laikyti proporcingu kantiliverio postūmiui $\Delta x \sim \Delta z$, bei naudojant (3.2) formulę apskaičiuoti zondo galo sąveikos jėgą.

Tyrimo metu kalibracijos procedūra buvo atliekama ant santykinai kieto ($k_{\text{bandinio}} \gg k_{\text{zondo}}$) komercinio PG (angl. *Platinum Grating*)(Bruker, JAV) kalibracinės plokštelės bandinio paviršiaus. Kalibracinė plokštelė yra sudaryta iš Si padėklo su SiO₂ sluoksniu, kuriame yra suformuota kvadratų matrica (1µm periodas, (100 nm ± 10%) gylis). Suformuota matrica yra padengta laidžiu Pt (platinos) sluoksniu. Kalibracija buvo atliekama naudojant maksimalią $F_{\text{max}} \leq 1200$ nN zondo prispaudimo jėgą, kuri taip pat buvo pasirinkta kaip maksimali zondo prispaudimo jėga eksperimentuose. Pažymėtina, kad jėgos kalibracija buvo atliekama prieš, tarp ir po eksperimentų, siekiant įsitikinti zondo ir sistemos stabilumu.

3.1.4. Zondo galo rekonstrukcija

Siekiant įvertinti zondo nusidėvėjimą, prieš, tarp ir po matavimų buvo atliekama zondo galo geometrijos rekonstrukcija. Rekonstrukcija buvo atliekama remiantis atvirkštinio skanavimo metodika, kuri pagrįsta smulkesnių struktūrų už tiriamą objektą (zondo galą) topografijos skanavimu [83]. Procesu metu buvo atliekamas paviršiaus topografijos skanavimas ant kalibracinio „TipCheck“ (Bruker, JAV) bandinio. Šį bandinį sudaro smulkios (~ nm eilės) granuluotos struktūros Si paviršius, padengtas ypatingai nusidėvėjimui atsparia medžiaga. Siekiant įvertinti zondo nusidėvėjimą eksperimentų metu, „TipCheck“ paviršius buvo nuskenuotas fiksuojant zondo prispaudimo jėgą ties keletu skirtingų diskrečių verčių intervale $F < 1000$ nN. Naudojant SPIP programinės įrangos zondo rekonstrukcijos modulį (Image Metrology A/S) buvo atliekama zondo rekonstrukcija. Rekonstrukcijos metu buvo gauti trimačiai (3D) zondo galo vaizdai, pavaizduoti 11 pav., kurie buvo panaudoti zondo galo skerspjūvio profilių (11 pav.) įvertinimui, esant diskrečioms spaudimo į paviršių jėgoms. Šiuose eksperimentuose zondo galo kiekybiniam apibūdinimui buvo panaudotas aukščiausias rekonstruotos zondo geometrijos taškas.

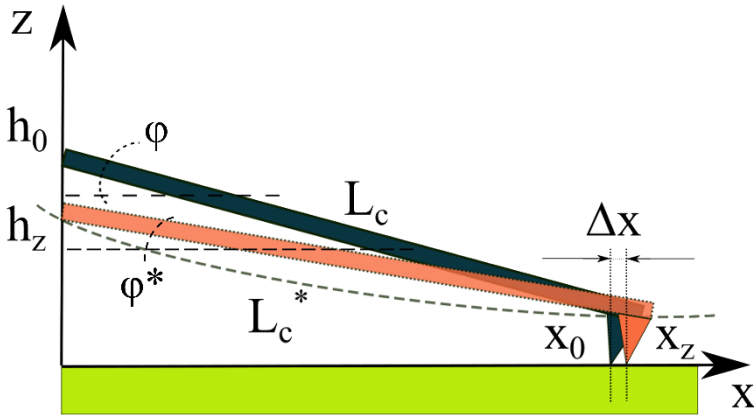


11 pav. (a) 3D SPM zondo, esančio virš bandinio, vaizdas. (b) Zondo skerspjūvio profilis išilgai SPM kantiliverio ašies, esant skirtingai zondo prispaudimo jėgai. Adaptuota pagal [P1].

Remiantis atliktos rekonstrukcijos rezultatais didžiausio zondo nusidėvėjimo sąlygomis, buvo nustatyta, jog zondo galas kontaktą su grafeno bandinių paviršiumi sudarė tik viename kontaktiniame taške. Tai patvirtina zondo galo skerspjūvio profilio duomenys, pagal kuriuos zondui veikiant į grafeno paviršių beveik maksimalia eksperimentuose naudojama prispaudimo jėga $F = 700$ nN, antras artimiausias zondo galo viršūnės taškas nuo grafeno bandinio paviršiaus buvo nutolęs $H_{\text{probe}} > 7$ nm.

3.1.5. Matavimo pozicija bandinio paviršiuje

Jėgos spektroskopijos matavimų metu, didėjant išorinei zondo prispaudimo jėgai į bandinio paviršių, yra galimas zondo galo padėties kitimas (slydimas) bandinio paviršiaus atžvilgiu. Siekiant įvertinti galimą zondo galo slydimą grafeno paviršiumi didėjant zondo prispaudimo jėgai, buvo apskaičiuota trinties jėga tarp zondo ir bandinio paviršiaus (grafeno). Skaičiavimams atlikti analizuojant supaprastintą zondo ir bandinio paviršiaus sistemą, laikant, jog mažų jėgų srityje zondo kantiliveris nėra deformuojamas. Remiantis kantiliverio standumo sąlyga, leidžiant zondo kantiliverį žemyn pakinta zondo galo padėtis paviršiuje, kuri schematiškai pavaizduota 12 pav.



12 pav. Standaus SPM zondo kantiliverio aukščio ir galo postūmio schema, kuomet didinama prispaudimo jėga. L_C – kantiliverio ilgis, h_0 ir h_z – kantiliverio pradinis ir prispaudimo aukščiai atitinkamai, x_0 ir x_z – zondo galo pradinė ir prispaudimo pozicijos ant bandinio paviršiaus atitinkamai, Δx – zondo galo pozicijos pokytis, φ – kantiliverio polinkio kampas nuo horizontalios ašies.

Laikant, jog kantiliverio ilgis zondo prispaudimo atveju nekinta, jį galima aprašyti pagal Pitagoro teoremą:

$$L_C^2 = x_0^2 + h_0^2. \quad (3.4)$$

Iš čia seka:

$$L_C^2 = (h_0 - \Delta z)^2 + (x_0 + \Delta x)^2, \quad (3.5)$$

kur $\Delta z = h_0 - h_z$. Sulyginus (3.4) ir (3.5) formules:

$$x_0^2 + h_0^2 = h_0^2 - 2h_0\Delta z + \Delta z^2 + x_0^2 + 2x_0\Delta x + \Delta x^2. \quad (3.6)$$

Iš (3.6) formulės išsireiškus Δx narį:

$$\Delta x = -x_0 + \sqrt{x_0^2 + 2h_0\Delta z \left(1 - \frac{\Delta z}{2h_0}\right)}. \quad (3.7)$$

Atlikus matematinius supaprastinimus, gauname zondo galo poslinkio priklausomybę nuo kantiliverio aukščio pokyčio:

$$\Delta x \approx \Delta z \cdot \tan \varphi . \quad (3.8)$$

Ekspperimentų metu zondo kantiliverio padėtis maksimaliai buvo keičiama $\Delta z = 3000$ nm, o pradinis zondo polinkio kampas piezo laikiklyje yra $\varphi = 11^\circ$. Taikant standaus kantiliverio prielaidą, zondo galo poslinkis būtų maždaug $\Delta x \approx 582$ nm. Priimant prielaidą, jog zondo galas paviršiuje matavimo metu keičia savo poziciją, trinties jėga tarp zondo ir bandinio $F_{tr} = -F_x$ turi būti gerokai mažesnė už horizontalią zondo galo jėgos komponentę $F_H = F_x$, nukreiptą x ašies didėjimo kryptimi.

Zondo galo veikiančią horizontalią komponentę pradiniu atveju galima apskaičiuoti naudojant sinusų taisykles:

$$\frac{h_0}{L_C} = \sin \varphi . \quad (3.9)$$

Analogiškai gaunama išraiška zondui veikiant į paviršių, kai kantiliverio pozicija yra pakitusi ir su horizontale jis sudaro φ^* kampą:

$$\frac{h_0 - h_z}{L_C} = \sin \varphi^* . \quad (3.10)$$

Įstačius (3.9) išraišką į (3.10) formulę ir atlikus matematinius supaprastinimus, gaunama, jog kantiliveris maksimalios spaudimo jėgos atveju su horizontale sudaro $\varphi^* = 10,5^\circ$ kampą. Iš čia seka, jog kampo pokytis $\Delta \varphi = 0,5^\circ$. Kadangi maksimali eksperimentų metu naudojama zondo spaudimo jėga $F_{max} = 1200$ nN, taikant sinusų taisykles gaunama horizontali jėgos dedamoji $F_H \approx 12$ nN. Horizontalios dedamosios jėga zondo galas buvo slenkamas lygiagrečiai bandinio paviršiaus. Trinties jėga tarp zondo ir bandinio paviršiaus F_{tr} apskaičiuojama:

$$F_{tr} = \mu \cdot N, \quad (3.11)$$

kur μ – trinties koeficientas tarp zondo ir bandinio, N – vertikaliai veikianti zondo spaudimo jėga. Remiantis literatūroje pateiktais trinties koeficiento eksperimentais, atliktais ant aukštos orientacijos pirolitinio grafito (angl. *highly oriented pyrolytic graphite*, HOPG) su Pt zonu, trinties koeficientas $\mu = 0,1$ lygiagrečiai paviršiui, o trinties jėga maksimalaus prispaudimo sąlygomis $F_{tr} \approx 120$ nN. Kadangi $F_H < F_{tr}$, zondo galas eksperimentų metu paviršiuje išliko toje pačioje vietoje, o dėl santykinai mažo

kantiliverio standumo koeficiento ($k = 0,3 \text{ N/m}$) zondo kantiliveris išsilenkdavo didinant zondo prispaudimą prie bandinio paviršiaus.

3.2. BANDINIAI IR JŲ GAMYBA

Eksperimentų metu naudoti bandiniai buvo pagaminti atliekant keletą technologinių etapų:

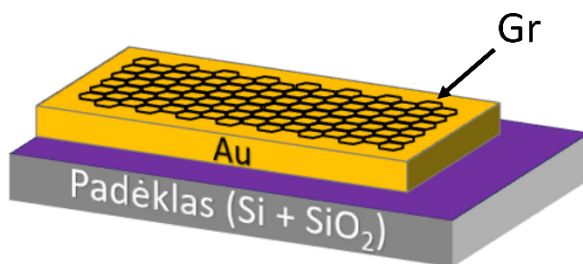
- 1) Padėklų ruošimas;
- 2) Metalinio sluoksnio dengimas;
- 3) Grafeno perkėlimas.

Bandinių gamyboje buvo naudojami komerciniai (SIEGERT WAFER GmbH Germany) Si padėklai su elektriškai izoliuojančiu SiO_2 ($d_{\text{SiO}_2} = 275 \text{ nm}$) sluoksniu. Padėklai prieš metalinio sluoksnio dengimą buvo valomi RCA (Radio Corporation of America) pirmuoju (SC-1 (Standard Clean 1)) ir antruoju (SC-2 (Standard Clean 2)) žingsniais. SC-1 proceso metu buvo atliekamas padėklo plovimas $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (5:1:1) tirpalu, esant 350 K laipsnių temperatūrai. Šis žingsnis skirtas pašalinti organinės kilmės taršą nuo paviršiaus. Antruoju SC-2 plovimo žingsniu padėklas buvo plaunamas $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$ (6:1:1) tirpale 10 min, esant 350 K laipsnių temperatūrai. Atlikus plovimus, padėklai buvo nuskalaujami dejonizuotu vandeniu ir išdžiovinami suspausto azoto dujomis.

Ant paruoštų bandinių buvo atliekamas metalinio sluoksnio garinimas naudojant magnetroninio dulkinimo metodiką. Sluoksnio dengimas buvo atliekamas nuolatinės srovės (DC current) režimu Angstrom Engineering EvoVac įrenginiu. Metalinio sluoksnio garinimui nuo metalinių taikinių buvo naudojamas ypač švarus (5 klasės) argonas. Metalinio sluoksnio dengimo metu buvo suformuojamas 180 nm storio Au sluoksnis ant paruoštų Si/SiO₂ padėklų.

Ant suformuotų metalinių kontaktų buvo užkeliamas komercinis (Graphenea) užaugintas grafeno monoslauksnis. Šio grafeno didelio ploto lakštai buvo užauginti CVD metodu ant vario folijos. Grafeno perkėlimas atliktas naudojant standartizuotą šlapio perkėlimo metodiką, kurios metu polimeras (PMMA) yra naudojamas kaip nešančioji konstrukcija [84]. Perkėlimo metu PMMA polimeras buvo užnešamas ant grafeno su vario folija. Išdžiovinus 425 K temperatūroje apie 30 minučių, buvo nuėsdinama vario folija naudojant $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (5:2:30) tirpalą. Ėsdinimas atliktas kambario temperatūroje, ėsdinant maždaug 20 minučių. Po ėsdinimo, PMMA plėvelė su grafenu buvo nuplauta dejonizuotame vandenyje pakartojant procedūrą 3 kartus po 20 minučių. Nuplauta PMMA/grafeno struktūra perkeliama ant

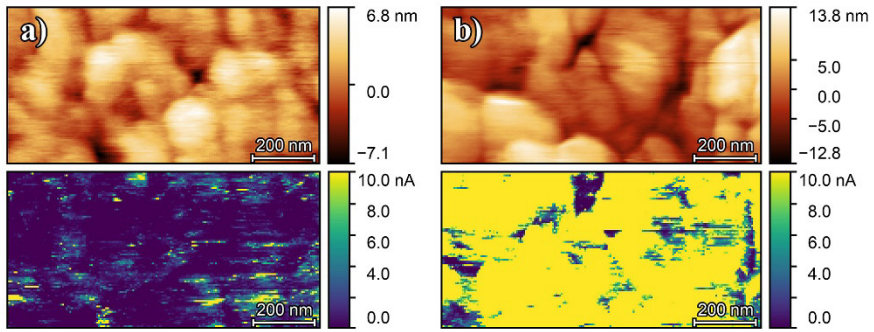
suformuoto Au sluoksnio. Sekančiu žingsniu atliekamas PMMA ištirpinimas chloroforme, trunkantis apytiksliai 15 valandų. Technologinio proceso likučiai buvo pašalinami kruopščiai nuplaunant izopropilo alkoholiu. Išdžiovinus struktūrą, ji buvo naudojama disertacijoje aprašytiems eksperimentams. Principinė suformuotos bandinio struktūros schema pateikiama 13 pav.



13 pav. Principinė bandinio struktūros schema su pažymėtomis struktūrinėmis dalimis.

Pastebėtina, jog technologinio bandinio formavimo metu, kuomet grafenas yra mechaniškai perkeliamas, galimai grafeno paviršiuje atsiranda defektinės sritys. Taip pat, komercinio grafeno monosluoksnio auginimo metu galimos auginimo procesų nulemtos grafeno kristalitų ribų sandūros ar kiti gardelės struktūros pokyčiai [85], [86]. Visi šie struktūriniai dariniai lemia, jog suformuoto Au-Gr bandinio elektrinės savybės gali lokaliai skirtis priklausomai nuo tiriamos vietos nanometriniuose matmenyse.

Siekiant matavimus atlikti srityse be defektų buvo atliktas bandinio paviršiaus įvertinimas, ir identifikuotos matavimui tinkamos sritys pagal savo elektrines savybes grafeno paviršiuje. Įvertinimas buvo atliktas skenuojant grafeno paviršių kontaktine SPM metodika su prijungta išorine įtampa, skirta tunelinių srovių matavimams (TUNA). Pagal gautus eksperimentinius rezultatus buvo išskirtos dvi tipiška laidumu besiskiriančios sritys, atitinkančios santykinai didesnio ir mažesnio laidumo sritys. Išskirtų sričių topografijos ir tunelinių srovių pasiskirstymo žemėlapiai pateikti 14 pav.



14 pav. SPM topografijos (viršutinė dalis) ir TUNA srovių (apatinė dalis) žemėlapiai, esant prijungtai $U = 5$ mV įtampai, išmatuoti tipiškos mažesnio laidumo (a) ir didesnio laidumo (b) grafeno paviršiaus srityse ant Au. Adaptuota pagal [P1].

Pateikti 14 pav. SPM žemėlapiai buvo išmatuoti maždaug 2 mm atstumu skirtumu grafeno paviršiuje, esant prijungtai $U = 5$ mV įtampai ir veikiant $F_{\text{load}} \approx 300$ nN zondo prispaudimo jėgai. Palyginus skanavimo rezultatus, pastebėta, jog nors topografiniai skirtumai tarp matavimo sričių yra pakankamai nedideli, vidutinis laidumas skiriasi ženkliai.

4. STATMENO GRAFENO PLOKŠTUMAI ELEKTRINIO KONTAKTO SISTEMOJE METALAS – GRAFENAS- METALAS TYRIMAS

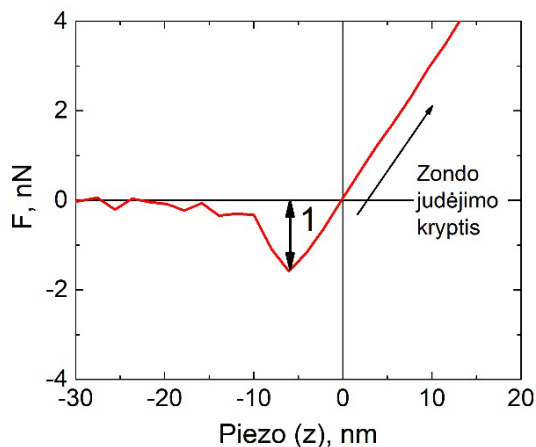
Šiame skyriuje aprašomas krūvio pernašos tyrimas statmenai grafeno lakštui, priklausantis nuo išorinio poveikio (mechaninio spaudimo, išorinės pridėamos įtampos) veiksmų ir, remiantis eksperimentiniais rezultatais, paaiškinami krūvio pernašos mechanizmai.

4.1. KONTAKTO FORMAVIMAS IR JO CHARAKTERISTIKOS

4.1.1 Formavimo metodo nulemta kontakto ir darinio geometrija

Siekiant ištirti srovės pernašą statmenai grafeno plokštumai buvo pasirinkta MGM konfigūracija, kai grafeno monosluoksnis yra įterptas tarp dviejų plokščių metalinių elektrodų ir statmena grafeno plokštumai srovė yra kuriama prijungiant išorinę įtampą prie kontaktų. Tiriama MGM struktūra buvo sudaroma mechaniniu būdu grafeno sluoksnį perkeliant ant Au kontakto ir iš viršaus prispaudžiant SPM Pt zondą. Mechaninis perkėlimas buvo atliktas be papildomo Gr ir Au sluoksnių paruošimo, dėl kurio susidarytų laisvi ryšiai paviršiuose, lemiantys cheminę sąveiką tarp sluoksnių. Remiantis technologiniais struktūros formavimo principais ir tuo, jog Au ir Pt priskiriami prie silpnąją sąveiką su Gr turinčių metalų [3], galima teigti, jog bandinį sudarantys Au ir Gr sluoksniai buvo susieti elektrostatinės prigimties jėgomis.

Mechaniškai formuojamas antrasis kontaktas tarp Pt ir Gr sluoksnių buvo taip pat susietas elektrostatinės prigimties jėgomis. Tai galima nustatyti iš Pt zondo nuokrypio nuo pusiausvyros padėties ($F = 0$ nN) eksperimentinėje jėgos kreivėje, kai zondas yra artinamas prie Gr paviršiaus ($z \rightarrow 0$ nm). Nuokrypis atvaizduotas 15 pav. (1) simboliu.



15 pav. Eksperimentiškai išmatuota zondo priartėjimo jėgos kreivė. Pažymėtas ypatingais taškas 1 – zondo pritraukimo (angl. *snap-in*) pozicija. Adaptuota pagal [P2].

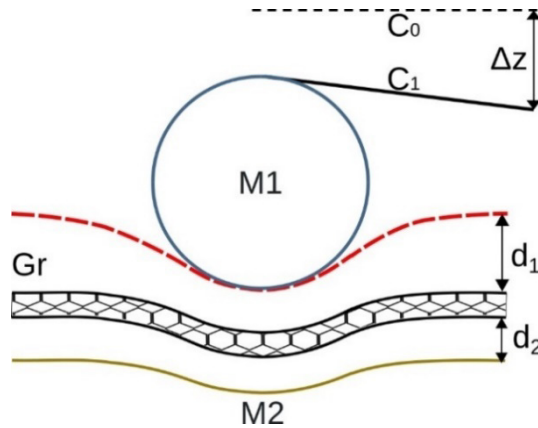
Zondo nuokrypis nuo pusiausvyros įvyksta, kai elektrostatinių jėgų gradientas viršija zondo standumo koeficientą k ir zondas yra pritraukiamas prie Gr paviršiaus, bei sudaromas kontaktas. Remiantis 15 pav. pateikta priartėjimo jėgos kreivės maksimumo padėtimi (1) (angl. *snap-in*), Pt zondas pritraukimas prie Gr paviršiaus zondui esant $z \approx 8$ nm atstumu nuo bandinio. Kadangi cheminiai ryšiai tarp sluoksnių yra sudaromi daug mažesniuose atstumuose (dešimtųjų nm eilės), galima teigti, jog susidaręs Pt-Gr kontaktas yra elektrostatinės prigimties.

Sudarytoje MGM sistemoje elektrinio kontakto plotas yra apribotas mažiausio komponento – SPM zondo – matmenų. Remiantis 3.1.4 skyriuje pateikta analize, Pt zondo kontakto plotą galima įvertinti pagal zondo galo spindulį R_{tip} , kuris kito nuo 5 iki 55 nm priklausomai nuo mechaninio spaudimo jėgos. Eksperimentų metu, kai vertikaliai spaudžiamas zondas išorine jėga veikia į Gr plokštumą, tarp sluoksnių atstumas tarp Pt zondo ir Gr (d_1) yra maždaug kelių dešimtųjų nanometro (nm) ilgio. Kadangi lokaliai zondo veikimo į grafeno paviršių srityje $d_1 \ll R_{tip}$, zondą galima laikyti plokščiu elektrodu.

4.1.2. Tarp plokštuminių atstumų priklausomybė nuo prispaudimo jėgos

Mechaniniu būdu sudarytoje MGM sistemoje savaimė susiformuoja tarpai tarp metalinių kontaktų ir grafeno sluoksnio, nulemti tarpusavio elektrostatinių (van der Waalso) jėgų sąveikos. Žinant, jog grafeno elektrinės

savybės kinta dėl sąveikos su aplinka, atstumo kitimas tarp metalinių kontaktų plokštumų galėtų lemti tunelinės srovės kanalo, statmeno grafeno plokštumai, charakteristikas. Naudojant SPM jėgos spektroskopijos metodiką sudaroma galimybė keisti atstumą tarp plokštumų visoje MGM sistemoje. Schematinis MGM sistemos sandaros vaizdas, kai grafeno monosluoksnis yra mechaniškai suspaudžiamas tarp Pt ir Au elektrodų, atliekant kombinuotus jėgos spektroskopijos ir tunelinių srovių matavimus, pateiktas 16 pav.



16 pav. SPM matavimo metu kuriamų deformacijų MGM sistemoje schema. Čia M1 – metalinis SPM zondas; M2 – plonas apačioje esantis Au sluoksnis, Gr – grafeno monosluoksnis; d_1 ir d_2 – tarpsluoksnių atstumai tarp grafeno ir metalinių elektrodų atitinkamai; Δz – SPM kantiliverio aukščio kitimas, kuriantis mechaninio spaudimo jėgą. Adaptuota pagal [P1].

Pateiktoje MGM sistemos schemoje 16 pav. M1 ir M2 elektrodai nurodo apribotą tarplokštuminę sritį, kurioje galimi atstumų tarp sistemos komponentų pokyčiai. Ši sritis įvardijama kaip sistemos ilgis L_{MGM} . Apibrėžtame intervale išskiriami 3 segmentai d_1 , d_2 ir Gr, atitinkamai pažymintys Pt zondo – grafeno ir Au kontakto – grafeno tarpsluoksnius, bei patį grafeno sluoksnį. Jėgos spektroskopijos matavimų metu leidžiant Pt zondo kantiliverį C_1 žemyn MGM sistemoje yra didinama mechaninio zondo spaudimo jėga F_{load} , kuri lemia d_1 ir d_2 atstumų mažėjimą. Tarplokštuminės srities kitimą per sistemą veikiančias mechaninio spaudimo jėgas galima išreikšti sąryšiu (4.1):

$$F_{intr} = F_{elstat} + F_{load} = F_{elstat} + \frac{4}{3} E_{eff} \sqrt{R} \cdot \delta_{indent}^{3/2}, \quad (4.1)$$

kur, F_{intr} atitinka pilnąją, F_{elstat} – elektrostatinės sąveikos ir F_{load} – mechaninio spaudimo, veikiančio į bandinio paviršių, jėgas. Mechaninio spaudimo narys F_{load} (4.2) formulėje aprašo sferos išspaudžiamą homogenišką, izotropinį paviršių, kuomet išspaudimo metu yra sukuriamos elastingos deformacijos. Ši mechaninio spaudimo F_{load} išraiška yra paremta Herco (Hertz) modeliu [87]. Formulėje (4.2) nurodytas dydis E_{eff} aprašo efektyvų modulį, kuris įskaito zondo ir bandinio Jungo modulį bei Puasono santykį.

Bendru atveju MGM sistemai esant mechaniškai spaudžiamai įskaitomi abu minėti veiksniai: tarp sluoksnių atstumo kitimas ir Au deformacijos. SPM kuriamos išspaudimo gylis δ yra susietas su zondo veikiančia jėga į paviršių pagal formulėje (4.2) pateiktą sąryšį. Identifikuojant pagrindinius MGM sistemoje veikiančius fizikinius mechanizmus, SPM išspaudimo gylį δ_{indent} galima aprašyti pagal formulę [87]:

$$\delta_{indent} = \left(\frac{3}{4} \cdot \frac{1}{E^* \sqrt{R}} \right)^{2/3} \cdot F_{load}^{2/3}, \quad (4.2)$$

kur R yra sferinio zondo galo spindulys, E^* yra sudėtinis modulis, apimantis Jungo modulį E_x ir Puasono santykį ν_x . Čia indeksas x žymi sistemos komponentus (medžiagas, iš kurių sudarytas zondas, tiriamas sluoksnis ir elektriškai laidus pagrindas). Įprastai naudojamas dydis E^* priimtas taikyti aprašant homogenišką padėklą veikiamą kieto zondo ir gali būti nusakytas šia išraiška [87]:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_{Pt}^2}{E_{Pt}} + \frac{1 - \nu_{Au}^2}{E_{Au}}. \quad (4.3)$$

Šioje formulėje Pt ir Au žymi atitinkamai zondą ir apatinį kontaktą. Kadangi Au sluoksnis yra ženkliai storesnis už išspaudimo gylį, nešančiosios Si/SiO₂ padėklo dalies galima nepaisyti. Tačiau, grafeną esantį ant Au paviršiaus privalu įskaityti. Šis monosluoksnis gali būti įtraukiamas į sudėtinio modulio aprašą papildant formulę pagal literatūroje pateikiamą išraišką [88]:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_{Pt}^2}{E_{Pt}} + \frac{1 - \nu_{Gr}^2}{E_{Gr}} (1 - e^{-at_{Gr}/S}) + \frac{1 - \nu_{Au}^2}{E_{Au}} e^{-at_{Gr}/S}, \quad (4.4)$$

kur E_{Gr} ir ν_{Gr} yra atitinkamai Jungo modulis ir Puasono santykis grafeno monosluoksniui, t_{Gr} yra grafeno sluoksnio storis, S yra šaknis iš kontaktinio

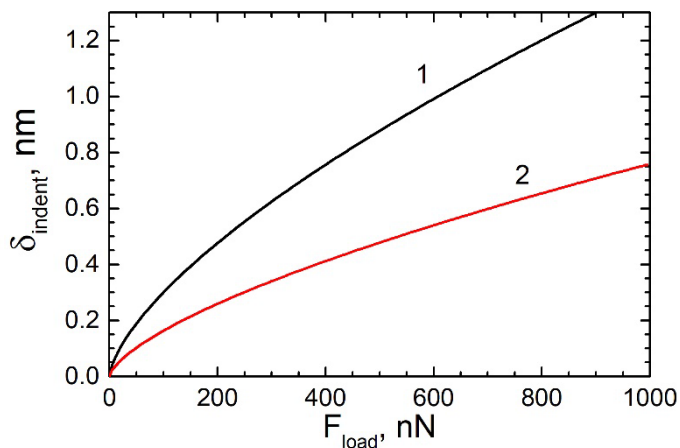
ploto ir α yra nuo zondo geometrijos priklausoma konstanta. Remiantis literatūroje pateiktais eksperimentiniais rezultatais, konstanta α buvo prilyginta vertei 1,3 [88]. Ši α konstantos vertė pasirinkta priimant sąlygą, jog įspaudimas atliekamas sferiniu paviršiumi į grafeno plokštumą, ir apskaičiuojant jos vertę mažiausių kvadratų metodu [89].

