

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZIKOS FAKULTETAS
PUSLAIDININKIŲ FIZIKOS KATEDRA

Algimantas Lukša

KONTAKTO GRAFENAS - METALAS FORMAVIMAS IR ELEKTRINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAS

Magistrantūros baigiamasis darbas

(studijų programa – MEDŽIAGOTYRA IR PUSLAIDININKIŲ FIZIKA)

Studentas

Algimantas Lukša

Darbo vadovas

doc. dr. Arūnas Šetkus

Recenzentas

dr. Darius Dobrovolskas

Katedros vedėjas

prof. habil. dr. Gintautas Tamulaitis

Vilnius 2017

Turinys

Turinys	2
Įvadas	4
1 Literatūros apžvalga	5
1.1 Grafeno savybės.....	5
1.2 Grafeno sintezės metodai.....	6
1.2.1 Mechaninis lupimas sluoksniais	6
1.2.2 Cheminis lupimas sluoksniais.....	7
1.2.3 Epitaksinis augimas ant silicio karbido	7
1.2.4 Cheminis garų nusodinimas.....	8
1.3 Grafeno perkėlimas.....	9
1.3.1 Polimeru sutvirtinto grafeno perkėlimas	10
1.4 Grafeno metalo kontaktas	11
1.4.1 Fiziškai adsorbuoto metalo - grafeno kontaktas	12
1.4.2 Chemiškai adsorbuoto metalo - grafeno kontaktas.....	12
1.4.3 Grafeno - metalo kontaktas plokštumoje ir plokštumos krašte	13
1.4.4 Srovės tekėjimo kelias grafenas - metalas kontakte	14
1.4.5 Grafenas - metalas kontakto atkaitinimas.....	14
2 Tyrimo metodai	17
2.1 Optinė mikroskopija	17
2.2 Ramano spektroskopija.....	18
2.3 Metalas - grafenas kontaktinės varžos tyrimas	21
2.4 Dirako taško elektriniai matavimai.....	23
3 Bandinių gamyba.....	24
3.1 Metalinių CTLM struktūrų formavimas	24
3.2 Grafeno perkėlimas.....	25

4	Rezultatai ir jų aptarimas.....	27
4.1	Grafeno perkėlimo parametrų parinkimas	27
4.1.1	PMMA sluoksnio storio parinkimas	27
4.1.2	Grafeno sluoksnio užterštumo mažinimas.....	28
4.1.3	Polimerinio sluoksnio valymas.....	29
4.2	Elektrinių savybių tyrimas	30
4.2.1	Grafenas/metalo kontaktų iškaitinimas.....	30
4.2.2	Kontaktinės varžos tyrimas.....	31
4.2.3	Tranzistorinės grafeno struktūros elektriniai matavimai	33
4.3	Grafeno lakštų tyrimas Ramano spektroskopijos metodu	35
	Pagrindiniai rezultatai ir išvados	36
	Naudota literatūra	37
	Summary.....	41

Įvadas

Grafenas - medžiaga, pastarąjį dešimtmetį pritraukusi daugelio pasaulio mokslininkų dėmesį, yra alotropinė anglies atmaina, pasižyminti unikaliomis fizikinėmis savybėmis. Cheminė grafeno struktūra yra tokia pati kaip grafito, kuris sudarytas iš daugelio grafeno sluoksnių. Grafitas žinomas labai seniai, tačiau grafenas pirmą kartą paminėtas tik 1946 metais, o atrastas tik po 60 metų [1][2].

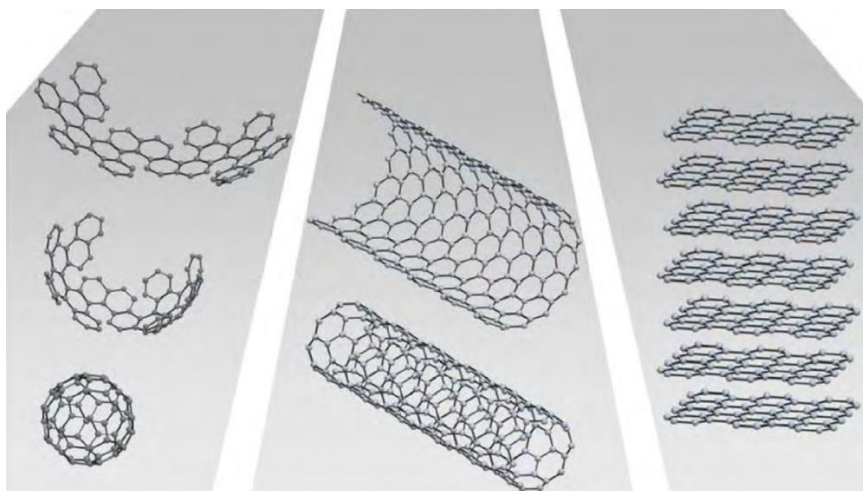
Grafeną pirmą kartą paminėjo Philip Russel Wallance 1946 metais. Jo tyrinėjimo objektas buvo grafitas, tačiau neturėdamas praktinių galimybių nagrinėti jo savybių, grafitą supaprastino iki grafeno. Kadangi grafitas sudarytas iš daugelio grafeno sluoksnių P. R. Wallance sugalvojo teorinį modelį grafenui, kurį naudojant tikėjosi nagrinėti grafito savybes. Iki 2004 metų grafenas buvo teorinė medžiaga - modelis. Ilgai buvo manoma, jog dvimačiai kristalai negali egzistuoti, kadangi būtų nestabilūs. Atominiai monosluoksniai buvo žinomi tik kaip dalis trimatės struktūros, ant kurios yra užauginti epitaksiniu būdu [3]. 2004 metais K. Novoselov panaudodamas lipnią juostelę nuo grafito atplėšė grafeno sluoksnį ir jį ištyrė. Už šį atradimą 2010 metais gavo Nobelio premiją [4]. Nuo to laiko didelis susidomėjimas grafenu kyla dėl jo unikalių savybių, kurių pritaikymas labai platus. Viena iš tokių savybių yra didelis krūvininkų judris. Elektronikos komponentų, kurie sukurti silicio pagrindu, progresas artėja prie pabaigos. Tikimasi, kad ateityje silicį pavyks pakeisti grafenu. Grafeno krūvininkų judris 100 kartų didesnis negu silicio. Jau dabar sukurti grafeno tranzistoriai, kurių dažnis siekia 300 GHz, tačiau dar ilgas kelias kol jie bus pritaikyti komerciniam naudojimui [5]. Kita plati pritaikymo sritis yra skaidrūs ir laidūs sluoksniai. Šių sluoksnių poreikis stipriai išaugęs, kadangi jie naudojami telefonų, kompiuterių, planšečių ekranams gaminti, kurių paklausa labai didelė ir nuolatos plečiasi. Skaidrūs, laidūs sluoksniai reikalingi ir saulės elementų kontaktams. Kadangi grafenas sugeria tik 2,7% šviesos ir pasižymi dideliu laidumu, jis yra puikus kandidatas skaidrių laidžių sluoksnių gamybai. Nemažiau svarbios ir mechaninės grafeno savybės. Grafenas yra 100 kartų stipresnis negu plienas ir kartu elastingas, todėl yra tinkamas lankčiai elektronikai [6][7]. Tačiau norint grafeną pritaikyti, elektronikos prietaisuose reikia sugebėti jį perkelti nuo auginimo padėklo ant padėklo, kuris naudojamas prietaisui formuoti ir sudaryti kokybiškus, maža varža pasižyminčius kontaktus su metalu. Šio darbo tikslas:

Suformuoti grafeno – metalo kontaktą ir ištirti jo kontaktinę varžą, kai kontaktui sudaryti naudojami skirtingai su grafenu sąveikaujantys metalai - auksas ir nikelis.

1 Literatūros apžvalga

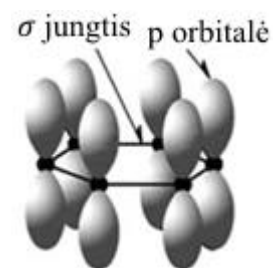
1.1 Grafeno savybės

Vieno atomo storio sluoksnis sudarytas iš anglies atomų išsidėsčiusių heksagonine gardele vadinamas grafenu. Daug grafeno sluoksnių vienas su kitu susijungusių van de Waals jėgomis sudaro grafitą. Iš grafeno susidaro nanovamzdeliai, sferos, nors visos šios struktūros atrastos ankščiau už jį patį (1 pav.). Grafeno gardelės primityvusis narvelis sudarytas iš dviejų atomų, atstumas tarp atomų



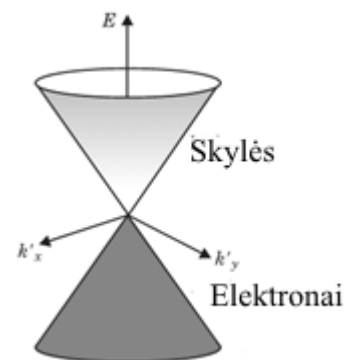
1 pav. Grafeno sferų, grafeno nanovamzdelių ir grafito susidarymo schema [3].

0,144 nm. Tiek grafenas, tiek deimantas sudaryti iš anglies, anglis turi keletą alotropinių atmainų – grafitas, amorfinė anglis, deimantas. Skirtumas tik toks, jog deimanto struktūrą lemia anglies atomų sp^3 hibridizacija, o grafene - sp^2 . Tarp anglies 2s orbitalės ir 2p orbitalės yra mažas energijos skirtumas, dėl ko vienas elektronas iš 2s gali lengvai pereiti į 2p. Tokie mainai lemia hibridinę (maišytą) būseną tarp s orbitalės ir trijų p orbitalių - keturios hibridinės orbitalės. Tokios hibridizacijos susidaro deimante ir nulemia jo trimatę struktūrą ir fizikines savybes - kietumą. sp^2 hibridizacija, kurią atomai sudaro grafene, atsiranda dėl s orbitalės hibridizacijos su dviem p orbitalėmis, dėl to grafeno struktūra yra dvimatė. Likusi viena p orbitalė, kuri statmena grafeno plokštumai, grafito sudaro Van der Waalso jungtį tarp grafeno sluoksnių (2 pav.) [8].



2 pav. Jungtys tarp anglies atomų grafene (sigma jungtį sudaro dvi sp^2 orbitalės) (adaptuota iš [6]).

Grafeno draudžiamosios energijos tarpas lygus nuliui, todėl jis priskiriamas pusmetaliams. Jo elektroninė juostų struktūra yra kūgio formos pavaizduota 3 pav.. Laidumo tipą, skylinį ar elektroninį, galima keisti grafeno plokštumai statmenu elektriniu lauku. Elektronų ir skylių judris gali siekti $200000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, dėl šios priežasties jis puikiai tinka elektronikos prietaisų kūrimui. Būdamas dvimate medžiaga grafenas pasižymi dideliu paviršiaus plotu – $2630 \text{ m}^2/\text{g}$. Toks didelis aktyvus plotas gali būti pritaikomas vandenilio laikymui, superkondensatorių gamybai ar naujos kartos ličio jonų baterijoms. Grafeno aukštas šiluminis laidumas $5300 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ pritaikomas nanoelektronikoje ir didesnės galios elektronikoje šilumos nuvedimui [7]. Šios savybės kartu su jau minėtu 97,2 % optiniu skaidrumu yra vienos iš svarbiausių pritaikant grafeną elektronikoje, optoelektronikoje bei energijos kaupimo įrenginiuose.



3 pav. Grafeno elektroninė juostų struktūra (adaptuota iš [9]).

1.2 Grafeno sintezės metodai

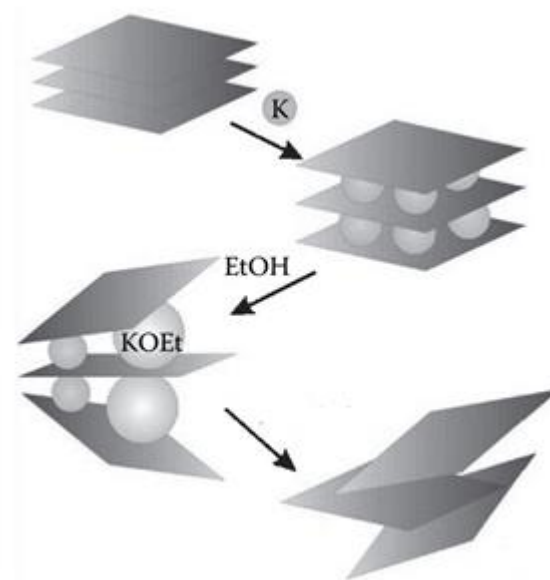
Grafeno kaip ir kitų nanostruktūrų gamybos metodai skirstomi į dvi grupes: (1) iš viršaus į apačią (top down) ir (2) iš apačios į viršų (bottom up). Iš pirmosios grupės populiariausi metodai yra mechaninis ir cheminis lupimas sluoksniais, o iš antrosios - epitaksinis auginimas ir cheminis garų nusodinimas [10].

1.2.1 Mechaninis lupimas sluoksniais

Mechaninis lupimas sluoksniais tai seniausias, kartu ir primityviausias grafeno gamybos metodas. Panaudojant lipnią juostelę arba atominių jėgų mikroskopo adatą yra sukuriamas įtempimas išilgai grafito (atstumas tarp grafeno sluoksnių $3,34 \text{ \AA}$, o jėga reikalinga atplėšti sluoksnį yra $300 \text{ nN}/\mu\text{m}^2$), ir tokiu būdu atplėšiamas vienas ar keli grafeno sluoksniai. Pirmasis tyrėjas, kuris paskelbė mechaninio lupimo metodą grafeno gavimui buvo Ruoff 1999, tačiau jam pavyko atplėšti tik grafitą, kuriame buvo 500 - 600 grafeno sluoksnių, tam jis panaudojo AFM adatą. Tik 2004 Novoselov pavyko atplėšti vieną grafeno sluoksnį panaudojant lipnią juostelę ir daugkartinį sluoksnių lupimą. Gautas sluoksnis uždedamas ant norimo padėklo, o lipni juostelė ištirpinama acetone. Tačiau šis metodas turi du esminius trūkumus: pirmasis – gaunami grafeno sluoksniai yra labai mažo ploto, antrasis - grafeno sluoksnių skaičius yra nekontroliuojamas [10].

1.2.2 Cheminis lupimas sluoksniais

Cheminio lupimo metode panaudojami šarminiai metalai, kurie įsiterpia į grafitą ir atskiria grafeno sluoksnius (4 pav.). Šarminių metalų jonų skersmuo yra mažesnis negu tarpai tarp grafeno sluoksnių grafite, dėl to jie nesunkiai įlenda tarp sluoksnių. Pavyzdžiui, kalis įlindęs tarp sluoksnių suformuoja KC_8 junginį, tačiau šiai reakcijai reikalinga $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūra, pasirinkus kitus šarminius metalus ar jų lydinius, galima panašią reakciją gauti ir kambario temperatūroje. Kai toks šarminio metalo ir anglies junginys patenka į etanolio tirpalą, šarminis metalas reaguoja su etanoliumi. Šios reakcijos metu išsiskiria vandenilis, kurio burbuliukai ir atskiria grafeno sluoksnius. Tokiu metodu buvo atskirtas grafitas sudarytas iš 40 grafeno sluoksnių [10].



4 pav. Cheminis grafeno sluoksnių atskyrimas [10].

