

**VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZIKOS FAKULTETAS
PUSLAIDININKIŲ FIZIKOS KATEDRA**

Tomas Daugalas

2D MEDŽIAGŲ NANOELEKTRINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAS

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Medžiagotyros ir puslaidininkių fizikos studijų programa

Studentas

Darbo vadovas

Recenzentas

Katedros vedėjas

Tomas Daugalas

dr. Virginijus Bukauskas

dr. Darius Dobrovolskas

prof. habil. dr. Gintautas Tamulaitis

Vilnius 2017

Turinys

Terminologija	3
Įvadas	4
1. Literatūros apžvalga	5
1.1 Dvimatės (2D) medžiagos	5
1.2 2D ir 3D medžiagų kontaktai	6
1.3 Van der Waals tarpsluoksnio įvertinimas.....	7
1.4 2D ir 3D medžiagų kontakto iškaitinimas.....	8
1.5 Prietaisų su 2D medžiagomis tyrimai.....	8
2. Eksperimento metodika ir bandiniai	9
2.1 Laidumo atominių jėgų mikroskopija	9
2.2 Atominių jėgų mikroskopija.....	14
2.3 Skenuojančio Kelvino zondo mikroskopija	15
2.4 Specialūs zondai išorinei įtampai prijungti	18
2.4 Bandiniai	19
3. Rezultatai.....	21
Išvados.....	28
Literatūra	29
Summary	31

Terminologija

Scanning probe microscopy (SPM) – skenuojančiojo zondo mikroskopija (SZM);

Conductive atomic force microscopy (C-AFM) – laidumo atominių jėgų mikroskopija;

Scanning Kelvin probe microscopy (SKPM) – skenuojanti Kelvino zondo mikroskopija (SKZM);

Atomic force microscopy (AFM) – atominių jėgų mikroskopija (AJM);

Contact potential difference (CPD) – kontaktinis potencialų skirtumas (KPS);

Chemical vapor deposition (CVD) – cheminis garų nusodinimas;

Cantilever – kantiliveris, „liežuvėlis“. Plokščioji zondo dalis, kurios gale yra adata;

PMMA – polimetilmetakrilatas. Organinė medžiaga, naudojama grafeno perkėlimui nuo folijos ant pasirinkto padėklo ar struktūros.

Įvadas

Moderniųjų laikų elektronikos vystymąsi vis labiau apriboja standartinės konstrukcijos puslaidininkiniai elementai, kuriami iš tūrinių medžiagų, bei turintys planarinius kontaktus. Per pastaruosius 60 metų sukurti prietaisai parodė, jog mažesni matmenys suteikia pranašumą didinant prietaisų efektyvumą [1]. Tačiau priartėjus prie kelių dešimčių nm eilės struktūrų ribos atsiranda apribojimai, tokie kaip atsirandančios nuotėkio srovės, dideli legiravimai, krūvininkų judrio mažėjimas mažų matmenų prietaisuose, kurie neleidžia mažinant prietaiso matmenų išgauti ženkliai didesnę našumą ir paspartinti veikimą [2]. Dėl šios priežasties yra vykdomi tyrimai, ieškant alternatyvų, leidžiančių spartinti elektroninių komponentų veikimą ir didinti jų našumą. Vienas iš sprendimo būdų – 2D medžiagų naudojimas. Šios medžiagos, tokios kaip grafenas (Gr) ar molibdeno-disulfidas (MoS_2), pasižymi itin dideliais krūvininkų judriais ir ypatingai mažais matmenimis [3], kas yra aktualu kuriant mažų matmenų elektroniką. Tačiau iškyla ir keletas esminių problemų, tokių kaip sąveika tarp medžiagos ir kontakto, tarpsluoksnio tarp jų susidarymas, bei kitos, kurios riboja prietaisų su šiomis medžiagomis veikimą ir pritaikymą. Siekiant suprasti problemų priežastis, reikalingi šių medžiagų tyrimai nano-skaleje, kurie leistų geriau suprasti jų veikimo ypatumus ir išsiaiškinti būdus, galinčius padėti šių medžiagų prietaisų pagerinimui.

Šio darbo tikslas – pritaikyti Skenuojančiojo zondo mikroskopijos metodus prietaisų, paremtų 2D medžiagomis, elektrinių savybių tyrimui.

Darbo uždaviniai:

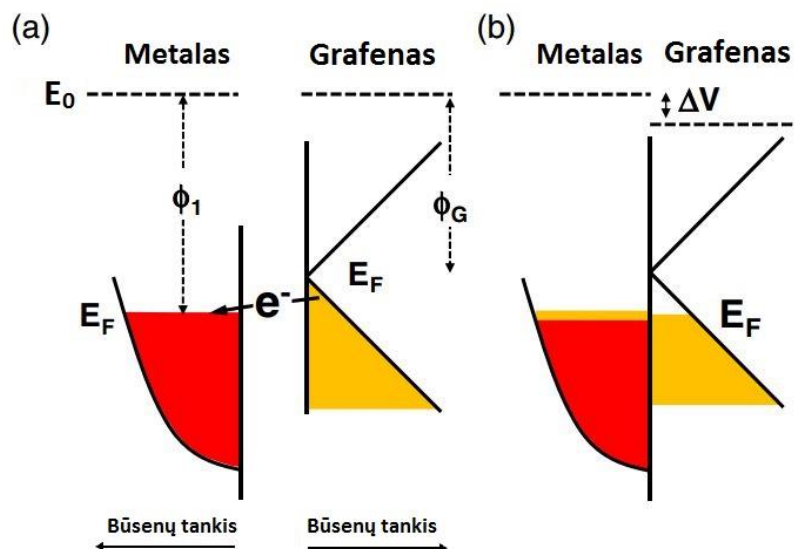
1. Nustatyti elektrinės srovės dydžio priklausomybę nuo zondo spaudimo jėgos grafeno – metalo struktūrose.
2. Ištirti perkeltą vienasluoksnio grafeno storio priklausomybę nuo iškaitinimo trukmės.
3. Sukonstruoti su SPM suderinamą zondinę sistemą, skirtą prijungti išorinį elektrinį lauką prie bandinio.
4. Ištirti potencialo pasiskirstymą vienasluoksnio grafeno paviršiuje, kai sluoksniu teka elektros srovė.

1. Literatūros apžvalga

1.1 Dvimatės (2D) medžiagos

Dvimatės medžiagos – tai medžiagos, sudarytos iš vieno ar kelių atominių (nuo kelių angstromų iki kelių nm storio) sluoksnių, pasižyminčios unikaliomis, besiskiriančiomis nuo tūrinių medžiagų, fizikinėmis ir elektrinėmis savybėmis (pvz. draustinių juostų tarpas, tamprumas ir kt.) [4]. Šiose medžiagose elektronų judėjimas yra leistinas dvejomis kryptimis ir elektronai gali judėti balistiškai, bei pasiekti ypatingai didelius judrius (grafene – iki 10^4 eilės $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ [3]). Tokios charakteristikos leidžia rinktis šias medžiagas kaip pakaitalą dabartinės elektronikos komponentams.

Viena pagrindinių ir perspektyviausių 2D medžiagų – grafenas. Tai vienatomis anglies sluoksnis, neturintis draustinių energijų tarpo (E_g). Draustinių energijų tarpo nebuvimas suteikia galimybę keisti grafeno legiravimą esant kontaktui su aplinkine medžiaga. Šis legiravimas skiriasi nuo įprastinio puslaidininkių legiravimo priemonėmis, kadangi jis vyksta dėl grafeno ir sąveikaujančios medžiagos darbinių funkcijų skirtumo. Tokio legiravimo metu elektronai persiskirsto iš medžiagos su mažesniu išlaisvinimo darbu į medžiagą, turinčią didesnę išlaisvinimo darbą. Šis laidininkų persiskirstymas lemia Fermi lygmens padėties pakitimą, dėl ko pasikeičia elektroninių būsenų užpildymas grafene. Kai Fermi lygmens energija padidėja, laikoma, kad grafenas legiruojamas n tipu, o kai sumažėja – p tipu (1 pav. (b)) [5]. Grafeno ir metalo būsenų tankio persiskirstymas kontakto metu pavaizduotas 1 paveiksle:

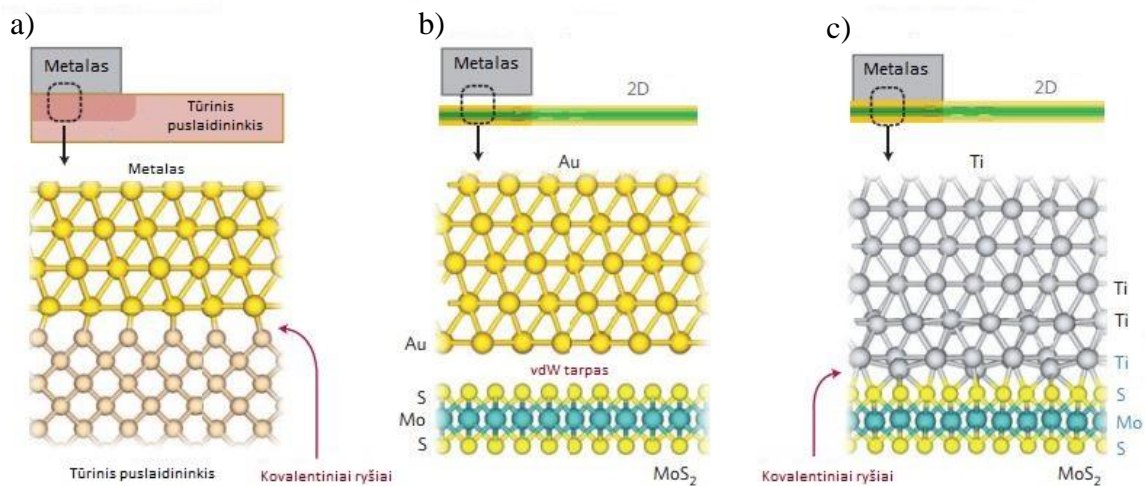


1 pav. Grafeno ir metalo kontakto energinė diagrama prieš (a) ir po (b) sąveikos [6].

Grafenas taip pat gali būti legiruojamas chemisorbciniu būdu. Esant laisviems ryšiams aplinkos molekulės adsorbuojasi grafeno paviršiuje ir sudaro cheminius ryšius bei taip pat keičia ir grafeno laidumo tipą [7]. Taip pat laidumą galima keisti ir išoriniu elektriniu lauku. Prijungus įtampą prie metalo – grafeno kontakto, vyksta krūvio persiskirstymas grafene. Tai lemia grafeno Fermi lygmens padėties kitimą, dėl ko pasikeičia ir legiravimas [8].