Įspaudžiant MGM sistemą, kinta sistemos ilgis L_{MGM} , o tuo pačiu ir tarpsluoksnių atstumas $d_1 + d_2$. Įspaudimo gyliui aprašyti gali būti naudojamas sąryšis:

$$\delta_{indent} = L_{MGM} + \delta_{Au} = \Delta d_1 + \Delta d_2 + \delta_{Au}, \quad (4.5)$$

kur, δ_{Au} yra apatinio Au kontakto deformacijos gylis, $L_{MGM} = d_1 + d_2$ yra MGM sistemos ilgis. Išorinei jėgai veikiant į MGM sistemą pirmiausia mažėja tarpsluoksnių atstumai, iki kol yra pasiekama kritinė F_{load} vertė. Pasiekus šią kritinę vertę ir toliau didinant spaudimo jėgą yra deformuojamas Au sluoksniu. Pagal aprašytą įspaudimo mechanizmą, galima teigti, jog $\delta_{indent} = L_{MGM}$, kol $F_{load} < F_{krit}$. Tai lemia, jog galima susieti tarpplokštuminės srities atstumus su prispaudimo jėga kaip sistemos įspaudimo gylį δ_{indent} su išorine zondo spaudimo jėga F_{load} .

Remiantis (4.3), (4.4) ir (4.5) formulėmis, galima įvertinti MGM sistemos įspaudimą. Modeliniuose skaičiavimuose naudojant dažniausiai literatūroje aprašomas Jungo modulio ir Puasono santykio vertės platinai $E_{Pt} = 168$ GPa, $\nu_{Pt} = 0,38$, auksui $E_{Au} = 78$ GPa, $\nu_{Au} = 0,44$ ir grafenui $E_{Gr} = 0,7$ TPa, $\nu_{Gr} = 0,41$ buvo apskaičiuota SPM įspaudimo priklausomybė nuo mechaninio spaudimo jėgos F_{load} [90], [91], [92], [93]. Skaičiavimai grafiškai atvaizduoti 17 pav.



17 pav. Apskaičiuota įspaudimo gylis δ_{indent} priklausomybė nuo veikiančios zondo mechaninio spaudimo jėgos F_{load} , esant sistemai be grafeno (1) ir su vienasluoksniu grafenu (2). Adaptuota pagal [P1].

Pagal modelinių skaičiavimų rezultatus, pateiktus 17 pav., didėjant MGM sistemą veikiančiai mechaninio spaudimo jėgai F_{load} įspaudimo gylis be grafeno (17 pav., (1) kreivė) kinta daug greičiau, negu modeliuojant sistemą su grafeno sluoksnio įskaitymu (17 pav., (2) kreivė). Tai įrodo, jog grafeno įskaitymas modeliuojant sistemos MGM ilgio L_{MGM} kitimą nuo mechaninio spaudimo yra privalomas, kuomet analizuojama MGM struktūra.

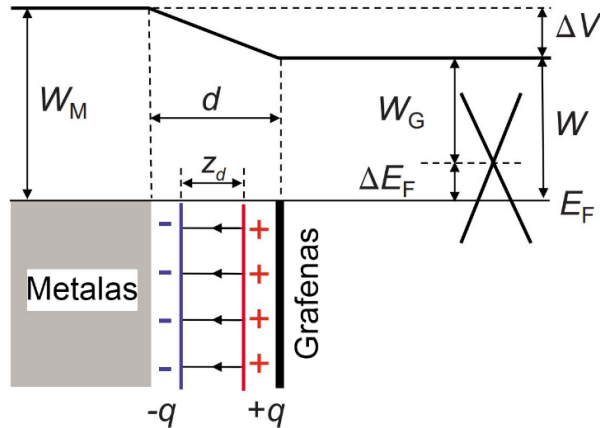
4.1.3. Krūvio persiskirstymo pusiausvyros nulemtos kontakto elektroninės charakteristikos

Sudarant MG sistemą mechaniniu būdu, kontakto vietoje vyksta krūvių persiskirstymas, lemiantis sistemos Fermi lygmens E_F ir elektrinių savybių pokyčius. Krūvių persiskirstymo metu elektronai (skylės) pereina iš metalo į grafeną, taip pakeičiant E_F lygmens padėtį grafene Dirako taško atžvilgiu, atitinkamai aukštyn (žemyn) nuo savitosios vertės. Kadangi būsenų tankis grafene yra santykinai labai mažas, palyginti su įprastu metalų paviršiuje esančiu būsenų tankiu, pagrindiniai elektroniniai pokyčiai vyksta grafeno plokštumoje. Metalo ir grafeno sluoksniams sąveikaujant per elektrostatines jėgas, medžiagų elektroninės struktūros išlieka ženkliai nepakitusios, o MG išlaisvinimo darbas W ir E_F pokytis siejasi sąryšiu:

$$\Delta E_F = W - W_G \quad (4.6)$$

Čia W yra MG sistemos išlaisvinimo darbas, o W_G – savitasis grafeno išlaisvinimo darbas.

Dėl krūvio pernašos tarp grafeno ir metalo sluoksnių tarpfluoksninėje srityje susidaro dipoliai ir potencialo pokytis ΔV , kurie atitinkamai pažymėti 18 pav.. Naudojant metalo paviršiaus plokštumos, grafeno paviršiaus ir tarpfluoksninės sritys elektronų tankio vidurkius, MG struktūrai galima taikyti plokščiojo kondensatoriaus analogiją, siekiant nusakyti potencialo pokytį ΔV .



18 pav. Schematiškas sistemos parametrų atvaizdavimas, naudojamų analizuojant grafeno ir metalo tarpfluoksnio dipolio ir potencialo laiptelio formavimąsi grafeno ir metalo sandūroje [3].

Remiantis 18 pav. pateikta schema, krūvio pasiskirstymą MG sistemoje galima laikyti kaip du skirtingai įkrautus lygiagrečius lakštus, kurių efektyvusis krūvio atstumas $z_d < d$. Kadangi pusiausvyros atstumas tarp grafeno ir metalo sluoksnių yra angstromų (Å) eilės, sąveikai tarp sluoksnių didelę įtaką daro banginių funkcijų persidengimas. Todėl susidarantis potencialo pokytis ΔV tarp lygiagrečių metalo ir grafeno paviršių labai priklauso nuo efektyviojo krūvio atstumo z_d ir atitinkamai nuo atstumo tarp sluoksnių d ($\Delta V \sim f(d)$). Tuomet, grafenu padengto metalo išlaisvinimo darbas:

$$W(d) = W_M - \Delta V(d). \quad (4.7)$$

Remiantis (4.8) lygtimi, kontakto potencialas ΔV gali būti laikomas pagrindiniu parametru, lemiančiu sistemų išlaisvinimo darbų ir grafeno

juostinės struktūros pokyčius, t. y. metalas – grafenas sandūros barjero aukštį. Šį kontakto potencialą galima išskaidyti komponentais:

$$\Delta V(d) = \Delta_{tr}(d) + \Delta_c(d), \quad (4.8)$$

kur $\Delta_{tr}(d)$ narys aprašo pirminį krūvio persiskirstymą tarp grafeno ir metalo dėl išlaisvinimo darbų skirtumo, o $\Delta_c(d)$ apibūdina trumpojo nuotolio sąveiką, atsirandančią dėl metalo ir grafeno banginių funkcijų persidengimo. Antrasis narys $\Delta_c(d)$ gali būti žymimas kaip:

$$\Delta_c(d) = e^{-\gamma d}(a_0 + a_1 d + a_2 d^2), \quad (4.9)$$

kur $d = d_{MG}$ (atstumas tarp grafeno ir metalo). Parametrai γ , a_0 , a_1 ir a_2 yra gauti DFT-LDA skaičiavimais variui, pritaikius sąryšius $\Delta E_F \sim f(d)$ ir $W - W_G \sim f(d)$ [3]. Didėjant tarpsluoksnio atstumui d , šis narys eksponentiškai mažėja, o galiausiai pasiekia kritinę ribą, kai $d \gg$ van der Waalso sąveikos atstumą, ir tampa nereikšmingas.

Pagal naudojamą MG sistemos plokščiojo kondensatoriaus analogiją galima apskaičiuoti krūvių persiskirstymo poveikį potencialo komponentei $\Delta_{tr}(d)$:

$$\Delta_{tr}(d) = \alpha N(d) z_d = \alpha N(d) \cdot (d - d_0). \quad (4.10)$$

Čia $\alpha = \frac{e^2}{\epsilon_0 A} = 34.93 \frac{eV}{\text{\AA}}$ (A - grafeno gardelės plotas ($A = 0,0518 \text{ nm}^2$)), $N(d)$ – elektronų tankis (gardelėje). Pažymėtina, kad $N(d) > 0$ indikuoja elektronų srautą iš grafeno į metalą, o $N(d) < 0$ žymi krūvio pernašą iš metalo į grafeną. Efektyvusis krūvio atstumas z_d čia aproksimuojamas kaip skirtumas tarp tarpsluoksninio srities atstumo d ir mažiausio atstumo krūvio dipoliui tarp metalo ir grafeno d_0 ($z_d = d - d_0$). Parametras d_0 yra universalus ir taip pat gautas atlikus DFT skaičiavimus sistemoje su Cu (111).

Įvertinus $N(d)$ ir jo ryšį su Fermi energijos lygmens pokyčiu ΔE_F , galima įvertinti MG sistemos ΔE_F ir W . Mažos energijos intervale $|E| \leq \pm 1 \text{ eV}$ aplink Dirako tašką būsenų tankis grafene yra priimtas laikyti

$$D(E) = D_0 |E|, \quad (4.11)$$

rodantis tiesinę priklausomybę, kur $D_0 = 0,09 /(\text{eV}^2 \text{ gardelės})$. Integruojant (4.11) iš neutralumo taško, $N(d)$ išraiška apibrėžia minėtą ryšį su Fermi

energijos lygmens pokyčiu, kurį kartu su ankstesnėmis išraiškomis galima užrašyti kaip:

$$\Delta E_F(d) = \pm \frac{\sqrt{1 + 2\alpha D_0(d - d_0) \cdot |W_M - W_G - \Delta_c(d)|} - 1}{\alpha D_0(d - d_0)}. \quad (4.12)$$

Čia $\text{sign}(\Delta E_F) = \text{sign}(W_M - W_G - \Delta_c)$.

Kadangi grafeno legiravimas keičiasi iš p tipo į n tipą (ir atvirkščiai), kai Fermi energijos lygmuo susilygina su Dirako tašku, tuomet $\Delta E_F = 0$. Šiuo atveju metalo išlaisvinimo darbą nusako kritinė vertė:

$$W_0(d) = W_G + \Delta_c(d). \quad (4.13)$$

Sudarant MGM sistemą, susidedančią iš dviejų MG sandūrų, krūvių persiskirstymas vyksta abiejuose struktūros tarpsluoksniuose. Kadangi abu MG kontaktai yra susieti į vieną MGM sistemą, Fermi energijos lygmens pokyčiai tampa lygūs:

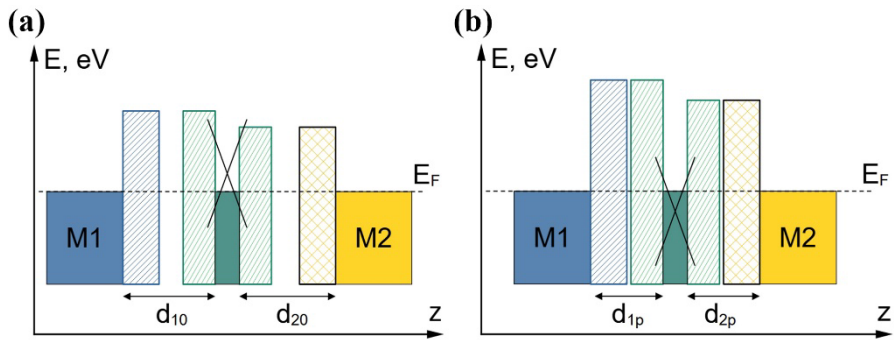
$$\Delta E_{F-M1}(d_{M1}) = \Delta E_{F-M2}(d_{M2}) \quad (4.14)$$

Tenkinant termodinaminės pusiausvyros sąlygą, E_F abejuose MG sandūrose taip pat privalo susilyginti. Ši sąlyga aprašoma energetiniu sistemos balansu, įvedant bendrą E_F lygmens padėtį MGM sistemai:

$$W(d_{M1}) = W_{M1} - \Delta V_{M1}(d_{M1}) = -F_{Gr} = W(d_{M2}) = W_{M2} - \Delta V_{M2}(d_{M2}), \quad (4.15)$$

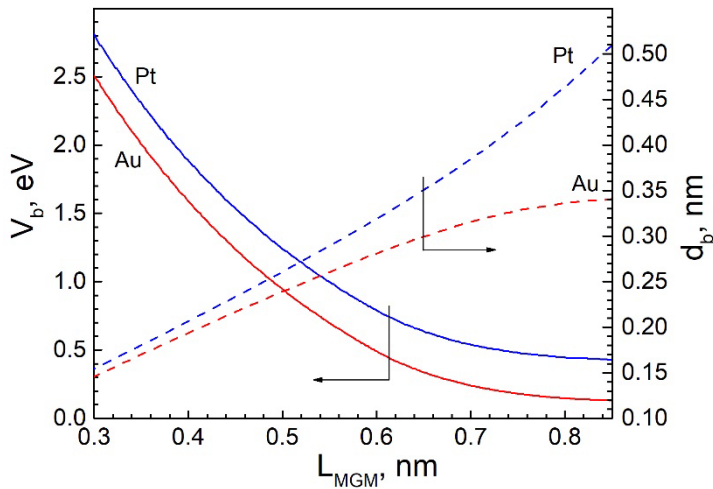
kur F_{Gr} aprašo Fermi energijos lygmens padėtį grafeno plokštumoje.

Pagal (4.15) išraišką susiejus E_F lygmens padėtį MGM sistemoje, apibrėžiama MGM sistemos pusiausvyros sąlyga, tuo pačiu lemianti ir energetinių barjerų tarpsluoksniuose charakteristikas. Pusiausvyros būsenoje esančios MGM sistemos energijų plokščių juostų schemą, kontakto sudarymo (a) ir mechaninio spaudimo (b) etapai, iliustruoja 19 pav.



19 pav. Elektronų energijų supaprastinta plokščių juostų schema MGM sistemoje pusiausvyros metu dvejose stadijose: kontakto sudarymo (a) ir esant mechaniniam spaudimui (b). Adaptuota pagal [P1].

Kadangi MGM sudarytoje struktūroje naudojami skirtingi Pt ir Au metalai, krūvių pasiskirstymai abiejose grafeno plokštumos pusėse nėra vienodi, kaip atvaizduota 19 pav. schemoje. Skirtinga sąveika Pt-Gr ir Au-Gr sandūrose yra nulemta skirtingos medžiagų tarpusavio sąveikos, kuri taip pat apsprendžia ir tarpfluoksnų savybes, tokias kaip tarpfluoksnio atstumas ar energinių barjerų dydis. Sąveikos skirtumą iliustruoja 20 pav. pateikta priklausomybė.



20 pav. Modeliniai barjero aukščio V_b ir barjero pločio d_b priklausomybės nuo MGM sistemos ilgio L_{MGM} (atstumo tarp metalų) Au ir Pt kontaktams. Adaptuota pagal [P1].

20 pav. pateikiamos energinių barjerų (V_{b1} ir V_{b2}) ir tarpsluoksnių atstumų (d_1 ir d_2) priklausomybės nuo sistemos ilgio L_{MGM} kitimo (atstumas tarp metalinių kontaktų). Skaičiavimai atlikti remiantis Fermi energijos lygmens poslinkio ΔE_F priklausomybės nuo tarpsluoksnių atstumo d formule (4.12). Pagal 20 pav. pateiktų skaičiavimų rezultatais nustatyta, jog potencialinis barjeras elektronams yra aukštesnis Pt-Gr sandūroje, negu Au-Gr. Taip pat, tarpsluoksnių atstumas tarp Au-Gr mažėja greičiau negu Pt-Gr kai sistema veikiama mechaninio spaudimo dėl besileidžiančio Pt zondo.

4.2. VOLTAMPERINĖS CHARAKTERISTIKOS DARINYJE METALAS-GRAFENAS-METALAS

4.2.1. Tunelinė srovė darinyje metalas-grafenas-metalas

Srovės kanalas MGM struktūroje, sudarytas statmenai grafeno plokštumai, supaprastintu atveju gali būti laikomas kaip tunelinės srovės kanalas per potencialinį barjerą. Ši sąlyga pagrįsta grafeno izoliuojančiomis savybėmis, statmenai grafeno plokštumai [94], [95]. Pridėjus tam tikrą elektrinį lauką prie grafeno plokštumos abiejose pusėse esančių elektrodų, MGM sistemoje sukuriama tunelinė srovės kanalas. Jei pridėtos išorinės įtampos dydis ženkliai neiškreipia energinių juostų diagramos, t.y., galioja sąlyga $U < V_b/e$, kur U – išoriškai pridėama įtampa, V_b – potencialinio barjero aukštis, e – elementarusis krūvis, potencialinis barjeras srovei sistemoje laikomas stačiakampiu ir dominuoja tiesioginio tuneliavimo per barjerą mechanizmas [96], [57]. Tiesioginio tuneliavimo srovę galima aprašyti remiantis John G. Simmons formulės išraiška:

$$I = S \cdot \left(\frac{q}{4\pi^2 \hbar d^2} \right) \left\{ \left(V_b - \frac{qU}{2} \right) \exp \left[\frac{-2d(2m)^{\frac{1}{2}}}{\hbar} \left(V_b - \frac{qU}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] - \left(V_b + \frac{qU}{2} \right) \exp \left[\frac{-2d(2m)^{\frac{1}{2}}}{\hbar} \left(V_b + \frac{qU}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \right\}, \quad (4.16)$$

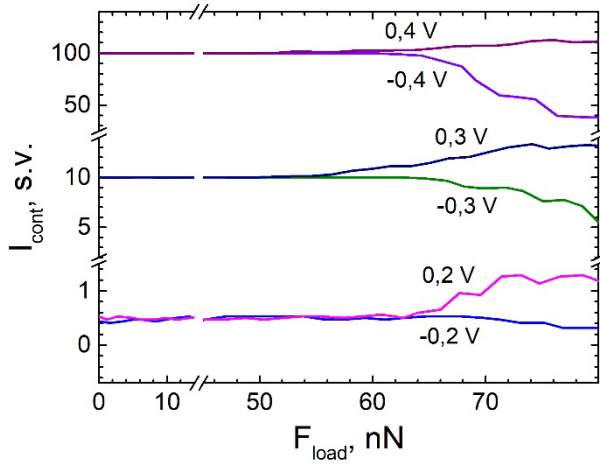
kur d – barjero plotis, V_b – barjero aukštis, m – elektrono masė, q – elektrono krūvis (elementarusis krūvis), \hbar – redukuotoji Planko konstanta, S – kontakto plotas. Pateiktoje (4.16) srovės tankio formulėje yra įskaitoma tunelinė srovė pratekėjusi per barjerą (pirmasis narys riestiniuose skliaustuose) ir taip pat

atsispindėjusi (nepratekėjusi) srovės dalis (antrasis narys riestiniuose skliaustuose) [57].

John G. Simmons srovės tankio formulėje išskiriami 2 svarbūs MGM sistemai dydžiai, kurie turi ženklų indėlį į tuneliavimo srovės dydį: tunelinio barjero plotis $d = L_{\text{MGM}}$ ir barjero aukštis V_b . Remiantis 4.1.3. skyriumi, tunelinę srovę MGM sistemoje galima susieti su ją veikiančia mechaninio spaudimo jėga F_{load} , kurią išoriškai kuria Pt zondas. Siekiant ištirti kaip eksperimentuose tiriamoje Pt-Gr-Au sistemoje barjero pločio d kitimas susijęs su išorinio spaudimo jėga F_{load} yra reikalingi 2 atskaitos taškai, apibrėžiantys pradinę ($F_{\text{load}} = 0$ nN) ir mechaninio spaudimo metu esančią ($F_{\text{load}} > 0$ nN) sistemos būsenas.

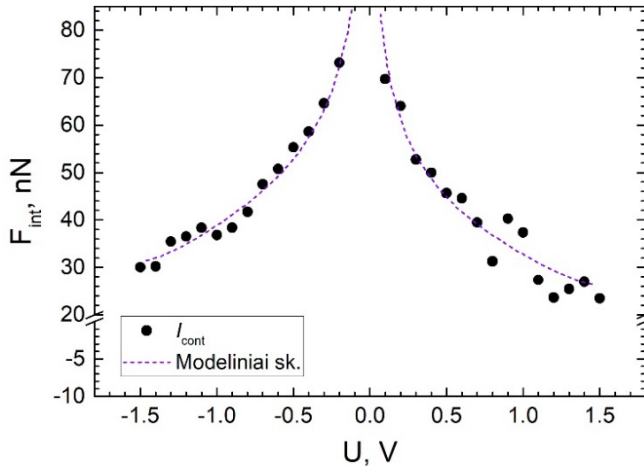
Pirmas taškas gali būti susietas su paviršių liečiančiu zondų. Kontaktas tarp zondo ir grafeno sluoksnio apibrėžia pradinį MGM sistemos ilgį $L_{\text{MGM}0}$, kai nėra jokio mechaninio spaudimo ($F_{\text{load}} = 0$ nN) ir nėra jokios srovės, tekančios statmenai per grafeno plokštumą ($I_{\text{cont}} = 0$ nA). Antrasis atskaitos taškas gaunamas iš eksperimentinių tunelinės srovės sistemoje I_{cont} nuo mechaninio spaudimo jėgos F_{load} rezultatų, kuriuose nustatoma slenkstinė tunelinės srovės vertė virš triukšmo lygio ($I_{\text{cont}} > 0$ nA) sistemoje veikiant išorinei jėgai F_{load} . Išoriškai veikianti spaudimo jėga tolygiai mažina atstumą tarp kontaktų mažinant sistemos ilgį L_{MGM} .

Slenkstinės srovės nustatymo eksperimentų serija Pt-Gr-Au sistemoje buvo atlikta tolygiai didinant išorinę Pt zondo veikimo jėgą F_{load} į Gr plokštumą, iki kol srovės vertės sistemoje tampa išmatuojamomis. Eksperimentų metu ši sąlyga buvo pasiekama su $F_{\text{load}} < 120$ nN. Srovės slenkstinė vertė fiksuota viršijant triukšmo lygį elektrinėje grandinėje, kuris eksperimentų metu buvo $I_{\text{noise}} \approx 5 \times 10^{-10}$ A. Tipiški šių eksperimentų rezultatai pavaizduoti 21 pav. paveiksle, esant prijungtai išorinės DC įtampos vertei.



21 pav. Tunelinės srovės I_{cont} priklausomybė nuo išorinės jėgos F_{load} , kai yra pridėta išorinė įtampa U . Adaptuota pagal [P1].

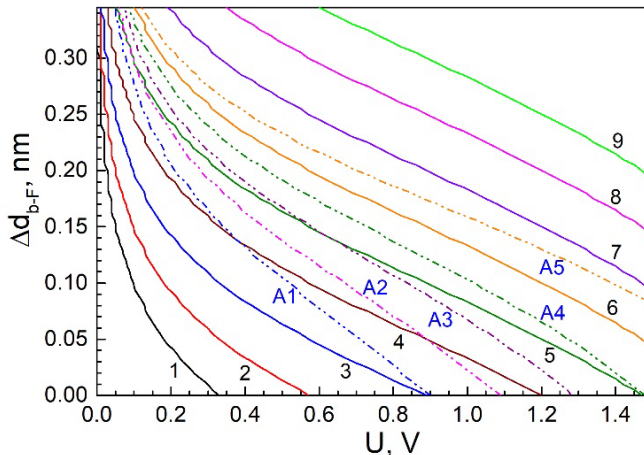
Iš eksperimentinių rezultatų, pateiktų 21 pav., buvo nustatyta jog detektuojamos srovės sistemoje pradžios padėtis kinta ir priklauso nuo išorinės spaudimo jėgos vertės F_{load} . Siekiant nustatyti kitimo tendenciją, buvo atidėta išorinės spaudimo jėgos vertė F_{load} , ties kuria stebima detektuojamos srovės pradžia, ir pavaizduota nuo išoriškai pridėamos įtamos, kuri eksperimentų metu buvo apibrėžta intervale $-1,5\text{V} \leq U \leq 1,5\text{V}$. Grafinis šių rezultatų atvaizdavimas pateiktas 22 pav. kaip F_{int} (F_{load} vertė, kai $I_{\text{cont}} > 5 \times 10^{-10}$ A) priklausomybė nuo U .



22 pav. Išorinės jėgos F_{int} , reikalingos detektuoti srovės signalą sistemoje I_{cont} ($I_{\text{cont}} > 5 \times 10^{-10}$ A), priklausomybė nuo pridėtos įtamos U . Adaptuota pagal [P1].

Kaip matyti 22 pav. pateiktame grafike, išorinės jėgos vertė F_{int} , ties kuria detektuojama srovės sistemoje pradžia I_{cont} priklauso nuo pridėtos išorinės įtamos U . Siekiant užregistruoti esančią tunelinę srovę struktūroje, yra reikalinga išorinė zondo prispaudimo jėga F_{int} , kurios dydis yra mažesnis, kai prijungtos prie darinio išorinės įtamos vertė yra didesnė. Remiantis eksperimentine F_{int} nuo U priklausomybe, galima teigti, jog tunelinio laidumo kanalui statmenai grafeno plokštumai sudaryti yra reikalingas mechaninis spaudimas sistemoje, viršijantis $F_{\text{load}} = 20$ nN vertę.

Taip pat, F_{int} nuo U priklausomybė buvo panaudota išorinės mechaninės jėgos F_{load} ir MGM sistemos barjerų pločio d , bei sistemos ilgio L_{MGM} , sąryšiui nustatyti, kai prie sistemos yra prijungta išorinė įtampa U . Kadangi 22 pav. pateikti rezultatai galėjo būti panaudoti antrajam barjero pločio ir mechaninės spaudimo jėgos susiejimui reikalingam atskaitos taškui, buvo atlikti galimo tarpsluoksnio barjero pločio ir aukščio kitimo modeliniai skaičiavimai MGM sistemoje, kai ją veikia išorinė jėga F_{load} . Skaičiavimai atlikti taikant (4.16) formulę, pagal kurią detektuojamos MGM sistemoje srovės vertė apskaičiuota naudojant 3.1.4 skyriuje pateiktus zondo matmenis. Fiksavus detektuojamos srovės vertę I_{cont} , buvo apskaičiuoti galimi barjerų pločiai d ir aukščiai V_b , atitinkamai fiksuojant I_{cont} ir d arba I_{cont} ir V_b parametrų poras, bei apskaičiuojant trečiąjį parametru, kai prie sistemos pridėdama išorinė įtampa U . MGM sistemos srovės mechanizmo modeliniai skaičiavimai pateikti 23 pav., grafiškai vaizduojantys barjero pločio kitimą Δd_{b-F} nuo pridėtos išorinės įtamos U .



23 pav. Modeliniai barjero pločio kitimo Δd_{b-F} nuo pridėtos išorinės įtamos U skaičiavimai, remiantis (4.17) lygtimi. Adaptuota pagal [P1].

Grafiškai atvaizduotose 23 pav. priklausomybėse išsitiesinės linijos atvaizduoja barjero pločio d_{b0} vertes, kai barjero aukštis $\Delta V_b = 1,2$ eV. Skaičiai prie kreivių atitinka vertes: 1 – 0,6 nm; 2 – 0,65 nm; 3 – 0,7 nm; 4 – 0,75 nm; 5 – 0,8 nm; 6 – 0,85 nm; 7 – 0,9 nm; 8 – 0,95 nm; 9 – 1 nm. Atitinkamai, punktyrinės kreivės atvaizduoja ΔV_b vertę, kai $d_{b0} = 0,85$ nm. Pažymėtos kreivės atitinka šias vertes: A1 – 0,8 eV; A2 – 0,9 eV; A3 – 1 eV; A4 – 1,1 eV; A5 – 1,3 eV.