1.2.3 Epitaksinis augimas ant silicio karbido

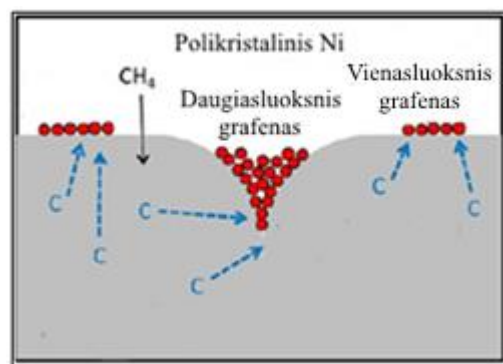
Epitaksija tai kristalinio sluoksnio auginimas ant kristalinės medžiagos, kai auginamas sluoksnis atkartoja padėklo kristalinę gardelę. Toks sluoksnis vadinamas epitaksiniu. Auginant grafeną ant SiC padėklo reikia aukštos temperatūros tarp $1000 - 1500\text{ }^\circ\text{C}$ ir labai aukšto vakuumo ($7,5 \times 10^{-11}$ Torr). Gaunamas vieno - dviejų sluoksnių grafenas. Silicio atomai garuoja aukštoje temperatūroje, palikdami anglies atomus, kurie kaupiasi ir galiausiai susijungia į grafeną. Šiuo metodu galima auginti didesnius grafeno sluoksnius. SiC padėklas yra izoliatorius, todėl grafeno nereikia perkelti ant kito padėklo norint pritaikyti elektronikoje, ir tai laikoma pranašumu, lyginant su grafenu užaugintu ant metalo folijų. Tačiau dėl aukštos temperatūros ir ypatingai dėl labai aukšto vakuumo ši technologija yra brangi. Nepaisant kainos ji ir toliau plėtojama, kadangi tokiu būdu užaugintas grafenas yra aukštos kokybės, turintis mažai defektų ir didelį kristališkumą. Panaudojant grafeną, užaugintą ant silicio karbido, pavyko pagaminti 100 GHz tranzistorių [11]. Taip pat yra perspektyvūs bandymai auginti grafeno sluoksnį iš karto su kontaktais, į silicio karbidą įkomponuojant titano karbidą. Galimybė užauginti grafeno sluoksnį iš karto su kontaktais palengvintų jo pritaikymą elektronikoje [10][12].

1.2.4 Cheminis garų nusodinimas

Cheminio garų nusodinimo (CVD) metodu grafenas auginamas pereinamųjų metalų paviršiuje. Dažniausiai naudojamas nikelis ir varis. Aukštoje temperatūroje angliavandenilių dujos (dažniausiai metanas) skyla reaguodamos su vandeniliu. Metalo paviršius veikia kaip katalizatorius, ant kurio nusėda anglies atomai. Šiuo metodu ant vario pavyko užauginti 76 cm skersmens grafeno lakštą [13].

Grafeno nusodinimas ant nikelio

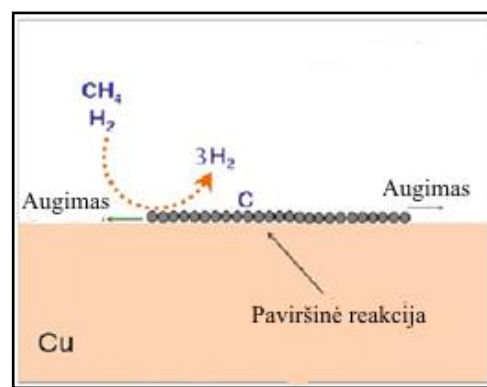
Esant aukštai temperatūrai ant nikelio nusėdę anglies atomai ištirpsta nikelyje, mažinant temperatūrą anglies atomai dėl segregacijos išstumiami į paviršių, kuriame susijungia į grafeną. Tokiu būdu auginti vienasluoksnį grafeną nėra lengva. Anglies tirpumas nikelyje yra pakankamai didelis, todėl reikia stipriai kontroliuoti kaitinimo laiką, dujų kiekį, aušimo laiką. Dažniausiai naudojamos praskiestos metano dujos, kadangi su grynomis dujomis gaunamas daugiasluoksnis grafenas, paprastai daugiau negu 5 sluoksnius. Taip pat naudojamas greitas aušinimas $10\text{ }^{\circ}\text{C/s}$, sukuriant sąlygas, kai ne daugiau negu vienam grafeno sluoksniui susidaryti reikalingas anglies kiekis spėtų segreguoti į paviršių [14]. Grafeną auginant ant nikelio didelę įtaką sluoksnio kokybei turi ir nikelio kristališkumas. Pavyzdžiui, polikristaliniame dažniausiai tarpkristalinėje riboje susidaro papildomo grafeno sluoksnio užuomazga (5 pav.). Dėl to prieš auginimą nikelis yra iškaitinamas vandenilio atmosferoje aukštoje temperatūroje. Taip yra padidinamas monokristališkumas ir kartu pašalinamos priemaišos [14].



5 pav. Grafeno augimas ant polikristalinio nikelio (adaptuota iš [14]).

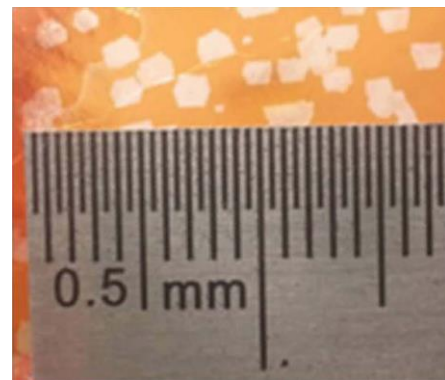
Grafeno nusodinimas ant vario

Auginant grafeno sluoksnį ant vario, proceso mechanizmas skiriasi nuo proceso ant nikelio. Anglies tirpumas varje net ir esant aukštai temperatūrai yra labai mažas, todėl anglis absorbuojama ant vario paviršiaus, kuriame jungiasi į grafeną. Augimo mechanizmas iliustruotas 6 pav. Dėl mažo anglies tirpumo ant vario



6 pav. Grafeno augimo mechanizmas ant vario folijos (adaptuota iš [14]).

padėklo lengviau auginti vienasluoksnį ir dvisluoksnį grafeną. Lyginant su nikeliu ant polikristalinio vario užaugintas grafenas neturi tiek daug kito sluoksnio užuomazgų, kas paaiškinama silpnesne sąveika tarp grafeno ir vario [14]. Nors auginimas ant vario turi savitus privalumus, tačiau yra ir trūkumų. Varis lengvai oksiduojasi. Dėl šios priežasties po auginimo bandinį reikia atvėsinti iki kambario temperatūros ir tik tada galima išimti iš krosnies. Taip pat vario lydymosi temperatūra yra artima grafeno auginimo temperatūrai, dėl ko auginimo metu varis garuoja ir užteršia krosnį [10][15]. Neseniai ant vario pavyko užauginti grafeną, kurio monokristalų dydis siekia 1,9 mm (7 pav.). Siekiant gauti tokio dydžio monokristalus reikia sumažinti kristalo užuomazgų susidarymo tankį. Tai buvo padaryta vario foliją įdedant į papildomą kvarcinį vamzdelį su vienu uždaru galu CVD kameroje. Uždaras vamzdelio galas buvo atsuktas į dujų srautą, todėl vamzdelio viduje susidaro lėtas sūkurinis dujų srautas ir sulėtėja kristalo užuomazgų susidarymo tankis. Didinant monokristalų dydį siekiama pagerinti užauginto grafeno kokybę, kadangi auginimas ant vario vienas iš perspektyviausių metodų. Tačiau lyginant su grafenu užaugintu epitaksiniu būdu, ant vario auginto grafeno monokristalų dydis yra mažesnis. Komerciškai parduodamo grafeno ant vario folijos monokristalų dydis yra tik iki 10 μm [16][17].



7 pav. Grafeno monokristalai užauginti ant vario folijos [16].

1.3 Grafeno perkėlimas

Sėkmingas grafeno panaudojimas elektronikos srityje susijęs ne tik su gebėjimu užauginti, bet ir pritaikyti galutiniame prietaise. Todėl užaugintą grafeną reikia perkelti nuo auginimo padėklo. Perkėlimas reikalingas dėl dviejų priežasčių. Pirmoji, kaip jau buvo minėta, susijusi su populiariausiu grafeno auginimu CVD metodu ant metalų folijų. Toks padėklas dėl gero elektrinio laidumo yra netinkamas elektronikos prietaisams formuoti. Antroji nulemta plataus taikymo galimybėmis, kai grafeną reikia įkomponuoti į pačius įvairiausius padėklus, įskaitant lanksčią elektroniką, skaidrius laidžius elektrodus fotovoltiniams elementams bei daugelį kitų prietaisų, kur reikalingas kitoks, negu auginimo padėklas.

Perkėlimo metodus galima išskirti į sausą ir šlapią. Sauso perkėlimo metu grafenas nulupamas mechaniškai, panaudojant paprastą lipnią ar panašią juostelę. Toks metodas su elektronikoje naudojama adhezine juostele buvo pritaikytas grafeno perkėlimui nuo silicio karbido, tačiau šis metodas stipriai

suplėšydavo grafeną [18]. Šlapias perkėlimas dažniausiai taikomas grafenui užaugintam ant metalų folijų. Šiuo metodu grafenas nuo metalo folijos atskiriamas chemiškai nuėsdinant metalą. Po ėsdinimo grafenas sugaunamas vandens paviršiuje. Perkėlimui dažnai panaudojamas sutvirtinantis polimerinis sluoksnis, kuris apsaugo grafeną nuo suplėšymo, mechaninių pažeidimų. Galima perkelti grafeną ir be apsauginio sluoksnio, tačiau didėja tikimybė, jog jis bus suplėšytas. Pagrindiniai šio metodo trūkumai: metalą ędantys chemikalai legiruoja grafeną, yra aplinką teršiantys, sunkiai sunaikinami [19][13][20].

1.3.1 Polimeru sutvirtinto grafeno perkėlimas

Išvysčius grafeno auginimo ant metalų folijų metodą, kartu išaugo domėjimasis grafeno perkėlimu naudojant polimerinius sluoksnius. Struktūrą sutvirtinantis polimeras uždengiamas ant grafeno/metalu struktūros. Tada nuėsdinus metalą grafenas užkeliamas ant norimo padėklo. Dažniausiai metalas ėsdinamas FeNO_3 , FeCl_3 ar $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$, kadangi šios medžiagos vykstant reakcijai neišskiria dujų, kurios galėtų apgadinti grafeno sluoksnį. Pirmasis polimeras panaudotas perkėlimui buvo PDMS (polidimetilsiloksanas). Jis atsparus daugeliui tirpiklių ir turi mažą paviršiaus laisvąją energiją. Uždengus PDMS ant grafeno/metalu struktūros šis mechaniškai sutvirtina grafeną. Nuėsdinus metalą ir perkėlus PDMS/grafeną ant norimo padėklo, grafenas stipriau prilimpa prie padėklo, negu prie PDMS. Dėl to, PDMS sluoksnį galima tiesiog mechaniškai nulupti, o grafenas pasilieka ant pasirinkto padėklo. Šis metodas tinkamas tik tada, kai padėklo paviršiaus laisvoji energija yra didesnė negu PDMS sluoksnio. Dabar perkėlimui dažniausiai naudojamas PMMA (polimetilmetakrilatas) sluoksnis, kuris suformuoja kovalnetinius ryšius su grafenu. Dėl to, PMMA tinka perkėlimui ant bet kokio padėklo. Pats procesas yra labai paprastas: PMMA uždengiamas sukimo metodu centrifugoje, polimerinis sluoksnis išdžiovinamas, nuėsdinamas metalas, PMMA/grafeno struktūra perkeliama ant pasirinkto padėklo, tada PMMA sluoksnis ištirpinamas organiniais tirpikliais [21].

Net ir naudojant polimerinį sutvirtinantį sluoksnį atsiranda įplyšimų grafeno sluoksnyje. Dažniausiai įplyšimai atsiranda dėl blogo kontakto tarp PMMA/grafeno struktūros ir padėklo, ant kurio perkeliamas grafenas. Blogas kontaktas susidaro dėl dviejų priežasčių: pirmoji - tarp grafeno ir padėklo užsilieka vandens, antroji - grafenas atkartoja metalo paviršiaus nelygumus, kurie susiformuoja grafeno auginimo metu dėl aukštos temperatūros, o uždengus PMMA ir pašalinus metalą grafenas neišsilygina. Dėl šių priežasčių perkėlus PMMA/grafeno junginį ant SiO_2/Si padėklo jis gerai neprisispaudžia, lieka tarpų. PMMA sluoksnį ištirpinus acetone, tarpų vietose atsiranda plyšimai [22][23]. Šios problemos bandomos spręsti gerinant kontaktą tarp PMMA/grafeno ir SiO_2/Si padėklo po perkėlimo atkaitinant struktūrą [22] arba dengiant antrą polimerinį sluoksnį, kuris turėtų sumažinti įtempimus pirmajame [23].

Naudojant PMMA polimerinį atraminį sluoksnį iškyla papildoma problema, polimero pašalinimas po perkėlimo. PMMA visiškai neišplaunamas naudojant acetoną, naujesnėse publikacijose naudojamas chloroformas, tačiau ir jis visiškai polimero neišvalo [24]. Likusios PMMA dalelės legiruoja grafeną skylėmis, atsiranda krūvininkų sklaidos centrai. Net ir iškaitinus aukštoje temperatūroje PMMA liekanų pasilieka [25].

Kuo mažesnės molekulinės masės PMMA tuo lengviau jį išvalyti. Kai molekulinė masė mažesnė nei 10000 g/mol PMMA galima išplauti acetonu, tačiau toks sluoksnis per silpnas apsaugoti grafeną nuo suplyšimų, mechaninių pažeidimų [24]. Dėl to dažniausiai naudojami 950 000 g/mol [22][25], ir 495 000 g/mol [23] molekulinės masės PMMA. Paprastas, pigus ir nepažeidžiantis grafeno sluoksnio perkėlimo procesas vis dar yra nepakankamai išvystytas ir stimuliuoja naujus mokslinius tyrimus, naudojant naujus atraminius sluoksnius ir patį perkėlimo proceso optimizavimą [26].

1.4 Grafeno metalo kontaktas

Grafeno praktinį pritaikymą elektronikoje stipriai riboja aukšta elektrinio kontakto tarp grafeno ir metalo varža, nulemta kontaktų technologijos sąlygų ir kontaktų formavimo mechanizmų savitumais. Nemažai metodų išbandyta, siekiant sumažinti kontaktinę varžą. Tačiau geriausi rezultatai kol kas yra 100 $\Omega\mu\text{m}$ eilės, tai yra du kartus daugiau negu standartinis kontaktas silicio prietaisuose (50 $\Omega\mu\text{m}$) [27].

Grafeno - metalo kontaktinė varža priklauso nuo daugelio faktorių, tokių kaip: metalas, panaudotas kontakto sudarymui, grafeno kokybė, kontakto geometrija, kontakto dizainas, bei gamybos technologija. Norint sudaryti mažos elektrinės varžos kontaktą su grafenu kyla įvairiausių sunkumų: tiek dėl pačio grafeno prigimties, jo elektroninės juostų struktūros, tiek dėl technologinių procesų. Grafeno elektroninė juostų struktūra yra kūgio formos, dėl to, nesant legiravimo, laisvųjų būsėnų jame yra labai mažai [28]. Nors ir įmanoma grafeną legiruoti tradiciniais metodais, pakeičiant anglies atomą boru arba azotu, tačiau tai nėra paprasta ir dėl tokio legiravimo krūvininkų judris sumažėja iki šimtų cm^2/Vs eilės. Legiruoti grafeną taip pat galima elektriniu lauku arba chemiškai modifikuojant. Chemiškai modifikuojant grafenas legiruojamas adsorbuojant įvairias molekules jo paviršiuje. Tačiau cheminis modifikavimas irgi mažina krūvininkų judrį [29]. Be fizikinių grafeno savybių, technologiniai parametrai taip pat gali padidinti grafeno - metalo kontaktinę varžą.

Formuojant grafeno - metalo darinius ar grafeną perkeltiant nuo auginimo padėklo naudojami polimerai, kurių liekanos po formavimo, perkėlimo sunkiai pašalinamos. Tokios liekanos neleidžia

suformuoti kokybiško kontakto tarp grafeno ir metalo [30]. Taip pat didelė technologinė problema yra užauginto grafeno kokybė. Mažiausios kontaktinės varžos gautos naudojant atplėštinį grafeną (monokristalinis, neturi antro sluoksnio užuomazgų atsirandančių auginimo metu), kuris nėra tinkamas pramoninei gamybai, o naudojant cheminio garų nusodinimo metodu užaugintą grafeną kontaktinės varžos gaunamos tarp 1 ir 10 k $\Omega\mu\text{m}$ [31].

Nagrinėjant kontaktinę grafeno ir metalo varžą reiktų pirmiausia atsižvelgti, jog skirtingi metalai skirtingai sąveikauja su grafenu, pagal tai jie skirstomi į:

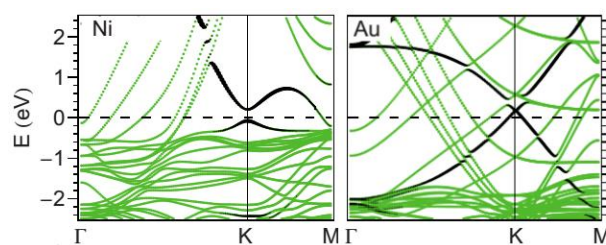
- Fiziškai adsorbuotus.
- Chemiškai adsorbuotus.