1.2 2D ir 3D medžiagų kontaktai

Viena pagrindinių 2D medžiagų taikymo sričių – greitaveikė elektronika, kurios pagrindas – tranzistoriai, įvairūs jutikliai, lankstūs prietaisai, fotovoltiniai elementai ir kt. [9]. Tačiau kitaip nei su tūriniais puslaidininkiais, čia susiduriama su didele kontaktine varža tarp 2D medžiagos ir 3D kontakto, kuri ženkliai apriboja prietaiso našumą [10]. Ši varža, esanti dėl van der Waals (vdW) tarpo, vandens ar rezisto likučių po technologinių procesų, bei panašių priežasčių, susidaro kuomet 2D medžiaga yra uždedama ant (ar po) metaliniais 3D kontaktais. Skirtumai tarp tokių struktūrų ir struktūrų su įprastiniais puslaidininkiais pavaizduoti 2 paveiksle.



2 pav. Metalo ir puslaidininkinės medžiagos kontaktų tipai. Adaptuota iš [11].

Kaip matyti iš 2 paveikslo, įprastose tūrinio puslaidininkio ir metalo struktūrose yra susidarę kovalentiniai ryšiai (a), tačiau dauguma 2D medžiagų atvejų yra galima tik vdW tipo sandūra (b). Ši sandūra susidaro, kuomet yra naudojami metalai, pasižymintys fiziosorbcinėmis savybėmis. Taip pat, tokia sandūra sudaro ir papildomą barjerą krūvininkams ir ženkliai padidina varžą šioje srityje [11]. Tam tikroms metalų ir 2D medžiagų kombinacijoms yra galimybė suformuoti kovalentinius ryšius (c) kaip ir įprastose metalo – puslaidininkio sandūrose (pvz. Ni ir grafenui; MoS₂ ir Ti), taip sumažinant tarpą bei varžą tarp 2D medžiagos ir 3D kontakto [12]. Tokie metalai yra chemosorbciniai. Norint detaliai iširti tokias struktūras, jų veikimo principą, bei pagerinti laidumą vdW tipo sandūrose, reikalinga metodika, tinkama tyrimams nanometriniuose matmenyse.

1.3 Van der Waals tarpsluoksnio įvertinimas

Van der Waals tipo kontaktų sandaros tyrimams kol kas nėra daug tinkamų tyrimo būdų. Vienas iš sprendimų – Skenuojančiojo zondo mikroskopija (SPM), kuri leidžia atlikti topografinius, bei elektrinius matavimus itin mažuose matmenyse [13].

Tiriant 2D ir 3D medžiagų kontaktą svarbu žinoti, kokio tipo kontaktas formuojasi ir ar jį veikiant mechaniškai galima bus išmatuoti tarpsluoksnio storį, jei nustatyta, kad tai yra vdW tipo kontaktas. Šiai problemai spręsti yra panaudojamos SPM metodikos, kurios remiasi zondo prispaudimo jėgos ir vdW tarpsluoksnio dydžio koreliacija. Jeigu spaudžiant grafeną prie metalinio kontakto galioja Huko dėsnis ($F = -kx$, kur k – tamprumo

konstanta, x – atstumas), tam tikrų jėgų srityje vdW tarpo storis turėtų tiesiškai priklausyti nuo spaudimo jėgos [14]. Taip pat yra žinoma, kad tokias struktūras veikiant termiškai, jų laidumas padidėja, dėl galimai sumažėjusio vdW tarpo [15].

1.4 2D ir 3D medžiagų kontakto iškaitinimas

Dvimačių medžiagų ir metalo struktūrų laidumo didėjimas pasireiškia ženkliai varžos sumažėjimu, kuris svyruoja nuo kelių kartų iki kelių dešimčių kartų. Toks varžos sumažėjimas gali įvykti dėl kelių priežasčių.

Grafeno ir Au kontakto atveju yra susiformavęs vdW tarpas, kurį sudaro rezisto ar vandens likučiai, jei buvo atliekamas grafeno perkėlimas naudojant PMMA (šlapias perkėlimas). Vykstant tokios struktūros iškaitinimui šios medžiagos yra išstumiamos iš grafeno – Au tarp sluoksnio ir pastarasis mažėja, taip artinant grafeną prie Au. Tokiu būdu mažėja ir barjeras elektronams patekti iš vienos medžiagos į kitą ir dėl to sumažėja varža šioje struktūros vietoje.

Esant Ni kontaktams vietoje Au, kuris pasižymi fiziosorbcinėmis savybėmis, susidaro galimybė grafenui ir Ni suformuoti kovalentinius ryšius (2 pav. (c)), kurie taip pat pagerina kontaktą. Kadangi Ni yra metalas, pasižymintis chemisorbcinėmis savybėmis, ir iškaitinimo metu, mažėjant vdW tarpui ir esant laisviems ryšiams paviršiuje ar susidarant defektams, grafenas adsorbuojasi ant Ni paviršiaus, bei suformuoja cheminius ryšius. Neretai kovalentinis kontaktas būna žymiai geresnis, negu grafeno su bet koku kitu metalu, tačiau tokį kontaktą sudaryti grafenas gali tik su tam tikrais metalais [16].

1.5 Prietaisų su 2D medžiagomis tyrimai

Tirti kontaktus konstrukcijose su 2D ir 3D medžiagomis yra vienas iš svarbiausių technologinių prietaisų gamybos / komponentų integravimo uždavinių. Dažniausiai tokie tyrimai atliekami makro skalėje, atliekant įprastus IV charakteristikų matavimus. Naudojant tokį tyrimo būdą daugelis parametrų yra apskaičiuojami iš statistinių duomenų, tačiau ne matuojami tiesiogiai [13]. Tokie tyrimai turi būti atliekami nano skalėje, norint suprasti kaip iš tikrųjų pasiskirsto elektrinės charakteristikos prietaise esant prijungtai išorinei įtampai. Šiam uždaviniui galima taikyti vieną iš SPM metodikų – Skenuojančio Kelvino zondo mikroskopiją

(SKPM). Ši mikroskopijos metodika leidžia išmatuoti elektrinių savybių pasiskirstymą bandinio paviršiuje, o tai yra ypač naudinga tiriant prietaisus su 2D medžiagomis [17]. Atliekant matavimus su prijungta išorine įtampa prie bandinio, atsiranda galimybė detaliai matyti elektrinių parametrų pokyčius veikiant prietaisui, *in situ*, kurie galėtų parodyti kuriose vietose krinta varža, ar kaip yra pasiskirstęs potencialas, bei įvertinti prietaiso kontaktų kokybę [18].

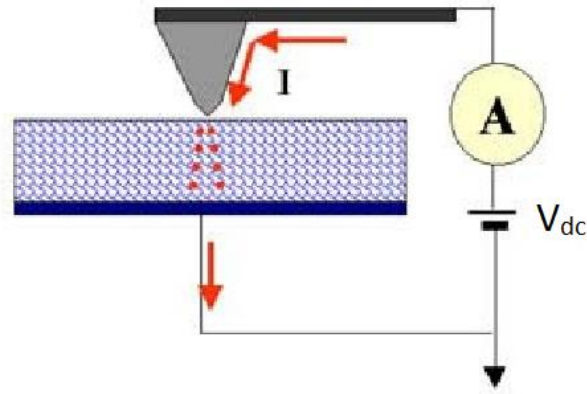
Šie tyrimai yra dažniausiai atliekami, naudojant grafeno struktūras, turinčias kontaktus bandinio paviršiuje [19]. Tačiau, pasirenkant tokias struktūras tyrimams, yra didesnė tikimybė, jog grafeno sluoksnis bus pakeistas formuojant kontaktus, negu struktūrose, kuriose grafenas yra ant kontaktų (bandinio paviršiuje).

2. Eksperimento metodika ir bandiniai

Šiame darbe grafeno – metalo kontaktams, bei prietaisams, nano skalėje tirti buvo naudojamos anksčiau minėtos SPM metodikos, kurios yra paremtos atominių jėgų mikroskopo veikimu su tam tikromis modifikacijomis. Vienos pagrindinių naudotų metodikų: laidumo atominių jėgų mikroskopija (C-AFM), atominių jėgų mikroskopija (AFM), SKPM. Šiame skyriuje trumpai aptariamos kiekviena iš jų, nusakant bendrą veikimo principą ir matavimo metodikos ypatybes.

2.1 Laidumo atominių jėgų mikroskopija

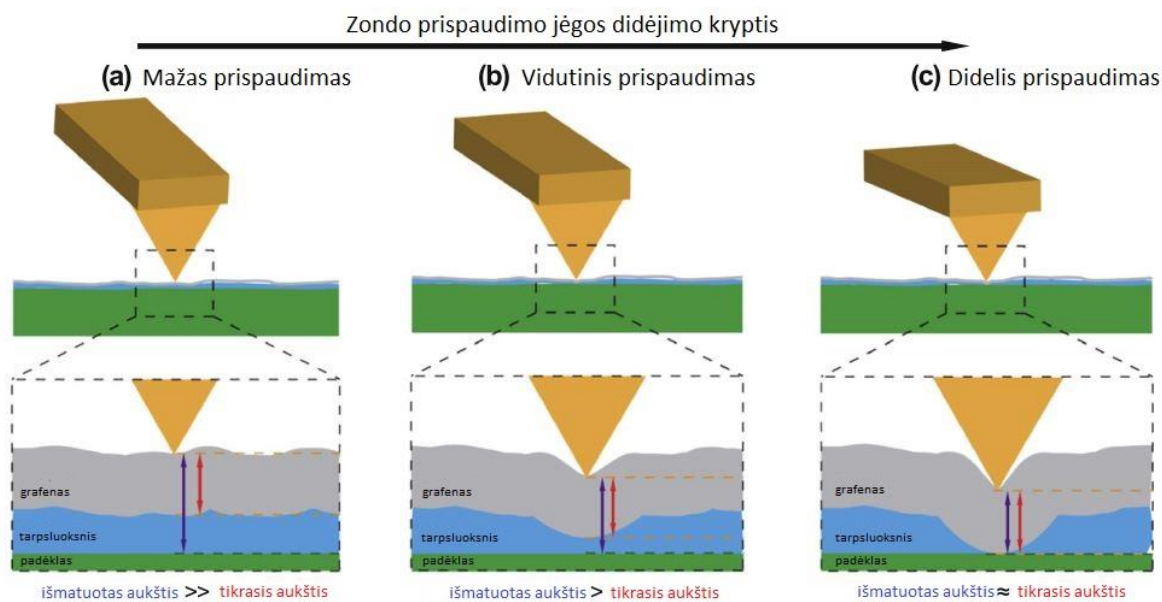
Laidumo atominių jėgų mikroskopija (C-AFM) yra paremta ypatingai mažų (pA eilės) srovių detekcija metaluose, puslaidininkiuose ir kai kuriuose dielektrikuose tarp smailaus zondo galo ir laidaus bandinio, kuomet mikroskopas veikia kontaktiniame režime. Veikiant grįžtamojo ryšio sistemai, zonde yra išmatuojamas bandinys nedideliame plote ir, pridėdam atitinkamą įtampą prie zondo, sudaromas pasirinktos srities topografinis, bei srovių žemėlapis [20]. Šios metodikos veikimo principas pavaizduotas žemiau.