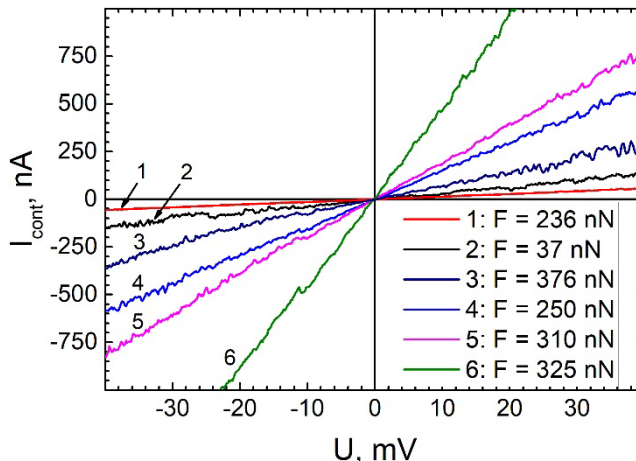
Apskaičiuotos ir 23 pav. atvaizduotos kreivės apibrėžė MGM sistemos tarpsluoksnių barjerų matmenis, kurie yra priimtini taikyti eksperimentinės Pt-Gr-Au sistemos modelio aprašyme, kai tunelinė srovė yra ties detektuojama verte $I_{cont} > 5 \times 10^{-10}$ A. Pagal 23 pav. pateiktus rezultatus, siekiant detektuoti tunelinę srovę laidumo kanale I_{cont} , kintant pridedamai išorinei įtampai U , turi pakisti barjero plotis d . Tai lemia, jog tarpsluoksnių atstumas, kuris nusako ir barjero plotį d , privalo būti atitinkamai keičiamas, siekiant užtikrinti detektuojamą tunelinę srovę MGM sistemoje. Ši sąlyga apibrėžia mechaninio spaudimo būtinybę MGM sistemoje, iki kol tunelinė srovė viršys detektuojamą lygį.

Pagal geriausią 23 pav. pateiktų modelių kreivių sutapimą su detektuojamos srovės eksperimentiniais duomenimis pateiktais 22 pav., nustatyta, jog MGM sistemoje galima laikyti susidarantį maždaug $V_b = 1,2$ eV aukščio ir $d_b = 0,85$ nm (8,5 Å) pločio barjerą, kai prie sistemos pridedama išorinė įtampa yra intervale $\pm 1,5$ V. Apskaičiuoti barjero matmenys nusako MGM sistemos elektrines charakteristikas, lemiančias tunelinę srovę apibrėžtame įtampų tyrimo intervale. Parinktų parametrų tinkamumas įrodomas modelių skaičiavimų atvaizdavimu punktyrine linija 22 pav. pateiktoje eksperimentinėje F_{int} priklausomybėje nuo U .

4.2.2. Voltamperinės charakteristikos

Siekiant sistemoje MGM ištirti srovės pernašą statmenai grafeno plokštumai buvo atlikti voltamperinių charakteristikų (I-V) matavimai. Matavimų metu buvo fiksuojama zondo prispaudimo jėga ir keičiant išoriškai pridedamą įtampą U matuojama srovė darinyje I_{cont} . Pasirinkta matavimų metodika leido užtikrinti stabilią zondo padėtį bandinio paviršiaus atžvilgiu, išvengiant kontakto ploto ar laidumo kanalo ilgio pokyčių. Kadangi MGM sistemoje tunelinei srovei sudaryti yra reikalingas mechaninis sistemos spaudimas, kuris leidžia sumažinti pridedamą išorinę įtampą ir išvengti barjerų matmenų iškreipimo bei papildomų krūvio pernašos mechanizmų pokyčių, matavimai buvo atlikti veikiant fiksuotai išorinei jėgai $F_{load} > 20$ nN.

Fiksuotos išorinės jėgos vertės parinktos siekiant iširti tunelinės srovės kanalo savybes, esant skirtingai elektrinei barjerų konfiguracijai. Eksperimentų metu buvo naudojamas išorinės įtampos intervalas $U = \pm 40$ mV, tenkinant tiesioginio tuneliavimo sąlygą per stačiakampį barjerą ($U < V_b/e$). I-V matavimų rezultatai pateikiami 24 pav.



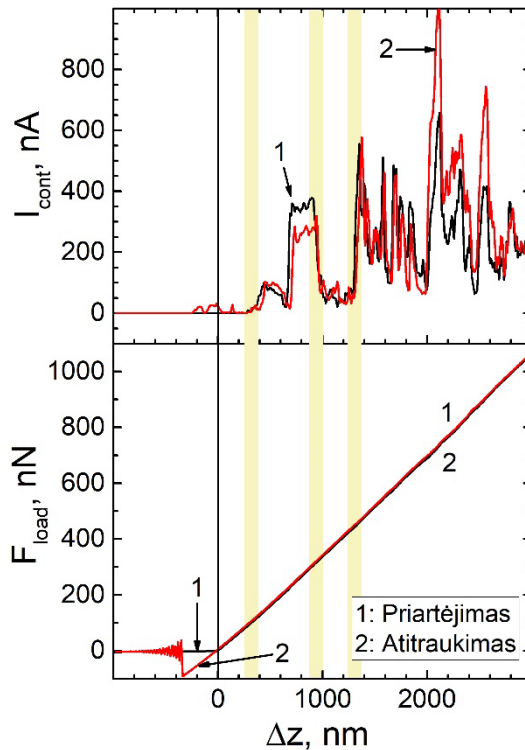
24 pav. I-V charakteristikos esant fiksuotai išorinei spaudimo jėgai F_{load} . Adaptuota pagal [P1].

Atlikus tyrimą pastebėta, jog laidumas sistemoje MGM kinta nemonotoniškai, keičiant išorinės jėgos dydį F_{load} . Nemonotoniškas srovės kitimas 24 pav. pateiktose I-V kreivėse pasireiškia, kai didėjant sistemą veikiančiai išorinei jėgai F_{load} laidumas sistemoje atitinkamai didėja ar mažėja, priklausomai nuo F_{load} vertės. Esant fiksuotai išorinei įtampai $U = -40$ mV, srovė tekanti per bandinį $I_{cont} \approx -800$ nA, kai prispaudimo jėga yra $F_{load} = 310$ nN, o ją padidinus iki $F_{load} = 370$ nN, srovė sumažėja daugiau kaip du kartus iki $I_{cont} \approx -350$ nA. Panašus dėsningumas pastebimas ir kitoms fiksuotoms prispaudimo jėgoms F_{load} . Netolygus laidumo sistemoje kitimas nuo išorinės jėgos indikuoja veikiančius papildomus srovės pernašos mechanizmus, kurie turi ženklų įtaką srovės pernašai statmenai grafeno plokštumai.

4.2.3. Srovės priklausomybė nuo tarpfluoksnio

Norėdami išsiaiškinti MGM sistemoje veikiančius papildomus srovės pernašą lemiančius mechanizmus dėl tarpfluoksnų atstumo kitimo, atlikome

kombinuotus SPM jėgos spektroskopijos ir tunelinių srovių matavimus. Šiuose eksperimentuose keičiant F_{load} sistemoje, buvo pakeičiamas tarp atominis atstumas ir matuojama tunelinė srovė, esant pridėtai fiksuotai išorinei įtampai. Matavimuose pridėta fiksuota išorinė įtampa leido sumažinti krūvio pernašos mechanizmo pokyčius sistemoje dėl papildomo krūvių persiskirstymo. Išoriškai pridedama įtampa buvo apribota mV diapazone, siekiant sumažinti išorinės įtampos įtaką tunelinio laidumo kanalo tyrimui. Tipiškos eksperimentiškai išmatuotos tunelinės srovės I_{cont} ir veikiančios zondo prispaudimo jėgos F_{load} priklausomybės nuo zondo postūmio Δz pavaizduotos 25 pav., kai prijungta išorinė įtampa $U = 15$ mV.



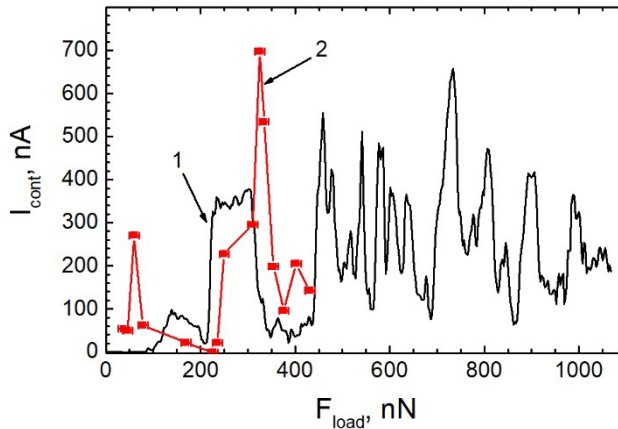
25 pav. (a) Tunelinės srovės I_{cont} . (nA) (viršutinė dalis) ir bandinio paviršių veikiančios jėgos F_{load} (nN) (apatinė dalis) priklausomybė nuo zondo padėties Δz (nm) virš bandinio paviršiaus. Adaptuota pagal [P1].

Atlikus jėgos spektroskopijos eksperimentus nustatyta, jog MGM sistemoje matavimų metu daugiausiai buvo sukeliama elastinio pobūdžio deformacijos zondo kontakto vietoje. Tai patvirtina priartėjimo (1) ir atitraukimo (2) jėgos kreivių (25 pav. apatinė dalis) persiklojimas zondui esant

mechaniniame kontakte su bandiniu, t.y., kai $\Delta z > 0$ nm ir $F_{load} > 0$ nN, bei tiesiškas F_{load} kitimas nuo Δz pagal Huko dėsnį. Jėgos kreivių sutapimas abejomis zondo judėjimo kryptimis indikuoja, jog tiriamoje MGM sistemoje nebuvo suardytas grafo sluoksnis, kas galėtų lemti fiksuojamą šuolišką tunelinės srovės kitimą.

Išmatavus kombinuotas jėgos ir tunelinių srovių spektroskopijos priklausomybes pastebėtas šuoliškas tunelinių srovių kitimas, pasireiškiantis srovės padidėjimu ar sumažėjimu, esant tam tikrai išorinio spaudimo jėgai F_{load} . Pavyzdžiui, esant $F_{load} \approx 300$ nN, srovės vertė $I_{cont} \approx 380$ nA, o padidinus prispaudimą iki $F_{load} \approx 400$ nN, srovė sumažėja iki $I_{cont} < 50$ nA vertės. Srovės šuoliški pokyčiai taip pat išlieka stabilūs sistemoje ties tam tikromis F_{load} vertėmis, nepriklausomai nuo mechaninio spaudimo kitimo krypties, t.y., nuo zondo judėjimo krypties, lemiančios mechaninio spaudimo didėjimą (25 pav. apatinis langas, (1)) ir mažėjimą (25 pav. apatinis langas, (2)).

Srovės pernašos tyrimuose MGM sistemą veikianti spaudimo jėga ir pridėdama išorinė įtampa gali sukelti pokyčius pačioje sistemoje, lemiančius šuolišką srovės kitimą. Skirtingais matavimo metodais sukelti tendencingi srovės pokyčiai nurodo, jog MGM sistemoje veikia specifinis srovės pernašos mechanizmas. Srovės pernašos mechanizmą pagrindžiantis tunelinės srovės kitimas atvaizduotas kaip I_{cont} priklausomybė nuo F_{load} ir pateiktas 26 pav., remiantis rezultatais iš kombinuotų jėgos ir tunelinių srovių spektroskopijos (26 pav. (1)), bei I-V (26 pav. (2)) matavimų.



26 pav. Tunelinės srovės I_{cont} priklausomybė nuo išorinės spaudimo jėgos F_{load} . Juoda linija (1) – matavimai iš jėgos spektroskopijos eksperimentų, raudona linija (2) – matavimai iš I-V charakteristikų tyrimo. Pridėta išorinė įtampa $U = 15$ mV. Adaptuota pagal [P1].

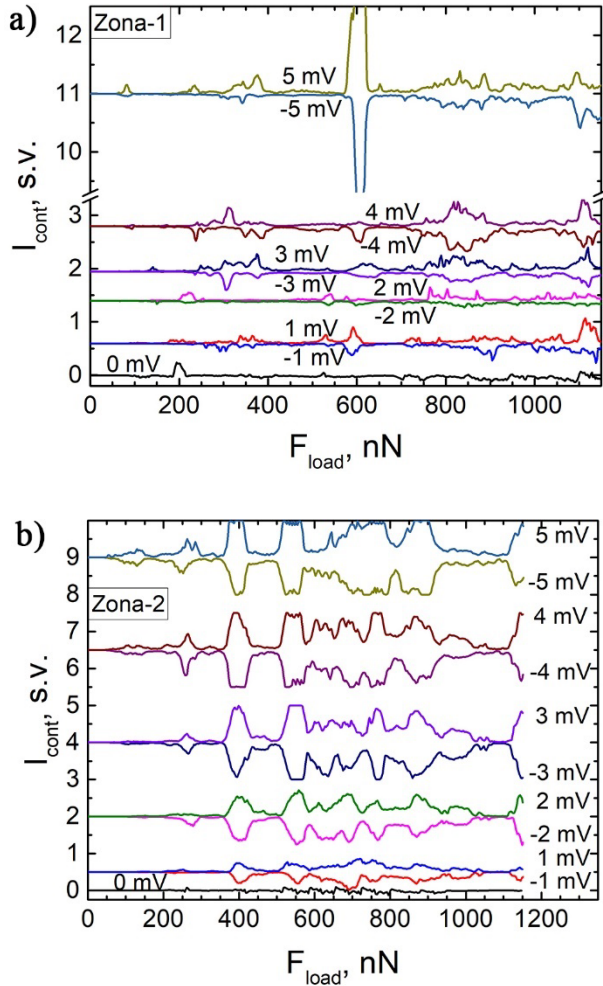
Remiantis 26 pav. pateiktu skirtingų metodikų rezultatų palyginamuoju grafiku, pastebėta, jog šuoliškas srovių kitimas MGM sistemoje sukuriamas nepriklausomai nuo sistemos elektrines charakteristikas keičiančio veiksnio prigimties. Tiek kombinuota jėgos ir srovės spektroskopija (1), tiek standartiniais I-V matavimais (2) gautose priklausomybėse tunelinių srovių I_{cont} nuo išorinės jėgos F_{load} priklausomybės pasižymi ta pačia tendencija. Remiantis šiais rezultatais, esant skirtingiems sistemos veikimo mechanizmom, galima daryti prielaidą, jog MGM sistemoje veikiantis srovės pernašos mechanizmas ženkliai priklauso nuo tarpsluoksnio.

4.3. IŠORINĖS MECHANINĖS PRISPAUDIMO JĖGOS ĮTAKA SROVEI STATMENAI GRAFENO LAKŠTUI

4.3.1. Srovės priklausomybė nuo prispaudimo jėgos

Siekiant išsiaiškinti šuolišką srovės kitimo priklausomybę, nulemtą išorine jėga keičiamo tarpsluoksnio tarpo, buvo ištirta I_{cont} priklausomybė nuo F_{load} , sistemoje pokyčius kuriant iš esmės tik dėl prispaudimo jėgos. Ši sąlyga buvo paremta mažų išorinių įtampų naudojimu, siekiant minimizuoti jos įtaką ir išlaikyti MGM sistemą artimoje pusiausvyrai būsenoje.

Prispaudimo jėgos įtakos laidumo kanalui tyrimų metu buvo atliktos matavimų serijos dvejose tipiška pagal savo laidumą besiskiriančiose grafeno bandinio paviršiaus vietose, nustatytose iš SPM topografijos ir tunelinių srovių pasiskirstymo žemėlapių (14 pav.). Matavimų serijos metu buvo naudojamos (0 - ±5) mV diapazone pridedamos išorinės įtampos U vertės. Matavimų serijos eksperimentiniai rezultatai pateikti 27 pav.

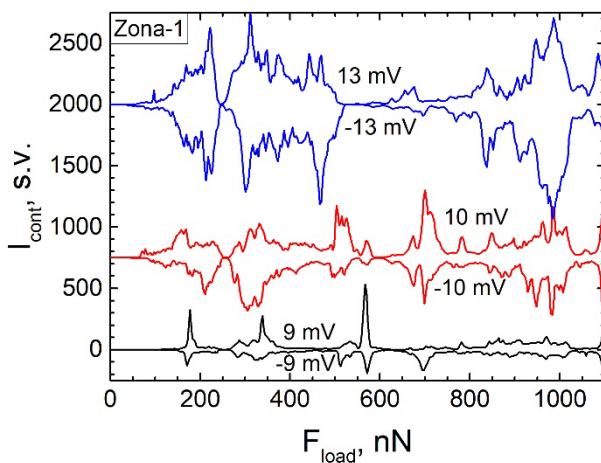


27 pav. Elektrinės srovės I_{cont} priklausomybė nuo mechaninio spaudimo F_{load} , kai prijungta išorinė įtampa prie sistemos $\pm U$ (a) didesnio ir (b) mažesnio laidumo bandinio paviršiaus srityse. Adaptuota pagal [P1].

Iš 27 pav. pateiktų matavimų rezultatų nustatyta, jog srovė kito šuoliškai, išreikštais srovės padidėjimais (maksimumais) arba sumažėjimais esant tam tikrai išorinės jėgos vertei F_{load} . Nustatytą srovės kitimo dėsningumą ypatingai aiškiai atvaizduoja 27 pav. (b) dalyje pateikti rezultatai, kuriuose srovė I_{cont} ženkliai padidėja kai sistemą veikianti jėga atitinka $F_{\text{load}} \approx 400$ nN, $F_{\text{load}} \approx 550$ nN ir sekančias vertes, nepriklausomai nuo išorinės pridėtos įtampos U . Nors 27 pav. (a) dalyje pateiktuose rezultatuose taip pat išmatuojamas sisteminis I_{cont} padidėjimas F_{load} atžvilgiu, tačiau I_{cont} amplitudė ir padėtis F_{load} atžvilgiu yra skirtinga dėl galimai besiskiriančio

lokalios grafeno srities laidumo. Kadangi srovės maksimumų pasiskirstymas F_{load} atžvilgiu priklausė nuo matavimo vietos grafeno paviršiuje, I_{cont} nuo F_{load} priklausomybę priimtina laikyti lokalios grafeno paviršiaus vietos identifikaciniu žymeniu. Identifikacinio žymens prielaida priimtina lokaloje Au-Gr bandinio pozicijoje dėl stabilaus ir charakteringo I_{cont} priklausomybės nuo F_{load} atsikartojimo, užtikrinant griežtai kontroliuojamas sąlygas.

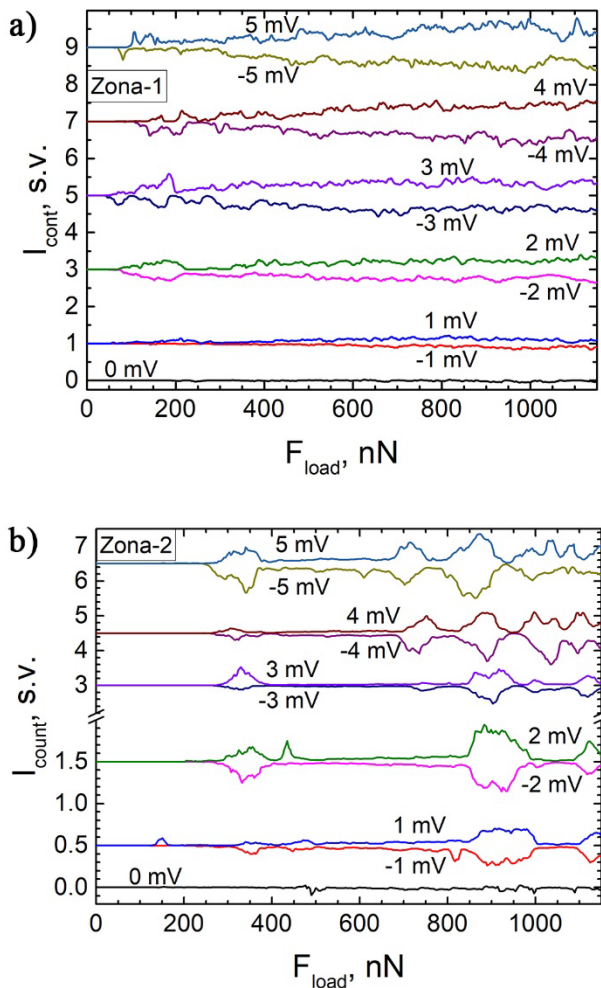
Eksperimentuose išmatuotas I_{cont} nuo F_{load} priklausomybes galima suskirstyti į dvi grupes: priklausančias ir nepriklausančias nuo ankstesnių matavimų sekos. Šias grupes atskiria prispaudimo jėgos ir išorinės įtampos vertės. Eksperimentų metu viršijus $|U| \sim 9\text{mV}$ pridėdamos išorinės įtampos vertę ir esant išorinei jėgai $F_{load} > 1000\text{ nN}$, MGM sistemoje yra sukuriami pokyčiai, keičiantys lokalaus identifikacinio žymens charakteristikas. Remiantis 28 pav. pateiktais rezultatais, pastebėta, jog I_{cont} maksimumų padėtis pakito F_{load} atžvilgiu, kai įtampa buvo didinama. Kaip pavaizduota 28 pav., srovės maksimumai ties $F_{load} \approx 170\text{ nN}$, $F_{load} \approx 325\text{ nN}$ ir $F_{load} \approx 560\text{ nN}$ padidinus išorinę įtampą nuo $|U| = 9\text{mV}$ iki $|U| = 10\text{mV}$ išlieka beveik ties ta pačia F_{load} verte, tačiau susidaro gretimose pozicijose palyginami srovės padidėjimai. Išorinę įtampą padidinus iki $|U| = 13\text{mV}$, srovės maksimumas ties $F_{load} \approx 560\text{ nN}$ beveik išnyksta, o kiti du stebimi pikai pakeičia savo padėtį F_{load} atžvilgiu, bei dar labiau išplinta.



28 pav. Elektrinės srovės I_{cont} priklausomybė nuo išorinės jėgos F_{load} , kai prijungta išorinė įtampa prie sistemos $|U| > 9\text{ mV}$. Adaptuota pagal [P1].

Remiantis eksperimentiniais rezultatais 28 pav., nurodančiais sistemos pokyčius viršijus kritines išorinės įtampos ir išorinės jėgos vertes, buvo

atliktos pakartotinių matavimų serijos tuose pačiuose bandinio paviršiaus taškuose, siekiant identifikuoti pokyčius. Pakartotinių matavimų serijos metu buvo pridėdama pradinio intervalo išorinė įtampa $U = (0 - \pm 5)$ mV. Pakartotinio mechaninio spaudimo įtakos laidumo kanalui rezultatai pateikti 29 pav.

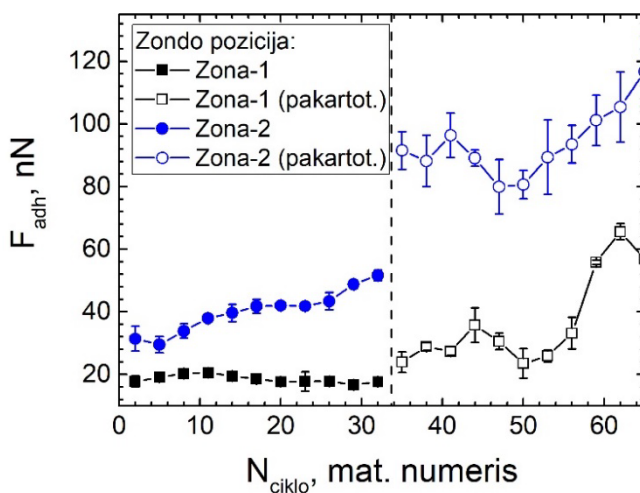


29 pav. Pakartotinių matavimų elektrinės srovės I_{cont} priklausomybė nuo veikiančios jėgos F_{load} , kai prijungta išorinė įtampa prie sistemos $|U| < 5$ mV. Matavimų vietos sutampa su 27 pav. (a) ir (b) vietomis atitinkamai. Adaptuota pagal [P1].

Iš pakartotinės eksperimentų serijos rezultatų nustatyta, jog lokalus matavimo vietos spaudimas, esant išorinės įtampos ir jėgos vertėms

viršijančioms kritinę ribą, srovės I_{cont} charakteringų maksimumų nesunaikino, tačiau pakeitė jų padėtis F_{load} atžvilgiu. Tai pagrindžia vieni iš stebimų srovės maksimumų, kurie atvaizduoti 28 (b) pav. ties $F_{\text{load}} \approx 400$ nN, $F_{\text{load}} \approx 550$ nN. Pakartotinio matavimų ciklo metu šių maksimumų padėtys pasislenka atitinkamai į maždaug $F_{\text{load}} \approx 350$ nN, $F_{\text{load}} \approx 600$ nN jėgų vertes atitinkamai, kaip pavaizduota 29 (b) pav. Panašius srovės maksimumų pokyčius galima pastebėti lyginant ir kitus 28 pav. ir 29 pav. (a) ir (b) dalyse pateiktus rezultatus.

Remiantis eksperimentiškai stebimais dėsningumais galima daryti prielaidą, jog kritinę vertę viršijusi išorinė jėga ir įtampa sukūrė naują MGM sistemos būseną, besiskiriančią nuo pradinės būsenos savo elektroninėmis charakteristikomis. Nauja sistemos būseną galėjo būti nulemta krūvininkų pokyčio grafeno sluoksnyje ar krūvininkų persiskirstymo tarp sluoksniuose. Pakitusią MGM sistemos būseną patvirtina ir adhezijos jėgų tyrimas matuotose grafeno paviršiaus vietose 28 pav. ir 29 pav. Šiame tyrime Pt zondo adhezijos jėgų priklausomybė buvo ištirta nuo jėgos spektroskopijos matavimų serijos eiliškumo. Priklausomybės rezultatai pateikiami 30 pav.



30 pav. Zondo adhezijos jėgos F_{adh} priklausomybė nuo matavimo numerio serijoje N_{ciklo} pradinės ir pakartotinės (pakartot.) matavimų serijos metu. Adaptuota pagal [P1].

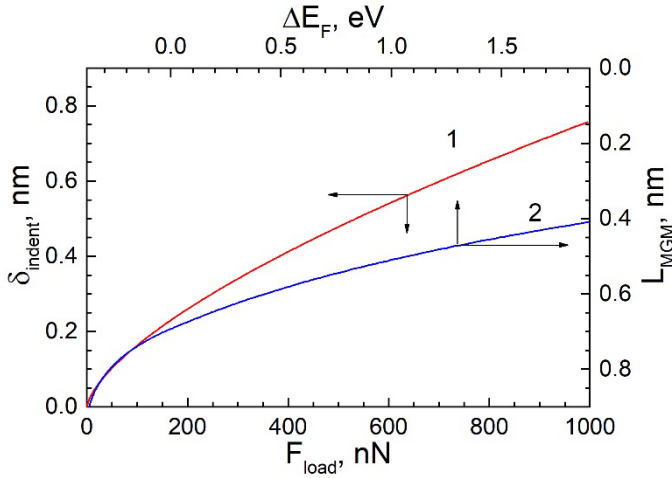
Kaip pateikta 30 pav., pirminės SPM jėgos ir tunelinių srovių spektroskopijos serijos metu, kol nebuvo viršijamos kritinės U ir F_{load} vertės ($N_{\text{ciklo}} < 33$), adhezijos jėga lokaliuose grafeno paviršiaus vietose išliko stabili matavimų skaičiaus atžvilgiu. Adhezijos jėga atitinkamai pirmoje ir antroje grafeno paviršiaus matavimo vietose atitiko $F_{\text{adh-zona1}} \approx 20$ nN ir

$F_{adh-zona2} \approx 40 \pm 10$ nN vertes. Sistemą paveikus kritines vertes atitinkančiais parametrais, adhezijos jėga ženkliai pakito ($N_{ciklo} > 33$). Pirmojoje matavimo vietoje adhezijos jėga padidėjo maždaug 3 kartus, pasiekiant $F_{adh-zona1} \approx 60$ nN vertę, o antrojoje matavimo vietoje vidutiniškai padidėjo 2 kartus iki $F_{adh-zona2} \approx 100 \pm 20$ nN ir pasireiškė didesniu verčių išsibarstymu.

Remiantis I_{cont} nuo F_{load} ir F_{adh} nuo N_{ciklo} priklausomybėmis, pateiktomis 27, 28, 29 ir 30 pav., pastebima jog išorinė spaudimo jėga F_{load} ir išorinė pridedama įtampa U leidžia sukurti MGM sistemoje tam tikras stabilias sąlygas tunelinei srovei tekėti per sistemą. Stabilumas apibūdinamas kaip srovės I_{cont} padidėjimai ties tam tikromis F_{load} vertėmis. Srovės kanalo stabilumą lemia išorinės U ir F_{load} parametrai, bei jais nusakoma kritinė MGM sistemos poveikio riba. Išoriniais poveikio parametrais pasiekus kritinę ribą, MGM elektrinės charakteristikos pakinta pradinės būsenos atžvilgiu, kas keičia srovės kanalo sudarymo sąlygas. Tai lemia pakitusias I_{cont} padidėjimų padėtis F_{load} atžvilgiu, tačiau išlaikomas charakteringas I_{cont} padidėjimas/sumažėjimas F_{load} atžvilgiu matuojamoje MGM sistemoje.