1.4.1 Fiziškai adsorbuoto metalo - grafeno kontaktas

Ag, Cu, Cd, Ir, Pt, Au metalai sudaro silpną ryšį su grafenu, kadangi turi stabilią d orbitalę. Metalo elektronų išorinė s orbitalė silpnai sąveikauja su grafeno π orbitale, dėl tokios silpnos sąveikos grafeno elektroninė juostų struktūra nesutrikdoma (8 pav. b)) [32]. Tačiau dėl krūvininkų persiskirstymo tarp grafeno ir metalo grafenas legiruojamas. Grafeno legiravimo stiprumas ir tipas priklauso nuo metalo ir grafeno išlaisvinimo darbų skirtumo. Grafenas legiruojamas p tipu, kai metalo elektronų išlaisvinimo darbas yra didesnis už grafeno daugiau negu 0,9 eV. Esant mažiasniam metalo išlaisvinimo darbui legiruojamas n tipu. 0,9 eV poslinkis atsiranda dėl grafeno ir metalo cheminės sąveikos, nors, šiuo atveju, ji yra silpna ir padidinus atstumą tarp grafeno ir metalo keliais angstromais cheminė sąveika nykstamai susilpnėja [33]. Kaip jau buvo minėta mažos varžos kontaktams metalas parenkamas taip, jog kuo stipriau legiruotų grafeną. Kuo grafenas labiau legiruojamas, tuo daugiau laisvųjų būsenų jame yra krūvininkams pereiti [28].

1.4.2 Chemiškai adsorbuoto metalo - grafeno kontaktas

Pereinamieji metalai tokie kaip Ni, Co, Ru, Ti sudaro stiprius ryšius su grafenu. Šių metalų d orbitalė sąveikauja su grafeno π orbitale, tokia sąveika sutrikdo grafeno elektroninių juostų struktūrą (8 pav. a)) [32]. Dėl stipraus ryšio tarpas tarp grafeno ir metalo yra mažesnis negu fiziškai



8 pav. Elektroninė juostų struktūra sudarius kontaktą su a) nikeliu (sutrikdyta), b) auksu (nesutrikdyta) [33].

adsorbuotų metalų atveju, dėl to ir kontaktinė varža mažesnė [33]. Problema su chemiškai adsorbuotais metalais - jie yra labiau reaktyvūs. Titanas linkęs oksiduotis, naudojant nikelį, gali formuotis nikelio karbidas. Paladis daugelyje straisnių priskiriamas prie chemiškai adsorbuotų metalų, tačiau pagal kontakto atstumą jis yra tarpinis. Paladis nelinkęs formuoti karbido ir jo išlaisvinimo darbas yra vienas iš didžiausių lyginant su kitais metalais, naudojamais kontaktams formuoti [32]. Grafeno paladžio kontaktas pasižymi mažiausia kontaktine varža tarp 69 $\Omega\mu\text{m}$ ir 120 $\Omega\mu\text{m}$, tačiau šios vertės buvo gautos naudojant atplėštinį grafeną [34].

1.4.3 Grafeno - metalo kontaktas plokštumoje ir plokštumos krašte

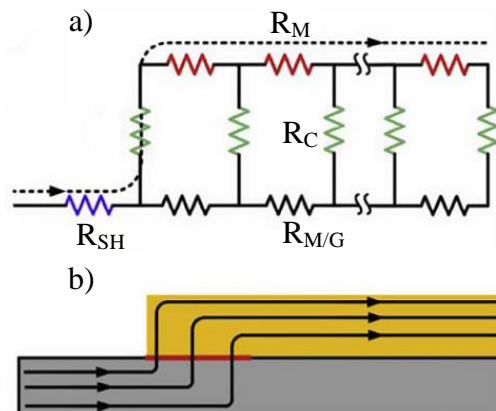
Kontaktinė varža tarp grafeno ir metalo, metalui jungiantis grafeno plokštumoje (iš viršaus ar apačios grafeno lakštui), yra labai didelė lyginant su kontaktu per grafeno lakšto kraštą (plokštumos krašte). Jungiantis per grafeno lakšto kraštą atstumas tarp grafeno ir metalo atomų yra mažesnis negu jungiantis plokštumoje. Ties grafeno lakšto kraštu anglies jungtis yra nutraukta, todėl metalo atomai gali sudaryti jungtį, turinčia didesnę ryšio energiją, su grafenu negu jungiantis plokštumoje [35]. Jungiantis per lakšto kraštą kontaktinė varža gali būti mažesnė net keliomis eilėmis [36]. Kiek kartų gauta varža bus mažesnė priklausu nuo naudojamo metalo, kadangi skirtingų metalų ryšių energijos su grafenu yra skirtingos. Ryšių energijos ir atstumai tarp atomų pateikti 1 lentelėje. Ryšių energijų skirtumas tarp kontakto plokštumoje ir per lakšto kraštą ypač ryškus esant kontaktui su variu (1 lent.).

1 lent. Atstumai tarp grafeno ir metalo atomų ir jų ryšio energijos kraštinio ir plokštuminio kontakto atvejais (adaptuota iš [35]).

Metals	Ryšio energija		Tarpas tarp metalo ir anglies (\AA)	
	Per kraštą	Plokštumoje	Per kraštą	Plokštumoje
Ti	7	6	1,65	2,17
Pd	60	0,3	1,54	2,91
Pt	54	0,21	1,59	3,38
Cu	45	0,14	1,55	3,30
Au	30	0,12	1,79	3,50

1.4.4 Srovės tekėjimo kelias grafenas - metalas kontakte

Formuojant kontaktus, metalas dažniausiai užgarinamas ant grafeno. Tokios struktūros ekvivalentinė grandinė sudaryta iš keturių tipų rezistorių, atspindinčių: metalo sluoksnio varžą (R_M), metalo ir grafeno kontakto varžą (R_C), grafeno sluoksnio varžą sąlytyje su metalu ($R_{M/G}$) ir grafeno sluoksnio varžą (R_{SH}) (9pav. a)). Metalo varža daug mažesnė negu grafeno ar grafeno - metalo kontakto, taigi srovė teka metalu iki metalo sluoksnio krašto ir tik tada pereina į grafeną (9 pav. b)) [37]. Todėl kontaktinė varža priklauso nuo kontakto ilgio ir beveik nepriklauso nuo kontakto ploto.



9 pav. Srovės tekėjimo kelias grafeno - metalo kontakte [37].

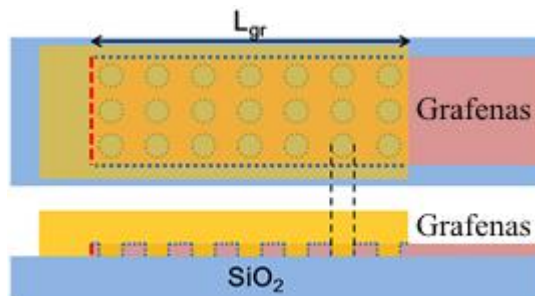
1.4.5 Grafenas - metalas kontakto atkaitinimas

Vienas iš metodų pagerinančių metalo grafeno kontaktinę varžą yra darinio iškaitinimas. Iškaitinus grafeno - metalo darinį pastebėtas kontaktinės varžos sumažėjimas. Nežinant tikslaus varžos sumažėjimo mechanizmo manyta, jog tam įtakos gali turėti polimerų panaudotų perkėlimui arba struktūros formavimui skilimas. Polimerai nėra lengvai išplaunami, jų užsilieka ir po plovimo. Tačiau, tai mažai tikėtina, kadangi daugeliu atvejų grafenas yra po kontaktu, taigi ir polimerų liekanos yra po kontaktu [38]. Ištyrus grafeno ir nikelio kontaktus pastebėta, jog kontaktinė varža pagerėja, po iškaitinimo, tiek tuo atveju, kai yra polimerų likučių, tiek tuo atveju, kai jų nėra. Nuėsdinus kontaktus ir ištyrus grafeną Ramano spektroskopu, nustatyta, jog po iškaitinimo grafene atsirado defektų, dėl kurių pagerėja kontaktinė varža. Defekto vietoje yra nutraukta anglies jungtis, dėl to formuojasi kontaktas per grafeno lakšto kraštą. Atlikus tą patį eksperimentą su aukso kontaktais, defektų grafene neatsirado. Aukso atveju kontaktinė varža po iškaitinimo struktūroje su polimerų liekanomis sumažėjo 3 %, o be polimerų liekanų 1 % [38].

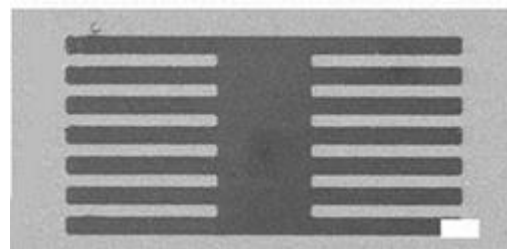
Kontaktinė varža pagerėja kontaktų vietas nuvalius mažos galios O_2 plazma. Tikėtasi, jog O_2 plazma pašalins polimerų liekanas, taip sumažindama kontaktinę varžą. Tačiau po O_2 plazmos ėsdinimo polimerų liekanos vis tiek užfiksuojamos. Kontaktinė varža sumažėja, kadangi grafenas suplėšomas. Iplėšimų vietose metalas gali jungtis prie grafeno per kraštą, o ne per viršų, dėl ko gaunama kontaktinė varža yra mažesnė. Jei ėsdinimo laikas didelis grafenas suplėšomas per stipriai, ir

kontaktnė varža išauga. Mažos galios O_2 plazmos ėsdinimas ir po to iškaitinimas $450^\circ C - 475^\circ C$ temperatūroje sumažina kontaktnę varžą iki 1,3 - 4 kartų [30]. Suformuoti defektus grafeno kontaktų vietose išbandė ir kiti autoriai. Darbe [39] pademonstruota, jog norint pagerinti kontaktnę varžą, prieš garinant metalą, grafene, panaudojant O_2 plazmą, išėsdinamos skylutes 10 pav. Skylių vietose metalas jungiasi prie grafeno lakšto krašto. Didinant skylių perimetrą kontaktnė varža mažėja nuo $600 \Omega\mu m$, kai skylių nėra, iki $200 \Omega\mu m$, kai skylių perimetras $9512 \mu m$. Panaudoti kontaktai Pd(20nm)/Au(30nm) [39]. Kitame darbe [27], prieš uždedant aukso kontaktus grafeną kontaktų vietose supjausto juostelėmis (11 pav.). Keičiant juostelių perimetrą nuo $312 \mu m$ iki $792 \mu m$ ir išlaikant tą patį grafeno - metalo kontakto plotą kontaktnė varža sumažėja 60 %, nuo $2.1 k\Omega\mu m$ iki $0.8 k\Omega\mu m$ [27]. Publikacijoje [40] pateiktas metodas sumažinti kontaktnę varžą, ant grafeno, kontaktų vietose užgarinant nikelio nanodaleles. Tokia struktūra iškaitinama vandenilio dujų aplinkoje, nanodalelės suveikia kaip katalizatorius, aplink jas buvęs grafenas sureaguoja su vandeniliu ir virsta metano dujomis. Tokiu būdu sukuriama defektai ant kurių užgarinami nikelio kontaktai (12 pav.). Autorių išmatuota kontaktnė varža suformuojant defektus atplėštiniame grafene buvo $100 \Omega\mu m$, o nepažeistame - $600 \Omega\mu m$ [40].

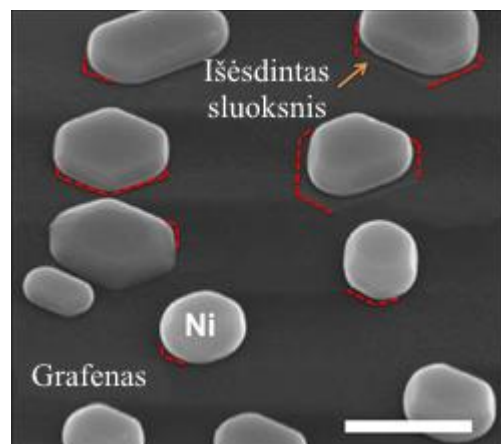
Palyginus dabartinius geriausias grafeno - metalo kontaktnės varžos rezultatus su standartiniais kontaktais silicio prietaisuose, gali pasirodyti, jog nedaug trūksta ir grafeno - metalo kontaktnė varžas bus tokia pat maža. Tačiau geriausi rezultatai pasiekti



10 pav. Skylių struktūra grafene kontaktų vietose (adaptuota iš [39]).



11 pav. Skanuojančio elektroninio mikroskopo nuotrauka grafeno supjaustyto juostelėmis kontaktų vietose [27].



12 pav. Skanuojančio elektroninio mikroskopo nuotrauka grafeno ėsdinto nikelio nanodalelėmis (adaptuota iš [40]).

naudojant atplėštinį grafeną, kuris netinkamas pramoninei gamybai. Naudojant CVD būdu užaugintą grafeną kontaktinės varžos yra daug didesnės. CVD būdu užaugintas grafenas stipriai užteršiamas polimerų liekanomis perkėlimo metu, dėl to sunku sudaryti gerą metalo - grafeno kontaktą. Taip pat kol kas nėra aišku kokią įtaką turi tarpkristalinės ribos (atplėštinis grafenas yra monokristalinis) [41].

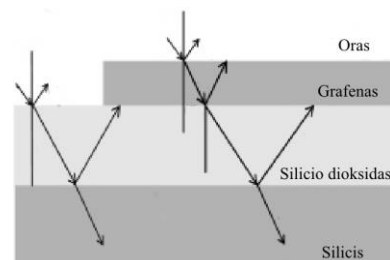
2 Tyrimo metodai

Šiame darbe grafeno, perkelta nuo vario folijos ant SiO_2/Si padėklo, kokybei įvertinti buvo naudojami optiniai, bei elektriniai metodai. Grafeno mechaniniam pažeidimui, atsiradusiam perkėlimo metu, bei polimerinio sluoksnio liekanų vizualiniam įvertinimui buvo naudojama optinė mikroskopija. Grafeno defektai bei cheminis legiravimas buvo detektuojami Ramano spektroskopija. Norint išmatuoti perkelta grafeno - metalo kontaktinę varžą buvo pagaminti dariniai su aukso, bei nikelio kontaktais.

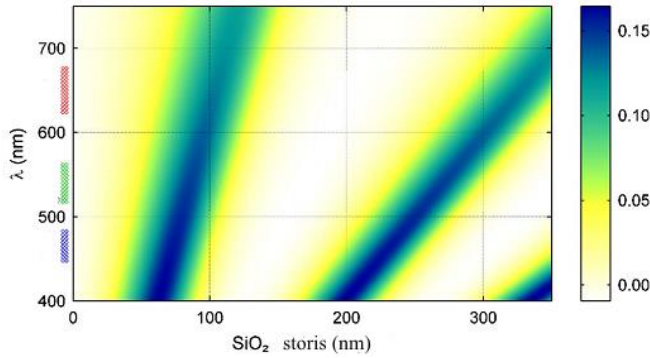
2.1 Optinė mikroskopija

Dažniausiai elektronikoje naudojamas cheminio nusodinimo metodu ant metalo folijos užaugintas grafenas, kuris vėliau, formuojant reikalingą elektronikos elementą, yra perkeliamas ant silicio, su SiO_2 sluoksniu paviršiuje, padėklo. Kad ir kokia grafeno perkėlimo technologija yra naudojama, pats pirmas žingsnis po perkėlimo yra įvertinti perkelta grafeno vietą, bei kokybę. Nors tokie metodai kaip atominių jėgų, skenuojanti tunelinė ir elektroninė peršvietimo mikroskopija leidžia kur kas daugiau ne tik nustatyti grafeno buvimo faktą, tačiau patys metodai yra gana sudėtingi, bei atimantys daug laiko. Greitam grafeno sluoksnio įvertinimui: buvimo vietos nustatymui, struktūrinių defektų vizualizavimui, sluoksnių skaičiaus nustatymui, yra tinkamas optinio kontrasto metodas [42].