3 pav. Supaprastinta C-AFM mikroskopijos veikimo schema [21].

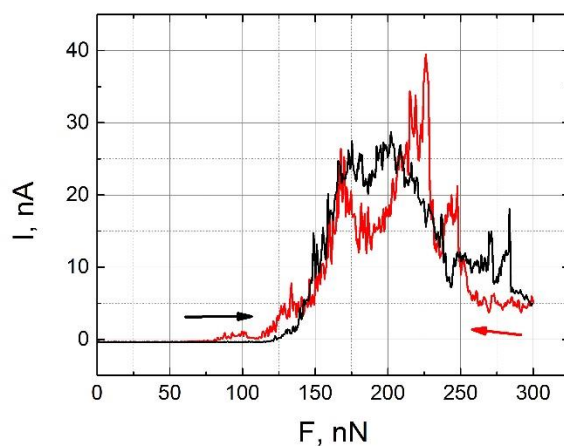
Eksperimentuose, kuriuose naudojama C-AFM metodika, standartiškai yra keičiama pridedamos įtampos vertė tarp zondo ir bandinio, norint išmatuoti elektrines sroves, tekančias per bandinį pasirinktame taške. Zondo prispaudimo prie bandinio paviršiaus jėga yra parenkama pagal topografijos signalą ir dažniausiai išlieka pastovi per visą matavimą. Keičiant zondo spaudimo jėgą galima lokaliai modifikuoti 2D ir 3D medžiagų sandūrą, bei tirti elektrinių savybių kitimą. Šiuo atveju yra laikoma, jog bandinio paviršius yra homogeniškas ir srovės fiksuojamos tik zondo prispaudimo taške.

Tokie matavimai vyksta prieš tai sukalibravus zondą ant kieto paviršiaus. Tuomet, žinant zondo prispaudimo jėgos vertes, zondas yra spaudžiamas prie matuojamo paviršiaus vis didinant prispaudimo jėgą, kaip pavaizduota 4 paveiksle. Kadangi 2D medžiagos ir padėklo (šiuo atveju 3D metalo kontakto) tarpe yra susidaręs vdW tarpfluoksnis, ir grafeno, bei padėklo, storai nekinta, prispaudimo metu yra keičiamas tik tarpfluoksnis. Tikėtina, jog sumažinus vdW tarpo storį, sumažėtų ir varža šioje struktūros vietoje, dėl ko pagerėtų ir elektrinis laidumas.



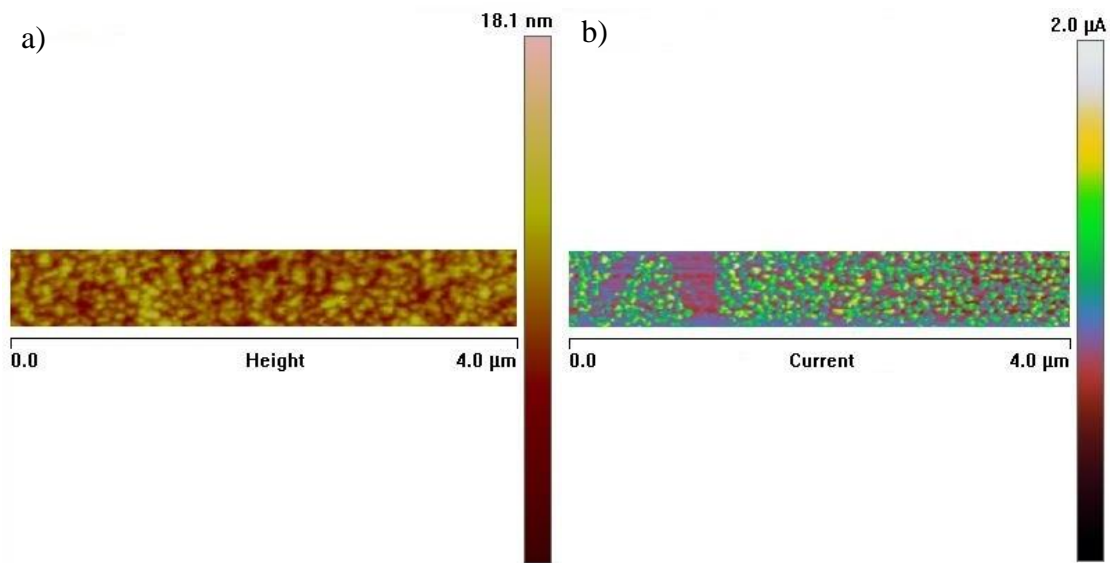
4 pav. Tarp sluoksnio storio nuo zondo prispaudimo jėgos matavimo schema. Adaptuota iš [14].

Tiriant vdW tarpą nuo prispaudimo jėgos C-AFM metodu, tipiškai matavimai yra atliekami viename bandinio taške, keičiant zondo prispaudimo jėgą. Tačiau toks tyrimo būdas turi tam tikrų trūkumų.



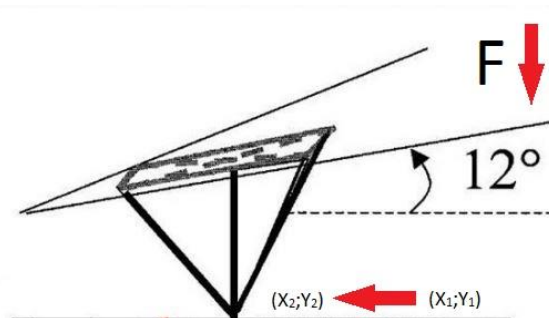
5 pav. C-AFM jėgos matavimai viename taške.

Kaip pastebima iš atliktų bandomųjų matavimų 5 paveiksle, srovės kitimas nėra monotoniškas, nes srovės verčių grafikuose susidaro ekstremumo taškai, kurie taip pat neišlieka pastovūs matavimo metu didinant (juoda linija) ir mažinant (raudona linija) jėgos vertes.



6 pav. C-AFM topografijos (a) ir srovių (b) žemėlapiai virš Au kontakto.

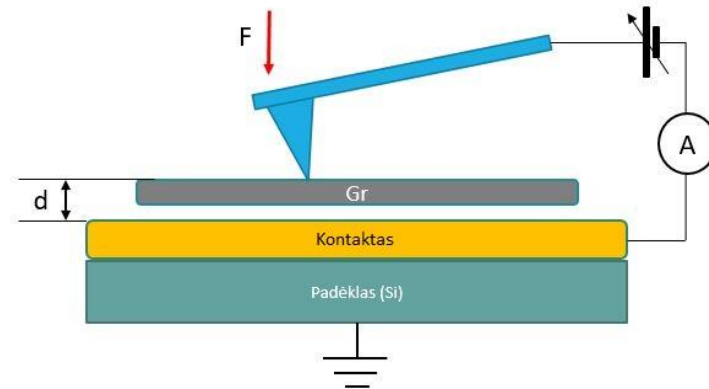
Kaip galima pastebėti iš 6 paveikslo, skenuojant C-AFM metodu grafeno, esančio virš Au kontakto, srovės mažame plote, matomas netolygus jų pasiskirstymas. Tikėtina, kad atliekant matavimus viename taške, zondas gali pakeisti savo pradinę padėtį ir išmatuoti vertes, esančias visai kitoje bandinio paviršiaus vietoje. Taip gali įvykti todėl, kad pasiekus tam tikrą prispaudimo jėgos vertę, zondas pradeda slinkti XY plokštumoje ir jo adata nukrypsta nuo matuojamos vietos (7 pav.).



7 pav. Zondo padėties kitimas nuo prispaudimo jėgos.

Remiantis 7 paveiksle pateikta iliustracija, dėl zondo sandaros ir jo pozicijos bandinio atžvilgiu (kantiliveriui sudarant 12° kampą su normale) nesunku suprasti, jog didinant prispaudimo jėgą iki tam tikros vertės ir šią vertę viršijus, adatos galo koordinatė pakinta zondui išsilenkiant, todėl yra fiksuojama srovės vertė kitoje bandinio paviršiaus vietoje.

Šie bandomųjų matavimų rezultatai lėmė tam tikras matavimo metodikos modifikacijas šiame darbe. Kadangi šiame darbe siekiama ištirti susidariusio grafeno – metalo kontakte tarpsluoksnį ir jo kitimą nuo prispaudimo jėgos naudojant C-AFM, buvo pasirinkta matavimus atlikti esant pastoviai pridėtos išorinės įtampos vertei ir keičiant zondo prispaudimo jėgą, dėl ko būtų keičiamas tik tarpsluoksnio storis matavimo metu [14]. Principinė šio eksperimento schema yra pavaizduota 8 paveiksle.



8 pav. Principinė C-AFM eksperimento schema.

Kaip pavaizduota 8 paveiksle, tyrimo metu buvo veikiamas ne tik grafeno sluoksnis, tačiau ir tarpsluoksnis tarp grafeno ir metalo, taip sukuriant barjero tunelinei srovei struktūrą, pažymėtą d raide. C-AFM metodu matuojamam srovės kitimui aprašyti yra naudojama tunelinės srovės per barjerą matematinė išraiška [22]:

$$I = I_0 e^{-2\sqrt{\frac{2m\Phi}{\hbar}}*d}, \quad (1)$$

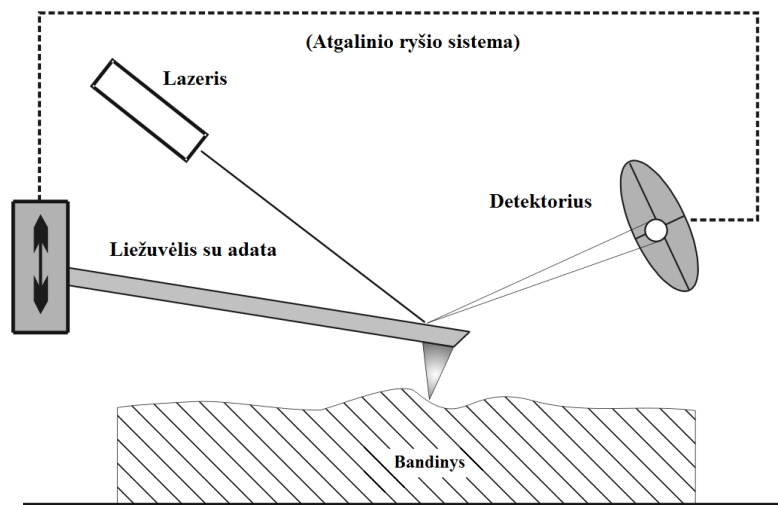
čia I_0 – pradinė srovės vertė; m – elektrono masė; Φ – bandinio potencialas (elektronų išlaisvinimo darbas iš bandinio); \hbar - redukuota Planko konstanta; d – barjero storis (aukštis).