4.3.2. Fermi lygmens priklausomybė nuo prispaudimo jėgos

Įspaudžiant MGM sistemą veikiant išorinei prispaudimo jėgai F_{load} , kinta sistemos ilgis L_{MGM} , o tuo pačiu ir tarpsluoksnių atstumai d_1 ir d_2 . Remiantis 4.1.3 skyriuje aprašytu mechanizmu, tarpsluoksnių atstumas d lemia ir MGM sistemos Fermi lygmens padėties pokyčius. Sąryšis tarp įspaudimo gylio ir Fermi energijos lygmens pokyčio yra tiesiogiai susijęs su deformacijomis ir krūvio persiskirstymu MGM sistemoje. Įspaudimo gylis apibrėžiamas (4.5) formule, kuri nusako, jog sistemoje įspaudimo metu vyksta 2 tipų pokyčiai: tarpsluoksnių atstumo ir Au deformacijos. Priimant, jog MGM sistemoje įspaudimo metu, kai F_{load} yra pakankamai maža jog pagrindinis kitimas vyksta tik tarpsluoksnių atstumuose, Fermi energijos lygmens pokytis nuo pradinės padėties MGM sistemoje gali būti apskaičiuotas remiantis 4.1.3 skyriuje pateiktu modeliu. Apskaičiuota ΔE_F priklausomybė nuo sistemos ilgio L_{MGM} yra atvaizduota 31 pav. (2) kreive.



31 pav. Apskaičiuota įspaudimo gylio δ_{indent} priklausomybė nuo veikiančios zondo mechaninio spaudimo jėgos F_{load} (1) ir apskaičiuotas sąryšis tarp MGM sistemos ilgio L_{MGM} ir Fermi energijos lygmens pokyčio ΔE_F pradinės pozicijos atžvilgiu (2). Adaptuota pagal [P1].

Remiantis susieta δ_{indent} ir F_{load} priklausomybe pagal 2 atskaitos taškus, nusakančius išorinės jėgos F_{load} intervalą, kai kinta tik tarpsluoksnių atstumai ir Au sluoksnio deformacija yra nežymi, galima kartu susieti ir ΔE_F nuo L_{MGM} priklausomybę tarpusavyje. Šis dviejų priklausomybių susiejimas įmanomas, kol galioja sąlyga $\delta_{\text{indent}} = L_{\text{MGM}}$. Remiantis šia prielaida, ΔE_F nuo L_{MGM} priklausomybės grafikas gali būti atitinkamai atvaizduojamas taip, kad L_{MGM} apytiksliai sutaptų su δ_{indent} , kai $F_{\text{load}} < 150$ nN. Toks kalibravimas pagal du atskaitos taškus nusako kiekybinį sąryšį tarp išorinės jėgos F_{load} ir Fermi energijos lygmens kitimo ΔE_F , netgi kai prispaudimo jėgos yra santykinai didelės ($F_{\text{load}} > 150$ nN). Šiuo atveju Au paviršiaus deformacija δ_{Au} privalo būti įskaitoma kartu su tarpsluoksnių MGM sistemoje mažėjimu. Pagal šias sąlygas 31 pav. pavaizduotų horizontalių ašių ΔE_F ir F_{load} sutapatinimas duoda tiesioginį sąryšį tarp minėtų parametų ir gali būti išreiškiamas formule:

$$\Delta E_F = \Delta E_{F0} + \mu \cdot F_{\text{load}}, \quad (4.17)$$

kur, μ - proporcingumo koeficientas (nustatomas grafiškai iš 31 pav.), ΔE_{F0} – Fermi energijos lygmens pokytis sistemoje prieš ją paveikiant mechaniniu spaudimu.

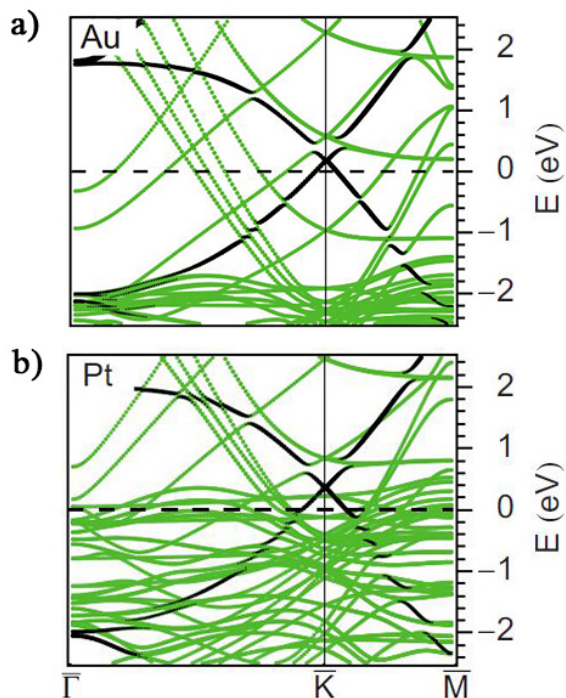
Remiantis pateiktu modeliu, Fermi energijos lygmuo sistemoje gali būti pastumtas per maždaug 1,5 – 1,9 eV nuo savo pradinės padėties, kai grafeno

monosluoksnis yra suspaudžiamas SPM zondų ant metalinio kontakto. Todėl, mechaninis MGM spaudimas sudaro dvigubą poveikį tuneliniam laidumo kanalui sistemoje. Atstumo tarp sluoksnių sumažinimas padidina tunelinio barjero pralaidumą sistemoje tarp metalinių elektrodų. Taip pat, kinta Fermi energijos lygmens padėtis, kuri pastoviai kyla virš Dirako taško didinant prispaudimo jėgą F_{load} .

4.3.3. Grafeno ir tarp sluoksnių elektroninių būsenų struktūros įtaka krūvio pernašai

Didėjant išorinei prispaudimo jėgai F_{load} MGM sistemoje, Fermi energijos lygmens kertamos didžiausią įtaką darančios elektroninės būsenos gali būti įvardijamos kaip metalų sukurtos tarp sluoksnių ir grafeno nuosavosios būsenos. Tunelinė srovė laikinai pakinta, kai šios būsenos yra kertamos, ir priklauso nuo Fermi energijos lygmens padėties. Eksperimentų metu naudojant išorinę įtampą, kuriuo kuriama krūvio pernaša apribojama daugiausiai ties Fermi energijos lygmeniu, MGM sistemos pokyčius galima įvardinti kaip sistemos elektroninių būsenų savotišką zondavimą. Todėl, I_{cont} priklausomybė nuo F_{load} galimai atvaizduoja elektroninių būsenų tankio pasiskirstymą tarp sluoksnyje ir grafeno sluoksnyje nagrinėjamoje MGM struktūroje. Šios laidumo būsenų pozicijos buvo užfiksuotos 27 pav., 28 pav. ir 29 pav. pateiktuose rezultatuose kaip srovės I_{cont} šuoliški padidėjimai. Prispaudimo jėgos F_{load} intervaluose, kur srovė I_{cont} sumažėdavo, galimai buvo stebimos užimtos ar draustinės elektroninės būsenos sistemoje.

Elektroninių būsenų struktūrą metalas-grafenas sandūroje aprašyti yra sudėtinga užduotis. Įprastai, kuomet sąveika tarp metalo ir grafeno yra nulemta elektrostatiinių jėgų, dėl silpnosios sąveikos tarp grafeno ir metalo, grafeno savitoji juostinė struktūra išlieka. Savitosios struktūros išlaikymas apibūdinamas Dirako taško aplinkoje, kur energinių būsenų pasiskirstymas kinta beveik tiesiškai ir atvaizduojama primenant piltuvo formą. Įprastai, tai yra maždaug $\pm 1-2$ eV intervalas į teigiamų ir neigiamų energijų pusę Dirako taško atžvilgiu ties K gardelės tašku. Grafenui sąveikaujant su silpnąja sąveika turinčiu metalu, tokiu kaip Pt ar Au, dėl medžiagų suartėjimo energinės juostos pradeda persikloti ir šiek tiek pakinta. Sąveikos pokyčius lemia medžiagų elektronų debesėlių sąveika dėl mažėjančio tarp sluoksnių atstumo [3], [9], [68]. Grafeno ir metalų sąveikos nulemtą sąveiką iliustruoja DFT skaičiavimais gautas energinių juostų pasiskirstymas Gr-Au ir Gr-Pt kontaktuose, pateikiamas 32 pav.



32 pav. Juostinė grafeno struktūra ant Au (a) ir Pt (b) padėklų, suskaičiuota DFT modeliavimo būdu, taikant 2x2 grafeno primityvią gardelę. Adaptuota pagal [3].

Remiantis 32 pav. pateiktais skaičiavimais, pastebima, jog nors grafeno savitoji juostinė struktūra išlieka sąveikos su metalais metu, energijos srityse nuo $E = \pm 1$ eV (ar didesnėse) galima pastebėti susidariusius trūkius, nulemtus metalo juostinės struktūros. Šie trūkiai yra galimai lemiantys srovės sumažėjimą ties tam tikra prispaudimo jėga. Taip pat pastebima, jog Dirako taško padėtis gali pasikeisti dėl vykstančių krūvių persiskirstymo ir sąveikos su metalu. Šis poslinkis taip pat gali daryti įtaką krūvio pernašai MGM sistemoje, galimai pakeisdamas srovių maksimumų padėtis išorinės jėgos atžvilgiu.

4.4. PIRMOS DALIES PAGRINDINIAI REZULTATAI IR IŠVADOS

1. Naudojant SPM jėgos spektroskopijos metodiką, lokalaus mechaninio kontakto plote tarp Pt zondo ir Au-Gr bandinio gali būti sudaryta metalas-grafenas-metalas sistema, tarpusavyje susieta elektrostatinės prigimties (van der Waalso) ryšiais.

2. SPM zondu veikiant išorinei jėgai F_{load} į MGM sistemą galima įvertinti tarplokštuminių atstumų pokyčius per sistemos įspaudimą.

3. Elektrostatiniais ryšiais susietame MGM darinyje krūvio persiskirstymas lemia susidarančius energinius barjerus metalas-grafenas sandūrose, bei vienodą Fermi lygmens padėtį sistemoje pusiausvyros metu.

4. Srovę MGM darinyje galima traktuoti kaip tunelinę srovę per stačiakampį barjerą, kai pridėta išorinė įtampa yra palyginama su barjero matmenis.

5. Mechanškai suspaudus MGM darinį, tunelinė srovė sistemoje I_{cont} kinta nemonotoniškai, kur ties tam tikromis išorinės jėgos vertėmis F_{load} stebimas tiek srovės didėjimas, tiek ir sumažėjimas.

6. Parinkus išorinę spaudimo jėgą F_{load} ir išorinę pridedamą įtampą U , galima MGM darinyje sukurti stabilias sąlygas tunelinei srovei tekėti. Išoriniams veikimo parametrams viršijus kritines vertes stabilumas išnyksta.

7. Fermi lygmens padėčiai kintant MGM sistemoje dėl mechaninio spaudimo, sumažėja tarpsluoksnių barjerų matmenys ir Fermi lygmuo kerta ne tik grafeno savitąsias, bet ir dėl metalinių kontaktų nulemtas elektronines būsenas tarpsluoksniuose.

Remiantis šioje dalyje pateiktomis išvadomis buvo suformuoti pirmasis ir antrasis doktorantūros mokslo tiriamojo darbo ginamieji teiginiai:

1. Tarp dviejų metalinio laidumo plokštumų išpraustame grafeno lakšte, kai tarpsluoksnių tarp grafeno ir laidžių plokštumų savybės lemia van der Waalso prigimties sąveika, lokalios išorinės mechaninės jėgos poveikio plote susiformuoja laidūs sritis (srovės varteliai), per kuriuos lakštui statmena elektronų pernaša tarp laidžių plokštumų atsiranda ir išnyksta tik esant tam tikroms lakštui statmenos išorinės jėgos vertėms.

2. Srovės vartelių veikimo mechanizmas yra nulemtas Fermi lygmens grafene kitimu dėl išorinės mechaninės jėgos poveikio, lygmeniui kylant ar leidžiantis Dirako taško grafene atžvilgiu ir susiformavus elektronų tuneliavimo kanalui tarp metalinio laidumo plokštumų per lakštą, kai Fermi lygmuo kerta ženkliai pagal tankį besiskiriančias elektronines būsenas juostinėje grafeno ir jo defektų juostinėse struktūrose.

5. IŠORINIO ELEKTRINIO LAUKO POVEIKIO METALAS – GRAFENAS – METALAS SISTEMOJE TYRIMAS

Šiame skyriuje pateikiamos elektrostatiųjų sąveikos jėgų MGM darinyje priklausomybės nuo išorinio elektrinio lauko tyrimų rezultatai, bei modelis aprašantis eksperimentinius rezultatus parametrais, kurie charakterizuoja kontakto metalas – grafenas elektrines savybes.

5.1. PAGRINDINIS METALAS – GRAFENAS – METALAS CHARAKTERISTIKAS APRAŠANČIO MODELIO SUDARYMAS

5.1.1. Modelio sudarymo principai

Elektrostatiniais ryšiais susietoje MGM sistemoje srovės kanalo statmenai grafeno lakštui pokyčius lemia krūvininkų persiskirstymas kontakte tarp sluoksnių. Krūvių persiskirstymas inicijuojamas veikiant sistemą išorine spaudimo jėga ar pridėdant išorinį elektrinį lauką, kurie atitinkamai keičia atstumą tarp sluoksnių ar krūvininkų kiekį. Kadangi krūvininkų persiskirstymas keičia sąveiką tarp krūvių grafene ir metalų paviršiuose, keičiasi ir sąveika tarp sistemą sudarančių komponentų. Siekiant nustatyti šios sąveikos pokyčius tarp sistemos komponentų, buvo sudarytas sąveiką aprašantis modelis, paremtas fizikiniais principais.

Vienas iš svarbiausių – atstumas tarp zondo ir bandinio paviršiaus, kuris įvertinamas atliekant SPM tyrimus kontaktiniu režimu. Šio tyrimo metu zondo galas yra laikomas plokščiu metaliniu elektrodu, pozicinuotu ant grafeno monosluoksniu paviršiaus. Tokia sąlyga yra tenkinama, kai atstumas tarp grafeno paviršiaus ir zondo d_1 yra daug mažesnis už zondo galo spindulį R_{tip} ($d_1 \ll R_{tip}$). Kaip buvo aprašyta 4.1.1 skyriuje, Pt zondui sudarant mechaninį kontaktą su grafeno paviršiumi lokaliame sąveikos plote, Pt elektrodas gali būti laikomas plokščiu. Remiantis plokščių metalinių paviršių sistemoje MGM sąlyga, sistema buvo analizuojama pritaikant plokščiojo kondensatoriaus analogiją su skirtingą dielektrinę skvarbą ϵ turinčiomis medžiagomis tarp elektrodų.

5.1.2. Charakteringi metalas – grafenas – metalas sistemos parametrai ir veikiančios jėgos

Taikant plokščiojo kondensatoriaus analogiją sistemoje MGM, sąveikos mechanizmai gali būti suskirstyti į tris sistemoje veikiančias jėgas aprašančias komponentes. Pirmoji, klasikiniu požiūriu, elektrostatinė jėga tarp SPM Pt zondo ir laidaus Au paviršiaus, kuri įprastai aprašo jėgą tarp elektrodų plokščiajame kondensatoriuje F_C . Antroji labai mažuose atstumuose (< 1 nm) veikianči artiveikė jėga F_{tQ} tarp zondo ir bandinio paviršiaus. Ši jėga nusako vykstantį elektronų persiskirstymą metalas – grafenas sistemoje, lemiantį papildomą grafeno legiravimą. Trečioji, mikropiliarinės ir van der Waals kilmės jėgos F_{surf} komponentė, aprašanti paviršinio molekulinio vandens ir savitųjų technologinių medžiagos savybių, stebimų SPM eksperimentuose, įtaką. Darant prielaidą, jog išoriniu poveikiu kuriami pokyčiai sistemoje yra santykinai maži, jėgos yra laikomos adityviomis, o zondo ir paviršiaus sąveiką galima užrašyti kaip veikiančių jėgų sumą:

$$F_{adh} = F_C(U) + F_{tQ}(U) + F_{surf}. \quad (5.1)$$

Pagal sąveikos mechanizmą pirmieji du nariai F_C ir F_{tQ} , pažymėti (5.1) formulėje, priklauso nuo pridėtos išorinės įtampos U .

Jėga F_C , susidaranti tarp elektrodų plokščiajame kondensatoriuje, gali būti nusakoma sąryšiu:

$$F_C(U) = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial L_C} U^2 = \frac{-1}{2} \varepsilon_{gap} \varepsilon_0 \pi \left(\frac{R_{tip}}{L_C} \right)^2 U^2. \quad (5.2)$$

Čia C atitinta kondensatoriaus talpa, R_{tip} aprašo Pt zondo galo spindulį, L_C aprašo atstumą tarp M1 ir M2 elektrodų ir ε_{gap} nusako dielektrinę kondensatoriaus medžiagos skvarbą. Sistemai esant mechaniniame kontakte ir veikiant išorinei prispaudimo jėgai, ne didesnei nei galinčiai sukelti deformacijas Au elektrodo paviršiuje, galioja sąryšis:

$$L_C = L_{MGM} = d_1 + d_2, \quad (5.3)$$

kur, L_{MGM} yra bendras MGM sistemos storis (atstumas tarp elektrodų), o d_1 ir d_2 yra tarp sluoksnių atstumai, atitinkamai tarp Pt-Gr ir Au-Gr.

Tarp Pt zondo ir elektrinio krūvio Q , nusakančio papildomą krūvį grafene, pasireiškia jėga F_{tQ} , nulemta elektronų pernašos. Krūvis kiekybiškai

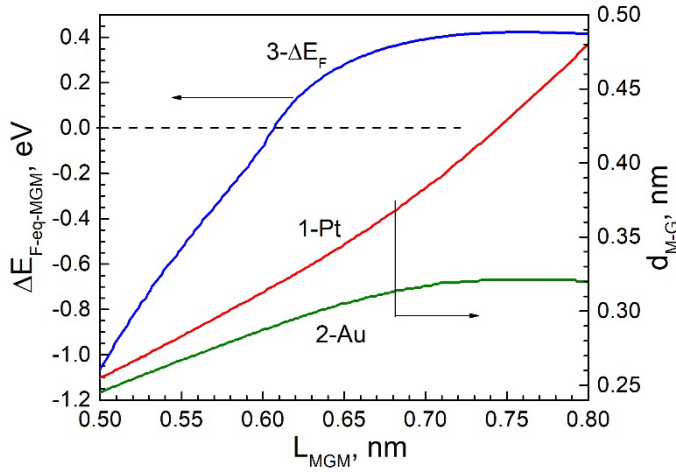
nusakomas pagal santykinę pernašos elektronų tankį N_{gQ} , tenkantį vienai grafeno elementariajai gardelei. Jėga F_{tQ} gali būti išreikšta remiantis elektrinio krūvio Q , esančio homogeniniame elektriniame lauke E , modeliu, kuris sukuriamas tarp elektrodų prijungus išorinę įtampą. Tai galima aprašyti sąryšiu:

$$F_{tQ}(U) = QE = \frac{1}{2} \left(q \frac{\pi R_{tip}^2}{\sigma_{cell}} N_{gQ} \right) \cdot \left(\frac{U}{d_1} \right), \quad (5.4)$$

kur grafeno elementarios gardelės plotas $\sigma_{cell} = 0,0518 \text{ nm}^2$ ($5,18 \text{ \AA}^2$) ir q atitinka elektrono krūvį.

Trečiąją sąveikos jėgų komponentę iš (5.1) formulės F_{surf} laikome pastovia jėgos komponente. Ši komponentė duoda postūmį signalo vertei ir yra nepriklausoma nuo pridamos įtampos pavienės jėgos kreivės matavimo cikle. Nors F_{surf} jėga apima ir van der Waals prigimties jėgas, visos nuo įtampos priklausančios šios jėgos komponentės yra įskaitytos F_C ir F_{tQ} nariuose, (5.1) formulėje.

Iš (5.2) ir (5.4) formulių seka, jog F_C ir F_{tQ} nariai yra aprašomi charakteringais dydžiais d_1 , d_2 ir N_{gQ} , kurie nusako pagrindines MGM sistemos tarp sluoksnių savybes. Šie parametrai gali būti apskaičiuojami MGM sistemai, kai sistema yra pusiausvyros būsenoje, remiantis 4 skyriuje pademonstruotu ir sėkmingai pritaikytu modeliu [3], [P1]. Siekiant įvertinti charakteringus parametrus, modelio naudojimui buvo įvesti tam tikri apribojimai. Modelis buvo apribotas įskaityti tik silpnąją sąveiką tarp grafeno ir metalų Pt ir Au sluoksnių. Taip pat, buvo apribotas ir Fermi energijos intervalas iki $\pm 1 \text{ eV}$ Dirako taško atžvilgiu, kuriame galioja tiesinis būsenų tankio kitimo dėsnis. Apribojimas buvo taikytinas dėl naudojamos išorinio spaudimo jėgos iki $F_{load} = 130\text{-}190 \text{ nN}$, kuri nežymiai pakeisdavo Fermi energijos lygmens padėtį MGM sistemoje [P1]. Šiam tyrimų ciklui aktualus Fermi energijos lygmens kitimas $\Delta E_{F-eq-MGM}$ yra pateiktas 33 pav. kaip priklausomybė nuo bendro MGM sistemos storio L_{MGM} pusiausvyros sąlygomis.



33 pav. Fermi energijos lygmens energijos pokyčio $\Delta E_{F-eq-MGM}$ ir metalo – grafeno atstumo d_{M-G} priklausomybės nuo bendro sistemos storio L_{MGM} pusiausvyros sąlygomis, kai Fermi energijos lygmuo sistemoje yra vienodas. Adaptuota pagal [P2].

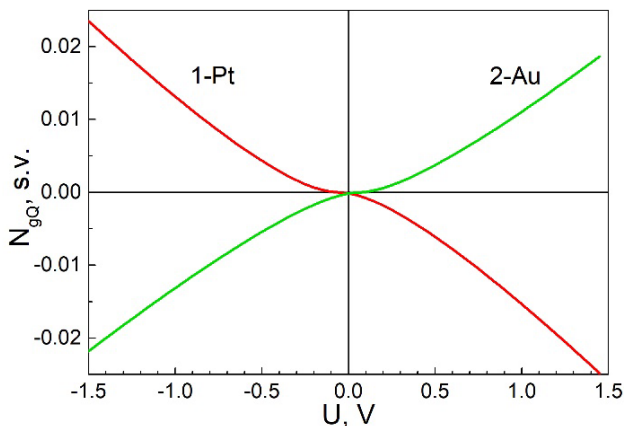
Skaitmeniniai modelio analizės rezultatai buvo gauti remiantis balanso tarp MGM sistemos komponentų sąlyga, kurią apibrėžia vienoda Fermi energijos lygmens padėtis per visus sluoksnius. Matematinė sistemos balanso sąlygos išraiška pateikta (4.16) formulėje. Remiantis balanso sąlyga, 33 pav. pateikti duomenys gali būti laikomi, kaip susietų MGM sistemos parametrų ($\Delta E_{F-eq-MGM}$, L_{MGM}) vizualizacija, kuri charakterizuoja pusiausvyros būseną. Iš šių rezultatų seka, jog Fermi energijos lygmens pokytis yra $|\Delta E_{F-eq-MGM}| < 1$ eV, jeigu MGM sistemos storis didesnis negu $L_{MGM} > 0,51$ nm. Pusiausvyros sąlygos apribotas sistemos tarp sluoksnių skaidymas $L_{MGM} = d_1 + d_2$ taip pat pateikiamas 33 pav., kur jis žymi komponentių d_1 ir d_2 priklausomybę nuo L_{MGM} , gautą remiantis (4.13) formule.

Siekiant įvertinti krūvininkų pokytį MGM sistemoje dėl išorinės įtampos U sukeltų pokyčių, buvo papildytas 4.1.3 skyriuje aprašytą modelis, įskaitant išorinę įtampą U :

$$W_{GM}(d_{GM}) = W_M - W_G - \Delta V_C - \left(\frac{U}{q}\right), \quad (5.5)$$

kur W_M ir W_G yra atitinkamai metalo ir grafeno išlaisvinimo darbas, ΔV_C yra barjero aukštis metalas – grafenas kontakte, q – elementarusis krūvis [3]. Remiantis papildyta (5.5) formule, modelio N_{gQ} charakteristikos buvo

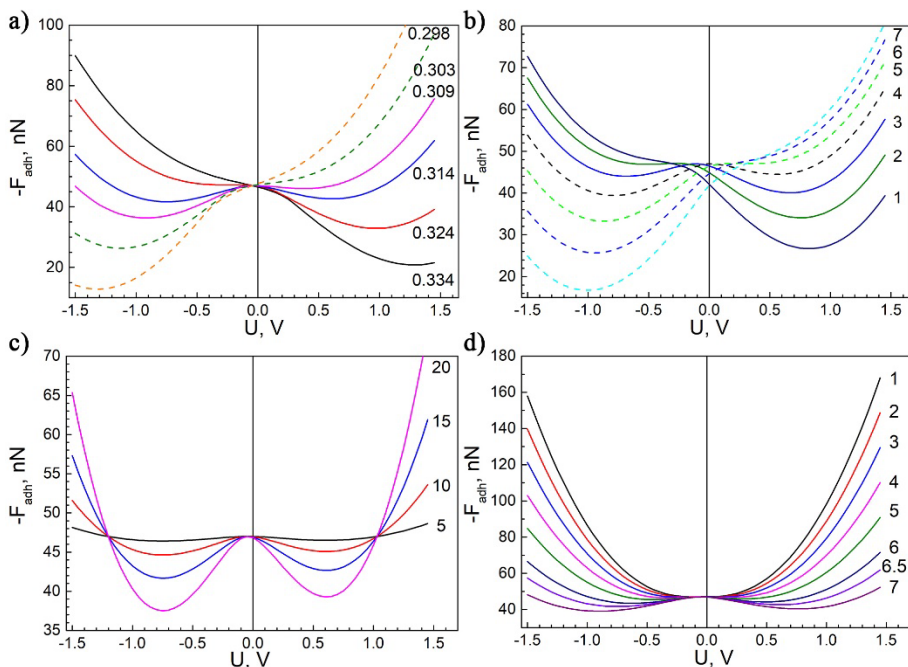
apskaičiuotos maksimaliame MGM sistemos sąveikos tyrimų naudotame intervale $-1,5 \text{ V} \leq U \leq +1,5 \text{ V}$. Skaitmeninio skaičiavimo rezultatai pateikti 34 pav.



34 pav. Santykinis elektronų kiekis N_{gQ} , perkeltas iš metalo į grafeną (neigiama įtampa) ir atvirkščiai (teigiama įtampa) esant prijungtai išorinei įtampai U , kai tarpsluoksnių storiai Pt-Gr (1) ir Gr-Au (2) kontaktų srityse yra atitinkamai $d_1 = 0,288 \text{ nm}$ ir $d_2 = 0,314 \text{ nm}$. Adaptuota pagal [P2].

34 pav. atvaizduotas santykinis elektronų kiekis N_{gQ} perkeltas į grafeną ($N_{gQ} > 0$) ir iš grafeno ($N_{gQ} < 0$), priklausomybėje nuo pridėtos išorinės įtampos U . Skaičiavimai atlikti MGM pusiausvyros sąlygomis, kai Fermi energijos lygmuo yra vienodas visoje sistemoje.

Priklausomybė N_{gQ} nuo U ženkliai priklauso nuo pusiausvyros atstumo L_{MGM} pokyčių. Tai pastebėta iš sąveikos jėgos F_{adh} modeliavimo nuo išorinės įtampos U rezultatų, gautų atliekant skaičiavimus pagal (5.1) – (5.4) formules. Sąveikos jėgos F_{adh} jautrio priklausomybė nuo grafeno – metalo atstumo d_2 grafiškai atvaizduota 35 pav. (a) dalyje.



35 pav. Zondo – paviršiaus sąveikos jėgų modeliniai skaičiavimai, esant prijungtai išorinei įtampai sistemoje ir Fermi lygmeniui esant vienodam visoje MGM struktūroje, tam tikromis sąlygomis: (a) esant skirtingam Au – Gr atstumui d_2 (nm); (b) esant skirtingiems vidinės įtampos pokyčiams V_s (mV) = $-300 + 100(n-1)$ (n pažymėta kreivės numeris); (c) esant skirtingam zondo spinduliui R_{tip} (nm); (d) esant skirtingai dielektrinei skvarbai ϵ_{gap} tarp zondo ir Au elektrodo. Adaptuota pagal [P2].

35 pav. (a) dalyje atvaizduota adhezijos jėgos F_{adh} priklausomybė nuo pridėtos išorinės įtampos U , kai diskrečiai yra keičiamas d_2 tarpsluoksniu atstumas intervale $0,298 \text{ nm} \leq d_2 \leq 0,334 \text{ nm}$. Intervalas parinktas pagal galimus Au-Gr atstumus, gautus iš sistemos storio L_{MGM} modeliavimo rezultatų (33 pav.). Kadangi mechaniškai spaudžiant sistemą kinta abu tarpkontaktiniai atstumai (d_1 ir d_2), bei remiantis 33 pav. yra žinoma šių atstumų sąsaja su sistemos ilgiu L_{MGM} , antrojo tarpkontaktinio atstumo d_1 dydis modeliųjų skaičiavimų metu buvo parenkamas ir apskaičiuojamas atitinkamai derinant su d_2 verte.