Grafeno sluoksnį ir jo defektus galima vizualiai analizuoti naudojantis optiniu mikroskopu, tačiau tik jam esant ant tam tikro padėklo. Toks būdas tinkamas grafenui ant $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$, SiC , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$, SiO_2/Si padėklų [42]. SiO_2/Si yra dažniausia naudojamas padėklas. Šviesai krentant į grafeno/ SiO_2/Si struktūrą dalis jos atsispindi nuo kiekvienos paviršių ribos (13 pav.). Atsispindėjusi šviesa interferuoja ir leidžia pamatyti skirtumą tarp vietų, kuriose yra grafeno sluoksnis ir kuriose nėra. Interferencija stipriai priklauso nuo SiO_2 sluoksnio storio. Esant per plonam ar per storam SiO_2 sluoksniui grafeno nesimato. Kaip grafeno sluoksnio matomumas priklauso nuo SiO_2 sluoksnio storio ir apšvietimo bangos ilgio pateikta 14 pav. [44].



13 pav. Atspindys nuo sluoksnių ribų (adaptuota iš [43]).

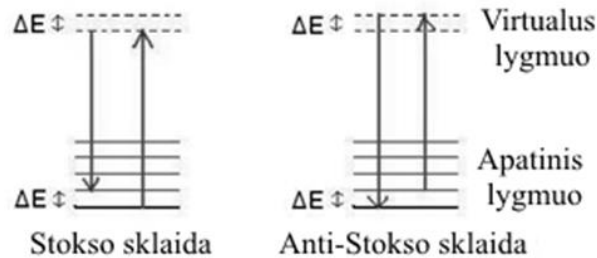


14 pav. Kontrasto tarp grafeno ir SiO₂/Si padėklo priklausomybė nuo SiO₂ storio ir apšvietimo bangos ilgio (adaptuota iš [44]).

2.2 Ramano spektroskopija

Ramano spektroskopija – tai metodas leidžiantis užfiksuoti vibracines ir rotacines molekulių modas. Tai puiki priemonė nanomedžiagoms ir jų struktūroms tirti, kadangi jautriai reaguoja į cheminių ir fizikinių savybių pokytį.

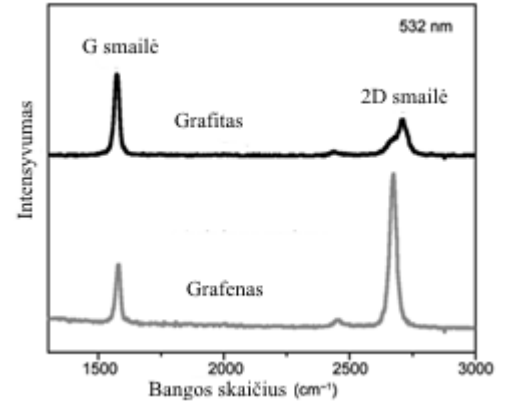
Ramano sklaida yra netamprioji sklaida, kurioje gali dalyvauti poliaritonai, plazmonai ir kiti elementarieji sužadainimai, tačiau sp^2 hibridizacijos anglies darinių Ramano spektro charakteringosios linijos yra susijusios su sklaida fononais. sp^2 nanoanglies darinių fononai priklauso nuo atominės struktūros, dėl to pasinaudojant Ramano spektrų skirtumais ir panašumais galima identifikuoti dvi skirtingas struktūras priklausančias anglies šeimai. Sugerta fotono energija gali sukurti fononą, kai fotono energija atitinka fonono energiją. Fotono energijai neatitikus fonono, ji gali būti perduota elektronams, kurie praras energiją sukurdami fononus. Fononą sugėręs elektronas gali šokti į virtualų lygmenį (virtualiai sugerti) ir grįžti ne į tą patį, o į aukštesnį lygmenį. Energijos skirtumą perduodamas fononams. Šuoliai pavaizduoti 15 pav. Kai fotonas praranda energija sukurdamas fononą toks procesas vadinamas Stokso sklaida. Kai fononas kuriamas su papildoma energija, stebima anti – Stokso sklaida (15 pav.) [45].



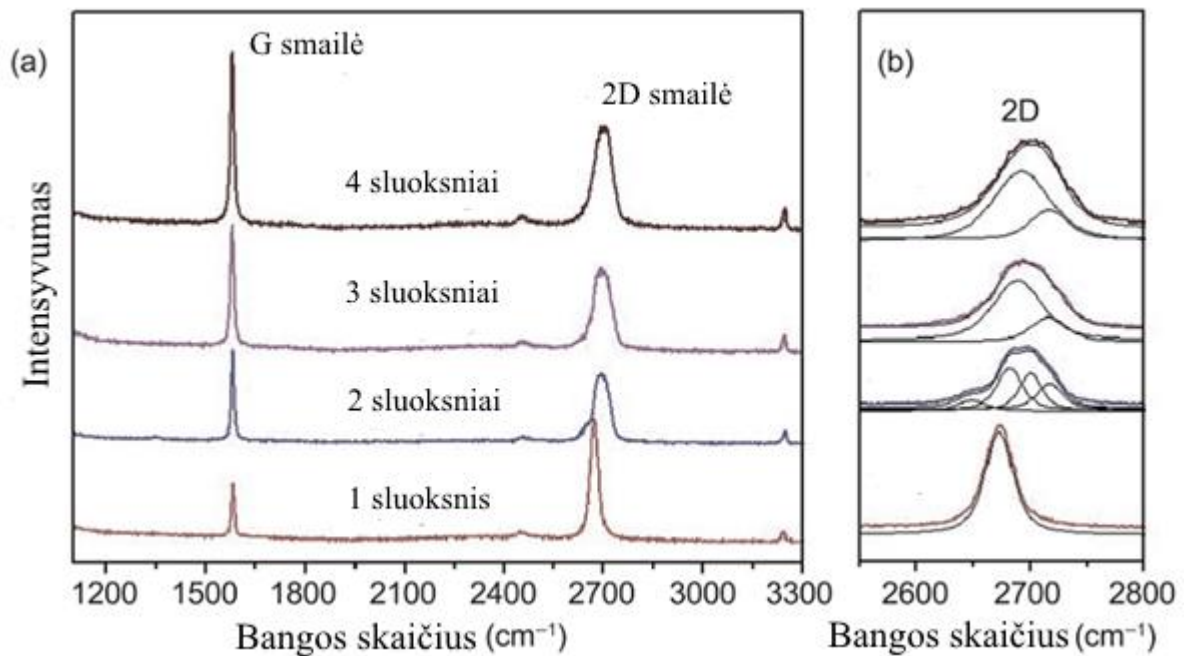
15 pav. Stokso sklaida ir anti-Stokso sklaida (adaptuota iš [46]).

Analizuojant Ramano spektrus, pagal charakteringus požymius galima indentifikuoti grafeną. Yra įrodyta [47-49], jog tam tinkamos yra dvi pagrindines smailes G ir 2D, kurių intensyvumai didžiausi, ir šalutines (D, D'), kurios charakterizuoja defektus. Grafito ir grafeno Ramano spektrai pavaizduoti 16 pav..

G - smailė charakterizuoja anglies - anglies jungtį (sp^2). Esant vienam grafeno sluoksniui smailės dažnis yra 1585 cm^{-1} . G smailės dažnis nežymiai pasislenka į raudonąją pusę daugėjant grafeno sluoksnių skaičiui, o intensyvumas didėja beveik tiesiškai, todėl norint charakterizuoti sluoksnių skaičių geriau atsižvelgti į smailės intensyvumą. G smailės priklausomybė nuo sluoksnių skaičiaus pateikta 17 pav. [47][48]. Smailė gali būti pastumta į mėlyną pusę dėl silpno grafeno legiravimo, nulemta sąveikos su padėklu ar aplinka. Stiprus legiravimas pastumia į mėlyną pusę legiruojant skylėmis ir į raudoną elektronais [45]. Kadangi G smailė priklauso nuo C - C jungties galimas pasislinkimas ir dėl įtempimų.

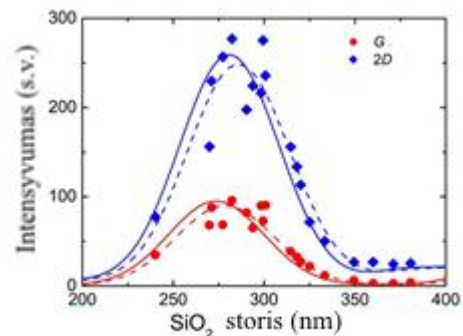


16 pav. Grafito ir vieno sluoksniu grafeno Ramano spektrai (adaptuota iš [49]).

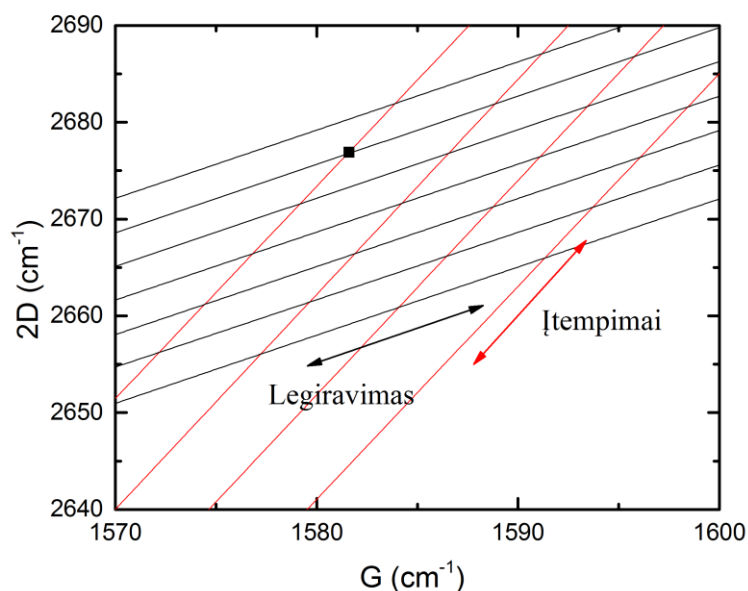


17 pav. Nuo vieno iki keturių sluoksnių grafeno Ramano spektrai (adaptuota iš [49]).

2D taip pat charakterizuoja anglies - anglies jungtį (sp^2), tačiau atsiranda dėl dviejų fononų rezonanso (2500 - 2800 cm^{-1}). Vienam sluoksniui ji yra ties 2685 cm^{-1} . Didėjant sluoksnių skaičiui 2D smailė susideda iš kelių komponentų, kurias galima aproksimuoti Lorencio funkcija. Esant dviem sluoksniams pikas susideda iš 4 komponentų, o esant trimis sluoksniams - iš 6 komponentų. Smailės intensyvumas esant vienam sluoksniui yra 2 - 4 kartus intensyvesnis negu G. Reikia atsižvelgti, jog abiejų smailių intensyvumas taip pat priklauso nuo SiO_2 storio 18 pav. [50]. 2D smailės priklausomybė nuo sluoksnių skaičiaus pateikta 17 pav. [47][48]. Elektronais legiruotam grafenui 2D smailė slenkasi į raudonąją pusę, o skylėmis legiruotam į mėlynąją [49]. Darbe [51] panaudojant grafeno lauko tranzistoriaus matavimų buvo nustatytas lygiagrečių linijų tinklelis, kurio pagalba galima atskirti legiravimo kitimą nuo įtempimų kitimo atidedant 2D smailės priklausomybę nuo G. Tinklelis pateiktas 19 pav. juodos linijos žymi legiravimą raudonos įtempimus.



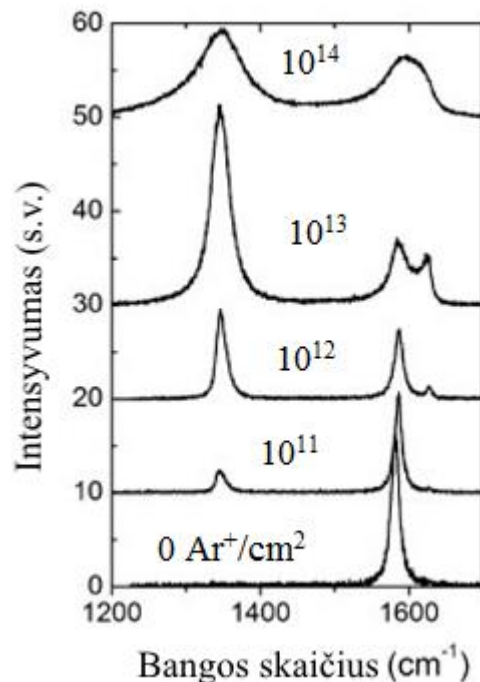
18 pav. Smailių intensyvumo priklausomybė nuo SiO_2 sluoksnio storio (adaptuota iš [50]).



19 pav. 2D smailės padėties priklausomybė nuo G smailės padėties, juodos linijos rodo legiravimo kitimo kryptį, raudonos įtempimų. Juodas taškas žymi grafeną be legiravimo ir įtempimų (adaptuota iš [51]).

Kitos smailės charakterizuoja defektus. D - 1250 - 1400 cm^{-1} ir smailė atsirandanti šalia G smailės yra defektų linijos 20 pav. Didėjant grafeno sluoksnių skaičiui D elgiasi taip pat kaip 2D. Ši smailė labai ryški matuojant Ramano spektrą ties grafeno kraštais. 20 pav. pateikti argono jonais bombarduoto grafeno Ramano spektrai [45].

Ramano spektroskopija puikus būdas grafeno indentifikavimui ir jo savybių priklausomybės nuo technologinių sąlygų tyrimui, kadangi atskleidžia informaciją apie sluoksnių skaičių, legiravimą, defektus ir kitus čia nepaminėtus reiškinius. Tačiau norint išnagrinėti tokį spektrą, kai pasireiškia ne vienas reiškinys, o keleto reiškinų, efektų suma reikalingas detalus tyrimas, tikslingai kontroliuojant tiek technologinių procesų sąlygas, tiek pasirenkant medžiagas.



20 pav. Defektų smailių susidarymas.

Pirmoji kreivė yra prieš pradėdant bombarduoti, sekančios 10^{11} , 10^{12} , 10^{13} , 10^{14} Ar^+/cm^2 atitinkamai (adaptuota iš [45]).

2.3 Metalas - grafenas kontaktinės varžos tyrimas

Sluoksnio ir kontaktinės varžos įvertinimui dažnai naudojamas TLM (*angl.* Transfer Length Method) metodas. Ant matuojamo sluoksnio suformuojamos identiškos kontaktinės juostelės. Tarpai tarp juostelių yra skirtingo dydžio (21 pav. viršutinė struktūra). Išmatuota varža išreiškiama formule:

$$R = \frac{R_s}{W}d + 2R_C \quad (2.3.1)$$

R – išmatuota varža (Ω), R_s – sluoksnio paviršinė varža (Ω/\square), R_C – kontaktinė varža (Ω), d – atstumas tarp kontaktų (m), W – kontakto plotis (m).