Iš (1) išraiškos matyti, kad pradinė srovės vertė, elektrono masė, bandinio potencialas ir Planko konstanta yra pastovūs dydžiai, tad keičiant barjero storį, fiksuojama srovė turi priklausyti eksponentiniu dėsniumi, jeigu vyksta tuneliavimas iš metalo į grafeną. Taip pat, dėl anksčiau minėtos C-AFM metodikos netobulumo, kuomet matavimai yra atliekami

viename taške, pasirinkta bandinio srovės vertės surinkti iš nedidelio ploto (keleto μm^2) ir apskaičiuoti srovės verčių vidurkius. Ši modifikacija leidžia įvertinti ne tik srovės vertes atskiruose taškuose, tačiau ir jų pasiskirstymą mažame bandinio plote, kuris gali suteikti daugiau informacijos apie grafeno – metalo kontaktą.

2.2 Atominių jėgų mikroskopija

Literatūroje aprašomi eksperimentų rezultatai rodo, jog iškaitinus 2D ir 3D medžiagų kontaktą turinčius bandinius, vdW tarpas tarp jų sumažėja. Tai patikrinti galima naudojant atominių jėgų mikroskopiją (AFM). AFM metodika yra matuojama naudojant pusiau kontaktinio (virpančio) zondo metodą, kuomet zondas yra virpinamas tam tikru dažniu ir kontaktuoja su paviršiumi trumpais prisilietimais. Dėl paviršiaus nelygumų zondas nukrypsta nuo stacionarios padėties skirtinga amplitude, kuri yra registruojama lazerine pozicionavimo sistema [23]. Supaprastinta AFM veikimo schema yra pateikta 9 paveiksle.

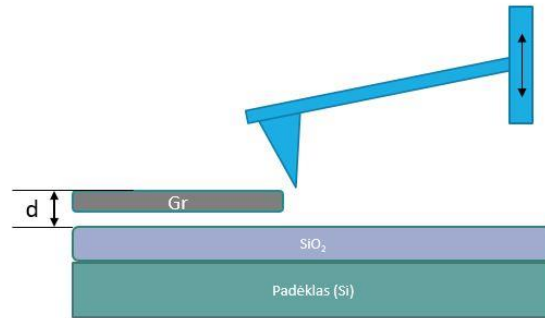


9 pav. Supaprastinta AFM veikimo schema.

Įprastinis AFM matavimas, kuomet matuojama bandinio paviršiaus topografija gali parodyti, ar iškaitinus bandinį iš tikrųjų sumažėja tarp sluoksnio storis grafeno – metalo sandūroje. Tai galima išmatuoti per sluoksnio aukščio skirtumą atžvilgiu pagrindo, ant kurio sluoksnis yra (metalo ar SiO_2). Standartiškai tokiuose matavimuose yra išmatuojamas tokios ribos skerspjūvis. Matuojant ribą, tarp srities su grafenu ir tarp sluoksniu, bei tarp srities be grafeno, yra lyginamas topografijos aukštis. Eksperimento metu buvo skenuojami nedideli

(kelių μm^2) plotai, iš kurių buvo sudaromos aukščių histogramos ir apskaičiuojamas aukščių skirtumas. Aukščių skirtumas randamas tarp histogramos duomenų, aproksimuotų Gauso pasiskirstymo kreivėmis ekstremumo taškų, atitinkančių aukščius skirtingose ribos srityse.

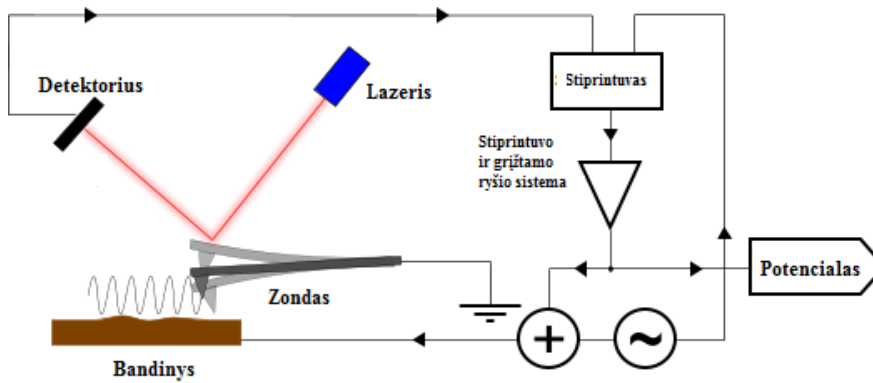
Šios mikroskopijos principinė eksperimento schema, atliekant matavimus SiO_2 srityje, yra pavaizduota 10 paveiksle.



10 pav. Principinė AFM eksperimento schema, atliekant matavimus SiO_2 srityje.

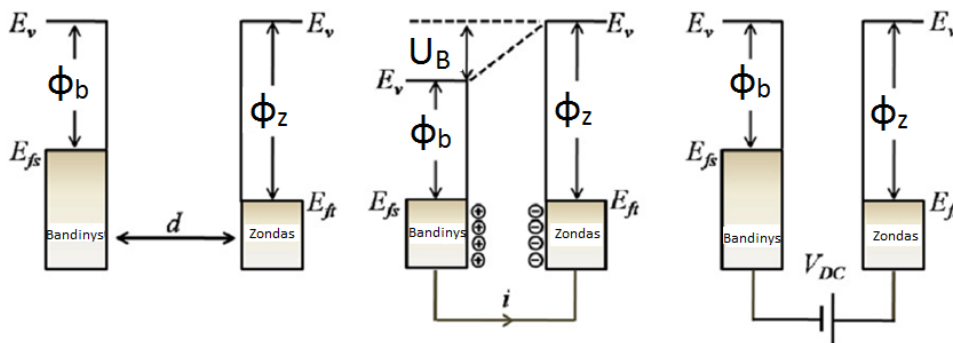
2.3 Skenuojančio Kelvino zondo mikroskopija

Atliekant matavimus su grafeno – metalo kontaktą turinčiomis struktūromis, jos buvo tiriamos su prijungta išorine įtampa, siekiant iširti grafeno – metalo struktūras panašiomis sąlygomis kaip veikiančias prietaisai. Tokiems eksperimentams buvo panaudota dar viena SPM metodika, skirta tirti elektriniams parametrus – SKPM. Ši mikroskopijos metodika yra skirta bandinio paviršinio ar tūrinio potencialų tyrimui. Metodikos veikimas yra pagrįstas mikroskopo zondo naudojimu Kelvino zondo režime. Tai leidžia per kelių nanometrų atstumą, nepažeidžiant bandinio mechaniškai, tirti jo elektrines charakteristikas dideliu tikslumu [24-25]. Supaprastinta SKPM veikimo schema pavaizduota 11 paveiksle. Šioje schemoje matomos pagrindinės sistemos sudedamosios dalys: piezoelementu valdomas zondas, jo lazerinė pozicionavimo sistema bei atgalinio ryšio sistema.



11 pav. Principinė skenuojančio Kelvino zondo mikroskopijos schema [26].

Eksperto metu zondas yra priartinamas labai nedideliu (5-100 nm) atstumu prie bandinio. Toks mažas atstumas sudaro sąlygas elektronams tuneliuoti. Tam, kad tuneliavimas nevyktų, zondo ir medžiagos Fermi lygmenys išsilygina ir sukuria termodinaminę pusiausvyrą. Dėl šių reiškinų susidaro skirtumas tarp tiriamos medžiagos ir zondo vakuomo lygmenų. Jo susidarymas pavaizduotas 12 paveiksle.



12 pav. Kontaktinio potencialų skirtumo (CPD) susidarymas tarp bandinio ir zondo [23].

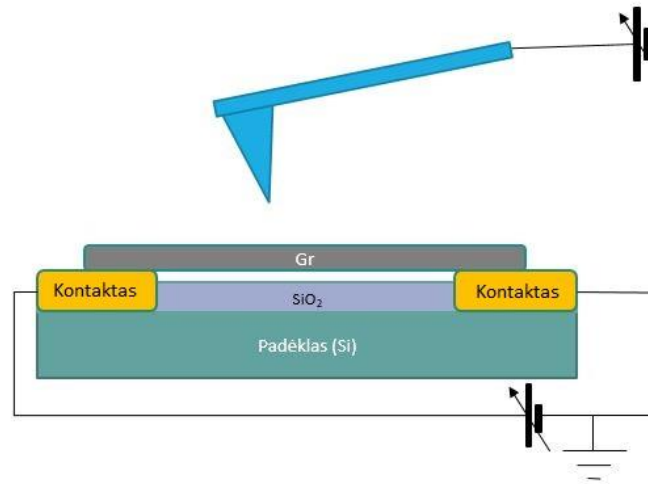
Šis skirtumas nusako judviejų sąveikos jėgą. Jai kompensuoti prijungiama išorinė įtampa V_{CPD} , kurios vertė yra tiesiogiai SKPM metodu matuojamas dydis [23]:

$$V_{CPD} = \frac{\phi_z - \phi_b}{-q}, \quad (2)$$

čia ϕ_z – zondo potencialas (elektronų išlaisvinimo darbas iš zondo); ϕ_b – bandinio potencialas (elektronų išlaisvinimo darbas iš bandinio); q – elementarusis krūvis (paprastai elektrono).