Skaitmeninio modelio simuliacijos nuo U buvo taip pat atliktos ir kitiems parametrams, kuriuos varijuojant galima įvertinti sąveikos jėgų dydį tarp MGM sistemos komponentų. Kiekvieno iš parametru modeliavimo skaičiavimai grafiškai atvaizduoti 35 pav. (b), (c) ir (d) dalyse, atitinkamai

nusakantys vidinio potencialo lauko V_S , zondo spindulio R_{tip} ir dielektrinės skvarbos ϵ_{gap} indėlius į modelį.

Parametras V_S buvo priimtas laikyti kaip išoriškai pridedamos įtampos pokytis ($U_{\text{tot}} = U + V_S$), kuris kyla iš papildomų krūvių dėl grafeno legiravimo išoriniu elektriniu lauku, negrįžtamų (ilgalaikių) pokyčių ir kitų neprognozuojamų veiksnių sistemoje. Grafiškai V_S parametro poveikis buvo sumodeliuotas ir atvaizduotas 35 (b) pav., keičiant jį diskrečiai intervale $-300 \text{ mV} \leq V_S \leq 300 \text{ mV}$.

Modeliuojant zondo galo spindulio R_{tip} įtaką į F_{adh} nuo U priklausomybę, pateiktą 35 pav. (c) dalyje, nustatyta, kad sąveikos jėgos dydis gali būti ženkliai padidintas pakeitus R_{tip} parametras nuo $R_{\text{tip}} = 5 \text{ nm}$ iki $R_{\text{tip}} = 20 \text{ nm}$. Pažymėtina, jog išlaikant fizinius zondo matmenis eksperimentų metu pastovius, zondo galo spindulio parametras R_{tip} modeliniuose skaičiavimuose buvo naudojamas kaip elektrostatių jėgų sąveikos plotą nusakantis parametras.

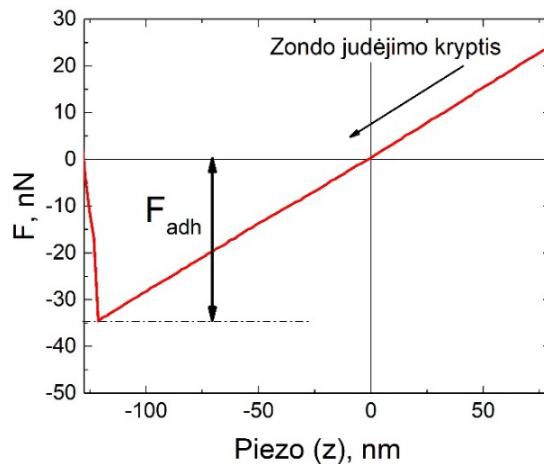
Atsižvelgiant į ženkliai R_{tip} parametro įtaką F_{adh} nuo U priklausomybėse, kai didinant R_{tip} ženkliai didėja ir F_{adh} , elektrostatinės sąveikos jėga F_{adh} pastebimai sumažėja padidinus dielektrinės skvarbos ϵ_{gap} tarp metalinių elektrodų vertę. Šis efektas pastebimas iš modelių skaičiavimų rezultatų, pateiktų 35 pav. (d) dalyje, kur atidėtos F_{adh} nuo U priklausomybės kai ϵ_{gap} buvo keičiamas intervale $1 \leq \epsilon_{\text{gap}} \leq 7$. Keičiamo parametro ϵ_{gap} intervalo režiai parinkti pagal galimų tarp sluoksnių medžiagų dielektrinės skvarbos standartines vertes, t.y. $\epsilon_{\text{gap}}(\text{oro}) = 1$ ir $\epsilon_{\text{gap}}(\text{grafeno}) \approx 6,5$ [97], [98], [99].

Remiantis Fermi energijos lygmens priklausomybės nuo sistemos ilgio L_{MGM} ir sąryšio su išorinio spaudimo jėga F_{load} rezultatais (31 pav.), buvo atrinkti charakteringi MGM sistemos modelį nusakantys parametrai, kurių rinkinys priimtas laikyti atskaitos sistema. Charakteringi parametrai fiksuoti sistemos mechaninio kontakto sudarymo metu, kai $F_{\text{load}} = 0 \text{ nN}$. Atskaitos sistemos parametrų vertės buvo apskaičiuotos atitinkamai: $d_2 = 0,314 \text{ nm}$, $R_{\text{tip}} = 15 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{gap}} = 6,5$, $F_{\text{surf}} = 47 \text{ nN}$, $V_S = -45 \text{ mV}$. Pagal šiuos atskaitos parametrus buvo aproksimuotos eksperimentiškai gautos F_{adh} nuo U priklausomybės.

5.2. TARPSLUOKSNIŲ CHARAKTERIZAVIMAS IŠ JĖGOS KREIVIŲ

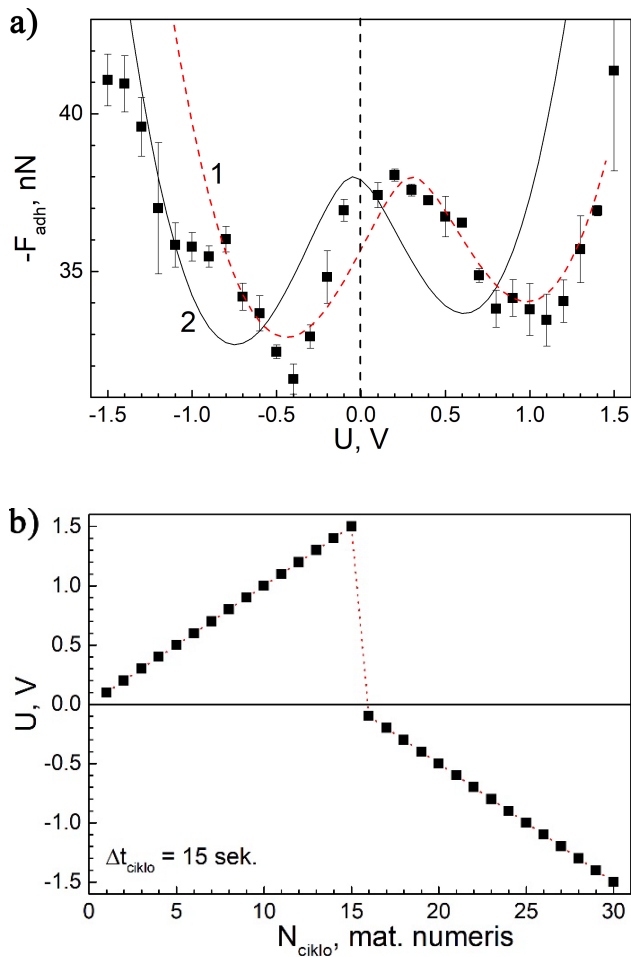
5.2.1. Sąveikos jėgų priklausomybė nuo išorinės įtampos sistemoje platina – grafenas – auksas

Elektrostatines jėgas MGM sistemoje galima keisti ir išmatuoti SPM jėgos spektroskopija su prijungta išorine įtampa. Eksperimentiškai matuojama SPM jėgos kreivė aprašo tarp zondo ir bandinio veikiančias sąveikos jėgas, kai zondo kuriama išorinė jėga į bandinio paviršių yra tolygiai keičiama. Kadangi mechaninis MGM sistemos veikimas lemia krūvių persiskirstymą ir sąveikos jėgų tarp sistemos komponentų pokyčius, jėgos kreivės gali būti naudojamos sistemos pokyčių įvertinimui. Zondui veikiant išoriškai į grafeno paviršių iki kol pasiekama pasirinkta maksimali suspaudimo jėga, MGM sistemoje sukuriama sąlyga krūvių persiskirstymui. Vykstant krūvių persiskirstymui keičiasi tarp zondo ir bandinio veikiančios jėgos. Matuojant jėgos kreives, kai zondas yra atitraukiamas nuo matuojamo bandinio paviršiaus, gali būti įvertintos bandinio sąveikos jėgos. Įprastai, didžiausia sąveika tarp zondo ir bandinio paviršiaus yra išmatuojama ties atitraukimo jėgos kreivės maksimumo padėtimi. Todėl, atitraukimo jėgos kreivės maksimumo padėtis yra tinkamas parametras kiekybinei MGM sistemos sąveikos jėgų analizei. Eksperimentų metu atitraukimo jėgos kreivės maksimumo padėtis buvo įvardyta kaip zondo sąveikos jėga F_{adh} , ir grafiškai pateikta 36 pav.



36 pav. Eksperimentiškai išmatuota zondo atitraukimo jėgos kreivė su pažymėta sąveikos jėgų tarp zondo ir bandinio F_{adh} matavimo pozicija. Adaptuota pagal [P2].

Pateiktame 36 pav. grafike pažymėta sąveikos jėga F_{adh} , atitinkanti zondo atitraukimo kreivės nuo matuojamo bandinio paviršiaus maksimumo (angl. *pull-off*) poziciją pusiausvyros atžvilgiu ($F = 0$ nN). Kadangi išorinis elektrinis laukas gali keisti krūvių persiskirstymą MGM sistemoje, bei sistemos charakteristikas, įskaitant sąveikos tarp komponentų jėgas, eksperimentiškai buvo išmatuota sąveikos jėgų F_{adh} priklausomybė nuo pridėtos išorinės įtamos U tarp Pt zondo ir Au kontakto, bei grafiškai atvaizduota 37 pav. taškais.



37 pav. (a) Zondo – bandinio sąveikos jėgos F_{adh} priklausomybė nuo U ties zondo atitrūkimo nuo bandinio paviršiaus. Eksperimentiniai duomenys – taškai, linijos – modeliniai skaičiavimai, kurių parametrai nurodyti 1 lentelėje. (b) U įtamos keitimo seka, naudota (a) eksperimentų metu. Adaptuota pagal [P2].

Pavaizduotame 37 pav. grafike kiekvienas eksperimentinis taškas buvo gautas esant pastoviai išorinei įtampai U viso matavimo ciklo metu, kuris truko $\Delta t_{\text{ciklo}} = 15$ s, kol zondas buvo pakartotinai prispaudžiamas prie bandinio paviršiaus ir atkeliamas nuo jo. Siekiant išmatuoti priklausomybes nuo pridėtos įtampos apsibrėžtame matavimų intervale, U buvo keičiama diskrečiais žingsniais tarp matavimo ciklų pagal pasirinktas sekas. Nuosekliai kintanti (tiesinė) U kitimo seka pavaizduota 37 pav. Šioje sekoje U buvo tiesiškai didinama teigiamo poliškumo vertėse ($0 \rightarrow +|U_{\text{max}}|$), kuomet pasiekus maksimalios vertės tašką buvo pakeistas poliškumas ir įtampa didinama neigiamo poliškumo vertėse iki maksimalios vertės ($0 \rightarrow -|U_{\text{max}}|$). Maksimali visuose eksperimentuose naudojama įtampos vertė buvo $|U_{\text{max}}| = 1,5$ V. Taikant skirtingas įtampos keitimo sekas, F_{adh} nuo U priklausomybės buvo panašios į „bangos“ formą, kuri taip pat pastebėta ir 35 pav. pateiktuose modeliniuose skaičiavimuose.

Eksperimentiniai rezultatai, pagal sistemą nusakantį fizikinį modelį, buvo aprašyti modelinėmis kreivėmis, kurios grafiškai atvaizduotos 37 pav. ir pažymėtos skaitmenimis (1, 2). Varijuojamų modelių kreivių charakteringų parametrų vertės pateiktos 1 lentelėje. Palyginimui, atraminę (At.) modelinę sistemą aprašantys parametrai yra grafiškai pavaizduoti kaip (2) kreivė 37 pav. Modelinės kreivės parametrų rinkinys, aprašantis eksperimentinius rezultatus, buvo parinktas varijuojant parametrus pagal geriausio sutapimo su eksperimentu sąlygą, išorinių įtampų aplink $U = 0$ V vertę srityje. Svarbu pažymėti, jog nuo išorinės pridėtos įtampos nepriklausomą parametą F_{surf} buvo priimta laikyti kaip parametą suteikiantį modelinėms kreivėms postūmį ordinačių ašyje, tačiau, neiškreipiant esminių priklausomybių.

Lentelė 1. Parametrų rinkiniai, naudoti aproksimuoti 37 pav. eksperimentinius duomenis modelinėmis kreivėmis. Grafeno – Pt atstumas d_1 , grafeno – Au atstumas d_2 , efektinis zondo spindulys R_{tip} , tarp sluoksnių dielektrinė skvarba ϵ_{gap} , papildoma jėga dėl aplinkos įtakos zondui F_{surf} , papildomas vidinis potencialų skirtumas V_s . Adaptuota pagal [P2].

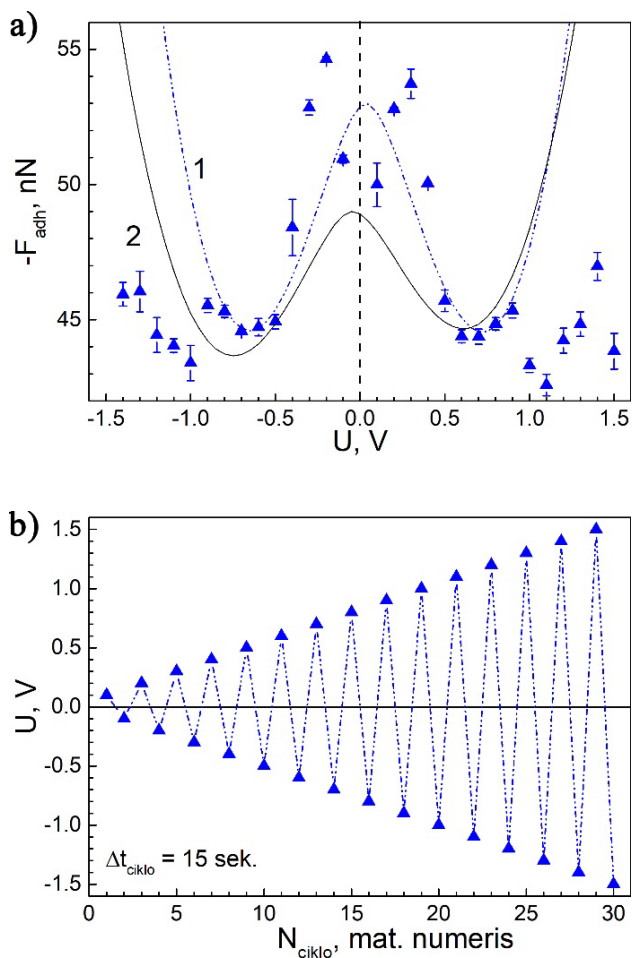
Kreivė	d_1 (nm)	d_2 (nm)	R_{tip} (nm)	ϵ_{gap}	V_s (mV)	F_{surf} (nN)
Pav.37(a)-1	0,300	0,334	15	6,5	300	38
Pav.37(a)-2 (At.)	0,288	0,314	15	6,5	-45	38

Aprašant eksperimentinius rezultatus pagal 1 lentelėje pateiktus parametrų rinkinius, buvo gautas pakankamai geras sutapimas tarp modelių kreivių ir matavimų rezultatų (37 (a) pav., (1) kreivė). Tai leidžia teigti, jog parinkti parametrų rinkiniai atitinka sistemą apibūdinančius charakteringus

parametrus. Tačiau, matavimų metu išorinei įtampai viršijant $U > 0,5$ V (teigiamas apatinio Au kontakto atžvilgiu) ir $U < -0,8$ V vertes, kai matavimo sekos numeris buvo atitinkamai intervaluose $5 < N_{\text{ciklo}} < 16$ ir $21 < N_{\text{ciklo}} < 30$, modelinės kreivės nesutapo su eksperimentiniais duomenimis. Šis nesutapimas viršijus kritines išorinės įtampos vertes indikuoja, jog matuojamoje MGM sistemoje įvyko pokyčiai pradinės sistemos būsenos atžvilgiu. Kadangi pagrindinis sistemą keičiantis veiksnys buvo pridėta išorinė įtampa, pokyčiai galimai buvo nulemti krūvininkų persiskirstymo, kuris pakeitė sistemos būseną pradinės būsenos atžvilgiu.

Esant pakitusiai sistemos būsenai dėl išorinio elektrinio lauko poveikio, pradinių charakteringų parametrų rinkinys aprašantis sistemą taip pat pakinta. Suradus naujas parametrų vertes, aprašančias paveiktos sistemos būseną, galima nusakyti, kaip išorinio elektrinio lauko sukelti pokyčiai pakeitė sistemos charakteristikas. Lyginant 37 (a) pav. pateiktas (1) ir (2) kreives, atitinkančias nepaveiktos ir paveiktos MGM sistemos charakteringus parametrus, pastebėta, jog paveikus MGM sistemą išoriniu elektriniu lauku pagal tiesinę įtampos U kitimo seką, padidėjo tarpsluoksnių atstumai d_1 ir d_2 atitinkamai po $\sim 0,2$ Å. Remiantis šiais parametrų pokyčiais, galima teigti, jog tolygus įtampos keitimas MGM sistemoje sudarė sąlygas krūvių persiskirstymui, kuris lėmė tarpsluoksnių atstumų padidėjimą.

Kadangi išorinė pridedama įtampa, kuomet ji yra tiesiškai keičiama, gali sudaryti sąlygas krūvio akumuliacijai, buvo papildomai atlikta matavimų serija su išorinės įtampos U vertėmis, kurias kaskart keičiant buvo keičiamas ir poliškumas. Eksperimentiškai buvo išmatuota F_{adh} nuo U priklausomybė naudojant „zig-zag“ principu paremtą mažos pradinės įtampos U seką, kurioje įtampos vertė po kiekvieno zondo nusileidimo-pakilimo ciklo buvo padidinama ir pakeičiamas jos poliškumas. Eksperimentiniai rezultatai ir įtampos kitimo seka pateikti atitinkamai 38 pav. (a) ir (b) dalyse.



38 pav. (a) Zondo – bandinio sąveikos jėgos F_{adh} priklausomybė nuo U ties zondo atitrūkimu nuo bandinio paviršiaus. Eksperimentiniai duomenys – taškai, linijos – modeliniai skaičiavimai, kurių parametrai nurodyti 2 lentelėje. (b) „Zig-zag“ U įtampos keitimo seka, naudota (a) eksperimentų metu. Adaptuota pagal [P2].

38 (a) pav. pateiktas F_{adh} priklausomybės nuo U kitimo dėsningumas iš esmės buvo panašus į 37 (a) pav. pateiktus rezultatus, tačiau išsiskyrė absoliutinėmis sąveikos jėgų vertėmis. Taip pat, pokyčiai pastebėti ir išorinių įtampų srityse ties $U \approx 0 \pm 0,3$ V, bei $|U| > 1$ V srityse. Sistemos charakteringų parametų nustatymui rezultatai buvo aprašyti modelinėmis kreivėmis ((1) ir (2) kreivės 38 (a) pav.), kurių charakteringi parametrai pateikti 2 lentelėje.

Lentelė 2. Parametrų rinkiniai, naudoti aproksimuoti 38 pav. eksperimentinius duomenis modelinėmis kreivėmis. Grafeno – Pt atstumas d_1 , grafeno – Au atstumas d_2 , efektinis zondo spindulys R_{tip} , tarpsluoksnio dielektrinė skvarba ε_{gap} , papildoma jėga dėl aplinkos įtakos zondui F_{surf} , papildomas vidinis potencialų skirtumas V_s . Adaptuota pagal [P2].

Kreivė	d_1 (nm)	d_2 (nm)	R_{tip} (nm)	ε_{gap}	V_s (mV)	F_{surf} (nN)
Pav.38(a)-1	0,291	0,319	20	6,5	35	53
Pav.38(a)-2 (At.)	0,288	0,314	15	6,5	-45	38

Remiantis 2 lentelėje pateiktais parametrais, pastebėta, kad tarpsluoksnių atstumas po sistemos paveikimo išorinės įtampos kitimo seka pagal „zig-zag“ algoritmą (38 (b) pav.) padidėjo maždaug $d_1 \approx 0,03 \text{ \AA}$ ir $d_2 \approx 0,05 \text{ \AA}$ atraminės kreivės (2) atžvilgiu. Lyginant su tiesiškai keičiamos U sekos rezultatais, tarpsluoksnių padidėjimas buvo ženkliai mažesnis „zig-zag“ išorinės įtampos keitimo sekoje.

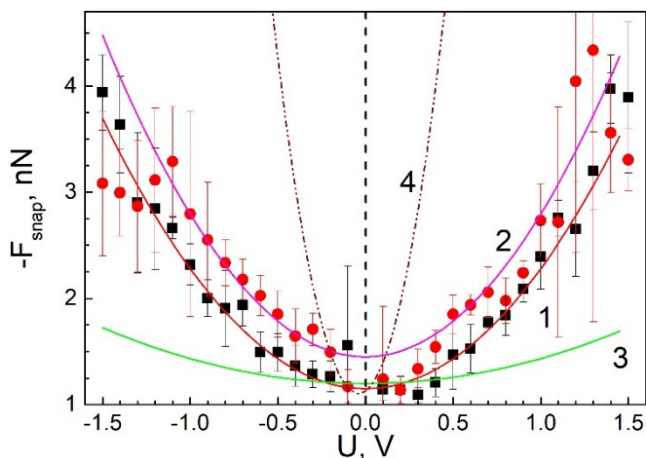
Vertinant MGM sistemos stabilumą, pagal 38 (a) pav. pateiktą F_{adh} nuo U eksperimentinių rezultatų ir modelinės kreivės (1) sutapimą, pastebėta, jog eksperimentiniai rezultatai sutapo su sistema aprašančiu modeliu išorinių įtampų intervale $0 < |U| < 0,8$. Palyginus 37 (a) pav. ir 38 (a) pav. atvaizduotus rezultatus, bei modelinius skaičiavimus, buvo pastebėtas pokytis kritinėse išorinės įtampos vertėse, nusakančiose modelio ir eksperimentinių duomenų sutapimo ribas. Pagal modelinių kreivių ir eksperimentinių rezultatų sutapimo ribas išorinių įtampų diapozone arti $U = 0 \text{ V}$, „zig-zag“ įtampos keitimo sekoje buvo nustatytos simetriškos kritinės įtampos vertės ties $|U| = 0,8 \text{ V}$, kai tuo tarpu naudojant tiesinę U keitimo seką ribinės vertės nustatytos ties $U = -0,7 \text{ V}$ ir $U = 0,5 \text{ V}$. Remiantis šiais rezultatais, galima teigti, jog MGM sistemoje kritinės išorinės įtampos vertės, kuriančios negrįžtamus (ar ilgalaikius) pokyčius, priklauso nuo įtampos keitimo sekos, tačiau neženkliai. Remiantis eksperimentinių rezultatų ir modelinių skaičiavimų sutapimo ribomis, nustatytomis iš 37 (a) ir 38 (a) pav., galima teigti, jog MGM sistemoje, sudarytoje iš Pt zondo, grafeno monosluoksnio ir Au kontakto, šios kritinės įtampos ribos yra maždaug ties $U_{\text{krit.}} = \pm 0,5 - 0,7 \text{ V}$.

5.2.2. Vidinio potencialo įvertinimas

Remiantis jėgos spektroskopijos sąveikos jėgų tyrimais, MGM sistema yra jautri išoriniam elektriniam laukui, dėl kurio keičiasi krūvių persiskirstymas medžiagų paviršiuose ir tarpsluoksniuose. Šį mechanizmą inicijuoja susidaręs mechaninis kontaktas tarp metalo ir grafeno. Tai lemia ir elektrostatiinių jėgų

pokyty, kuris atvaizduojamas F_{adh} nuo U priklausomybėse [3], [69]. Tas pats veikimo mechanizmas yra tinkamas nusakyti ir vidinio potencialo V_s pokyčius. Šio vidinio potencialo pokyčio susidarymas įrodomas analizuojant zondo ir bandinio sąveikos jėgas, zondo priartėjimo ir atitraukimo paviršiaus atžvilgiu pagal (5.1) formulėje pateiktą sąveikos jėgų sąryšį.

Prieš susidarant MGM sistemai, kol zondas dar nėra mechaniniame kontakte su bandinio paviršiumi, vidinis potencialinis laukas V_s yra neegzistuojantis. Tai pastebima iš sąveikos jėgų eksperimentų esant pridėtam išoriniam elektriniam laukui U , kai matavimai atliekami zondą artinant prie bandinio paviršiaus. Eksperimentų metu buvo išmatuota zondo pritraukimo prie bandinio paviršiaus sąveikos jėga F_{snap} , atitinkanti 15 pav. grafiškai pavaizduotą *snap-in* poziciją, kai prie sistemos yra išoriškai prijungta ir, pagal tiesinę bei „zig-zag“ keitimo sekas, keičiama įtampa U . Tyrimų rezultatai pateikti 39 pav.



39 pav. Zondo – bandinio paviršiaus sąveikos jėgos F_{snap} priklausomybė nuo skirtingų U kitimo sekų, išmatuota jėgos spektroskopijos priartėjimo kreivės trikampio viršūnėje. Juodi taškai – eksperimentiniai duomenys pagal 37 pav. kitimo seką, raudoni taškai – pagal 38 pav. kitimo seką, linijos – modeliniai skaičiavimai. Adaptuota pagal [P2].

Eksperimentiniai rezultatai (taškai 39 pav.), žymintys sąveikos jėgas esant skirtingai išorinės įtampos keitimo sekai, buvo aprašyti modeliniais kreivėmis pagal sąveikos jėgas nusakantį fizikinį sistemos modelį (5.1 formulė). Sąveikos jėgų F_{snap} nuo U priklausomybės atitiko parabolinį pasiskirstymą. Priešingai nei F_{adh} nuo U tyrimuose, zondo priartėjimo metu matuojamos sąveikos jėgos nepriklausė nuo pridėamos išorinės įtampos

keitimo sekos. Charakteringi sistemą aprašantys parametrai buvo nustatyti derinant modelinių kreivių charakteringus parametrus pagal geriausią sutapimą su eksperimentiniais duomenimis ir pateikti 3 lentelėje.

Lentelė 3. Parametrų rinkiniai, naudoti aprašyti 39 pav. eksperimentinius duomenis modelinėmis kreivėmis. Grafeno – Pt atstumas d_1 , grafeno – Au atstumas d_2 , efektinis zondo spindulys R_{tip} , tarpsluoksnio dielektrinė skvarba ϵ_{gap} , papildoma jėga dėl aplinkos įtakos zondui F_{surf} , papildomas vidinis potencialų skirtumas V_s . Adaptuota pagal [P2].

Kreivė	d_1 (nm)	d_2 (nm)	R_{tip} (nm)	ϵ_{gap}	V_s (mV)	F_{surf} (nN)
Pav.37(a)-2 (At.)	0,288	0,314	15	6,5	-45	38
Pav.39-1	0,291	0,319	5,5	1	0	-1,15
Pav.39-2	0,291	0,319	6	1	0	-1,45
Pav.39-3	0,291	0,319	2,5	1	0	-1
Pav.39-4	0,291	0,319	20	1	0	-1

Palyginus 3 lentelėje pateiktus charakteringus parametrus, beveik nepastebėtas skirtumas apskaičiuojant zondo spindulį R_{tip} , kurio vertės pirmajai (1) ir antrajai (2) kreivėms 39 pav. aprašyti skyrėsi per $\Delta R_{\text{tip}} = 0,5$ nm. Mažiausia zondo spindulio skaičiavimuose vertė $R_{\text{tip}} = 2,5$ nm buvo per maža užfiksuoti sąveikos jėgas zondo priartėjimo metu F_{snap} , kai įtampa buvo didesnė nei $|U| > 0,2$ V (3 kreivė 39 pav.). Kita vertus, zondo sąveikos jėgos F_{snap} buvo per mažos naudojant modeliavimui zondo spindulį $R_{\text{tip}} = 20$ nm (4 kreivė 39 pav.), tačiau, pilnai tiko aprašyti sąveikos jėgas zondo atitraukimo nuo bandinio paviršiaus metu F_{adh} , kurių eksperimentiniai rezultatai pateikti 37 pav. ir 38 pav. Remiantis pateiktu zondo galo aprašymu 3.1.4 skyriaus 11 pav. ir eksperimentiniais sąveikos jėgų rezultatais, galima daryti prielaidą, kad tik žemiausia zondo dalis yra svarbi sąveikai su grafeno paviršiumi prieš susidarant mechaniniam kontaktui tarp zondo ir bandinio. Ši prielaida taip pat paaiškina zondo galo spindulio R_{tip} verčių skirtumus, kai modeliuojamos sąveikos jėgos F_{adh} ir F_{snap} , išmatuotos atitinkamai zondui atitrukstant nuo bandinio paviršiaus ir artėjant link jo.