Ši varža tiesiškai priklauso nuo atstumo tarp kontaktinių juostelių. Išmatavus kelias kontaktinių juostelių poras su skirtingais atstumais tarp jų, galime apskaičiuoti sluoksnio ir kontaktinę varžas. Išmatuotos varžos priklausomybę nuo atstumo pratęsus iki ordinačių (y) ašies, susikirtimo taško reikšmė yra lygi dvigubai kontaktinei varžai. Sluoksnio varža apskaičiuojama tiesės krypties

koeficientą padauginus iš kontakto ilgio [52][53]. Tiksliam sluoksnio ir kontaktinės varžos skaičiavimui kontakto ilgis turi būti didesnis negu matuojamo sluoksnio plotis, nes kitu atveju srovė teka ir aplink kontaktą. Dažnai šią sąlygą įvykdyti nelengva, kadangi sluoksnis turi būti tam tikros formos. Norint išvengti šios problemos formuojama CTML (*angl.* Circular Transmission Line Method) struktūra. CTLM struktūra susideda iš kontaktinio apskritimo centre, tarpo ir kontaktinio žiedo išorėje (21 pav. apatinė struktūra). Skirtingas atstumas tarp kontaktų suformuojamas keičiant išorinių apskritimų spindulius. Varža tarp vidinio ir išorinio kontakto aprašoma formule (2.3.2) [52][53].

$$R = \frac{R_s}{2\pi L} (d + 2L_T)C, \text{ kai } L \gg 4L_T, L \gg d \quad (2.3.2)$$

$$C = \frac{L}{d} \ln \left(1 + \frac{d}{L} \right) \quad (2.3.3)$$

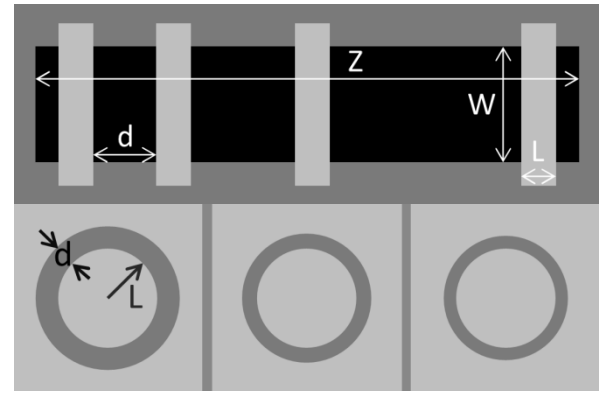
$$\frac{R_s}{2\pi L} d + 2R_C \approx \frac{R_s}{2\pi L} (d + 2L_T) \quad (2.3.4)$$

$$R_{T,p} = \frac{R_{is}}{C} \quad (2.3.5)$$

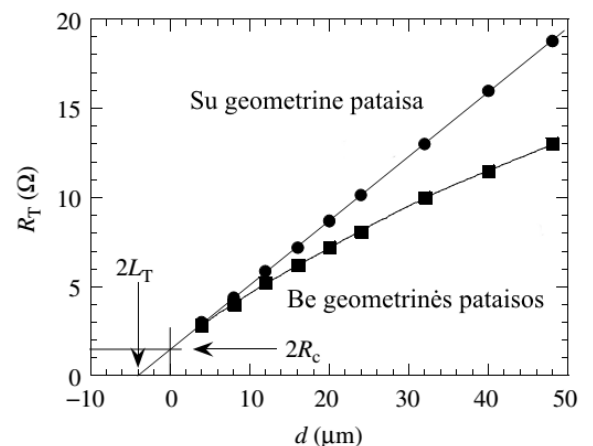
L_T - perdavimo ilgis (m), C - geometrinė pataisa, L - vidinio kontakto skersmuo (m), R_{is} - išmatuota CTLM struktūrų varža, $R_{T,p}$ - varža su pritaikyta geometrine pataisa (Ω).

Dėl CTLM struktūros geometrijos gautus duomenis reikia koreguoti geometrine pataisa. Geometrinės pataisos korekcija pavaizduota 22pav. Kontaktinė varža gaunama identiškai, kaip ir TLM struktūroje [52][53].

Varža matuojama dviejų zondų metodu, tai yra pats paprasčiausias metodas varžai matuoti. Vienas



21 pav. Viršutinė struktūra TLM, apatinė CTLM (adaptuota iš [53]).

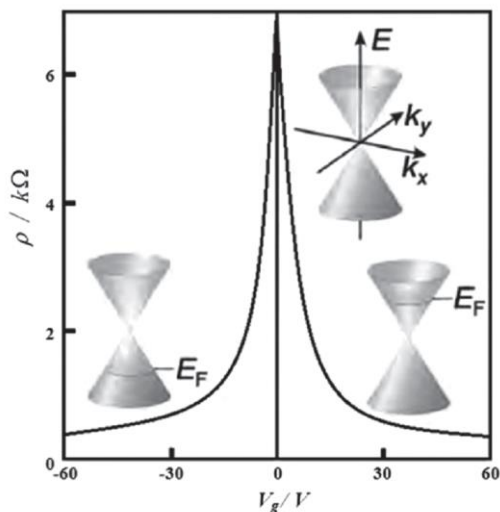


22 pav. Varžos priklausomybė nuo atstumo tarp kontaktų su geometrine pataisa ir be geometrinės pataisos (adaptuota iš [52]).

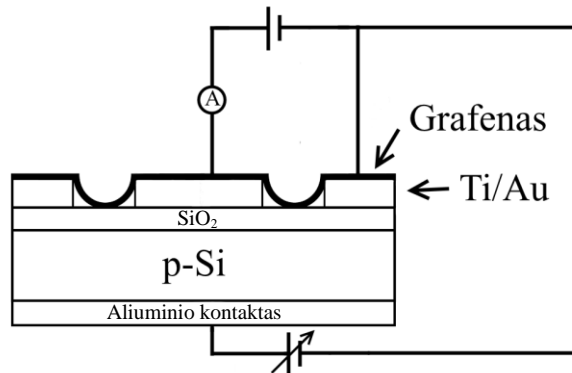
zondas prijungiamas prie kontaktinio apskritimo centre, kitas prie kontaktinio žiedo išorėje. Išmatavus įtampos kritimą ir bandiniu tekančią srovę pagal Omo dėsnį gauname varžą [52].

2.4 Dirako taško elektriniai matavimai

Kaip jau buvo minėta grafeno elektroninė juostų struktūra yra kūgio formos ir laidumo tipą, skylinį ar elektroninį, galima keisti grafeno plokštumai statmenu elektriniu lauku. Fermi lygmeniui esant tarp dviejų kūgių grafenas nėra legiruotas nei skylėmis nei elektronais, dėl to šiame taške jo varža didžiausia, šis taškas vadinamas Dirako tašku 23 pav. [54]. Kadangi dėl aplinkos sąveikos ar užterštumo grafenas yra legiruojamas, šis taškas būna pasislinkęs, jo padėtį galima surasti matuojant kanalo varžos priklausomybę nuo užtūros įtampos, matavimo schema pateikta 24 pav.. Matavimas atliekamas trimis zondais, vienas zondas prijungiamas prie kontaktinio apskritimo centre, kitas prie kontaktinio žiedo išorėje, tarp jų pridedama pastovi įtampa ir matuojama srovė. Trečias zondas prijungiamas iš bandinio apačios prie užtūros ir pridedama nuolatinė įtampa, kurios keitimas pasirinktame intervale, pvz. nuo -100 V iki 100 V, tikslingai keičia grafeno elektrinį laidumą.



23 pav. Grafeno lauko trasisotropus, kanalo varžos priklausomybė nuo užtūros įtampos [54].



24 pav. Ištakos santakos srovės priklausomybės nuo užtūros įtampos matavimo schema.

3 Bandinių gamyba

Šiame darbe tiriant grafeno ir metalo kontaktinę varžą buvo formuojami kontaktai su dviem metalais: auksu ir nikeliu.

Siekiant nepažeisti grafeno technologinių procesų metu, buvo pasirinktas netradicinis kontaktų formavimo būdas. Kontaktai formuoti ne metalo sluoksnį nusodinant ant grafeno viršaus, bet grafeną užkeliant ant jau esamų metalinių struktūrų. Tokiu metodu, grafeno perkėlimas yra paskutinis etapas bandinio formavime, todėl nebėra galimybės jo pažeisti kitų technologinių procesų metu, tokių kaip litografija.

3.1 Metalinių CTLM struktūrų formavimas

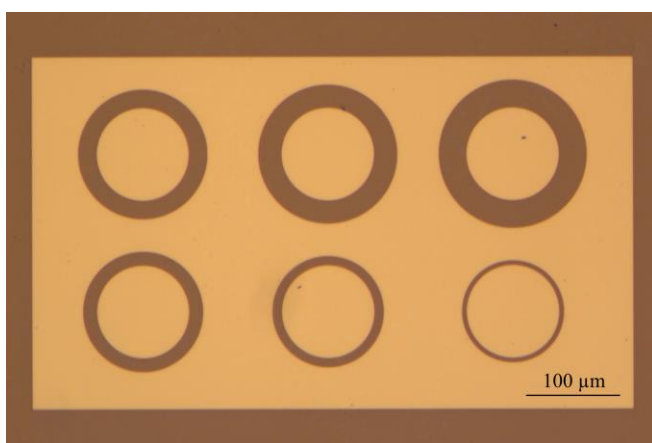
Metalinės CTLM struktūros buvo gautos, naudojant atvirkštinę fotolitografiją magnetroninio dulkinimo metodu užaudintiems metalų sluoksniams formuoti. SiO₂/Si padėklas (*p*-Si su terminiu SiO₂ sluoksniu, kurio storis 250 nm) uždengiamas fotorezistu, centrifugoje sukant 5000 aps/min greičiu 30 s ir po to džiovinant 60 s, 110°C temperatūroje. Išdžiovintas fotorezistas 2 s apšviečiamas UV šviesa pro atvirkštinę kaukę arba apšviečiamas 43 mW galios UV lazerio spinduliu. Bandiniai kontaktinės varžos tyrimui formuojami standartine fotolitografija pro kaukę, o tranzistorinės struktūros formuojamos lazerinę litografiją. Tada fotorezistas iškaitinamas 115 °C temperatūroje 120 s. Po šio iškaitinimo apšviečiamas visas paviršius UV šviesa 45 s. Bandinys ryškinamas 25 s vandeniniame ryškalo tirpale, skiedžiant vandeniu iki 20%. Per atidarytus langus fotoreziste magnetroninio dulkinimo metodu, nusodinami metalo sluoksniai:

- Ti/Au : 14 nm/70 nm - bandiniai F5784-24 ir F5784-32
- Ni 80 nm – bandiniai F5784-31 ir F5784-33

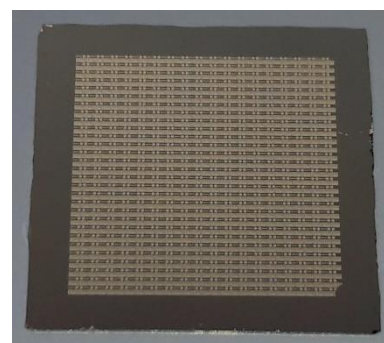
Po metalų nusodinimo metalizuotas fotorezistas nukeliamas tirpiklyje kaitinant 1 valandą, tada laikomas tirpiklyje ultragarse 5 minutes ir galutinai nuplaunamas izopropanoliu. Suformuota serija CTLM struktūrų, kurių kiekvieno elemento vidinio kontakto skersmuo yra 100 μm, o tarpas tarp vidinio kontakto ir išorinio kontakto yra skirtingas – 5 μm, 10 μm, 15 μm, 20 μm, 25 μm ir 30 μm. Ant suformuotų metalizuotų struktūrų perkeliamas vienasluoksnių grafeno lakštas tokiu būdu sudarant grafenas/Au ir grafenas/Ni elektrinius kontaktus.

Kontaktinės varžos tyrimui buvo suformuotas CTLM struktūrų masyvas per visą bandinio paviršių. Bandiniai F5784-24 ir F5784-31

Dirako taškų matavimams buvo suformuotos lauko tranzistoriaus CTLM struktūros. Nuo SiO₂/Si plokštelių vienos pusės buvo pašalintas SiO₂ sluoksnis ęsdinant fluoro rūgštimi, kita pusę apsaugant polimeriniu sluoksniu. Ant nuęsdintos pusės užgarinamas aliuminio sluoksnis kontaktui sudaryti. CTLM struktūros suformuotos identiškios, kaip ir kontaktinės varžos tyrimui, tačiau kiekviena struktūra turi savo izoliacinį rėmelį 25 pav., kuris atsaugotų nuo srovės nuotėkių, apsauginis izoliacinis rėmelis taip pat suformuotas aplink visą bandinį 26 pav. Bandiniai F5784-32 ir F5784-33



25 pav. CTLM struktūros atskirtos izoliaciniu rėmeliu optinio mikroskopo nuotrauka.



26 pav. Bandinys su suformuotomis CTLM struktūromis, kurios atskirtos izoliaciniu rėmeliu, nuo bandinio kraštų.

3.2 Grafeno perkėlimas.

Grafenas buvo perkeliamas šlapią technologija (perkėlimas vykdytas vandens paviršiuje), naudojant sutvirtinantį polimerinį sluoksnį. Perkėlimui naudotas įmonės „Graphenea“ komerciškai parduodamas vienasluoksniis grafenas, užaugintas cheminio garų nusodinimo metodu ant 18 μm vario folijos. Gamintojo deklaruojamas šio grafeno monokristalų dydis apie 10 μm, o vario folijos padengimas grafenu didesnis negu 95 %.

Norint pagerinti perkeltos grafeno kokybę (sumažinti raukšlių, įplyšimų skaičių bei cheminių užteršimą atraminium polimeriniu sluoksniu) buvo atlikti stambių grafeno defektų kiekio priklausomybės nuo mechaninių polimero savybių tyrimai. Tuo tikslu buvo keičiami du technologiniai parametrai: (i) polimetilmetakrilato sluoksnio storis; (ii) sukietinto polimetilmetakrilato pašalinimui naudojamas tirpiklis.

Polimerinis sutvirtinimo sluoksniis paruošiamas panaudojant chlorobenzeną (C₆H₅Cl) ir

polimetilmetakrilatą (PMMA, $(C_5O_2H_8)_n$). Naudoto PMMA molekulinė masė 35 kg/mol. PMMA ištirpintas chlorobenzene užnešamas ant grafenu padengto vario padėklo 60 sekundžių centrifuguojant 2000 aps/min greičiu. Grafenas auga ant abiejų vario pusių, tačiau naudojama tik viršutinė pusėje užaugęs grafeno sluoksnis, kadangi apatinėje pusėje dažniausiai būna ženkliai pažeistas sluoksnis (tolimesniame tekste šią pusę ir grafeną esantį ant jos vadinsime antrosios pusės, o grafeną esantį ant viršutinės pusės tiesiog grafenu). Polimerinis sutvirtinimo sluoksnis džiovinamas 80 °C temperatūroje 15 min. Po džiovinimo šalinamas antrosios pusės grafenas bombarduojant argono jonais arba ėsdinant piranijos tirpalu $H_2SO_4:H_2O_2 = 3:1$. Vario folija buvo nuėsdinta druskos rūgšties ir vandenilio peroksido tirpalu $HCl:H_2O_2:H_2O = 5:2:30$. Po ėsdinimo PMMA/grafeno darinys tris kartus plautas dejonizuotame vandenyje po 20 min. Baigus plovimą darinys perkeliamas į kitą indą su dejonizuotu vandeniu, nuo kurio paviršiaus užkeliamas ant padėklo su metalizuotais kontaktais. Po perkėlimo bandiniai džiovinami 5 min 80 °C temperatūroje ir 25 min. 130 °C temperatūroje. Po džiovinimo polimerinis sluoksnis nuplaunamas chloroforme.

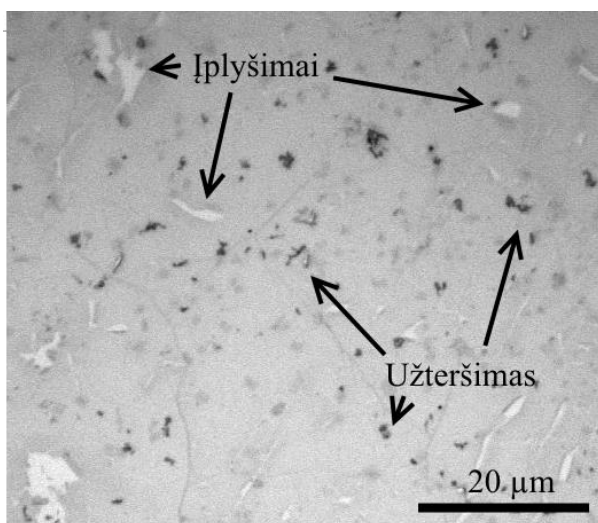
4 Rezultatai ir jų aptarimas

4.1 Grafeno perkėlimo parametrų parinkimas

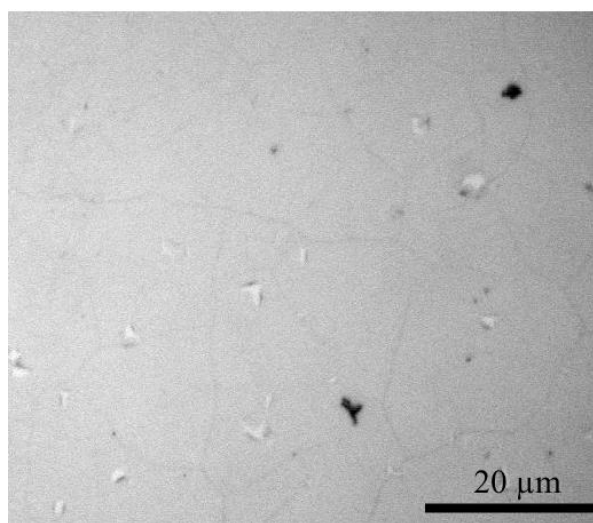
Ant SiO_2/Si padėklo perkeltų sluoksnių kokybė, suplyšimų bei įtrūkimų kiekis, taip pat pernešimui naudotų medžiagų liekanų sankaupos buvo aptinkamos ir vizualiai įvertinamos optiniu mikroskopu. Grafenas identifikuojamas išmatuojant Ramano spektrą.