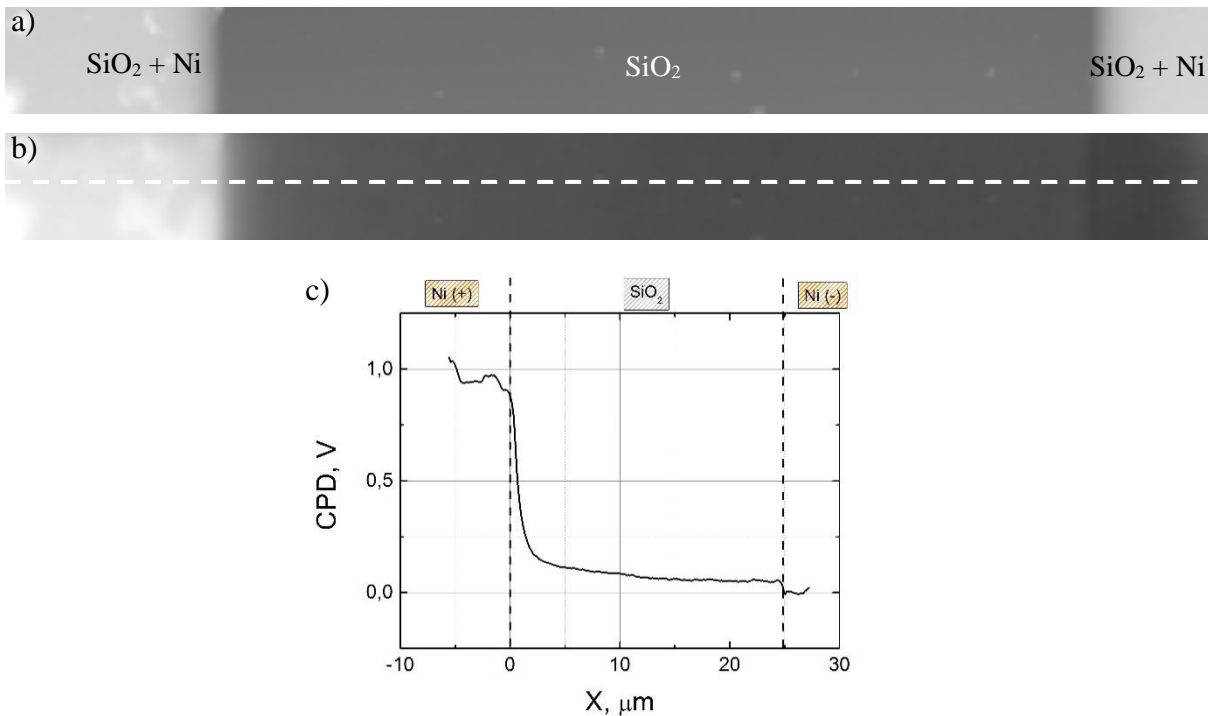
ϕ_z vertė matavimo metu yra žinoma. Ją galima nustatyti atliekant zondo kalibravimą su žinomą elektronų išlaisvinimo darbą turinčia medžiaga. Tam dažniausiai naudojamas aukštos orientacijos pirolitinis grafitas (highly oriented pirolitic graphite (HOPG)), kurio $\phi_b = 4,6$ eV. Naudojantis šia ϕ_b verte ir (2) išraiška, apskaičiuojamas zondo potencialas (ϕ_z), kuris naudojamas tolesniuose tyrimuose.

Šiame darbe tirtų bandinių supaprastinta eksperimento schema yra pateikta 13 paveiksle.



13 pav. Supaprastinta SKPM eksperimento schema.

Eksperimentuose, kur yra naudojamas papildomas išorinės įtampos šaltinis, nenumatytas standartinėje SKPM komplektacijoje, yra svarbu įsitikinti ar SKPM metodu matuojama kontaktinio potencialų skirtumo (CPD) vertė atitinka paviršiaus potencialo vertę. Tam įvertinti buvo atlikti SKPM matavimai su pridėta 1V išorine įtampa srityje be grafeno, ir pavaizduoti 14 paveiksle.



14 pav. SKPM matavimo topografinis (a), potencialinis (b) žemėlapiai (su baltu punktyru pažymėta skerspjūvio vieta) ir potencialo skerspjūvio (c) grafikas srityje be grafeno.

Iš 14 paveikslo (c) dalies akivaizdu, jog pridėjus prie tokios struktūros išorinę 1V įtampą, skerspjūvio grafike matyti ~1V potencialų skirtumas tarp kontaktų. Tai leidžia daryti prielaidą, jog CPD signalo vertė atitinka bandinio paviršiuje esantį potencialą.

2.4 Specialūs zondai išorinei įtampai prijungti

Matavimams SKPM ir C-AFM metodikomis buvo pagaminti ir naudoti specialūs zondai, kurie buvo sukonstruoti iš organinio stiklo (kaip pagrindo ir laikiklių), bei W vielų, kurios buvo naudojamos įtampai prijungti. Organinio stiklo plokštelė, kuri stabiliai pritvirtinta prie SPM staliuko, atstoja tvirtą pagrindą, o ant jos esančiuose zondų laikikliuose yra įstatomos atitinkamai išlankstytos W vielos. Vielų pozicionavimas dažniausiai atliekamas tik vertikalia ašimi, taip zondus prispaudžiant prie bandinio. Šios sistemos vaizdas parodytas 15 paveiksle.

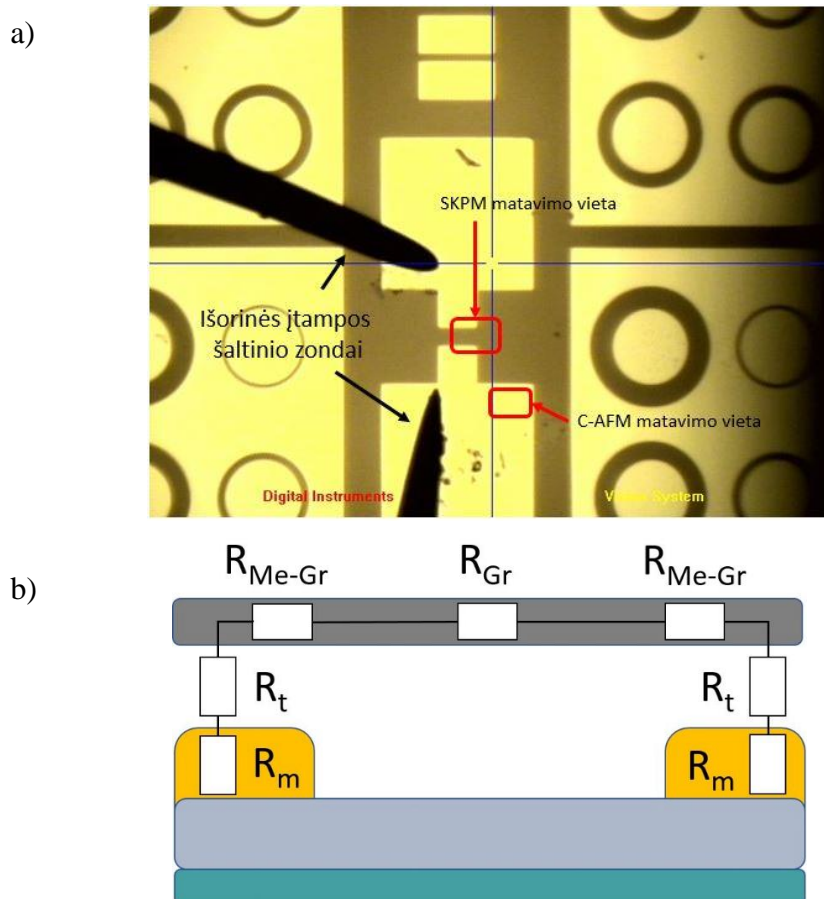


15 pav. Specialūs išorinės įtampos prijungimo zondai.

Vielos, skirtos elektriniam kontaktui sudaryti, buvo parinktos iš W, ~0,5mm skersmens. Jas išlanksčius reikalinga konfiguracija, vielų galai, naudoti elektrinio kontakto sudarymui, buvo elektrochemiškai išdinti KOH tirpale, prijungus ~6 V įtampą. Po išdindimo, vielos įstatomos atgal į laikiklius, prijungiamas įtampos šaltinis prailgintais laidais nuo vielų, vėliau – gnybtais.

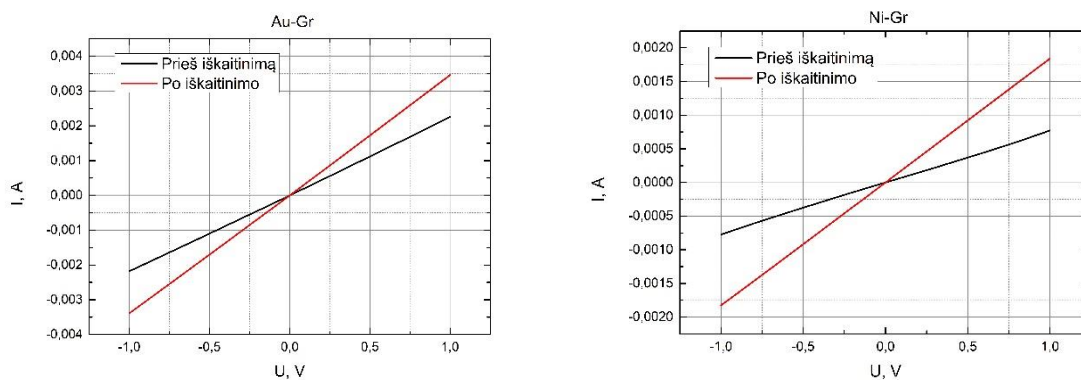
2.4 Bandiniai

Bandiniams buvo naudotas komercinis grafenas iš įmonės „Graphenea“, kuris augintas CVD būdu ant Cu padėklų. Naudojant PMMA, grafenas buvo perkeltas ant Si/SiO₂ padėklų su paviršiuje litografijos būdu suformuotais Au ir Ni kontaktais (~100μm storio). Perkėlimą atliko Vilniaus Universiteto, Fizikos fakulteto magistrantas Algimantas Lukša. Optinis šių bandinių struktūrų vaizdas iš viršaus, su pažymėtomis C-AFM ir SKPM matavimo vietomis, bei supaprastinta bandinio struktūros su susidaranciomis varžomis schema pateikti 16 paveiksle, atitinkamai (a) ir (b) dalyse.



16 pav. Optinis bandinių vaizdas su pažymėtomis SKPM ir C-AFM matavimų vietomis (a), bei bandinių varžų supaprastinta schema (b).