Zondo priartėjimo prie paviršiaus metu, kai nėra sudarytas mechaninis kontaktas tarp paviršių, bei sąveiką lemia tik toliaveikės elektrostatinės prigimties jėgos, krūvininkų persiskirstymas nevyksta. Šiame etape tarpas tarp metalinio zondo galo ir grafeno paviršiaus gali būti užtikrintai priimtas laikyti kaip oro tarpas tarp elektrodų. Dėl šios priežasties sistemą aprašančiame modelyje pagal (5.1) formulę galima neįskaityti F_{IQ} nario, kas lemia, jog 3 lentelėje pateiktuose modeliavimo parametruose vidinio lauko pokytis

$V_S = 0$ mV. Priešingai nei zondo priartėjimo atveju, atitraukiant zondą nuo bandinio paviršiaus, kai įtampos kitimo seka yra tiesinė ar kintanti „zig-zag“ algoritmu, vidinio potencialo pokytis sistemoje yra atitinkamai $V_S \approx 345$ mV ir $V_S \approx 80$ mV. Eksperimentiškai stebimi vidinio potencialo pokyčių rezultatai leidžia teigti, jog vidinio potencialo lauko suformavimas ir išmatavimas galimas tik mechaninio kontakto atveju, kuomet pakankamai sumažėja atstumai tarp MGM struktūros elementų ir sudaromos sąlygos krūvių persiskirstymui. Šio persiskirstymo pasekoje susidaręs vidinio lauko pokytis V_S apibūdina MGM sistemos tarpsluoksniuose susidariusius potencinius barjerus krūvininkams, bei Fermi energijos lygmens pokytį sistemoje.

Pritaikant skirtingą išorinės įtampos keitimo seką, vidinis potencialas taip pat gali būti tikslingai keičiamas. Kadangi V_S pokytis priklauso nuo pradinių grafeno ir MGM struktūros savybių, vidinio potencialo pokytį galima būtų pritaikyti analizuojant grafeno lakšto homogeniškumą, bei kontaktą lokaliuose MGM struktūros taškuose.

5.3. ANTROS DALIES PAGRINDINIAI REZULTATAI IR IŠVADOS

1. Lokalaus sąveikos jėgų tarp MGM sistemos komponentų tyrimui galima taikyti plokščiojo kondensatoriaus modeli, kai galioja sąlyga $d_1 \ll R_{tip}$.
2. Sąveikos jėgų priklausomybę nuo išorinio elektrinio lauko MGM sistemoje galima aprašyti kiekybiniu modeliu, paremtu kondensatoriaus elektrostatinės jėgos F_C , Kuloninės jėgos F_{tQ} ir paviršinių jėgų F_{surf} įskaitymu per charakteringus sistemos parametrus $d_1, d_2, R_{tip}, \epsilon_{gap}, V_S, F_{surf}$.
3. Viršijus pridėtos išorinės įtampos U kritinę vertę MGM darinyje, kuri Pt-Gr-Au sistemai yra maždaug $\pm 0,5 - 0,7$ V, sukuriama negrįžtami pokyčiai, keičiantys sistemos geometriją ir elektrines charakteristikas.
4. Mechaninio kontakto metu vykstant krūvių persiskirstymui MGM susiformuoja vidinis potencialinis laukas V_S , kurį galima išmatuoti per sąveikos jėgas tarp zondo ir bandinio paviršiaus, kai zondas yra atitrūksta nuo jo.
5. Vidinio potencialinio lauko V_S vertė priklauso nuo išorinės pridėtos įtampos U keitimo sekos, ypač kai išorinė įtampa viršija kritines vertes.

Remiantis šiomis išvadomis buvo suformuluotas trečiasis ir ketvirtasis ginamieji teiginiai:

3. Išorinės mechaninės jėgos sukurti lokaliniai srovės varteliai leidžiantys elektronų pernašą statmenai grafeno lakštui yra stabilūs daugkartiniam atidarymui ir uždarymui, tik esant srovę lemiančiai išorinei

įtampai žemesnei už kritines vertes, kai dėl krūvio persiskirstymo grafene lokalizuoto krūvio pokytis nuo pusiausvyrinės būsenos praktiškai nepakeičia sistemoje indukuoto vidinio elektrinio potencialų skirtumo.

4. Kritinės išorinės įtampos vertės, ribojančias grafeno lakštui statmenos srovės vartelių stabilumą, lemia laidžiųjų paviršių išėjimo darbas, esant pastoviai išorinės mechaninės prispaudimo jėgos vertei, ir yra maždaug $\pm (0,5 - 0,7)$ V, sistemoje platina – grafenas – auksas, suspaustai jėga maždaug 130 – 190 nN.

6. PAGRINDINIAI REZULTATAI IR IŠVADOS

1. Naudojant SPM jėgos spektroskopijos metodiką, lokalaus mechaninio kontakto plote tarp Pt zondo ir Au-Gr bandinio gali būti sudaryta metalas-grafenas-metalas sistema, tarpusavyje susieta elektrostatinės prigimties (van der Waalso) ryšiais.
2. SPM zonu veikiant išorinei jėgai F_{load} į MGM sistemą galima įvertinti tarpplokštuminių atstumų pokyčius per sistemos įspaudimą.
3. Elektrostatiniais ryšiais susietame MGM darinyje krūvio persiskirstymas lemia susidarantiems energiniams barjerams metalas-grafenas sandūrose, bei vienodą Fermi lygmens padėtį sistemoje pusiausvyros metu.
4. Srovę MGM darinyje galima traktuoti kaip tunelinę srovę per stačiakampį barjerą, kai pridėta išorinė įtampa yra palyginama su barjero matmenis.
5. Mechanškai suspaudus MGM darinį, tunelinė srovė sistemoje I_{cont} kinta nemonotoniškai, kur ties tam tikromis išorinės jėgos vertėmis F_{load} stebimas tiek srovės didėjimas, tiek ir sumažėjimas.
6. Parinkus išorinę spaudimo jėgą F_{load} ir išorinę pridedamą įtampą U , galima MGM darinyje sukurti stabilias sąlygas tunelinei srovei tekėti. Išoriniams veikimo parametrams viršijus kritines vertes stabilumas išnyksta.
7. Fermi lygmens padėčiai kintant MGM sistemoje dėl mechaninio spaudimo, sumažėja tarpsluoksnių barjerų matmenys ir Fermi lygmuo kerta ne tik grafeno savitąsias, bet ir dėl metalinių kontaktų nulemtas elektronines būsenas tarpsluoksniuose.
8. Lokalaus sąveikos jėgų tarp MGM sistemos komponentų tyrimui galima taikyti plokščiojo kondensatoriaus modeli, kai galioja sąlyga $d_1 \ll R_{tip}$.
9. Sąveikos jėgų priklausomybę nuo išorinio elektrinio lauko MGM sistemoje galima aprašyti kiekybiniu modeliu, paremtu kondensatoriaus elektrostatinės jėgos F_C , Kuloninės jėgos F_{tQ} ir paviršinių jėgų F_{surf} įskaitymu per charakteringus sistemos parametrus $d_1, d_2, R_{tip}, \epsilon_{gap}, V_S, F_{surf}$.
10. Viršijus pridėtos išorinės įtampos U kritinę vertę MGM darinyje, kuri Pt-Gr-Au sistemai yra maždaug $\pm 0,5 - 0,7$ V, sukuriami negrįžtami pokyčiai, keičiantys sistemos geometriją ir elektrines charakteristikas.
11. Mechaninio kontakto metu vykstant krūvių persiskirstymui MGM susiformuoja vidinis potencialinis laukas V_S , kurį galima išmatuoti per sąveikos jėgas tarp zondo ir bandinio paviršiaus, kai zondas yra atitrūksta nuo jo.
12. Vidinio potencialinio lauko V_S vertė priklauso nuo išorinės pridedamos įtampos U keitimo sekos, ypač kai išorinė įtampa viršija kritines vertes.

7. SUMMARY

7.1. INTRODUCTION

The prospects for technological devices are based on the use of new, low-dimensional materials in combination with existing volumetric structures. The combination of two-dimensional (2D) and three-dimensional (3D) components, such as graphene and metal, has received special attention in the last decade for the development of electronic devices with variable electronic properties, improved device performance and wide applicability [1], [2], [3]. However, there are often challenges in the targeted design of such combined systems due to the understanding of the physical processes at the interface.

A significant amount of research is being carried out on hybrid 2D-3D systems with low-dimensional materials, with a particular focus on the interpretation of interfacial properties [4], [5], [6]. However, to improve the electrical contacts of graphene electronic devices, a better understanding of the physical mechanisms that control the device properties is needed. This has led to attempts to develop comprehensive physical models for the detailed analysis of graphene-metal contacts [7]. These models have significantly improved the understanding of the mechanisms controlling the fundamental characteristics of the contacts.

Studies have shown that in van der Waals structures, where graphene and metal interact only through electrostatic forces, an internal potential field is generated, which affects the electrical performance of the device [8]. Manipulation of this potential field by changing the interlayer distance between the metal and graphene layers can significantly alter the properties of a system such as gold and graphene [9]. Although interface manipulation can imply a specific change in the electrical characteristics of graphene (doping), which can also be used to control the charge transport through the system [10].

Localized doping of graphene has been demonstrated by applying an electric field to graphene areas [11]. The limitations of structural dimensions of a few nm have led to the use of scanning probe microscopy techniques to create localized modifications. In this work, it has been shown that microscopy techniques can not only be used to modify areas of graphene, but also to visualize and analyze the already affected areas [12].

Although individual aspects of the charge transfer in the metal-graphene system are being investigated, there is still a lack of research connecting and describing experimentally observed phenomena through the principles of a physical model of the system.

7.1.1. Aim of the research

To investigate the changes of charge transfer perpendicular to the graphene plane when a graphene sheet is positioned between two metallic planes coupled by electrostatic van der Waals forces and subjected to external mechanical as well as electrical influences, using scanning probe microscopy techniques.

7.1.2. Objectives

1. To mechanically form a vertical metal-graphene-metal (MGM) system coupled by electrostatic forces by applying scanning probe microscopy techniques.

2. To create a current channel perpendicular to the graphene plane and investigate the conditions and properties of this channel formation through mechanical and electrical perturbations.

3. To construct a model describing the main electrical characteristics of the MGM system and determine the limits of validity of the model.

4. To measure and characterize the internal potential field generated in the interface area when the MGM system is subjected to an external electric field.

7.1.3. Scientific novelty

It has been shown that in the MGM system, when a mechanical force is applied perpendicular to the plane of the graphene sheet and an external voltage is applied between the metallic contacts, an electrically conductive current channel can be formed. The characteristics of this current channel are directly dependent on the effect of the mechanical force.

It has been shown that an electrically conductive channel formed perpendicular to the graphene plane between the metal contacts can be repeatedly closed and opened if an external voltage below the critical voltage values is applied to the system.

Based on experimental data and theory, a model has been constructed to explain the behavior of the conduction channel in a vertical MGM system and to describe the main quantities determining the electrical characteristics.

It is shown that by varying the value of the externally added voltage in the MGM system, it is possible to measure the changes in the internal electric field

in the system by measuring the adhesion forces by scanning probe microscopy.

7.1.4. Statements to defend

1. In a graphene sheet sandwiched between two metallic conducting planes, where the properties of the interfaces between the graphene and the conducting planes are determined by the interaction of van der Waals nature, electrically conductive regions (current gates) can be formed in the area of localized external mechanical force, through which sheet-perpendicular electron transfer between the conducting planes occurs and disappears only at certain values of the external force perpendicular to the sheet.

2. The mechanism of the current gates is determined by the variation of the Fermi level in graphene due to the effect of an external mechanical force, as the level rises or falls with respect to the Dirac point in graphene, and as an electron tunnelling channel forms between the metallic conducting planes through the sheet, whereby the Fermi level crosses the electronic states of graphene and its defect band structures, which differ significantly in density.

3. Local current gates created by external mechanical force allowing electron transfer perpendicular to the graphene sheet are stable for repeated opening and closing, only at the current-determining external voltage below critical values, when due to charge redistribution in the graphene, the change of the localized charge from the equilibrium state practically does not change the internal electric potential difference induced in the system.

4. The critical values of the external voltage limiting the stability of the current gate perpendicular to the graphene sheet are determined by the work function of the conductive surfaces at a constant value of the external mechanical pressing force and are approximately $\pm (0.5 - 0.7)$ V, in the system platinum - graphene - gold, for approximate compression force of 130 – 190 nN.

7.2. EXPERIMENTAL

7.2.1. Scanning probe microscopy. Force spectroscopy

Scanning probe microscopy (SPM) was used to investigate mechanical and electrical characteristics of a vertical MGM structure, as small dimensions and precise control are crucial in low dimensional material research [74], [75].

Force spectroscopy was chosen as the main mode of SPM experiments to investigate local properties of graphene layer and perpendicular charge transfer across the MGM structure. The investigation of mechanical properties was performed by measuring probe – sample interaction forces F_{load} with respect to the tip – sample distance z . Experimentally measured force curves were used to determine the mechanical contact point of the MGM structure formation, occurring elastic deformations due to overlap of the trace – retrace curves, maximum compression force of the system and electrostatic interaction forces between system components.

For investigation of the electrical properties, a constant DC voltage U was applied in the range of $-1.5 \text{ V} \leq U \leq 1.5 \text{ V}$ between the probe and the metal contact of the sample. The voltage was constant during a force curve measurement and changed according to a specific pattern in between the force curve measurements. Principal schematics of the experiment are presented in Fig. 40.

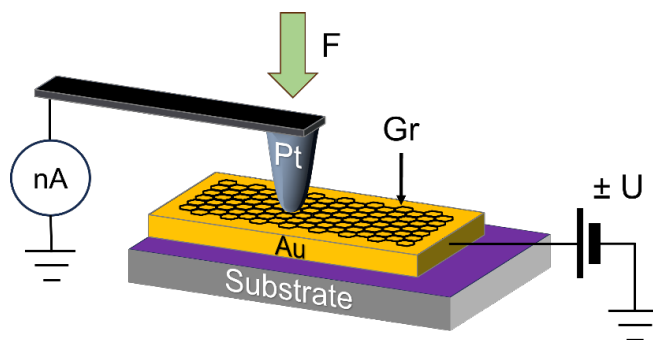


Fig. 40. Principal schematics of the sample structure with mechanical and electrical measurements Adapted from [P3].

All SPM measurements were carried out using Dimension 3100 scanning probe microscope (Veeco Inc., Edina, MN, USA), with included TUNA (Veeco Inc., Edina, MN, USA) module for electrical characterization. Electrically conductive Pt-rock probes (model RMN-12Pt400B (Bruker, Billerica, MA, USA)) were used, with cantilever constant of $k = 0.3 \text{ N/m}$.

7.2.2. Tip reconstruction

To evaluate the wear of the probe tip and determine the approximate contact area, reconstruction of the tip apex shape was carried out by

methodology based on scanning a surface with relatively smaller structures than the probe tip [83]. A commercially available “TipCheck” reference sample was scanned by pressing the probe to the surface with several diverse constant load forces. The scanned topography images were used for the probe tip reconstruction through SPIP software’s Tip Characterization module. The reconstructed 3D image with the profile of the cross section of the tip is depicted in Fig. 41.

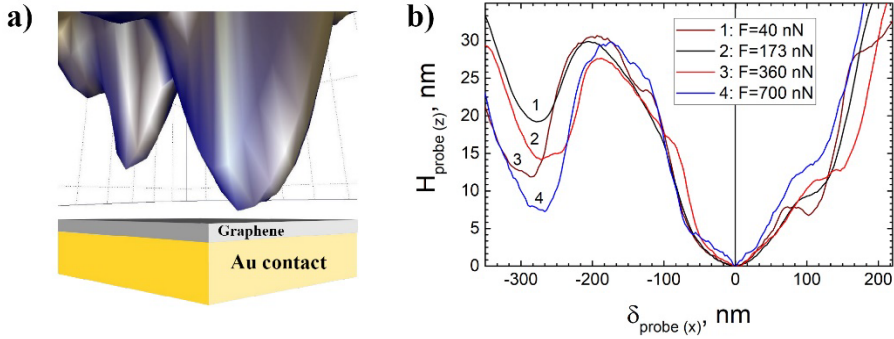


Fig. 41. (a) Reconstructed 3D SPM probe image. (b) Profile of the cross section along the SPM cantilever axis for the reconstructed tip. Adapted from [P1].

The reconstruction of the probe tip proved that the probe was touching the sample at a single contact point on the sample surface and the radius of the contact area R_{tip} was in the range of 5 – 55 nm, depending on the acting load force value.

7.2.3. Sample structure and manufacturing

The samples were based on a thin film Au contact covered by a chemical vapor deposition (CVD) grown graphene monolayer. The Au thin film was deposited using dc magnetron sputtering on a commercial Si plate with an insulating SiO_2 layer ($d_{\text{SiO}_2} = 275$ nm). The thickness of the Au film was about 100 nm. The formed Au thin film contact was covered by a CVD grown graphene monolayer (Graphenea), by using standardized wet transfer. The formed structure was annealed in Ar atmosphere at 300 °C for 124 min. The outline of sample arrangement is shown in Fig. 40.

In order to evaluate the defective regions and identify regions suitable for measurements, a conductive SPM topography scan with applied external DC voltage ($U = 5$ mV) was performed. The scans were performed under

$F_{\text{load}} \approx 300$ nN. Two typical regions with difference in conductivity (high and low) were outlined and used for the experiments.

7.3. ELECTRICAL CONTACT IN METAL – GRAPHENE – METAL SYSTEM PERPENDICULAR TO THE GRAPHENE PLANE

7.3.1. The formation and characteristics of the contact

The investigation of current that is perpendicular to graphene layer was carried out using metal – graphene – metal (MGM) system configuration. The MGM system was mechanically assembled by pressing the SPM Pt probe on top of the formed Au-Gr sample. The assemblage of the structure was confirmed by probe snap-in position in force-distance graphs during the force spectroscopy measurements. Since the SPM probe tip radius R_{tip} was a few nm and the interface distance d_1 , formed between Pt and Gr, was only about a few tenths of a nm, the $R_{\text{tip}} \gg d_1$ condition was established. Based on the established condition and the Au-Gr sample manufacturing technological process, the mechanically assembled Au-Gr-Pt vertical structure was locally considered to have formed an electrostatically based vertical structure with a graphene layer in between the flat metal electrodes.

The force spectroscopy measurements on the formed MGM structure, due to the electrostatic nature of the interfaces, allowed the interface distances to be changed. As the mechanical compression is increased in the MGM system, the acting forces in the interfaces are overcome and the indentation of the structure occurs, as shown schematically in Fig. 42 (a).

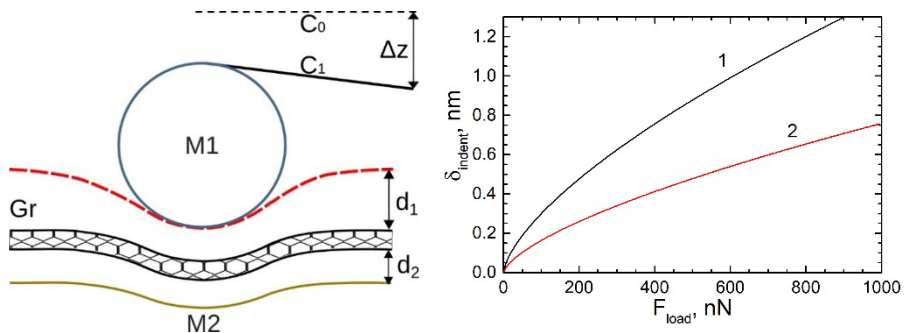


Fig. 42. (a) Schematic of the deformations produced by SPM measurements in the MGM system. M1 - SPM probe; M2 - Au layer; Gr - graphene; d_1 and d_2 are the interlayer distances between the graphene and the metallic electrodes; Δz is the

variation of the height of the SPM cantilever, which generates the mechanical compression force. Adapted from [P1] (b) The indentation depth δ_{indent} on the applied probe mechanical force F_{load} , calculated for a system without graphene (1) and with monolayer graphene (2).

Therefore, the indentation depth of the system is written as [87]:

$$\delta_{\text{indent}} = \left(\frac{3}{4} \cdot \frac{1}{E^* \sqrt{R}} \right)^{2/3} \cdot F_{\text{load}}^{2/3}, \quad (7.1)$$

where R is the radius of the tip of the spherical probe, E^* is a composite modulus including the Young's modulus E_x and Poisson's ratio ν_x . Here, the subscript x denotes the components of the system (the materials of which the probe, the test layer and the electrically conductive substrate are composed). The indentation can also be described through the interface distances:

$$\delta_{\text{indent}} = L_{\text{MGM}} + \delta_{\text{Au}} = \Delta d_1 + \Delta d_2 + \delta_{\text{Au}}, \quad (7.2)$$

where δ_{Au} is the depth of deformation of the lower Au contact, $L_{\text{MGM}} = d_1 + d_2$ is the length of the MGM system. Based on (7.1) and (7.2) relations, the indentation depth δ_{indent} was calculated as a function of load force F_{load} and depicted in Fig. 42 (b) for a system without (1) and with (2) graphene.

The mechanical forming of a metal – graphene contact introduces a charge redistribution in the system, which changes the Fermi energy level. The change in the Fermi energy level occurs due to the difference in the work functions. As the work function of the graphene is dependent on the distance to the metal contact, the Fermi energy level change can be express as [3]:

$$\Delta E_F(d) = \pm \frac{\sqrt{1 + 2\alpha D_0(d - d_0) \cdot |W_M - W_G - \Delta_c(d)|} - 1}{\alpha D_0(d - d_0)}. \quad (7.3)$$

Here $\text{sign}(\Delta E_F) = \text{sign}(W_M - W_G - \Delta_c)$, W_M , W_G – metal and graphene work functions respectively, $\Delta_c(d)$ describes the short range interaction, D_0 – density of states in graphene near Dirac point, $d - d_0$ – dipole interaction distance between metal and graphene surfaces, $\alpha = \frac{e^2}{\epsilon_0 A} = 34.93 \frac{\text{eV}}{\text{\AA}}$ (A – graphene lattice area ($A = 5.18 \text{ \AA}^2$)). When forming a structure with two metal – graphene contacts (an MGM structure), the Fermi energy level has to be uniform throughout the whole system due to thermodynamic equilibrium conditions. Therefore, the following condition applies in the MGM system:

$$W(d_{M1}) = W_{M1} - \Delta V_{M1}(d_{M1}) = -F_{Gr} = W(d_{M2}) = W_{M2} - \Delta V_{M2}(d_{M2}), \quad (7.4)$$

where F_{Gr} describes the Fermi energy level in the graphene plane. This condition can be graphically depicted in the MGM system, specifically (a) at the moment of the system formation and (b) under external compression in Fig. 43.

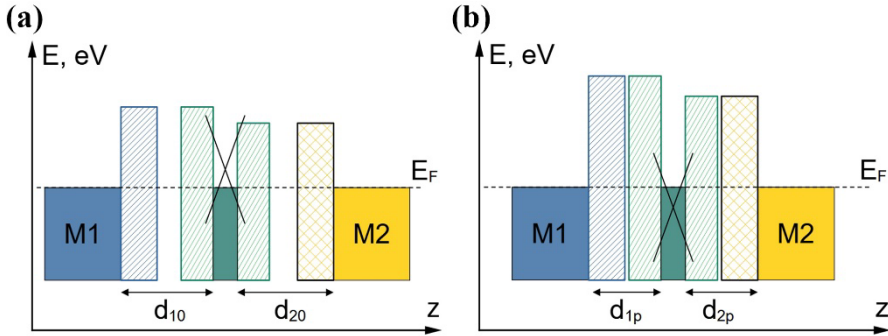


Fig. 43. Simplified schematic of the electron energies of the flat bands in the MGM system at equilibrium in two stages: contact formation (a) and mechanical compression (b). Adapted from [P1].

The different metals that form the MGM structure (Pt and Au) decide the interface distances in the system along with the barrier heights, that form in the interfaces due to the charge redistribution. Therefore, model calculations have been made to determine the interface distances d_b and barrier heights V_b in the interfaces with relation to the system length L_{MGM} . The calculations are displayed in Fig. 44.

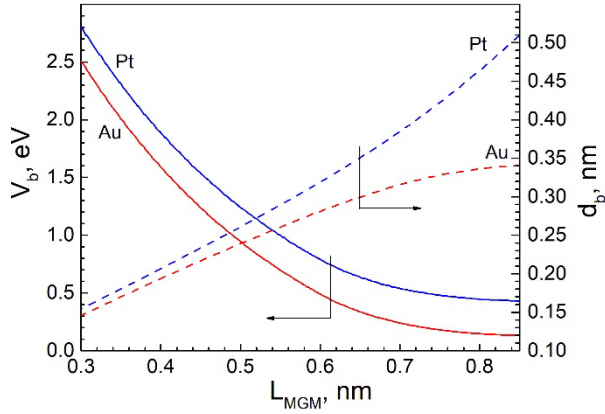


Fig. 44. Model calculations of the variation of the barrier height V_b and barrier width d_b with the length of the MGM system in the L_{MGM} (distance between metals) for Au and Pt contacts. Adapted from [P1].

7.3.2. Voltamperic characteristics in metal – graphene – metal system

To investigate the conditions of forming a conductive channel in a vertical MGM structure, a model of tunneling current through a potential barrier was applied. The model was based on a widely used Simmons formula approach, with the condition of applied external voltage to the metal electrodes being lower than the potential barrier height ($U < V_b/q$, where U is the externally applied voltage, V_b is the height of the potential barrier, q is the elementary charge) [96], [57] :

$$I = S \cdot \left(\frac{q}{4\pi^2 \hbar d^2} \right) \left\{ \left(V_b - \frac{qU}{2} \right) \exp \left[\frac{-2d(2m)^{\frac{1}{2}}}{\hbar} \left(V_b - \frac{qU}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] - \left(V_b + \frac{qU}{2} \right) \exp \left[\frac{-2d(2m)^{\frac{1}{2}}}{\hbar} \left(V_b + \frac{qU}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \right\}. \quad (7.5)$$

Here d is the width of the barrier, V_b is the height of the barrier, m is the mass of the electron, q is the charge of the electron (elementary charge), and \hbar is the reduced Planck constant. Using (7.4) expression, a method based on current at two states of system compression (neutral and compressed state) was used to determine the barrier properties of the interfaces.

By measuring the load force F_{load} point at which the current in the system I_{cont} is just above noise level ($I_{\text{cont}} > 5 \times 10^{-10}$ A), it was shown that the conditions for conductive channel across the structure to form depend on the external applied voltage U in the range $-1.5\text{V} \leq U \leq 1.5\text{V}$. The dependence is presented in Fig. 45.

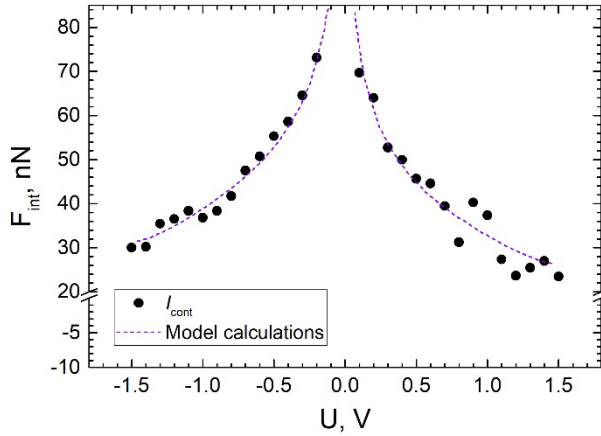


Fig. 45. Dependence of the external force F_{int} required to detect a current signal I_{cont} in the system ($I_{\text{cont}} > 5 \times 10^{-10}$ A) on the applied voltage U . Adapted from [P1].

The dependence in Fig. 45 was used as the compressed system state, which, in combination with the calculations of the parameters at the neutral system state, lead to the model of barrier property changes in relation to the external electric field. The model calculations were based on the tunneling current formula (7.5), where the tunneling barrier width d or height V_b were calculated when a fixed tunneling current I_{cont} and barrier width d or height V_b parameter pair values were used accordingly with respect to the applied external electrical field U . The calculated model dependencies are presented in Fig. 46.

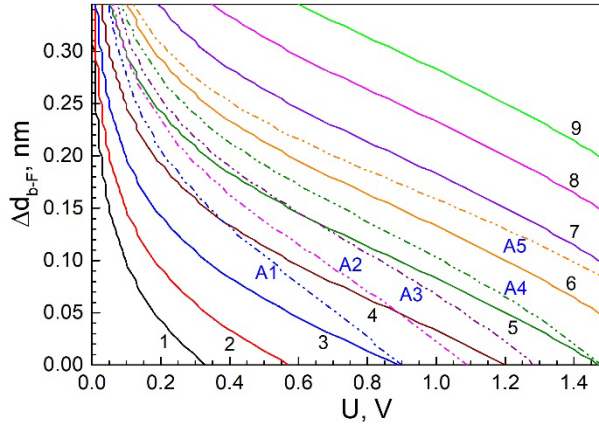


Fig. 46. Model calculations of the variation of the barrier width Δd_{b-F} with the added external voltage U , based on equation (7.4). Adapted from [P1].