4.1.1 PMMA sluoksnio storio parinkimas

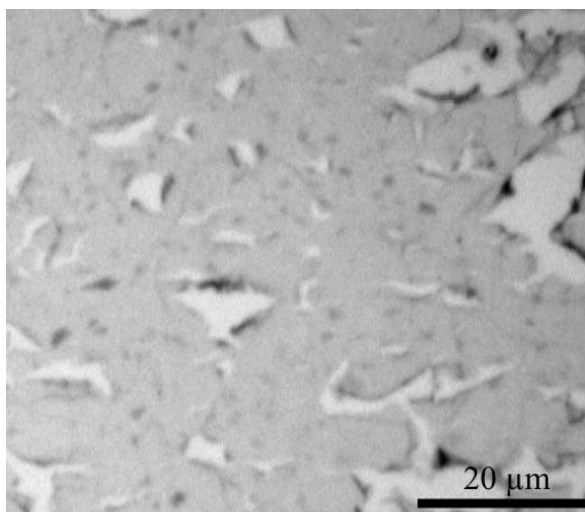
Perkėlimui naudoto atraminio polimerinio sluoksnio storis buvo keičiamas pakeičiant PMMA koncentracijas chlorobenzene. Plėvelė formuojama skleidžiant tirpalą tuo pačiu ir vienodu centrifūgos sukimo režimu. Buvo pagaminti trys skirtingos koncentracijos PMMA tirpalai. 100 g/l koncentracijos tirpalu buvo uždengtas F4061-3 bandinys, 156,7 g/l koncentracijos tirpalu - F4061-4 ir 233,3 g/l koncentracijos tirpalu - F4061-5 bandinys. PMMA plėvelės storio priklausomybė nuo pradinio tirpalo koncentracijos gauta, tiriant specialius bandinius be grafeno. PMMA plėvelės storis išmatuotas profilometru. Išmatuoti plėvelių storiai buvo: 100g/l - 0,5 μm ; 156,7g/l – 1,5 μm , 233,3g/l – 2,6 μm .



27 pav. Optinio mikroskopo nuotrauka, kai PMMA/Chlorobenzenas: 100g/l PMMA sluoksnio storis 0,5 μm (F4061-3).



28 pav. Optinio mikroskopo nuotrauka, kai PMMA/Chlorobenzenas: 156,7g/l PMMA sluoksnio storis 1,5 μm (F4061-4).



29 pav. Optinio mikroskopo nuotrauka, kai PMMA/Chlorobenzenas: 233,3g/l PMMA sluoksnio storis 2,6 μm (F4061-5).

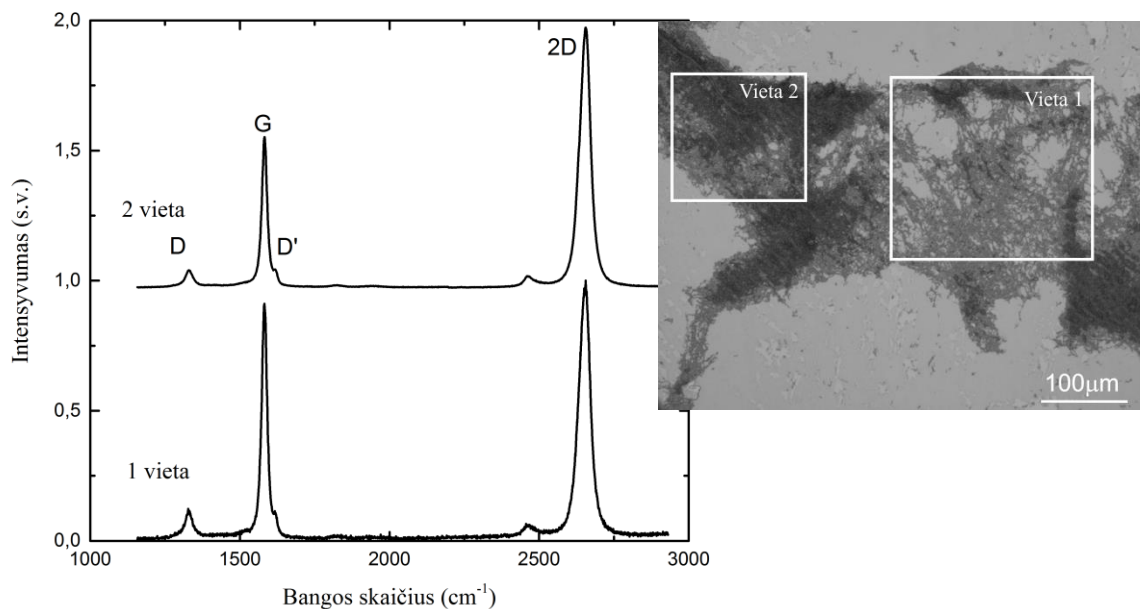
Grafeno sluoksnio nuotraukos, gautos optiniu mikroskopu po grafeno perkėlimo ir atitinkancios skirtingo storio PMMA perkėlimo plėvelę, yra parodytos 27, 28, 29 pav. Iš rezultatų matyti, kad padidinus PMMA plėvelės storį nuo 0,5 μm (27 pav.) iki 1,5 μm (28 pav.) grafeno kokybė pagerėjo – sumažėjo įplyšimų, raukšlių skaičius sluoksnyje. Padidinus PMMA storį iki 2,6 μm (29 pav.) kokybė stipriai krenta, nes, kaip matyti iš vizualios analizės, atsiranda daug įplyšimų, įtrūkimų. Atsižvelgiant į perkėlimo plėvelės lankstumą, manome, jog 2,6 μm sluoksnis yra per kietas, nelankstus, todėl prastai priglunda prie SiO_2/Si padėklo. Susiformuoja tarpai, kurių vietose išplovus PMMA atsiranda įplyšimai.

4.1.2 Grafeno sluoksnio užterštumo mažinimas

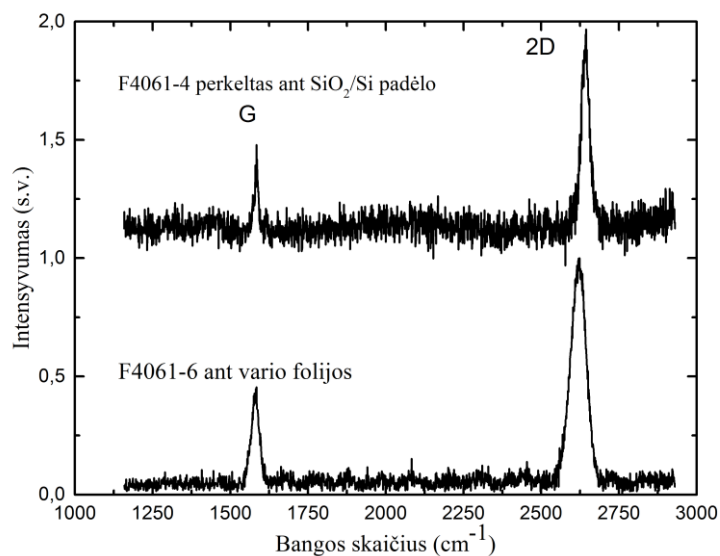
Kursinio darbo metu pagamintų bandinių Ramano spektrai buvo išmatuoti Fizinių ir technologijos mokslų centro Organinės chemijos skyriaus, Spektroelektrochemijos laboratorijoje. Žadinimui buvo naudojama 633 nm ilgio, 0,79 mW galios lazerio spinduliuotė.

Optinėse perkėlimo grafeno nuotraukose (27, 28, 29 pav.) matyti ne tik plyšimai ir raukšlės, bet ir paviršiaus užteršimas technologinio proceso liekanomis. Norint nustatyti užteršimo prigimtį buvo išmatuoti Ramano spektrai šiose vietose 30 pav. Palyginimui išmatuoti Ramano spektrai grafeno ant vario folijos ir švaraus perkėlimo grafeno plotuose 31 pav., kur vizualiai nebuvo aptikta jokių defektų. Gautuose spektruose matyti G ir 2D smailės, kurios būdingos grafeno sluoksniui, tačiau 2D/G smailių intensyvumų santykis švaraus grafeno ir grafeno ant folijos skiriasi nuo užteršto. Užteršto grafeno 2D ir G santykis mažesnis, o tai yra būdinga nevienasluoksniui grafenui. Šiame spektre taip pat atsiranda defektų linijos D ir D', esančios ties 1330,14 cm^{-1} ir 1618,33 cm^{-1} . Todėl galima manyti, kad šis

užteršimas atsiranda dėl nepilno antrosios pusės grafeno sluoksnio pašalinimo, kurio liekanos kartu su perkeliu grafenu nusėda ant SiO_2/Si padėklo. Tokio užterštumo šalinimui antrosios pusės grafenas išdinamas šildikliu piranija 10 minučių.



30 pav. F4061-4 bandinio Ramano spektrai išmatuoti užterštose vietose.

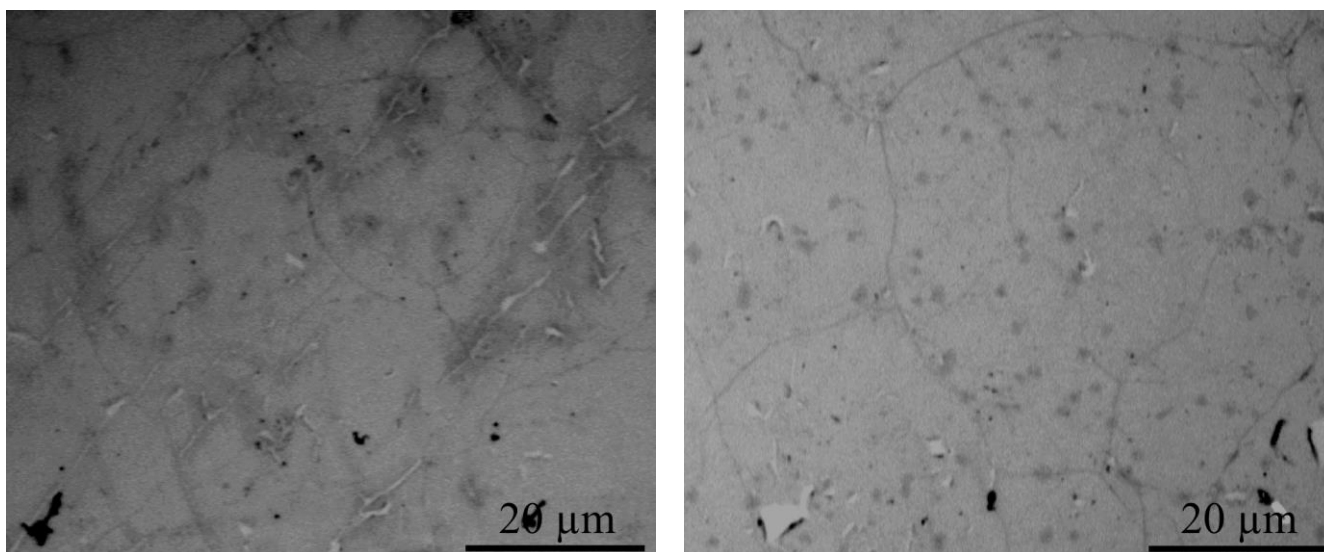


31 pav. Ramano spektrai grafeno ant vario folijos ir perkeltos grafeno.

4.1.3 Polimerinio sluoksnio valymas

Sutvirtinantis polimerinis PMMA sluoksnis po grafeno perkėlimo buvo pašalintas dviem skirtingais tirpikliais: acetonu (F4061-4) ir chloroformu (F5784-6). Optinio mikroskopo nuotraukos

pateiktos 32 pav. Iš pateiktų nuotraukų matyti, kad naudojant acetoną, PMMA sluoksnis yra pašalinamas prasčiau, nei chloroformu. Panašūs rezultatai yra gauti ir kitų autorių. Visiškai pašalinti PMMA naudojant tik tirpiklius neįmanoma, kai jo molekulinė masė viršija 10 000 g/mol. Plovimą taip pat apsunkina ir PMMA kaitinimas džiovavimo metu po perkėlimo [24].



(a) Bandinys plautas 40 min. acetone (F4061-4).

(b) Bandinys plautas 40 min chloroforme (F5784-6).

32 pav. Bandinių paviršiaus nuotraukos, gautos optiniu mikroskopu, kai bandiniai buvo valyti skirtingais tirpikliais.

4.2 Elektrinių savybių tyrimas

4.2.1 Grafenas/metalo kontaktų iškaitinimas

Pasirinkus geriausiai pavykusio perkėlimo sąlygas, buvo pagaminti bandiniai su grafeno sluoksniu ant suformuotų CTLM metalinių kontaktų.

Pagamintos keturios bandinių serijos (F5784-24, F5784-31, F5784-32, F5784-33) buvo iškaitintos vienodomis sąlygomis 300°C temperatūroje, argono dujose. F5784-24 ir F5784-31 iškaitinti trimis etapais: (I) po perkėlimo iškaitinti 4 minutes tada išmatuotos jų elektrinės charakteristikos, bei Ramano spektrai; (II) iškaitintas 60 min. ir išmatuotos jų elektrinės charakteristikos, bei Ramano spektrai; (III) iškaitintas 60 min. ir išmatuotos jų elektrinės charakteristikos, bei Ramano spektrai (rezultatų aptarime pateikti suminiai iškaitinimo laikai). F5784-32 ir F5784-33 iškaitinti dviem etapais: 4 minutes ir 60 minučių, tarp kaitinimo etapų atliekant elektrinius matavimus. Individualių kaitinimo

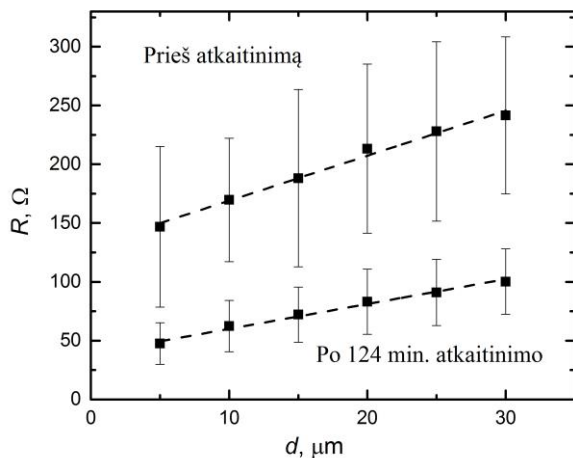
procedūrų trukmės surašytos 2 lentelėje. Grafikuose pateikiama suminė iškaitinimo trukmė.

2 lent. Bandinių kaitinimo laikai.

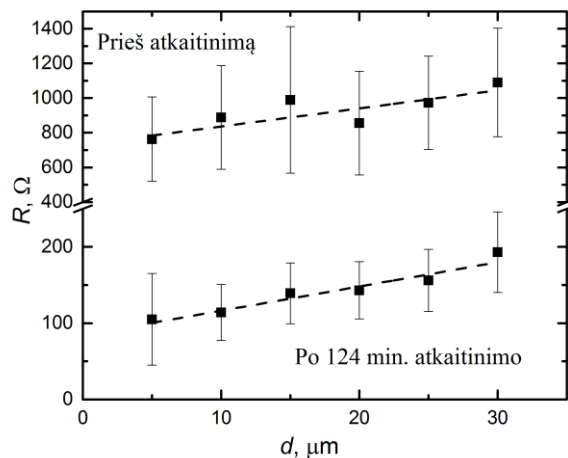
Bandinio nr.	Kontaktinis metalas	Iškaitinimo 300°C temperatūroje argono dujose trukmė min.		
		I etapas	II etapas	III etapas
F5784-24	Auksas	4	60	60
F5784-31	Nikelis	4	60	60
F5784-32	Auksas	4	60	
F5784-33	Nikelis	4	60	

4.2.2 Kontaktinės varžos tyrimas

Gauti eksperimentinių matavimų duomenys bandinių F5784-24 ir F5784-31 serijoms, kurių kiekvienoje buvo daugiau negu 25 CTLM dariniai. Duomenys buvo statistiškai apdoroti. Tokie matavimai buvo atlikti po kiekvieno iškaitinimo etapo (struktūrų elementams priskiriami numeriai, jog būtų galima identifikuoti elementą).