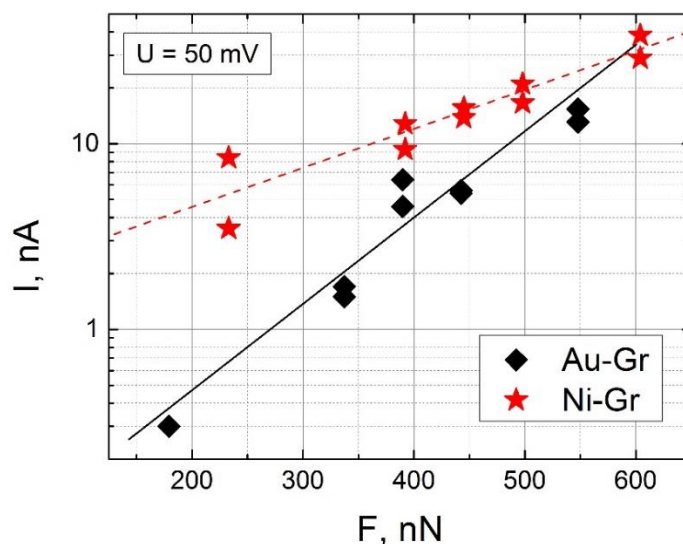
Kaip matyti iš 16 paveikslo (b) dalies, grafeno – metalo struktūrose yra kelios pagrindinės varžos: R_m – metalinio kontakto varža, R_t – varža, susidaranti dėl tarpsluoksnio tarp metalo ir grafeno, R_{Me-Gr} – grafeno sluoksnio varža virš metalinio kontakto, bei $R_{sluoks.}$ – grafeno sluoksnio varža, esančio virš dielektriko (SiO_2). Šiame darbe naudotų bandinių voltamperinės charakteristikos pateiktos 17 paveiksle.



17 pav. Bandinių su Au (a) ir Ni (b) kontaktais IV charakteristikos.

3. Rezultatai

Pirmoji eksperimentų dalis šiame darbe buvo koncentruota į grafeno – metalo kontakto tyrimą, remiantis literatūroje aprašomu grafeno – metalo kontakto modeliu su tarp jų esančiu tarp sluoksniu. Šiam modeliui detaliau ištirti buvo atlikti SPM C-AFM matavimai. Jais buvo tiriama srovės priklausomybė nuo zondo prispaudimo jėgos mažo ploto srityse (kelių μm^2) ir esant pastoviai pridedamai įtampai prie zondo ($U_{\text{zondo}} = 50 \text{ mV}$). Grafeno paviršiaus spaudimą SPM zondų galima laikyti elastine deformacija, kurią aprašo Huko dėsnis $F = -kx$, kur x (šiam darbe žymimas kaip d) yra tarp sluoksnio storio sumažėjimas. Iš čia matome, kad storis x tiesiškai priklauso nuo spaudimo jėgos [14]. Gauti C-AFM matavimų rezultatai pateikti grafiškai 18 paveiksle.

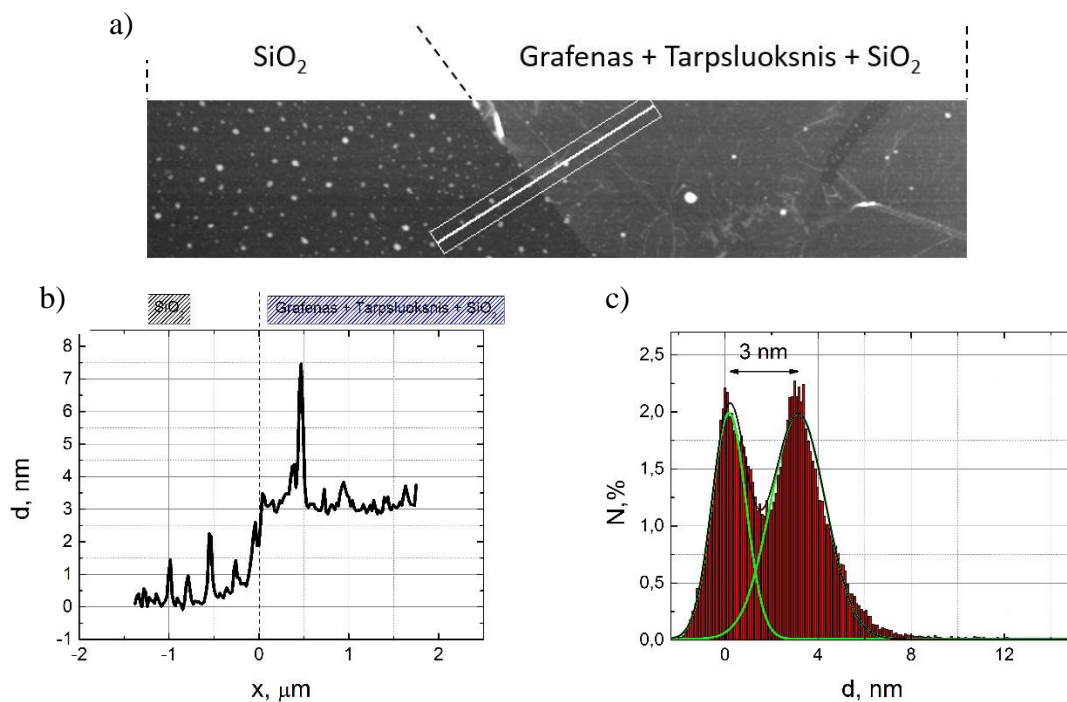


18 pav. C-AFM metodu išmatuota srovės priklausomybė nuo zondo prispaudimo jėgos.

Iš šių rezultatų matyti, jog keičiant zondo prispaudimo jėgą, fiksuojama srovė kinta eksponentiniu dėsniu. Toks kitimas pasireiškia tiek bandiniuose su Au, tiek su Ni kontaktais. Remiantis tunelinės srovės išraiška (1), kuri gerai aprašo 18 pav. pateiktus duomenis, galima pastebėti, jog vienas pagrindinių parametru, galintis keisti srovės vertę, yra grafeno ir tarp sluoksnio struktūros storis d . Kaip anksčiau minėta, šios struktūros storis kinta tiesiškai nuo zondo prispaudimo jėgos [14]. Laikome, kad grafeno sluoksnio storis yra pastovus dydis ir didinant zondo prispaudimo jėgą yra keičiamas tik tarp sluoksnio storis. Iš 18 paveikslo matyti, jog spaudžiant zondą didesne jėga ir taip mažinant tarp sluoksnio storį, yra fiksuojamos

didesnės srovės vertės. Tai eksperimentiškai parodo, jog susidaręs tarpsluoksnis tarp grafeno ir metalo sukuria papildomą varžą srovės tekėjimui ir jo mažinimas mechaniškai leidžia pagerinti kontakto laidumą. Tačiau taip mechaniškai mažinant grafeno ir tarpsluoksnio struktūros storį, jis yra pakeičiamas tik lokaliai. Todėl ir laidumo pagerėjimas matomas tik lokaliai.

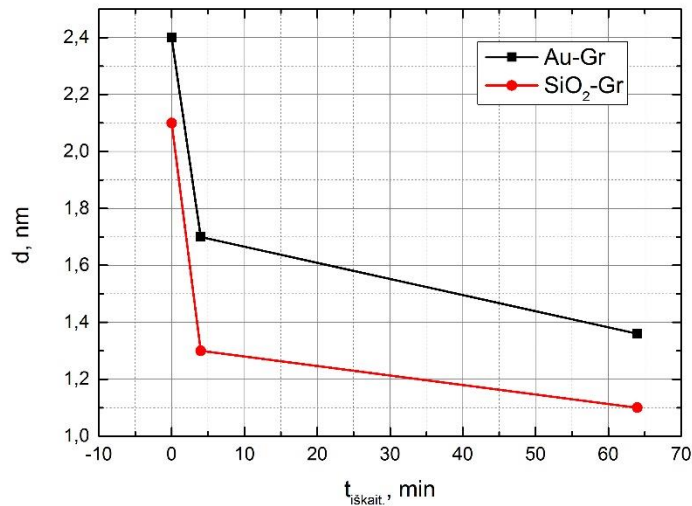
Literatūroje publikuojamuose rezultatuose pastebėta, jog kontaktų laidumą tokiose struktūrose galima pagerinti iškaitinant bandinį [15]. Šie rezultatai suteikia prielaidą manyti, jog iškaitinant bandinius taip pat gali sumažėti tarpsluoksnis tarp grafeno ir metalo, dėl ko pagerėja laidumas. Šiai prielaidai ištirti buvo atlikti AFM matavimai virpančiojo zondo metodu, matuojant sluoksnių aukščių skirtumus tarp srities su grafeno ir tarpsluoksnio struktūra, bei tarp srities, kurioje nėra grafeno. Šių struktūrų topografinis žemėlapis su skerspjūviu, bei skirtingų sričių aukščio histograma pavaizduoti 19 paveiksle, atitinkamai a, b ir c dalyse.



19 pav. Topografinis skirtingų sričių žemėlapis (a), jos skerspjūvis (balta linija) (b) ir aukščių histograma (c).

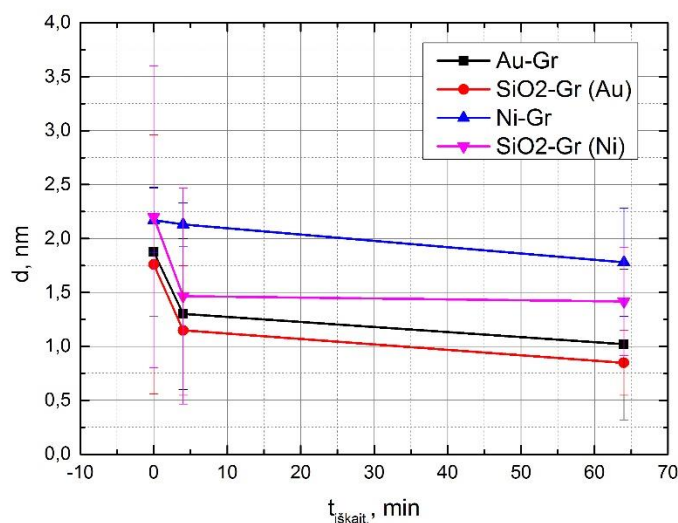
Matavimo metu fiksuojamas aukščių skirtumas tarp padėklo (SiO₂) srities, bei srities su grafeno ir tarpsluoksnio struktūra ant padėklo (Grafenas + Tarpsluoksnis + SiO₂). Iš

grafiškai pavaizduoto skerspjūvio (b) matyti, jog signalas yra gan triukšmingas, tačiau galima pastebėti, jog susidaręs aukščių skirtumas tarp skirtingų sričių yra ~3nm. Dėl to buvo sudarytos histogramos iš nuskenuotų plotų ir aukščių skirtumas išmatuotas tarp dviejų pikų verčių, atitinkančių skirtingas struktūros sritis. Matavimai atlikti keliose skirtingose vietose ant bandinio (SiO₂ srityse, bei ant kontaktinės srities (Au arba Ni)). Vieno tokių matavimų rezultatai pateikti 20 paveiksle.



20 pav. Grafeno ir tarp sluoksnių struktūros storio d priklausomybė nuo iškaitinimo trukmės ant Au ir SiO₂ paviršių.