In the graphical dependencies in Fig. 46 the solid lines represent the values of the barrier width d_{b0} for a barrier height $\Delta V_b = 1.2$ eV. The numbers next to the curves correspond to the values: 1 – 0.6 nm; 2 – 0.65 nm; 3 – 0.7 nm; 4 – 0.75 nm; 5 – 0.8 nm; 6 – 0.85 nm; 7 – 0.9 nm; 8 – 0.95 nm; 9 – 1 nm. Accordingly, the dashed curves represent the value of ΔV_b at $d_{b0} = 0.85$ nm (8.5 Å). The highlighted curves correspond to the following values: A1 – 0.8 eV; A2 – 0.9 eV; A3 – 1 eV; A4 – 1.1 eV; A5 – 1.3 eV. Based on the model calculations, it was specified that the barrier in the MGM system between the metal electrodes can be described being around $V_b = 1.2$ eV in height and $d_b = 0.85$ nm (8.5 Å) in width in the externally applied voltage range of $-1.5V \leq U \leq 1.5V$.

The formed conductive channel across the graphene plane in vertically stacked MGM structure was investigated under the influence of an external mechanical force to the system. The investigation was carried out using two different external force changing methods: static and dynamic. Using the static external force method the typical I-V curves were measured under several constant compression force values F_{load} . This method allowed stabilizing the contact area and geometry, while only varying the applied external voltage U . The I-V measurements results are depicted in Fig. 47.

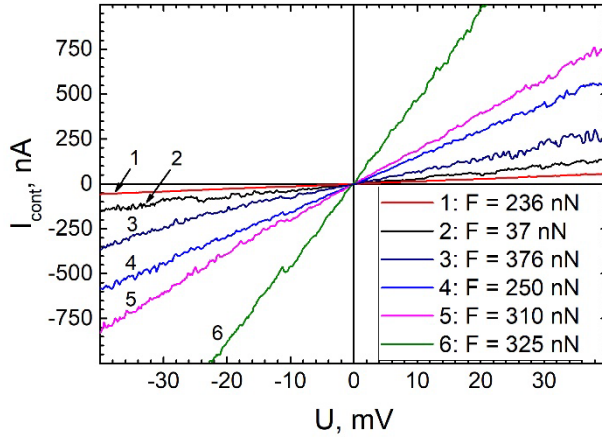


Fig. 47. I-V curves in the MGM system under several constant compression force F_{load} . Adapted from [P1].

I-V experimental results showed non-monotonous conductivity changes when the compression force F_{load} value was changed. The non-uniform variation of the conductivity in the system with the external force indicated the presence of additional current transport mechanisms, which have a significant influence on the current transport perpendicular to the graphene plane.

Combined SPM force spectroscopy and tunneling current measurements were carried out to investigate the additional current transport mechanisms in the MGM system, caused by the variation of the interlayer distance. The force spectroscopy allowed to change the applied external force gradually, while stabilizing the externally applied voltage at a single value. This allowed to disregard any additional charge transfer effects caused by the external electric field. Typical experimental results of external compression F_{load} and tunneling current I_{cont} are depicted in Fig. 48, when the applied external voltage $U = 15$ mV.

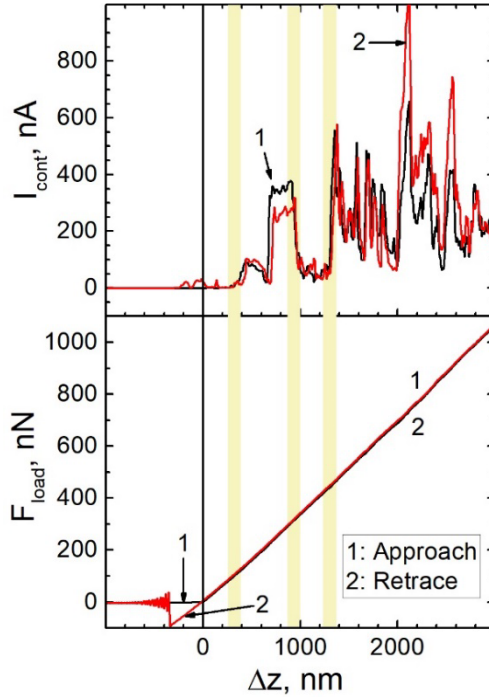


Fig. 48. (a) Dependence of the tunneling current I_{cont} (nA) (upper part) and the force F_{load} (nN) (lower part) acting on the sample surface on the position of the probe Δz (nm) above the sample surface. Adapted from [P1].

The experimental force curve in Fig. 48 showed that the applied mechanical force produced only elastic deformations in the contact area during the measurements. It was proven by the straight line in the lower panel of Fig. 48 for $z > 0$ nm, which followed Hooke's law. In addition, approach and retract curves were completely overlapping. The tunneling current displayed stable current extremities with relation to the mechanical force load, similar to the behavior of the I-V curve measurements.

The comparison of the I-V and the combined force spectroscopy with tunneling current measurements, which mainly changed the interface distance through the mechanical pressure, proved that the tunneling current I_{cont} dependence on the compression force F_{load} changes coincided. These results suggested that the current transfer mechanism in the MGM system is significantly dependent on the interface gap, regardless of the external acting mechanisms on the MGM system.

7.3.3. The influence of external mechanical force to the current perpendicular to the graphene sheet

To investigate the current variation due to the interface gap change by an external force, the dependence of I_{cont} on F_{load} in the MGM system has been experimentally measured, with the system changes occurring only due to the compression force. This condition was based on the use of low external voltage ($|U| < 5 \text{ mV}$) to minimize the influence of external electric field and keep the MGM system in a close to equilibrium state. Typical results are depicted in Fig. 49.

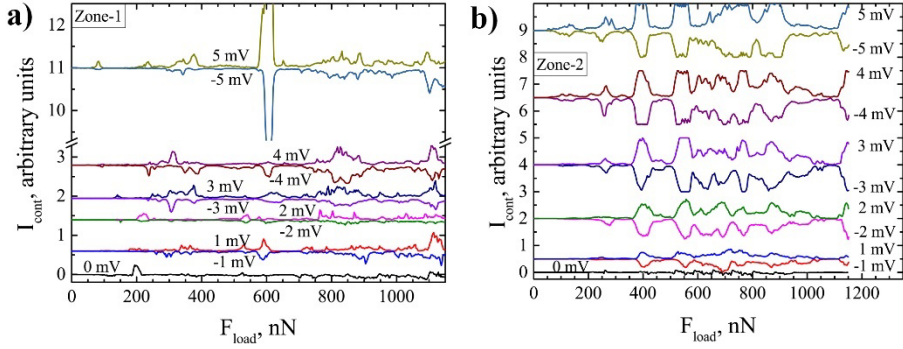


Fig. 49. Dependence of the electric current I_{cont} on the mechanical compression F_{load} when an external voltage is applied to the system $\pm U$ in (a) higher and (b) lower conductivity areas of the sample surface. Adapted from [P1].

Based on the results in Fig. 49, the current extremities were shown to be stable at certain F_{load} values, which are pronounced more clearly in Fig. 49 (b). The specific F_{load} value at which a current extremity was fixed was dependent on the measurement position on the graphene surface.

Measurements with increased external voltage ($|U| > 5 \text{ mV}$) displayed changes in I_{cont} dependency on F_{load} , as a shift in current extremities positions at certain F_{load} values was monitored. Repeated measurements at the same surface areas in the low voltage range showed a significant change in the I_{cont} on F_{load} dependency. The higher voltage effects indicated changes related to the MGM system stability, which altered the formation and characteristics of the conductive channel across the structure.

As the indentation of the MGM system under the external compression force changes the system length L_{MGM} , the interface distances d_1 and d_2 are also subjected to changes. Since the Fermi energy level position is dependent

on the interface distance d , the indentation depth is related to the Fermi energy level shift and the charge redistribution. If F_{load} is sufficiently low, only the interface distances change can be included during indentation. Therefore, at low F_{load} region, the Fermi energy level shift can be calculated based on (7.3), as it is displayed in Fig. 50:

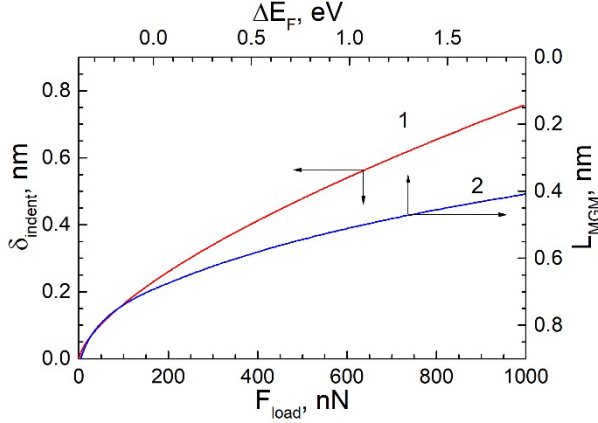


Fig. 50. The calculated dependence of the indentation depth δ_{indent} on the applied probe mechanical force F_{load} (1) and the relationship between the length of the MGM system L_{MGM} and the change in the Fermi energy level ΔE_F with respect to the initial system position (2). Adapted from [P1].

Based on the calculations in Fig. 50, the ΔE_F can be related to L_{MGM} , as long as condition $\delta_{indent} = L_{MGM}$ is valid. From the experimental results, the condition is valid when $F_{load} < 150$ nN. Under these conditions, the relation between F_{load} and ΔE_F can be written as

$$\Delta E_F = \Delta E_{F0} + \mu \cdot F_{load} , \quad (7.5)$$

where, μ is the proportion coefficient of (determined graphically from Fig. 50), ΔE_{F0} is the change in the Fermi level in the system prior to mechanical compression. Based on the model calculations, the Fermi energy level in the system can be shifted by 1.5 – 1.9 eV under mechanical compression in the range of $F_{load} \leq 1000$ nN.

Due to metal contacts, which introduce surface states to the MGM system interfaces, the shifting Fermi energy level can cross metal induced and intrinsic states of the materials. The crossing of the aforementioned states would explain the result in the measured current extremities regarding the mechanical compression of the MGM system.

7.3.4. Results and conclusions

1. Using SPM force spectroscopy, a metal-graphene-metal system can be formed through local mechanical contact between the Pt probe and the Au-Gr sample, which is based on electrostatic (van der Waals) forces.

2. By applying an external force F_{load} to the MGM system with the SPM probe, the changes in the interface distances can be evaluated through indentation of the system.

3. In the electrostatically coupled MGM structure, the charge redistribution leads to the formation of energy barriers at the metal-graphene interfaces and to the uniform position of the Fermi level in the system at equilibrium.

4. The current in the MGM system can be treated as a tunneling current through a rectangular barrier when the applied external voltage does not exceed the dimensions of the barrier.

5. Upon mechanical compression of the MGM structure, the tunneling current I_{cont} varies non-monotonically, where both an increase and a decrease in current are observed at certain external forces F_{load} .

6. By choosing the external force F_{load} and the external applied voltage U , it is possible to create stable conditions for the tunnel current to flow in the MGM formation. The stability disappears when the external operating parameters exceed critical values.

7. As the position of the Fermi level in the MGM system is varied due to mechanical compression, the dimensions of the interface barriers are reduced and the Fermi level crosses not only the intrinsic states of graphene, but also the electronic states in the interfaces due to the metal induced states.

Based on the findings presented in this section, the first and second statements to defend of the PhD research thesis were formulated:

1. In a graphene sheet sandwiched between two metallic conducting planes, where the properties of the interface between the graphene and the conducting planes are determined by the nature of van der Waals forces, electrically conductive regions (current gates) can be formed in the area of localized external mechanical force, through which sheet-perpendicular electron transfer between the conducting planes occurs and disappears only at certain values of the external force perpendicular to the sheet.

2. The mechanism of the current gates is determined by the variation of the Fermi level in graphene due to the external mechanical force, as the level rises or lowers with respect to the Dirac point in graphene, and as an electron

tunnelling channel forms between the metallic conducting planes through the sheet, whereby the Fermi level crosses the electronic states of graphene and its defect band structures, which differ significantly in density.

7.4. EXTERNAL ELECTRICAL FIELD INFLUENCE ON THE METAL – GRAPHENE – METAL SYSTEM

7.4.1. Model of the main metal – graphene- metal characteristics

In an MGM system based on electrostatic interaction between the layers, the changes in the perpendicular current channel to the graphene sheet are due to the redistribution of the charges at the interface region. The redistribution of charges is initiated by applying an external compressive force to the system or by the addition of an external electric field, which changes the distance between the layers or the number of charges, respectively. Since the charge redistribution changes the interaction between the charges in graphene and on metal surfaces, the interaction between the components of the system also changes. In order to determine the changes in these interactions between the components of the system, a model describing the interactions based on physical principles has been developed.

The basis for the model was the flat metal electrode condition, which was held up by the interface distance d_1 being much smaller than the probe tip radius R_{tip} ($d_1 \ll R_{tip}$). The flat electrode condition was sufficient enough to use a plate capacitor analogy to investigate the MGM system and interactions between its components.

Based on the plate capacitor analogy, the acting forces in the MGM system were categorized into three components. First, the electrostatic force between the SPM Pt probe and the conductive Au surface, which normally describes the force between the electrodes in a flat capacitor F_C . The second is the very short range ($< 1\text{nm}$) force F_{tQ} between the probe and the sample surface, describing the electron transfer in the metal-graphene system leading to additional graphene doping. The third component of the force, F_{surf} , of microcapillary and van der Waals origin, describes the influence of surface molecular water and the intrinsic technological properties of the material observed in SPM experiments. Assuming that the forces are additive, the interaction between the probe and the surface was the sum of the applied forces:

$$F_{adh} = F_C(U) + F_{tQ}(U) + F_{surf}. \quad (7.6)$$

The acting force between the electrodes of plate capacitor was written as:

$$F_C(U) = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial L_C} U^2 = \frac{-1}{2} \varepsilon_{gap} \varepsilon_0 \pi \left(\frac{R_{tip}}{L_C} \right)^2 U^2. \quad (7.7)$$

Here C corresponds to the capacitance of the capacitor, R_{tip} describes the radius of the tip of the Pt probe, $L_C = L_{MGM}$ describes the distance between electrodes M1 and M2 and ε_{gap} describes the dielectric permittivity of the capacitor material. The second force component describing a charge Q in an electric field E was written as:

$$F_{tQ}(U) = QE = \frac{1}{2} \left(q \frac{\pi R_{tip}^2}{\sigma_{cell}} N_{gQ} \right) \cdot \left(\frac{U}{d_1} \right), \quad (7.8)$$

where the area of the graphene lattice $\sigma_{cell} = 0.0518 \text{ nm}^2$ (5.18 \AA^2) and q corresponds to the electron charge. The F_{surf} component is accepted as constant and, unlike the first and second components, is not dependent on the applied external voltage U . Based on (7.7) and (7.8) expressions, main characteristic parameters describing the MGM system were identified as the interface distance d_2 (Au-Gr contact), the probe tip radius R_{tip} , the effective dielectric constant ε_{gap} and the internal potential V_s . Due to the dependence on the external applied voltage, the identified parameters were modeled as interaction forces between probe and graphene surface as a function of applied external voltage in the range of $-1.5 \text{ V} \leq U \leq +1.5 \text{ V}$. The model calculations are presented in Fig. 51.

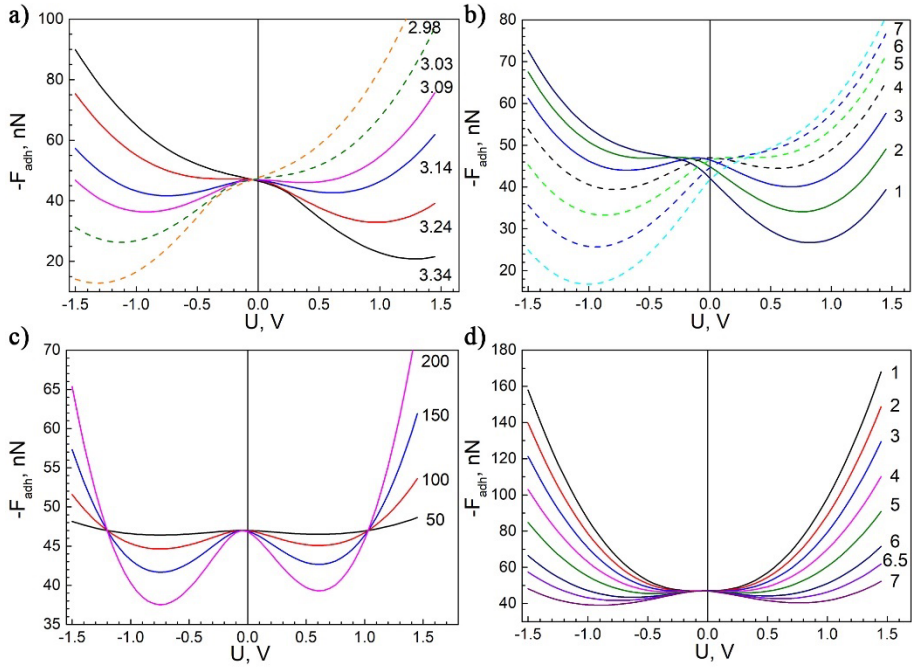


Fig. 51. Model calculations of probe-surface interaction forces with applied external voltage in the system and the Fermi level uniform throughout the MGM structure under certain conditions: (a) for different Au-Gr distance d_2 (Å); (b) for different internal voltage variations V_S (mV) = $-300 + 100(n-1)$ (n is the number of the curve); (c) for different probe radius R_{tip} (Å); and (d) for different dielectric permittivity ϵ_{gap} between the probe and the Au electrode. Adapted from [P2].

Based on the model calculations for MGM system in Fig. 50, reference parameter values were calculated: $d_2 = 0.314$ nm, $R_{tip} = 15$ nm, $\epsilon_{gap} = 6.5$, $F_{surf} = 47.0$ nN, $V_S = -45.0$ mV. The reference values were used for fitting experimental F_{adh} vs U curves.

7.4.2. Interface characterization through force spectroscopy

The electrostatic forces in the MGM system can be varied and measured by SPM force spectroscopy with an external applied voltage. The experimentally measured SPM force curve describes the interaction forces between the probe and the sample when the external force exerted by the probe on the surface of the sample is uniformly varied. Since the mechanical compression of the MGM system results in a redistribution of charges and changes in the interaction forces between the components of the system, the

force curves can be used to estimate the changes in the system. For this purpose, the force value at the SPM retract force curve maximum F_{adh} , referring to the adhesion force between probe and the graphene surface, was measured with externally applied voltage to the system. The experimentally measured F_{adh} dependencies on U with various U changing sequences are presented in Fig. 52. In addition, the interaction forces at the probe snap-in point to the sample surface were measured and presented in Fig. 52 (d). The externally applied dc voltage U was constant during each individual cycle of the force curve measurement with the duration $\Delta t_{cycle} = 15$ s.

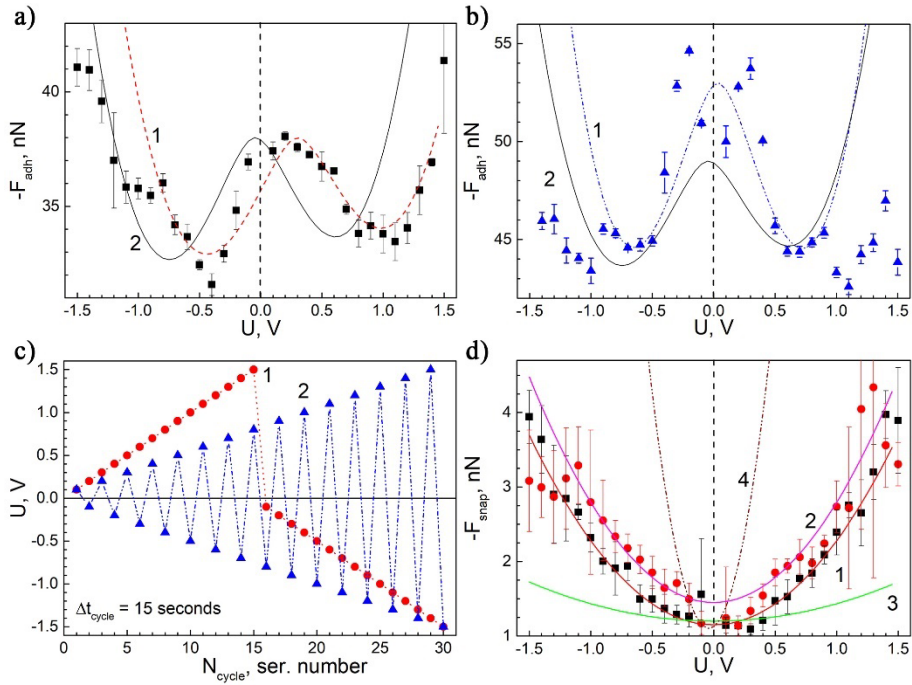


Fig. 52. (a) and (b) Dependence of the tip–surface interaction force F_{adh} on external applied voltage U : experiment (points) and model calculations (lines). (c) Sequences 1 (linear) and 2 (“zig-zag”) of a stepwise increase in the magnitude of U with increasing serial number of the force curve cycle in consecutive measurements of the adhesion forces in (a) and (b), respectively. (d) The snap-in triangle apex force F_{snap} in the SPM force curve versus U is the same as in (c) and (d): experiment (points) and model calculations (lines). Adapted from [P2].

The experimental results of the interaction forces in the MGM system were fitted using the previously described model and described the characteristic system parameters for each U change sequence. The fitting parameters, corresponding to the curves in Fig. 52 are presented in Table 4.

Table 4. Parameters used for fitting the model calculations to the experiment. Gr–Pt distance d_1 , Gr–Au distance d_2 , effective tip radius R_{tip} , dielectric permittivity of the interface gap ϵ_{gap} , extra force due to the surrounding influence on the tip F_{surf} , and internal extra potential difference V_S .

Identity	d_1 , nm	d_2 , nm	R_{tip} , nm	ϵ_{gap}	V_S , mV	F_{surf} , nN
Fig.51 (Reference)	0.288	0.314	15.0	6.5	-45.0	34.0
Fig.52(a)-1	0.300	0.334	15.0	6.5	300	38.0
Fig.52(a)-2(ref)	0.288	0.314	15.0	6.5	-45.0	38.0
Fig.52(b)-1	0.291	0.319	20.0	6.5	35.0	53.0
Fig.52(b)-2(ref)	0.288	0.314	15.0	6.5	-45.0	49.0
Fig.52(d)-1	0.291	0.319	5.5	1.0	0.0	-1.15
Fig.52(d)-2	0.291	0.319	6.0	1.0	0.0	-1.45
Fig.52(d)-3	0.291	0.319	2.5	1.0	0.0	-1.0
Fig.52(d)-4	0.291	0.319	20.0	1.0	0.0	-1.0

The model fitting of the experimental F_{adh} vs U dependencies displayed good match in the externally applied voltage range of about $\pm 0.5 - 0.7$ V. The experimental results mismatch with the model at higher voltage range was attributed to the changes in the MGM system state due to possible long-lasting or irreversible effects caused by the external electric field.

The interaction force investigation at the probe approach phase towards the sample surface (snap-in position in the force curve) displayed an absence of the internal potential V_S , as well as minor changes to other fitting parameters of MGM system characteristics. The absence of V_S was attributed to the absence of mechanical contact, which is the primary cause for charge redistribution in the MGM system. Following from the F_{adh} results, V_S showed high sensitivity to the U change sequence. These findings provided a way to measure the internal electric field in the system, with the possibility to modify the internal field characteristics through externally applied electric field.

7.4.3. Results and conclusions

1. The local interaction forces between the components of the MGM system can be evaluated using the analogy of the planar capacitor model if the condition $d_1 \ll R_{\text{tip}}$ holds.

2. The dependence of the interaction forces on the external electric field in an MGM system can be described by a quantitative model based on the inclusion of the capacitor electrostatic force F_C , the Coulombic force F_{IQ} and

the surface forces F_{surf} via the characteristic system parameters $d_1, d_2, R_{\text{tip}}, \varepsilon_{\text{gap}}, V_s, F_{\text{surf}}$.

3. Exceeding the critical value of the applied external voltage U in the MGM formation, which is approximately $\pm 0.5 - 0.7$ V for the Pt-Gr-Au system, creates irreversible changes that change the geometry and electrical characteristics of the system.

4. The redistribution of charges in the MGM system at mechanical contact creates an internal potential field V_s , which can be measured through the interaction forces between the probe and the sample surface at the probe retraction.

5. The value of the internal potential field V_s depends on the sequence of changes in the external applied voltage U , especially when the external voltage exceeds critical values.

Based on these conclusions, the third and fourth statements to defend were formed:

3. Local current gates created by external mechanical force allowing electron transfer perpendicular to the graphene sheet are stable for repeated opening and closing, only at the current-determining external voltage below critical values, when due to charge redistribution in the graphene, the change of the localized charge from the equilibrium state practically does not change the internal electric potential difference induced in the system.

4. The critical values of the external voltage limiting the stability of the current gate perpendicular to the graphene sheet are determined by the work function of the conductive surfaces at a constant value of the external mechanical pressing force and are approximately $\pm (0.5 - 0.7)$ V, in the system platinum - graphene - gold, for approximate compression force of 130 – 190 nN.

7.5. MAIN RESULTS AND CONCLUSIONS

1. Using SPM force spectroscopy, a metal-graphene-metal system can be formed through local mechanical contact between the Pt probe and the Au-Gr sample, which is based on electrostatic (van der Waals) forces.

2. By applying an external force F_{load} to the MGM system with the SPM probe, the changes in the interface distances can be evaluated through indentation of the system.

3. In the electrostatically coupled MGM structure, the charge redistribution leads to the formation of energy barriers at the metal-graphene interfaces and to the uniform position of the Fermi level in the system at equilibrium.

4. The current in the MGM system can be treated as a tunneling current through a rectangular barrier when the applied external voltage is of similar size as the dimensions of the barrier.

5. Upon mechanical compression of the MGM structure, the tunneling current I_{cont} varies non-monotonically, where both an increase and a decrease in current are observed at certain external forces F_{load} .

6. By choosing the external force F_{load} and the external applied voltage U , it is possible to create stable conditions for the tunnel current to flow in the MGM formation. The stability disappears when the external operating parameters exceed critical values.

7. As the position of the Fermi level in the MGM system is varied due to mechanical compression, the dimensions of the interface barriers are reduced and the Fermi level crosses not only the intrinsic states of graphene, but also the electronic states in the interfaces due to the metal induced states.

8. The local interaction forces between the components of the MGM system can be evaluated using the analogy of the planar capacitor model if the condition $d_1 \ll R_{\text{tip}}$ holds.

9. The dependence of the interaction forces on the external electric field in an MGM system can be described by a quantitative model based on the inclusion of the capacitor electrostatic force F_C , the Coulombic force F_{IQ} and the surface forces F_{surf} via the characteristic system parameters $d_1, d_2, R_{\text{tip}}, \varepsilon_{\text{gap}}, V_S, F_{\text{surf}}$.

10. Exceeding the critical value of the applied external voltage U in the MGM formation, which is approximately $\pm 0.5 - 0.7$ V for the Pt-Gr-Au sample, creates irreversible changes that change the geometry and electrical characteristics of the system.

11. The redistribution of charges in the MGM system at mechanical contact creates an internal potential field V_S , which can be measured through the interaction forces between the probe and the sample surface at the probe retraction.