33 pav. Varžos priklausomybė nuo atstumo tarp kontaktų prieš atkaitinimą ir po 124 min. atkaitinimo, bandinys F5784-24.

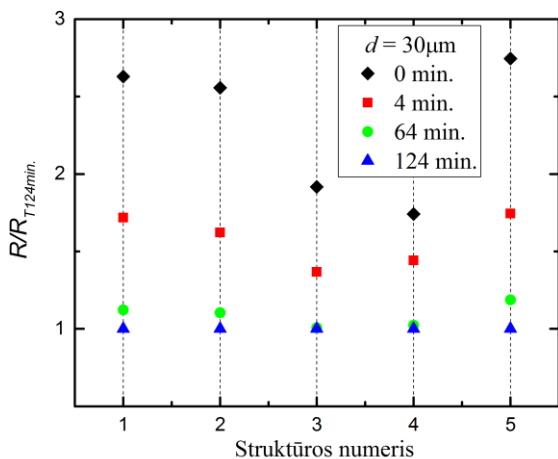


34 pav. Varžos priklausomybė nuo atstumo tarp kontaktų prieš atkaitinimą ir po 124 min. atkaitinimo, bandinys F5784-31.

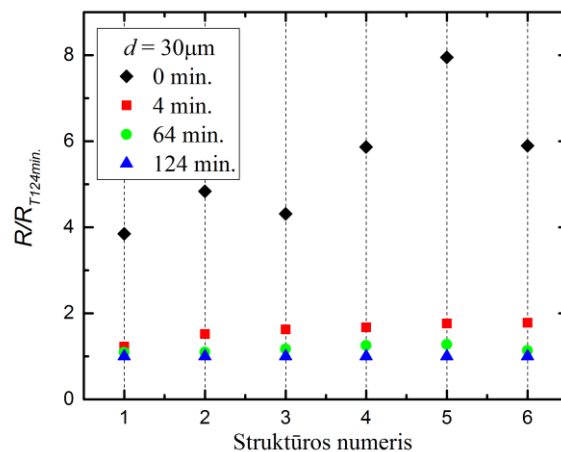
33 ir 34 pav. grafiškai pavaizduotuose rezultatuose yra pateiktos bandinių F5784-24 ir F5784-31 varžų priklausomybės nuo atstumo tarp kontaktų, iškart po perkėlimo ir iškaitinus 300°C temperatūroje, argono dujose 124 minutes. Varžos priklausomybės nuo atstumo grafikuose taškais pažymėti matavimų vidurkiai, kartu grafike atidėti matavimų standartiniai nuokrypiai. Iškart po perkėlimo išmatuota kontaktinė varža F5784-24 bandinio 20,5 kΩμm, o sluoksnio varža 1,2 kΩ/□, po 124 minučių atkaitinimo kontaktinė varža sumažėja iki 6,1 kΩμm, o sluoksnio varža iki 0,664 kΩ/□.

Bandinio F5784-31 atveju varžos mažėjimas panašus, iškart po perkėlimo kontaktinė varža 114,9 k $\Omega\mu\text{m}$, o sluoksnio varža 3,28 k Ω/\square . Po 124 minučių atkaitinimo kontaktinė varža sumažėja iki 13,3 k $\Omega\mu\text{m}$, o sluoksnio varža iki 0,99 k Ω/\square .

Atskirų vienodų (atstumas tarp kontaktų 30 μm) elementų varžų grafikai bandiniams F5784-24 ir F5784-31 pateikti 35 ir 36 pav. Grafike taip pat pateikti taškai esant skirtingiems iškaitinimo laikams. Lyginami tie patys elementai tiek prieš iškaitinimą, tiek keičiant iškaitinimo trukmę. Varžos sunormuotos pagal po 124 min iškaitinimo išmatuotas varža. Nors elementai yra identiški, išmatuotos jų varžos ženkliai skiriasi viena nuo kitos, kas matyti iš 33 ir 34 pav. atidėtų paklaidų, bei individualių bandinių palyginimo 35 ir 36 pav.. Atsižvelgiant į tai, kad dalis skirtumų tarp bandinių varžų yra nulemiami geometrinio pobūdžio defektais bei mechaninės kilmės sugadinimais, buvo analizuojamas tik bandinių charakteristikų pokytis pradinių sąlygų atžvilgiu ir gautas po atkaitinimo. Kaip matyti iš rezultatų 35 ir 36 pav, po pirmojo 4 minučių atkaitinimo etapo gautas ženklus varžų pokytis. Tolimesnis atkaitinimas nedaug keičia išmatuotas varžas, nors yra stebimas silpnas monotoninis varžų mažėjimas, ilginant atkaitinimo trukmę. Manome, jog šis kitimas galėtų būti siejamas su grafeno sluoksnio savybių kitimu dėl atkaitinimo. Tokias prielaidas leidžia daryti toliau išdėstyta detalesnė rezultatų analizė.



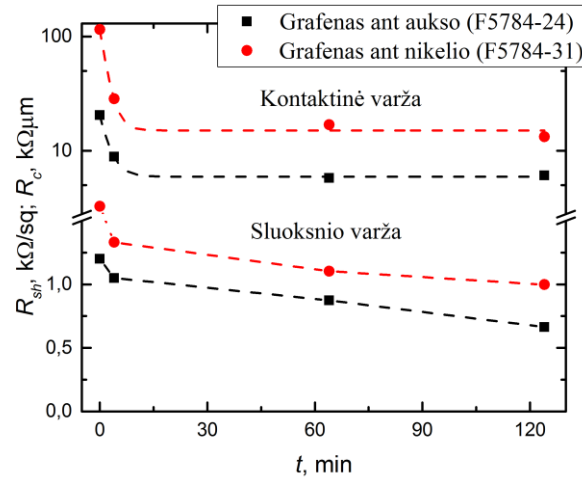
35 pav. Elementų varžos sklaida (bandinio nehomogeniškumas F5784-24).



36 pav. Elementų varžos sklaida (bandinio nehomogeniškumas F5784-31).

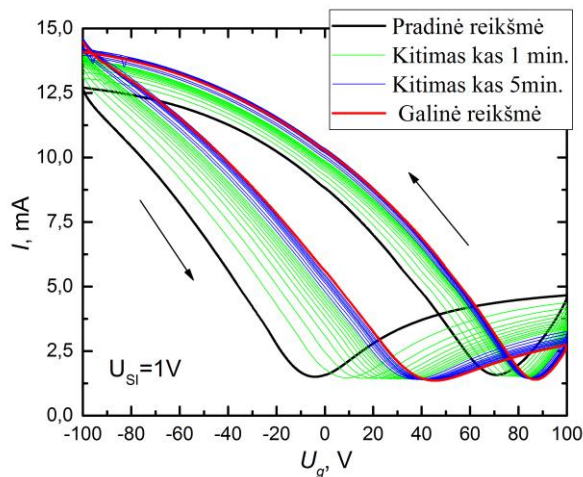
Kontaktinės varžos priklausomybė nuo iškaitinimo laiko pavaizduota 37 pav. Didžiausias kontaktinės varžos sumažėjimas pastebimas per pirmąsias 4 iškaitinimo minutes, per šį laiką įvyksta 80 % viso varžos sumažėjimo F5784-24 bandinio atveju ir 85 % - F5784-31. Per kitas 64 ir 124 iškaitinimo minutes kontaktinė varža kinta palyginus nedaug. 37 pav. pateikta sluoksnio varžos

priklausomybė nuo iškaitinimo laiko. Ilginant iškaitinimo laiką sluoksnio varža mažėja. Kontaktinė varža stipriai sumažėja per pirmas 4 iškaitinimo minutes ir tada stabilizuojasi, tolesnis varžos mažėjimas ilginant iškaitinimo laiką gaunamas dėl sluoksnio varžos mažėjimo.

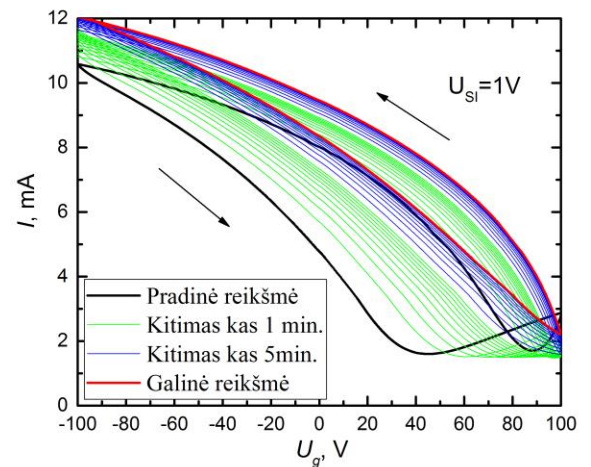


37 pav. Kontaktinės ir sluoksnio varžų priklausomybė nuo iškaitinimo laiko.

4.2.3 Tranzistorinės grafeno struktūros elektriniai matavimai



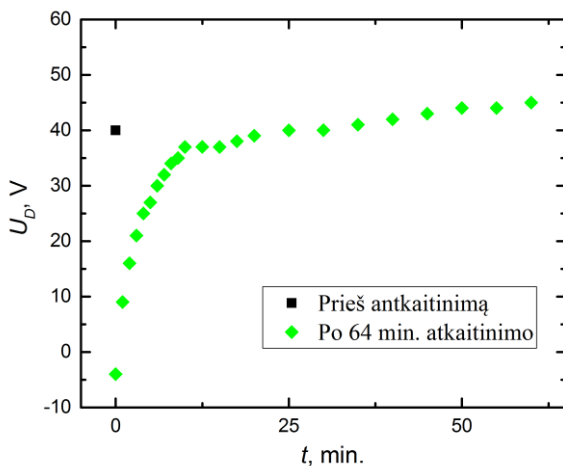
38 pav. Bandinio F5784-32 srovės priklausomybės nuo užtūros įtampos kitimas nuo praėjusio laiko po 64 min. iškaitinimo.



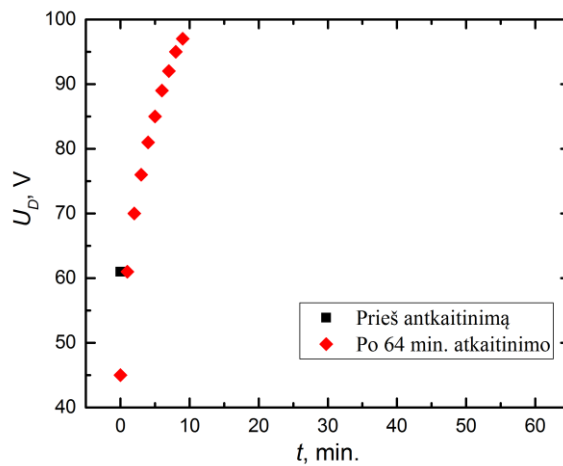
39 pav. Bandinio F5784-33 srovės priklausomybės nuo užtūros įtampos kitimas nuo praėjusio laiko po 64 min. iškaitinimo.

Išmatavus bandinių elektrines charakteristikas po 4 minučių iškaitinimo buvo pastebėtas Dirako taško slinkimasis, priklausantis nuo laiko praėjusio po iškaitinimo. Dėl šios priežasties, po 60 minučių iškaitinimo buvo išmatuota elektrinės charakteristikos priklausomybė nuo laiko praėjusio po iškaitinimo. Visos elektrines charakteristikos kitimas pateiktas 38 pav. F5784-32 bandinio atveju ir

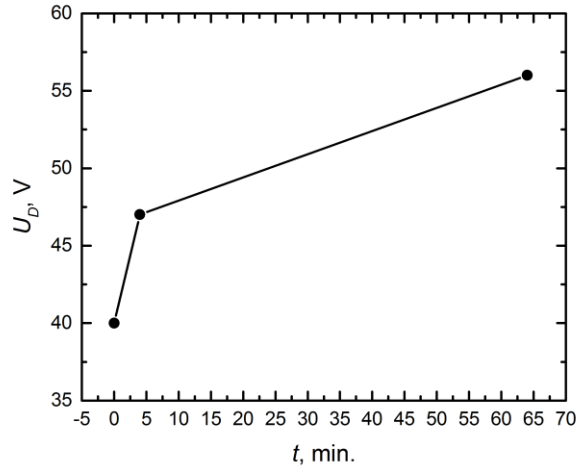
39 pav. – F5784-33. Grafikuose pavaizduota histerezė, kuri gaunama matuojant nuo -100 V iki 100 V ir atgal nuo 100 V iki -100 V. Kai kuriuose straipsniuose teigiama, jog histerezė gali atsirasti dėl užsilikusio arba iš aplinkos pritraukto vandens arba dėl sąveikos su SiO_2 , tačiau tikslus mechanizmas nenustatytas [55]. Dirako taškų pozicijų priklausomybės nuo laiko atidėtos 40 ir 41 pav. Iškart po iškaitinimo Dirako taškas F5784-32 bandinio atveju pasislenka link nulio, tada per pirmąsias 10 minučių po iškaitinimo vyksta greitas slinkimas link aukštesnių užtūros įtampų. Po pirmųjų 10 minučių kitimas sulėtėja. Dirako taško slinkimasis link aukštesnių teigiamų įtampų galėtų būti paaiškintas tuo, jog po iškaitinimo susilpnėja p-tipo legiravimas. Tačiau mūsų tyrimai rodo, jog iškaitinti bandiniai nėra stabilūs ir iš elektrinių matavimų gauta Dirako taško padėtis kinta. Iš eksperimentinių rezultatų sektų, jog po kiekvieno iškaitinimo Dirako taškas pasislenka link vis aukštesnių įtampų 42 pav., kas galėtų būti suprantama kaip stiprėjantis p-tipo legiravimas. Panašūs rezultatai gauti ir F5784-33 bandinio atveju, tačiau tiek pradinis taškas iškart po iškaitinimo tiek galutinis yra labiau pasislinkę link teigiamų įtampų. Galima manyti, jog nikelio kontaktai, lyginant su aukso kontaktais, grafeno sluoksnį veikia taip, kad sustiprėja p-tipo legiravimas. F5784-33 bandinio Dirako taškai po ilgesnio laiko tarpo išeina už matavimo ribų, dėl to gautinių reikšmių nustatyti nepavyko.



40 pav. Dirako taško pozicijos priklausomybė nuo laiko po atkaitinimo (F5784-32).



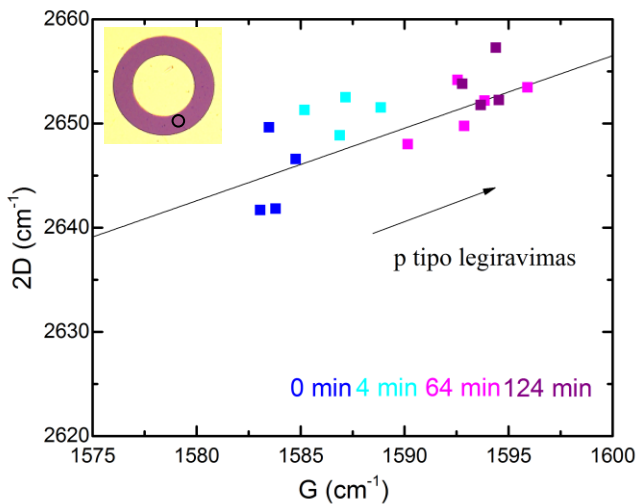
41 pav. Dirako taško pozicijos priklausomybė nuo laiko po atkaitinimo (F5784-33).



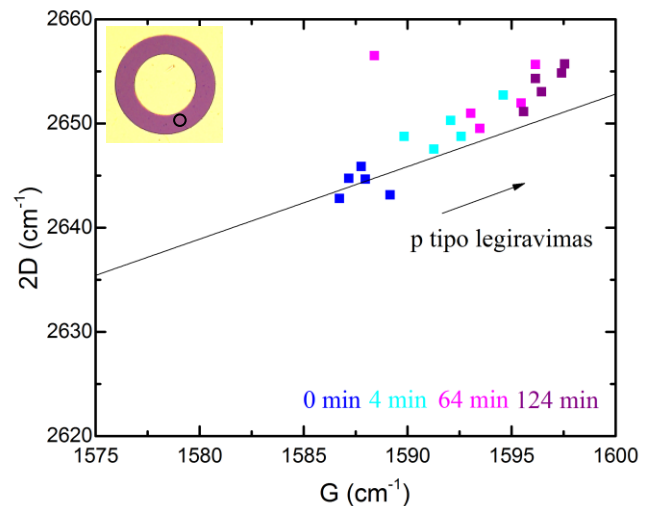
42 pav. Dirako taško pozicijos priklausomybė nuo iškaitinimo laiko.