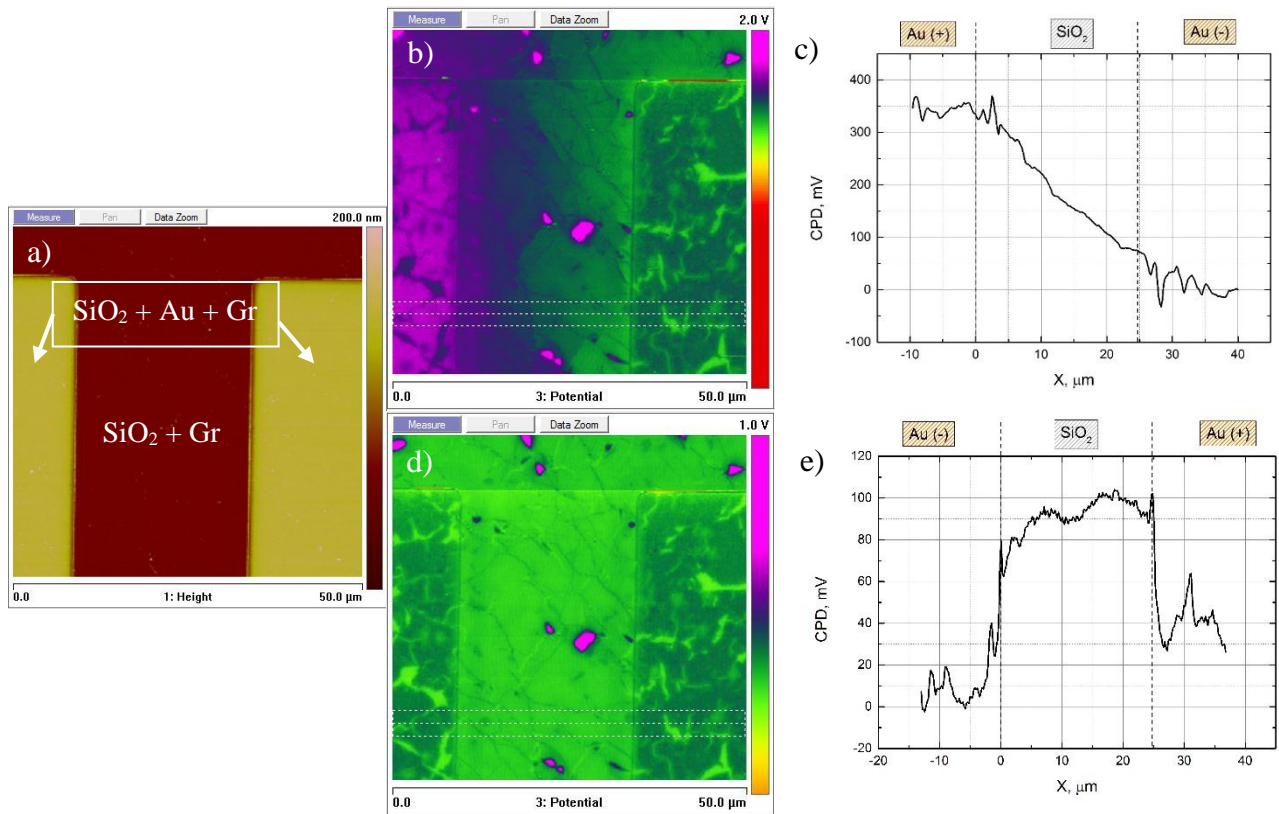
Po bandinių iškaitinimo buvo matuojami grafeno storai tose pačiose srityse, todėl galima palyginti individualių zonų grafeno storio kitimus. Suvidurkinus aukščių rezultatus ties skirtingomis sritimis, rezultatai, nuo skirtingo iškaitinimo laikų, buvo pavaizduoti grafiškai 21 paveiksle.



21 pav. Suvidurkintos grafeno ir tarp sluoksnių struktūros storio d priklausomybės nuo iškaitinimo trukmės.

Kaip matyti iš grafike pateiktų verčių, esant ilgesnei iškaitinimo trukmei grafeno ir tarp sluoksnių struktūros aukštis mažėja. Tai gali būti pagrįsta tarp sluoksnių sumažėjimu dėl terminio poveikio, kuris pašalina tarp sluoksnyje esančias medžiagas. Tai galėtų būti likę vandens, rezisto likučiai po atlikto šlapio perkėlimo, ar kitos į tarp sluoksnių patekę medžiagos technologinio proceso metu.

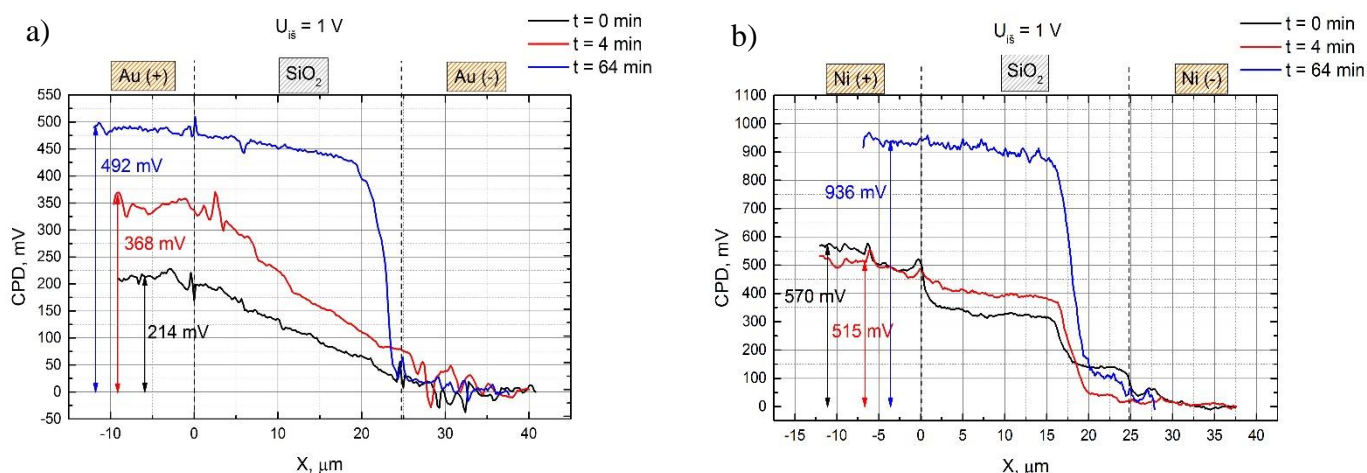
Siekiant detaliau ištirti grafeno – metalo kontakto veikimą, atlikti matavimai SKPM metodu, kuris gali parodyti potencialo pasiskirstymą paviršiuje. Matavimai atlikti kuomet prie bandinių prijungiama išorinė įtampa, naudojant šiam darbui sukonstruotą specialų zondinį priedą. Atliekant matavimus buvo gauti topografiniai, bei potencialų skirtumo tarp zondo ir grafeno paviršiaus (CPD) žemėlapiai, atvaizduojantys metalų kontaktus ir sritis tarp jų. Buvo išmatuotos struktūros su prijungta $U_{iš} = 0V$ ir $U_{iš} = 1V$, bei grafiškai pavaizduoti CPD žemėlapių skerspjūviai, su šiomis išorinės įtampos vertėmis. Šie rezultatai pateikti žemiau esančiame 22 paveiksle.



22 pav. Grafeno topografinis (a) ir potencialiniai žemėlapiai su pažymėtais (balta punktyrinė linija) skerspjūviais, kai $U_{is} = 1V$ (b,c) ir $U_{is} = 0V$ (d,e).

Abiejų matavimų atveju topografija nekito, jos žemėlapis yra pavaizduotas (a) dalyje su nurodytomis sluoksnių sandaromis. Iš CPD žemėlapiu (b) buvo pastebėta, jog pridėta išorinė įtampa yra didesnė nei matomas potencialų skirtumas tarp kontaktų. Tai aiškiau matosi skerspjūvio (c) grafike, kur skirtumas tarp potencialų siekia ~350mV lyginant su pridėtu 1V.

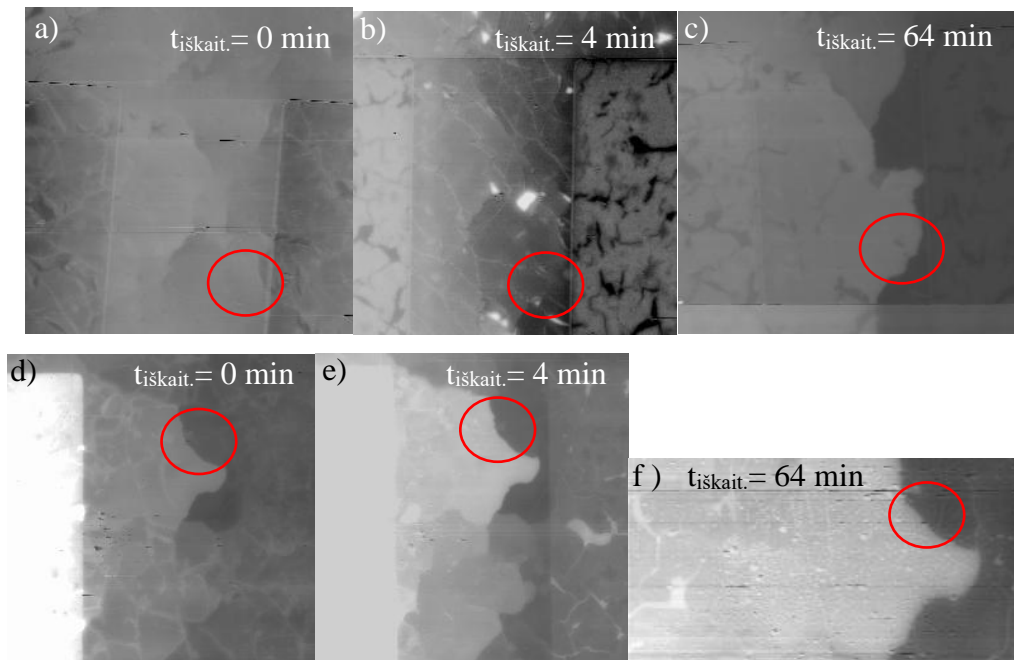
Žinant, kad SKPM yra metodika, matuojanti išlaisvinimo darbų skirtumą tarp zondo ir bandinio paviršiaus, prijungus įtampą prie bandinio buvo gauti žemėlapiai, kuriuose yra susilieję struktūros medžiagų išlaisvinimo darbo ir pridėtos išorinės įtampos signalai. Tam, kad būtų galima iširti potencialo pasiskirstymą struktūros paviršiuje ir eliminuoti išlaisvinimo darbų signalo įtaką, buvo sudaryti skirtuminiai potencialo žemėlapių skerspjūviai. Šie žemėlapių skerspjūviai, matuoti toje pačioje vietoje kaip ir pavaizduota 22 paveikslo (b,d) dalyse, prie skirtingos iškaitinimo trukmės ir grafiškai pavaizduoti 23 paveiksle.