12. The value of the internal potential field V_S depends on the sequence of changes in the external applied voltage U , especially when the external voltage exceeds critical values.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- [1] Y. Xu, C. Cheng, S. Du, J. Yang, B. Yu, *et al.*, “Contacts between Two- and Three-Dimensional Materials: Ohmic, Schottky, and p-n Heterojunctions,” *ACS Nano*, vol. 10, no. 5, pp. 4895–4919, 2016, doi: 10.1021/acsnano.6b01842.
- [2] C. Gong, G. Lee, B. Shan, E. M. Vogel, R. M. Wallace, and K. Cho, “First-principles study of metal-graphene interfaces,” *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 12, p. 123711, 2010, doi: 10.1063/1.3524232.
- [3] P. A. Khomyakov, G. Giovannetti, P. C. Rusu, G. Brocks, J. Van Den Brink, and P. J. Kelly, “First-principles study of the interaction and charge transfer between graphene and metals,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 79, no. 19, p. 195425, 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.79.195425.
- [4] M. Yang, Y. Liu, T. Fan, and D. Zhang, “Metal-graphene interfaces in epitaxial and bulk systems: A review,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 110, p. 100652, 2020, doi: 10.1016/j.pmatsci.2020.100652.
- [5] A. Di Bartolomeo, “Graphene Schottky diodes: An experimental review of the rectifying graphene/semiconductor heterojunction,” *Phys. Rep.*, vol. 606, pp. 1–58, 2016, doi: 10.1016/j.physrep.2015.10.003.
- [6] F. Giubileo and A. Di Bartolomeo, “The role of contact resistance in graphene field-effect devices,” *Prog. Surf. Sci.*, vol. 92, no. 3, pp. 143–175, 2017, doi: 10.1016/j.progsurf.2017.05.002.
- [7] F. A. Chaves, D. Jiménez, A. W. Cummings, and S. Roche, “Physical model of the contact resistivity of metal-graphene junctions,” *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 16, p. 164513, 2014, doi: 10.1063/1.4874181.
- [8] J. Wang, F. Wang, Z. Wang, R. Cheng, L. Yin, *et al.*, “Controlling Injection Barriers for Ambipolar 2D Semiconductors via Quasi-van der Waals Contacts,” *Adv. Sci.*, vol. 6, no. 11, p. 1801841, 2019, doi: 10.1002/advs.201801841.
- [9] J. Sławińska, I. Wlasny, P. Dabrowski, Z. Klusek, and I. Zasada, “Doping domains in graphene on gold substrates: First-principles and scanning tunneling spectroscopy studies,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 85, no. 23, p. 235430, 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.85.235430.
- [10] X. Liu, J. Pei, Z. Hu, W. Zhao, S. Liu, *et al.*, “Manipulating Charge and Energy Transfer between 2D Atomic Layers via Heterostructure Engineering,” *Nano Lett.*, vol. 20, no. 7, pp. 5359–5366, 2020, doi: 10.1021/acsnanolett.0c01722.
- [11] Q. Yang, Y. Zhang, Z. Q. Fu, Y. Chen, Z. Di, and L. He, “Creating custom-designed patterns of nanoscale graphene quantum dots,” *2D Mater.*, vol. 9, no. 2, p. 021002, 2022, doi: 10.1088/2053-1583/ac4e71.
- [12] N. T. T. Vu, L. Loh, Y. Chen, Q. Wu, I. A. Verzhbitskiy, *et al.*, “Single Atomic Defect Conductivity for Selective Dilute Impurity Imaging in

- 2D Semiconductors,” *ACS Nano*, vol. 17, no. 16, pp. 15648–15655, 2023, doi: 10.1021/acsnano.3c02758.
- [13] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, “Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene,” *Science (80-. .)*, vol. 321, no. 5887, pp. 385–388, 2008, doi: 10.1126/science.1157996.
- [14] A. Zandiatashbar, G. H. Lee, S. J. An, S. Lee, N. Mathew, *et al.*, “Effect of defects on the intrinsic strength and stiffness of graphene,” *Nat. Commun.*, vol. 5, no. 1, p. 3186, 2014, doi: 10.1038/ncomms4186.
- [15] L. Banszerus, M. Schmitz, S. Engels, J. Dauber, M. Oellers, *et al.*, “Ultrahigh-mobility graphene devices from chemical vapor deposition on reusable copper,” *Sci. Adv.*, vol. 1, no. 6, 2015, doi: 10.1126/sciadv.1500222.
- [16] S. Kim, J. Ihm, H. J. Choi, and Y. W. Son, “Origin of anomalous electronic structures of epitaxial graphene on silicon carbide,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 17, p. 176802, 2008, doi: 10.1103/PhysRevLett.100.176802.
- [17] J. H. Warner, F. Schäffel, A. Bachmatiuk, and M. H. Rummeli, *Graphene: Fundamentals and emergent applications*. Elsevier, 2012. doi: 10.1016/C2011-0-05169-4.
- [18] M. C. Lemme, “Current status of graphene transistors,” *Solid State Phenom.*, vol. 156–158, pp. 499–509, 2009, doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.156-158.499.
- [19] M. Wilson, “Electrons in atomically thin carbon sheets behave like massless particles,” *Phys. Today*, vol. 59, no. 1, pp. 21–23, 2006, doi: 10.1063/1.2180163.
- [20] T. Fang, A. Konar, H. Xing, and D. Jena, “Carrier statistics and quantum capacitance of graphene sheets and ribbons,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 9, 2007, doi: 10.1063/1.2776887.
- [21] J. A. Robinson, M. Wetherington, J. L. Tedesco, P. M. Campbell, X. Weng, *et al.*, “Correlating raman spectral signatures with carrier mobility in epitaxial graphene: A guide to achieving high mobility on the wafer scale,” *Nano Lett.*, vol. 9, no. 8, pp. 2873–2876, 2009, doi: 10.1021/nl901073g.
- [22] C. N. R. Rao, K. Gopalakrishnan, and A. Govindaraj, “Synthesis, properties and applications of graphene doped with boron, nitrogen and other elements,” *Nano Today*, vol. 9, no. 3, pp. 324–343, 2014, doi: 10.1016/j.nantod.2014.04.010.
- [23] K. Yuge, “Phase stability of boron carbon nitride in a heterographene structure: A first-principles study,” *Phys. Rev. B*, vol. 79, no. 14, p. 144109, 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.79.144109.
- [24] W. Zhao, P. Tan, J. Zhang, and J. Liu, “Charge transfer and optical phonon mixing in few-layer graphene chemically doped with sulfuric acid,” *Phys. Rev. B*, vol. 82, no. 24, p. 245423, 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.82.245423.

- [25] D. H. Shin, S. Kim, J. M. Kim, C. W. Jang, J. H. Kim, and S.-H. Choi, "Clear manifestation of phonon anomaly in single-layer graphene by chemical p-type doping," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 48, no. 1, p. 015304, 2015, doi: 10.1088/0022-3727/48/1/015304.
- [26] S. H. Chae and Y. H. Lee, "Carbon nanotubes and graphene towards soft electronics," *Nano Converg.*, vol. 1, no. 1, p. 15, 2014, doi: 10.1186/s40580-014-0015-5.
- [27] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg, "Controlling the Electronic Structure of Bilayer Graphene," *Science* (80-.), vol. 313, no. 5789, pp. 951–954, 2006, doi: 10.1126/science.1130681.
- [28] E. V. Castro, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, N. M. R. Peres, J. M. B. L. dos Santos, J. Nilsson, F. Guinea, A. K. Geim, and A. H. C. Neto, "Biased Bilayer Graphene: Semiconductor with a Gap Tunable by the Electric Field Effect," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, no. 21, p. 216802, 2007, doi: 10.1103/PhysRevLett.99.216802.
- [29] S. Y. Zhou, G.-H. Gweon, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. de Heer, D.-H. Lee, F. Guinea, A. H. Castro Neto, and A. Lanzara, "Substrate-induced bandgap opening in epitaxial graphene," *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 10, pp. 770–775, 2007, doi: 10.1038/nmat2003.
- [30] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, *et al.*, "Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 4, pp. 210–215, 2008, doi: 10.1038/nnano.2008.67.
- [31] C. M. Seah, S. P. Chai, and A. R. Mohamed, "Mechanisms of graphene growth by chemical vapour deposition on transition metals," *Carbon N. Y.*, vol. 70, pp. 1–21, 2014, doi: 10.1016/j.carbon.2013.12.073.
- [32] S. Hofmann, P. Braeuninger-Weimer, and R. S. Weatherup, "CVD-enabled graphene manufacture and technology," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 14, pp. 2714–2721, 2015, doi: 10.1021/acs.jpclett.5b01052.
- [33] X. Li, L. Colombo, and R. S. Ruoff, "Synthesis of Graphene Films on Copper Foils by Chemical Vapor Deposition," *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 29, pp. 6247–6252, 2016, doi: 10.1002/adma.201504760.
- [34] L. Tan, M. Zeng, T. Zhang, and L. Fu, "Design of catalytic substrates for uniform graphene films: From solid-metal to liquid-metal," *Nanoscale*, vol. 7, no. 20, pp. 9105–9121, 2015, doi: 10.1039/c5nr01420d.
- [35] Y. Wang, Y. Zheng, X. Xu, E. Dubuisson, Q. Bao, J. Lu, and K. P. Loh, "Electrochemical delamination of CVD-grown graphene film: Toward the recyclable use of copper catalyst," *ACS Nano*, vol. 5, no. 12, pp. 9927–9933, 2011, doi: 10.1021/nn203700w.
- [36] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J. S. Park, *et al.*, "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 8, pp. 574–578, 2010, doi: 10.1038/nnano.2010.132.

- [37] J. Y. Moon, S. Il Kim, S. K. Son, S. G. Kang, J. Y. Lim, *et al.*, “An Eco-Friendly, CMOS-Compatible Transfer Process for Large-Scale CVD-Graphene,” *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 13, p. 1900084, 2019, doi: 10.1002/admi.201900084.
- [38] S. Kang, T. Yoon, S. Kim, and T. S. Kim, “Role of Crack Deflection on Rate Dependent Mechanical Transfer of Multilayer Graphene and Its Application to Transparent Electrodes,” *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 2, no. 4, pp. 1980–1985, 2019, doi: 10.1021/acsanm.9b00014.
- [39] W. S. Leong, H. Wang, J. Yeo, F. J. Martin-Martinez, A. Zubair, *et al.*, “Paraffin-enabled graphene transfer,” *Nat. Commun.*, vol. 10, no. 1, p. 867, 2019, doi: 10.1038/s41467-019-08813-x.
- [40] A. Ambrosi and M. Pumera, “The CVD graphene transfer procedure introduces metallic impurities which alter the graphene electrochemical properties,” *Nanoscale*, vol. 6, no. 1, pp. 472–476, 2014, doi: 10.1039/c3nr05230c.
- [41] W. Zhu, T. Low, V. Perebeinos, A. A. Bol, Y. Zhu, H. Yan, J. Tersoff, and P. Avouris, “Structure and electronic transport in graphene wrinkles,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 7, pp. 3431–3436, 2012, doi: 10.1021/nl300563h.
- [42] C. Cai, F. Jia, A. Li, F. Huang, Z. Xu, L. Qiu, Y. Chen, G. Fei, and M. Wang, “Crackless transfer of large-area graphene films for superior-performance transparent electrodes,” *Carbon N. Y.*, vol. 98, pp. 457–462, 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2015.11.041.
- [43] S. Ladak, J. M. Ball, D. Moseley, G. Eda, W. R. Branford, M. Chhowalla, T. D. Anthopoulos, and L. F. Cohen, “Observation of wrinkle induced potential drops in biased chemically derived graphene thin film networks,” *Carbon N. Y.*, vol. 64, pp. 35–44, 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2013.06.051.
- [44] P. Qi, Y. Huang, Y. Yao, Q. Li, Y. Lian, *et al.*, “Wax-assisted crack-free transfer of monolayer CVD graphene: Extending from standalone to supported copper substrates,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 493, pp. 81–86, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.07.007.
- [45] X. Liang, B. A. Sperling, I. Calizo, G. Cheng, C. A. Hacker, *et al.*, “Toward clean and crackless transfer of graphene,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 11, pp. 9144–9153, 2011, doi: 10.1021/nn203377t.
- [46] W. Jung, D. Kim, M. Lee, S. Kim, J. H. Kim, and C. S. Han, “Ultraconformal Contact Transfer of Monolayer Graphene on Metal to Various Substrates,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 37, pp. 6394–6400, 2014, doi: 10.1002/adma.201400773.
- [47] B. J. Schultz, R. V. Dennis, V. Lee, and S. Banerjee, “An electronic structure perspective of graphene interfaces,” *Nanoscale*, vol. 6, no. 7, pp. 3444–3466, 2014, doi: 10.1039/c3nr06923k.
- [48] Y. Zhang, T. Gao, Y. Gao, S. Xie, Q. Ji, K. Yan, H. Peng, and Z. Liu, “Defect-like structures of graphene on copper foils for strain relief investigated by high-resolution scanning tunneling microscopy,” *ACS*

- Nano*, vol. 5, no. 5, pp. 4014–4022, 2011, doi: 10.1021/nn200573v.
- [49] M. Batzill, “The surface science of graphene: Metal interfaces, CVD synthesis, nanoribbons, chemical modifications, and defects,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 67, no. 3–4, pp. 83–115, 2012, doi: 10.1016/j.surfrep.2011.12.001.
- [50] A. Song, R. Shi, H. Lu, L. Gao, Q. Li, *et al.*, “Modeling Atomic-Scale Electrical Contact Quality Across Two-Dimensional Interfaces,” *Nano Lett.*, vol. 19, no. 6, pp. 3654–3662, 2019, doi: 10.1021/acs.nanolett.9b00695.
- [51] E. Sutter, P. Albrecht, B. Wang, M. L. Bocquet, L. Wu, Y. Zhu, and P. Sutter, “Arrays of Ru nanoclusters with narrow size distribution templated by monolayer graphene on Ru,” *Surf. Sci.*, vol. 605, no. 17–18, pp. 1676–1684, 2011, doi: 10.1016/j.susc.2011.01.026.
- [52] G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, V. M. Karpan, J. van den Brink, and P. J. Kelly, “Doping Graphene with Metal Contacts,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, no. 2, p. 026803, 2008, doi: 10.1103/PhysRevLett.101.026803.
- [53] F. Driussi, S. Venica, A. Gahoi, A. Gambi, P. Giannozzi, S. Kataria, M. C. Lemme, P. Palestri, and D. Esseni, “Improved understanding of metal–graphene contacts,” *Microelectron. Eng.*, vol. 216, p. 111035, 2019, doi: 10.1016/j.mee.2019.111035.
- [54] A. Dal Corso, “Clean Ir(111) and Pt(111) electronic surface states: A first-principle fully relativistic investigation,” *Surf. Sci.*, vol. 637–638, pp. 106–115, 2015, doi: 10.1016/J.SUSC.2015.03.013.
- [55] M. Yortanll and E. Mete, “Common surface structures of graphene and Au(111): The effect of rotational angle on adsorption and electronic properties,” *J. Chem. Phys.*, vol. 151, no. 21, 2019, doi: 10.1063/1.5127099/198088.
- [56] K. I. Bolotin, “Electronic transport in graphene: towards high mobility,” in *Graphene*, Elsevier, 2014, pp. 199–227. doi: 10.1533/9780857099334.3.199.
- [57] W. Fan, J. Lu, and S. A. Wolf, “Electron conduction in lateral granular oxide-metal tunnel junctions,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 24, p. 242113, 2010, doi: 10.1063/1.3527965.
- [58] M. G. Chapline and S. X. Wang, “Analytical formula for the tunneling current versus voltage for multilayer barrier structures,” *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 8, p. 83706, 2007, doi: 10.1063/1.2714784.
- [59] V. V. Zhirnov, R. Meade, R. K. Cavin, and G. Sandhu, “Scaling limits of resistive memories,” *Nanotechnology*, vol. 22, no. 25, p. 254027, 2011, doi: 10.1088/0957-4484/22/25/254027.
- [60] J. R. Widawsky, M. Kamenetska, J. Klare, C. Nuckolls, M. L. Steigerwald, M. S. Hybertsen, and L. Venkataraman, “Measurement of voltage-dependent electronic transport across amine-linked single-molecular-wire junctions,” *Nanotechnology*, vol. 20, no. 43, p. 434009, 2009, doi: 10.1088/0957-4484/20/43/434009.

- [61] V. M. Silkin, E. Kogan, and G. Gumbs, “Screening in Graphene: Response to External Static Electric Field and an Image-Potential Problem,” *Nanomaterials*, vol. 11, no. 6, p. 1561, 2021, doi: 10.3390/nano11061561.
- [62] Y.-J. Yu, Y. Zhao, S. Ryu, L. E. Brus, K. S. Kim, and P. Kim, “Tuning the Graphene Work Function by Electric Field Effect,” *Nano Lett.*, vol. 9, no. 10, pp. 3430–3434, 2009, doi: 10.1021/nl901572a.
- [63] P. Huang, D. Guo, G. Xie, and J. Li, “Softened Mechanical Properties of Graphene Induced by Electric Field,” *Nano Lett.*, vol. 17, no. 10, pp. 6280–6286, 2017, doi: 10.1021/acs.nanolett.7b02965.
- [64] Y. Guan and O. V. Yazyev, “Electronic transport in graphene with out-of-plane disorder,” *npj 2D Mater. Appl.*, vol. 8, no. 1, p. 1, 2024, doi: 10.1038/s41699-023-00437-6.
- [65] F. Xia, V. Perebeinos, Y. Lin, Y. Wu, and P. Avouris, “The origins and limits of metal–graphene junction resistance,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 3, pp. 179–184, 2011, doi: 10.1038/nnano.2011.6.
- [66] T. Cusati, G. Fiori, A. Gahoi, V. Passi, M. C. Lemme, A. Fortunelli, and G. Iannaccone, “Electrical properties of graphene-metal contacts,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, p. 5109, 2017, doi: 10.1038/s41598-017-05069-7.
- [67] Y. Wu, W. Jiang, Y. Ren, W. Cai, W. H. Lee, *et al.*, “Tuning the Doping Type and Level of Graphene with Different Gold Configurations,” *Small*, vol. 8, no. 20, pp. 3129–3136, 2012, doi: 10.1002/sml.201200520.
- [68] C. Gong, D. Hinojos, W. Wang, N. Nijem, B. Shan, R. M. Wallace, K. Cho, and Y. J. Chabal, “Metal-graphene-metal sandwich contacts for enhanced interface bonding and work function control,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 6, pp. 5381–5387, 2012, doi: 10.1021/nm301241p.
- [69] V. Nam Do and H. Anh Le, “Transport characteristics of graphene-metal interfaces,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 16, p. 161605, 2012, doi: 10.1063/1.4761940.
- [70] H. Lang, Y. Peng, X. Cao, and K. Zou, “Atomic-Scale Friction Characteristics of Graphene under Conductive AFM with Applied Voltages,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 22, pp. 25503–25511, 2020, doi: 10.1021/acsami.0c06868.
- [71] L. Adamska, Y. Lin, A. J. Ross, M. Batzill, and I. I. Oleynik, “Atomic and electronic structure of simple metal/graphene and complex metal/graphene/metal interfaces,” *Phys. Rev. B*, vol. 85, no. 19, p. 195443, 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.85.195443.
- [72] F. Hauquier, D. Alamarguy, P. Viel, S. Noël, A. Filoramo, V. Huc, F. Houzé, and S. Palacin, “Conductive-probe AFM characterization of graphene sheets bonded to gold surfaces,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 7, pp. 2920–2926, 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.10.152.
- [73] F. Ruffino, G. Meli, and M. G. Grimaldi, “Nanoscale electrical characteristics of metal (Au, Pd)–graphene–metal (Cu) contacts,”

- Solid State Commun.*, vol. 225, pp. 1–6, 2016, doi: 10.1016/j.ssc.2015.10.010.
- [74] C. Lamberti, *Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures*. Elsevier, 2008. doi: 10.1016/B978-0-444-53099-8.X0001-2.
- [75] R. Berger, H. J. Butt, M. B. Retschke, and S. A. L. Weber, “Electrical modes in scanning probe microscopy,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 30, no. 14, pp. 1167–1178, 2009, doi: 10.1002/marc.200900220.
- [76] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, “Atomic force microscope,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, no. 9, pp. 930–933, 1986, doi: 10.1103/PhysRevLett.56.930.
- [77] E. Meyer, “Atomic force microscopy,” *Prog. Surf. Sci.*, vol. 41, no. 1, pp. 3–49, 1992, doi: 10.1016/0079-6816(92)90009-7.
- [78] “RockyMountainNanotechnology.” Accessed: Feb. 02, 2024. [Online]. Available: <https://rmnano.com/tech-data>
- [79] S. Kalinin and A. Gruverman, *Scanning probe microscopy*, vol. 2. in *NanoScience and Technology*, vol. 2. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007. doi: 10.1007/978-0-387-28668-6.
- [80] S. Maeder and N. Network, “Advanced Scanning Probe Microscopy I.” Accessed: Jun. 26, 2020. [Online]. Available: <https://nanohub.org/resources/28979>
- [81] D. Khatiwada and S. K. Lamichhane, “A Brief Overview of AFM Force Distance Spectroscopy,” *Himal. Phys.*, vol. 2, pp. 80–83, 2011, doi: 10.3126/hj.v2i2.5222.
- [82] P. Eaton and P. West, “AFM modes,” *Atomic Force Microscopy*. Accessed: Jun. 22, 2020. [Online]. Available: [https://www.nanophys.kth.se/nanolab/afm/icon/bruker-help/Content/SPM_Training_Guide/Atomic_Force_Microscopy_\(AFM\)/AFM_Modes.htm](https://www.nanophys.kth.se/nanolab/afm/icon/bruker-help/Content/SPM_Training_Guide/Atomic_Force_Microscopy_(AFM)/AFM_Modes.htm)
- [83] J. S. Villarrubia, “Algorithms for scanned probe microscope image simulation, surface reconstruction, and tip estimation,” *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, vol. 102, no. 4, pp. 425–454, 1997, doi: 10.6028/jres.102.030.
- [84] J. Kang, D. Shin, S. Bae, and B. H. Hong, “Graphene transfer: Key for applications,” *Nanoscale*, vol. 4, no. 18, pp. 5527–5537, 2012, doi: 10.1039/c2nr31317k.
- [85] L. Vicarelli, S. J. Heerema, C. Dekker, and H. W. Zandbergen, “Controlling defects in graphene for optimizing the electrical properties of graphene nanodevices,” *ACS Nano*, vol. 9, no. 4, pp. 3428–3435, 2015, doi: 10.1021/acsnano.5b01762.
- [86] F. Banhart, J. Kotakoski, and A. V. Krashenninnikov, “Structural defects in graphene,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 1, pp. 26–41, 2011, doi: 10.1021/nn102598m.
- [87] C. A. Clifford and M. P. Seah, “Modelling of nanomechanical nanoindentation measurements using an AFM or nanoindenter for

- compliant layers on stiffer substrates,” *Nanotechnology*, vol. 17, no. 21, pp. 5283–5292, 2006, doi: 10.1088/0957-4484/17/21/001.
- [88] Y. Zhang and C. Pan, “Measurements of mechanical properties and number of layers of graphene from nano-indentation,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 24, pp. 1–5, 2012, doi: 10.1016/j.diamond.2012.01.033.
- [89] R. B. King, “Elastic analysis of some punch problems for a layered medium,” *Int. J. Solids Struct.*, vol. 23, no. 12, pp. 1657–1664, 1987, doi: 10.1016/0020-7683(87)90116-8.
- [90] R. Farraro and R. B. McLellan, “Temperature Dependence of the Young’s Modulus and Shear Modulus of Pure Nickel, Platinum, and Molybdenum.,” *Met. Trans A*, vol. 8 A, no. 10, pp. 1563–1565, 1977, doi: 10.1007/BF02644859.
- [91] J. L. Everhart, W. E. Lindlieff, J. Kanegis, P. G. Weissler, and F. Siegel, “Circular of the Bureau of Standards no. 447:,” Gaithersburg, MD, 1943. doi: 10.6028/NBS.CIRC.447.
- [92] G. J. Leigh, *Macmillan’s chemical and physical data*, vol. 471, no. 1–2. Pan Macmillan, 1994. doi: 10.1016/0022-328x(94)88141-3.
- [93] E. I. Saavedra Flores, R. M. Ajaj, S. Adhikari, I. Dayyani, M. I. Friswell, and R. Castro-Triguero, “Hyperelastic tension of graphene,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 6, p. 61901, 2015, doi: 10.1063/1.4908119.
- [94] A. Kausar and R. Taherian, “Electrical Conductivity Behavior of Polymer Nanocomposite with Carbon Nanofillers,” in *Electrical Conductivity in Polymer-Based Composites: Experiments, Modelling and Applications*, Elsevier, 2019, pp. 41–72. doi: 10.1016/B978-0-12-812541-0.00003-3.
- [95] M. Q. Jian, H. H. Xie, K. L. Xia, and Y. Y. Zhang, “Challenge and Opportunities of Carbon Nanotubes,” in *Industrial Applications of Carbon Nanotubes*, Elsevier, 2017, pp. 433–476. doi: 10.1016/B978-0-323-41481-4.00015-0.
- [96] J. G. Simmons, “Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film,” *J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 6, pp. 1793–1803, 1963, doi: 10.1063/1.1702682.
- [97] R. Bessler, U. Duerig, and E. Koren, “The dielectric constant of a bilayer graphene interface,” *Nanoscale Adv.*, vol. 1, no. 5, pp. 1702–1706, 2019, doi: 10.1039/C8NA00350E.
- [98] E. J. G. Santos and E. Kaxiras, “Electric-Field Dependence of the Effective Dielectric Constant in Graphene,” *Nano Lett.*, vol. 13, no. 3, pp. 898–902, 2013, doi: 10.1021/nl303611v.
- [99] C. Hwang, D. A. Siegel, S.-K. Mo, W. Regan, A. Ismach, Y. Zhang, A. Zettl, and A. Lanzara, “Fermi velocity engineering in graphene by substrate modification,” *Sci. Rep.*, vol. 2, no. 1, p. 590, 2012, doi: 10.1038/srep00590.

CURRICULUM VITAE

Tomas Daugalas gimė 1992 m. balandžio 8 d. Marijampolėje.

Išsilavinimas:

2017-2023	Fizinių ir technologijos mokslų centras <i>Doktorantūros studijos</i>
2015-2017	Vilniaus universitetas Medžiagotyra ir puslaidininkių fizika <i>Magistro kvalifikacinis laipsnis</i>
2011-2015	Vilniaus universitetas Taikomoji fizika <i>Bakalauro kvalifikacinis laipsnis</i>

Profesinė veikla:

Fizinių ir technologijos mokslų centras

2019-2021; 2023- dabar	<i>Jaunesnysis mokslo darbuotojas</i>
2023-2023	<i>Vyresnysis inžinierius</i>
2017-2019; 2021-2023	<i>Inžinierius</i>
2014-2015	<i>Technikas</i>

Stażuotės:

2016 (rudens semestras)	ERASMUS+, Lundo universitetas, Švedija
-------------------------	--

CURRICULUM VITAE

Tomas Daugalas was born on the 8th of April, 1992 in Marijampolė, Lithuania.

Education:

2017-2023 Center for Physical Sciences and Technology
PhD studies

2015-2017 Vilnius University
Material Science and Semiconductor Physics
Master's degree

2011-2015 Vilnius University
Applied Physics
Bachelor's degree

Work experience:

Center for Physical Sciences and Technology

2019-2021; 2023- present *Junior researcher*

2023-2023 *Senior engineer*

2017-2019; 2021-2023 *Engineer*

2014-2015 *Technician*

Internships:

2016 (fall semester) ERASMUS+, Lund University, Sweden

PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS (LIST OF PUBLICATIONS)

- P1. T. Daugalas, V. Bukauskas, A. Lukša, V. Nargelienė, and A. Šetkus, “Intentionally created localized bridges for electron transport through graphene monolayer between two metals,” *Nanotechnology*, vol. 33, no. 37, p. 375402, 2022, doi: 10.1088/1361-6528/ac7578.
- P2. T. Daugalas, V. Bukauskas, A. Lukša, V. Nargelienė, and A. Šetkus, “Relationship between changes in interface characteristics and external voltage under compressing force in metal–graphene–metal stacks,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 56, no. 34, p. 345305, 2023, doi: 10.1088/1361-6463/acce47.
- P3. T. Daugalas, V. Bukauskas, A. Lukša, V. Nargelienė, and A. Šetkus, “Dependence of Electrical Charge Transport on the Voltage Applied across Metal–Graphene–Metal Stack under Fixed Compressing Force,” *Coatings*, vol. 13, no. 9, p. 1522, Aug. 2023, doi: 10.3390/coatings13091522.

1 publikacija / 1st publication

Intentionally created localized bridges for electron transport through
graphene monolayer between two metals

Tomas Daugalas, Virginijus Bukauskas, Algimantas Lukša,
Viktorija Nargelienė and Arūnas Šetkus
Nanotechnology **33** (37) (2022) 375402
DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac7578>

<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6528/ac7578>

2 publikacija / 2nd publication

Relationship between changes in interface characteristics and external voltage under compressing force in metal–graphene–metal stacks

Tomas Daugalas, Virginijus Bukauskas, Algimantas Lukša,
Viktorija Nargelienė and Arūnas Šetkus

Journal of Physics D: Applied Physics **56** (34) (2023) 345305

DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6463/acce47>

<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6463/acce47>

3 publikacija / 3rd publication

Dependence of Electrical Charge Transport on the Voltage Applied
across Metal–Graphene–Metal Stack under Fixed Compressing Force

Tomas Daugalas, Virginijus Bukauskas, Algimantas Lukša,
Viktorija Nargelienė and Arūnas Šetkus

Coatings **13** (9) (2023) 1522

DOI: <https://doi.org/10.3390/coatings13091522>

<https://www.mdpi.com/2079-6412/13/9/1522>

UŽRAŠAMS / NOTES

UŽRAŠAMS / NOTES

UŽRAŠAMS / NOTES

UŽRAŠAMS / NOTES

Vilniaus universiteto leidykla
Saulėtekio al. 9, III rūmai, LT-10222 Vilnius
El. p. info@leidykla.vu.lt, www.leidykla.vu.lt
bookshop.vu.lt, journals.vu.lt
Tiražas 25 egz.