4.3 Grafeno lakštų tyrimas Ramano spektroskopijos metodu

Bandinių F5784-24 ir F5784-31 prieš iškaitinimą ir po visų iškaitinimo etapų Ramano spektrų smailių 2D ir G padėtys pateiktos 43 ir 44 pav. Juoda linija grafikuose rodo legiravimo kitimą. Spektrai išmatuoti grafeno esančio tarp kontaktų ant SiO_2 . Iš grafikų matyti, jog ilginat iškaitinimo laiką stiprėja p-tipo legiravimas. Šie rezultatai patvirtina Dirako taškų poslinkius, kurie taip pat rodo p-tipo legiravimo didėjimą ilginant iškaitinimo laiką.



43 pav. 2D ir G smailių padėčių kitimas ilginant iškaitinimo laiką (F5784-24).



44 pav. 2D ir G smailių padėčių kitimas ilginant iškaitinimo laiką (F5784-31).

Pagrindiniai rezultatai ir išvados

Magistro darbo metu pagaminti elektrinės varžos elementai su grafeno lakštu ant SiO₂/Si padėklo. Elektriniams kontaktams suformuoti pasirinktas technologinis maršrutas, kai grafenas perkeliamas ant metalinių darinių. Tyrimas atliktas panaudojus Au ir Ni, pasižyminčius skirtingos prigimties sąveika su grafenu.

Kontaktines varžas ženkliai sumažina kaitinimas 300 °C temperatūroje argono atmosferoje. Nepriklausomai nuo metalo kontaktinė varža stipriai sumažėja per pirmąsias 4 iškaitinimo minutes (apie 80 % - 85 % viso kontaktinės varžos sumažėjimo) ir toliau ilginant iškaitinimo trukmę praktiškai nekinta.

Darbo metu gautos CVD auginto grafeno varžinio elemento kontaktinės varžos atitinkamai: su auksu yra 5,8 kΩμm, su nikelio 13,3 kΩμm. Kontaktinės varžos yra didesnės, negu skelbiamos literatūroje ir turi būti mažinamos tolimesnių tyrimų metu.

Srovės priklausomybės nuo užtūros įtampos matavimai parodo, jog grafenui esant ore jis legiruojamas skylėmis, po kiekvieno iškaitinimo legiravimas sustiprėja, tą patvirtina ir Ramano spektrų matavimai.

Tranzistoriaus tipo darinių, sudarytų iš grafeno ir aukso arba nikelio kontaktų, srovės priklausomybės nuo užtūros įtampos eksperimentų rezultatai leidžia teigti, jog dėl sąveikos su nikelio grafeno sluoksnis yra stipriau legiruotas skylėmis, negu dėl sąveikos su auksu.

Naudota literatūra

- [1] Prieiga per internetą: www.thephysicsmill.com/2014/05/12/graphene-story-wonder-material/
- [2] P.R Wallance, The Band Theory of Graphite, *Phys. Rev.* **71**, 622 (1946).
- [3] A.K. Geim, K. S. Novoselov, The Rise of Graphene, *Nat. Mater.*, **6**, 183 - 191 (2007).
- [4] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, **306** (5696), 666 - 669 (2004).
- [5] R. K. Tiwari, R. Rangari, Graphene Review: A future for electronic applications, (prieiga per internetą:
http://www.newmaterials.com/ckfinder/userfiles/files/GRAPHENE_REVIEW_BY_RAVI_TIWARI-libre.pdf)
- [6] W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina, Y. S. Kang, Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review, *Crit. Rev. Solid State*, **35**, 52 - 71 (2010).
- [7] D. Wei, J. Kivioja, Graphene for energy solutions and its industrialization, *Nanoscale*, **5**, 10108 - 10126 (2013).
- [8] Prieiga per internetą: http://www.physik.fu-berlin.de/einrichtungen/ag/ag-reich/lehre/Archiv/ss2011/docs/Gina_Peschel-Handout.pdf
- [9] S. Das Sarma, Electronic transport in two-dimensional grapheme, *Rev. Mod. Phys.*, **83**(2) (2011).
- [10] W. Choi, J. Lee, *Graphene Synthesis and Applications* (CRC Press 2011).
- [11] Y. M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H. Chiu, A. Grill, P. Avouris, 100 - GHz Transistors from Wafer - Scale Epitaxial Graphene, *Science*, **327**, 662 (2010).
- [12] W. Norimatsu, M. Kusunoki, Epitaxial graphene on SiC{0001}: advances and perspectives, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 3501 – 3511 (2014).
- [13] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei. H. R. Kim, Y. Song, Y. Kim, K. S. Kim, B. Ozyilmaz, J. Ahn, B. H. Hong, S. Lijima, Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes, *Nat. Nanotechnol.*, **5**, 574 - 578 (2010).
- [14] Y. Zhang, L. Zhang, C. Zhou, Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications, *Acc. Chem. Res.*, **46**(10), 2329 - 2339 (2013).
- [15] S. Mikhailov, *Physics and applications of graphene – experments* (InTech 2011).
- [16] C. Wang, W. Chem, C. Han, G. Wang, B. Tang, C. Tang, Y. Wang, W. Zou, W. Chen, X. Zhang, S. Qin, S. Chang, L. Wang, Growth of Millimeter-Size Single Crystal Graphene on Cu Foils by Circumfluence Chemical Vapor Deposition, *Sci. Rep.*, **4**, 4537 (2014).

- [17] Prieiga per internetą: <http://www.graphenea.com>
- [18] D. Caldwell, T. J. Anderson, J. C. Culbertson, G. G. Jernigan, K. D. Hobart, F. J. Kub, M. J. Tadjer, J. L. Tedesco, J. K. Hite, M. A. Mastro, Technique for the dry transfer of epitaxial graphene onto arbitrary substrate, *ACS Nano*, **4**, 1108 - 1114 (2010).
- [19] K.S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, B. H. Hong, Large – scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, *Nature* **457**, 706 - 710 (2009).
- [20] S. K. Hong, S. M. Song, O. Sul, B. J. Cho, J. Electrochem. Carboxylic Group as Origin of Electrical Performance Degradation during the Transfer Process of CVD Growth Graphene, *Soc.*, **159**, K107-K109 (2012)
- [21] J. Kang, D. Shin, S. Bae, B. H. Hong, Graphene transfer: key for applications, *Nanoscale*, **4**, 5527 (2012).
- [22] X. Li, Y. Zhu, W. Cai, M. Borysiak, B. Han, D. Chen, R. D. Piner, L. Colombo, R. S. Ruoff. Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes, *Nano Lett.*, **9**, 4359 - 4363 (12) (2009).
- [23] X. Liang, B. A. Sperling, I. Calizo, G. Cheng, C. A. Hacker, Q. Zhang, Y. Obeng, K. Yan, H. Peng, Q. Li, X. Zhu, H. Yuan, A. R. H. Walker, Z. Liu, L. Peng, C. A. Richter, Toward Clean and Crackless Transfer of Graphene, *ACS Nano*, **5**, 9144 - 9153 (11) (2011).
- [24] J. D. Wood, G. P. Doidge, E. A. Carrion, J. C. Koepke, J. A. Kaitz, I. Datye, A. Behnam, J. Hewaparakrama, B. Aruin, Y. Chen, H. Dong, R. T. Haasch, J. W. Lyding, E. Pop, Annealing Free, Clean Graphene Transfer using Alternative Polymer Scaffolds, *Nanotechnology*, **26**, 055302 (2015).
- [25] G. B. Barin, Y. Song, I. F. Gimenez, A. G. S. Filho, L. S. Barrento, J. Kong, Optimized grapheme transfer: Influence of polymethylmethacrylate (PMMA) layer concentration and baking time on grapheme final performance, *Carbon*, **84**, 82 - 90 (2015).
- [26] J. Lee, Y. Kim, H. Shin, C. Lee, D. Lee, C. Moon, J. Lim, S. C. Jun, Clean transfer of graphene and its effect on contact resistance, *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 103104 (2013).
- [27] C. Cho, S. K. Lee, J. W. Noh, W. Park, S. Lee, Y. G. Lee, H. J. Hwang, C. G. Kang, M. Ham, B. H. Lee, Contact resistance improvement by the modulation of peripheral length to area ratio of graphene contact pattern, *Appl. Phys. Lett.*, **106** (2015).
- [28] K. Matsumoto, *Frontiers of Graphene and Carbon Nanotubes Devices and Applications* (Springer Japan 2015).
- [29] B. Guo, L. Fang, B. Zhang, J. R. Gong, Graphene Doping: A Review, *Nanotechnology*, **1**(2), 80-89, (2011)
- [30] J. A. Robinson, M. LaBella, M. Zhu, M. Hollander, R. Kasarda, Z. Hughes, K. Trumbull, R. Cavalero, D. Snyder, Contacting graphene, *Appl. Phys. Lett.*, **98** (2011).

- [31] B. K. Bharadwaj, D. Nath, R. Pratap, S. Raghavan, Making consistent contacts to graphene: effect of architecture and growth induced defects, *Nanotechnology*, **27** (2016).
- [32] M. Politou, I. Asselberghs, I. Radu, T. Conard, O. Richard, C. S. Lee, K. Martens, S. Sayan, C. Huyghebaert, Z. Tokei, S. De Gendt, M. Heyns, Transition metal contacts to grapheme, *Appl. Phys. Lett.*, **107** (2015).
- [33] P. A. Khomyakov, G. Giovannetti, P. C. Rusu, G. Brocks, J. van den Brink, P. J. Kelly, First-principles study of the interaction and charge transfer between graphene and metals, *Phys. Rev. B*, **79** (2009).
- [34] H. Zhong, Z. Zhang, B. Chen, H. Xu, D. Yu, L. Huang, L. Peng, Realization of low contact resistance close to theoretical limit in graphene transistors, *Nano Research*, **8** (5), 1669-1679 (2015).
- [35] Y. Khatami, H. Li ; C. Xu ; K. Banerjee, Metal-to-Multilayer-Graphene Contact—Part I: Contact Resistance Modeling, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **59** (9), 2444-2452 (2012).
- [36] Y. Matsuda, W. Deng, W. A. Goddard, Contact Resistance for “End-Contacted” Metal-Graphene and Metal-Nanotube Interfaces from Quantum Mechanics, *J. Phys. Chem. C*, **114** (41), 17845-17850 (2010).
- [37] 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, *Carbon*, **82**, 500-505 (2015).
- [38] W. S. Leong, C. T. Nai, J. T. L. Thong, What Does Annealing Do to Metal-Graphene Contacts?, *Nano Lett.*, **14** (7), 3840-3847 (2014).
- [39] S. M. Song, T. Y. Kim, O. J. Sul, W. C. Shin, B. J. Cho, Improvement of graphene–metal contact resistance by introducing edge contacts at graphene under metal, *Appl. Phys. Lett.*, **104** (2014).
- [40] W. S. Leong, H. Gong, J. T. L. Thong, Low-Contact-Resistance Graphene Devices with Nickel-Etched-Graphene Contacts, *ACS Nano*, **8** (1), 994-1001 (2014).
- [41] N. Petrone, C. R. Dean, I. Meric, A. M. van der Zande, P. Y. Huang, L. Wang, D. Muller, K. L. Shepard, J. Hone, Chemical Vapor Deposition-Derived Graphene with Electrical Performance of Exfoliated Graphene, *Nano Lett.* **12**, 2751-2756 (2012).
- [42] B. Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, R. S. Ruoff, Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications, *Adv. Mater.*, **XX**, 1 - 19 (2010).
- [43] I. Jung, M. Pelton, R. Piner, D. A. Dikin, S. Stankovich, S. Watcharotone, M. Hausner, R. S. Ruoff, Simple Approach for High-Contrast Optical Imaging and Characterization of Graphene-Based Sheets, *Nano Lett.*, **7**, 3569 - 3575 (2007).
- [44] P. Blake, E. Hill, A. H. C. Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, Making graphene visible, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 063124 (2007).
- [45] A. Jorio, R. Sauto, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Raman Spectroscopy in grafphene related systems* (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 2011).

- [46] Prieiga per internetą: <http://www.physics.nus.edu.sg/~L3000/Level3manuals/Raman.pdf>
- [47] B. Tang, H. Guoxin, H. Gao, Raman spectroscopic characterization of graphene, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **45**, 369 - 407 (2010).
- [48] C. N. R. Rao, A. K. Sood, *Graphene*, (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 2013).
- [49] Z. Ni, Y. Wang, T. Yu, Z. Shen, Raman spectroscopy and imaging of graphene, *Nano Res.*, **1**, 273 -291 (2008).
- [50] D. Yoon, H. Moon, Y. Son, J. S. Choi, B. H. Park, Y. H. Chan, Y. D. Kim, H. Cheong, Interference effect on Raman spectrum of graphene on SiO₂/Si, *Phys. Rev. B*, **80**, 125488 (2009).
- [51] J. E. Lee¹, G. Ahn, J. Shim, Y. S. Lee, S. Ryu, Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene, *Nat. Commun.*, **3**, 1024 (2012).
- [52] D. K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization* (John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey 2006).
- [53] K. Asadi, E. C. Timmering, T. C. T. Geuns, A. Pesquera, A. Centeno, A. Zurutuza, J. H. Klootwijk, P. W. M. Blom, D. M. de Leeuw, Up-scaling grapheme electronics by reproducible metal-graphene contacts, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7** (18), 9429 - 9435 (2015) (supporting information)
- [54] B. Zhan, C. Li, J. Yang, G. Jenkins, W. Huang, X. Dong, Graphene Field-Effect Transistor and Its Application for Electronic Sensing, *Small*, **10** (20), 4042 - 4065 (2014).
- [55] P. Joshi, H. E. Romero, A. T. Neal, V. K. Toutam, S. A. Tadigadapa, Intrinsic doping and gate hysteresis in graphene field effect devices fabricated on SiO₂ substrates, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **22**, 334214 (2010).

Summary

Graphene - metal contact formation and electrical properties investigation

Algimantas Lukša

In this work, graphene - metal contact theory and recent publications in this field are discussed. Short introduction into graphene structure and its monolayer synthesis as well as graphene transfer methods using polymer coatings are presented. The main idea of this research is to form a graphene – metal contact and study its contact resistance when for contact formation we used two different metals.

In experimental part first graphene transfer was investigated. Graphene layer transfer from copper foil onto SiO₂/Si wafer using polymethyl methacrylate (PMMA) dissolved in chlorobenzene as supporting coating is described. Samples were analyzed using optical microscope and Raman spectroscopy methods. Three coatings with different concentration were prepared and analyzed. The best quality of transferred graphene layer containing smallest amount of cracks and tears were obtained using 156,7 g/l concentration PMMA coating. PMMA removal after transfer with two organic solvents chloroform and acetone were investigated and analyzed. After graphene layer transfer process PMMA is most effectively removed with chloroform. Contaminants observed in graphene layer samples have been identified. Raman spectra showed that those contaminants are graphene from back side of copper.

Using optimized method parameters graphene – metal contacts were fabricated. Two metals were used to investigate graphene - metal contact. One was chosen from the group of physisorbed metals on graphene - gold and another from the group of chemisorbed metals on graphene – nickel. Metal structures were fabricated using photolithography and magnetron sputtering. After metal structure was made graphene was transferred on top of metal structure. Samples were analyzed using electrical measurements and Raman spectroscopy method. Both structures were heated in argon gas at 300°C temperature to decrease resistivity of contacts.

Graphene nickel contact resistance before annealing was 114,9 kΩμm and after annealing was reduced to 13,3 kΩμm. The largest reduction of contact resistance (85 % of total reduction) was achieved through first 4 minutes. These results are similar to those of graphene gold contact, largest reduction was also after first 4 minutes (80 % of total reduction). Graphene gold contact resistance was smaller than graphene nickel, before annealing its resistance was 20.63 kΩμm and after annealing decrease to 5.8 kΩμm.