23 pav. Grafeno potencialo kitimas esant skirtingai iškaitinimo trukmei Au (a) ir Ni (b) bandiniuose.

Palyginus potencialų skirtumą tarp (+) ir (-) kontaktų Au ir Ni bandiniuose iš 23 paveikslo akivaizdu, kad iškaitinus bandinius ilgesnį laiką potencialų skirtumas tarp kontaktų didėja ir artėja prie pridėtos išorinės įtampos 1V vertės. Tai galima paaiškinti kaip tarpsluoksnio, esančio tarp grafeno ir metalo sluoksnių, mažėjimu iškaitinimo metu ir lėmusiu R_t varžos sumažėjimą, bei dėl to pagerėjusį elektrinį laidumą šiose srityse (16 pav. (b)). Taip pat, šie rezultatai parodo SKPM modifikuotos metodikos tinkamumą, tiriant 2D ir 3D struktūrų kontaktų ypatybes.

Lyginant 22 paveikslo b ir d dalis buvo pastebėta, jog, prijungus išorinę įtampą prie grafeno – metalo struktūros, yra matomos ribos tarp galimai skirtingų grafeno lakštų potencialo žemėlapyje (b), tačiau topografijoje (a) ir esant $U_{i\bar{s}} = 0V$ šių ribų nesimato. Tokios ribos matomos taip pat ir 23 paveiksle ilgesnių iškaitinimo trukmių kreivėse kaip staigus potencialo kitimas SiO_2 srityje (Au struktūrose ties $23\mu m$ žyma, Ni struktūrose ties $\sim 17\mu m$ žyma). Vizualiai tokį kitimą potencialo žemėlapiuose galima stebėti 24 paveiksle.



24 pav. Grafeno potencialo su gretimų sluoksnių ribomis žemėlapiai Au (a-c) ir Ni (d-f) bandiniuose, esant skirtingai iškaitinimo trukmei.

Kaip matyti iš 24 paveikslų žemėlapių, esant didesnei iškaitinimo trukmei vizualiai matomas didesnis kontrastas tarp gretimų grafeno sluoksnių. Toks didėjantis kontrastų skirtumas rodo, jog šiose raudonai pažymėtose vietose yra susidariusios padidėjusios varžos sritys, kuriose varža pakinta ~ 2 kartus Ni bandiniuose, lyginant vertes tarp dviejų iš eilės einančių iškaitinimų rezultatų, ir ~ 4 kartus Au bandiniuose, lyginant neiškaitintą ir iškaitintą 64 min bandinius. Toks varžos kitimas gali susidaryti dėl to, jog iškaitinant bandinius grafeno ir metalo tarp sluoksnyje likusios medžiagos (pvz. vanduo, rezisto liekanos ir pan.) yra išstumiamos pro šias gretimų grafeno sluoksnių ribas. Pro jas pašalinus šias medžiagas lieka sritys, kuriose ir yra pastebimas didesnis įtampos kritimas.

Išvados

Ištirus metalo – grafeno kontakto struktūras C-AFM metodu buvo nustatyta, kad didinant slėgį į perkeltą vienasluoksnių grafeno paviršių, elektrinė srovė tarp grafeno ir metalinio kontakto didėja eksponentiškai tiek Au, tiek Ni kontaktų atvejais. Eksponentinis srovės didėjimas atitinka tuneliavimą per besikeičiančio pločio potencialinį barjerą.

Išskaitinant bandinius buvo išmatuotas grafeno storis ant skirtingų paviršių. Nustatyta, kad didinant išskaitinimo trukmę grafeno – metalo struktūrose mažėja aukščių skirtumas tarp sričių su ir be grafeno, ką galima paaiškinti tarpsluoksnių storio mažėjimu.

Sukonstravus specialius zondus, kuriais SPM galima prijungti išorinę įtampą prie bandinių, bei naudojant SKPM metodiką, buvo ištirta ir nustatyta, kad ilginant grafeno – metalo struktūrų išskaitinimo trukmę, kontakto varža mažėja, bet grafeno sluoksnyje formuojasi didelės varžos zonos, didinančios bendrą sluoksnių varžą.

Literatūra

- [1] R. H. Dennard, F.H. Gaensslen, H.N. Yu, V.L. Rideout, E. Bassous, A.R. LeBlanc, Design of Ion-Implanted MOSFET's with Very Small Physical Dimensions, *IEEE J. Solid-State Circuits* **9**, 256–268 (1974).
- [2] B. Yu, Y.-J. Tung, S. Tang, E. Hui, T.-J. King, and C. Hu, Ultra-thin-body silicon-on-insulator MOSFET's for terabit-scale integration, *Proceedings of the 1997 International Semiconductor Device Research Symposium*, 623-626, (1997).
- [3] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim, The electronic properties of graphene, *Reviews of Modern Physics* **81**, 110-155 (2009).
- [4] R. Mas-Balleste, C. Gomez-Navarro, J. Gomez-Herrero, F. Zamora, 2D materials: to graphene and beyond, *Nanoscale* **3**, 20-30 (2011).
- [5] M.M. Giangregorio, W. Jiao, G.V. Bianco, P. Capezzuto, A.S. Brown, G. Bruno, M. Losurdo, Insights into the effects of metal nanostructuring and oxidation on work function and charge transfer of metal/graphene hybrids, *Nanoscale* **7**, 1-9 (2015).
- [6] K. Nagashio, A. Toriumi, Density-of-States Limited Contact Resistance in Graphene Field-Effect Transistors, *Japanese Journal of Applied Physics* **50**, 1-6 (2011).
- [7] S. Peng, Z. Jin, P. Ma, D. Zhang, J. Shi, J. Niu, X. Wang, S. Wang, M. Li, X. Liu, T. Ye, Y. Zhang, Z. Chen, G. Yu, The sheet resistance of graphene under contact and its effect on the derived specific contact resistivity, *Carbon* **82**, 500-505 (2015).
- [8] J.S. Oh, K.N. Kim, G.Y. Yeom, Graphene Doping Methods and Device Applications, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **14**, 1120-1131 (2014).
- [9] F. Schwierz, Graphene transistors, *Nature Nanotechnology* **5**, 487-496 (2010).
- [10] S. Das, H.Y. Chen, A.V. Penumatcha, J. Appenzeller, High performance multilayer MoS₂ transistors with scandium contacts, *Nano Letters* **13**, 100–105 (2013).
- [11] A. Allain, J. Kang, K. Banerjee, A. Kis, Electrical contacts to two-dimensional semiconductors, *Nature Materials* **14**, 1195-1205 (2015).
- [12] K. Stokbro, M. Englund, A. Blom, Atomicscale model for the contact resistance of the nickelgraphene interface. *Phys. Rev. B* **85**, (2012).
- [13] C.S. Ruiz-Vargas, P.A. Reissner, T. Wagner, R.M. Wyss, H.G. Park, A. Stemmer, Contact transfer length investigation of a 2D nanoparticle network by scanning probe microscopy, *Nanotechnology* **26**, 1-7 (2015).

- [14] C.J. Shearer, A.D. Slattery, A.J. Stapleton, J.G. Shapter, C.T. Gibson, Accurate thickness measurement of graphene, *Nanotechnology* **27**, 1-10 (2016).
- [15] J.A. Robinson, M. LaBella, M. Zhu, M. Hollander, R. Kasarda, Z. Hughes, K. Trumbull, R. Cavalero, D. Snyder, Contacting graphene, *Applied Physics Letters* **98**, (2011).
- [16] W.S. Leong, C.T. Nai, J.T.L. Thong, What Does Annealing Do to Metal – Graphene Contacts?, *Nanoletters* **14**, 3840-3874 (2014).
- [17] L. Yan, C. Punckt, I.A. Aksay, W. Mertin, G. Bacher, Local Voltage Drop in a Single Functionalized Graphene Sheet Characterized by Kelvin Probe Microscopy, *Nanoletters* **11**, 3543 – 3549 (2011).
- [18] W. Chen-Fei, C. Yun-Feng, L. Hai, H. Xiao-Ming, R. Feng-Feng, C. Dun-Jun, Z. Rong, Z. You-Dou, Contact resistance asymmetry of amorphous indium–gallium–zinc–oxide thin-film transistors by scanning Kelvin probe microscopy, *Chinese Physics B* **25**, (2016).
- [19] L. Yan, C. Punckt, I.A. Aksay, W. Mertin, G. Bacher, in: *Physics of Semiconductors*, AIP Conf. Proc., Vol. 1399 (American Institute of Physics, 2011), pp. 819-820.
- [20] M. Lanza, *Conductive Atomic Force Microscope*, Wiley (2017).
- [21] Nuoroda internete:
http://www.teltec.asia/index.php?main_page=index&cPath=78_191_126 (2017-05-29).
- [22] F.J. Giessibl, Advances in atomic force microscopy, *Reviews of Modern Physics* **75**, 949-978 (2003).
- [23] W. Melitz, J. Shen, A.C. Kummel, S. Lee, Kelvin probe force microscopy and its application, *Surface Science Reports* **66**, p. 1-27 (2011).
- [24] M.Moczala, N.Sosa, A.Topol, T.Gotszalk, Investigation of multi-junction solar cells using electrostatic force microscopy methods, *Ultramicroscopy* **141**, 1 - 8 (2014).
- [25] R. Berger, A. L. Domanski, S. A. L. Weber, Electrical characterization of organic solar cell materials based on scanning force microscopy, *European Polymer Journal* **49**, 1907-1915 (2013).
- [26] Nuoroda internete: <http://www.dme-spm.com/spmmodi.html> (2017-05-29).

Summary

Investigation of Nanoelectrical Properties in 2D Materials

By

Tomas Daugalas

This work describes the use of scanning probe microscopy techniques to investigate the properties of 2D materials on 3D metal contacts. The main focus is drawn to the van der Waals gap of the aforementioned structures in order to investigate them under mechanical and thermal stress in nanoscale using modified scanning probe microscopy methods. In the first part of the work conductance atomic force microscopy is used to modify the thickness of van der Waals gap by applying mechanical pressure and measuring electrical current, which results show good agreement with theory. Alongside C-AFM experiments, atomic force microscopy measurements in tapping mode are carried out for measuring graphene layer thickness after thermal annealing, which showed results of thickness decrease in graphene layer. In the second part of this work scanning Kelvin probe microscopy is used to assess the surface potential of a graphene device under biased conditions, *in situ*, which showed contact resistance decrease after thermal annealing and increase in sheet resistance. With the use of custom – made probes for sample biasing, it was shown, that scanning probe microscopy methods are suitable for nanoelectrical measurements of 2D and 3D material structures.