

<https://doi.org/10.15388/vu.thesis.149>

<https://orcid.org/0000-0002-5131-3328>

VILNIAUS UNIVERSITETAS

VALSTYBINIS MOKSLINIŲ TYRIMŲ INSTITUTAS FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS
MOKSLŲ CENTRAS

Andrius

SAKAVIČIUS

Nanometrinių storio sluoksniuotų
darinių su grafenu savybių
priklausomybė nuo konstrukcijos ir
aplinkos poveikio

DAKTARO DISERTACIJA

Technologijos mokslai,
Medžiagų inžinerija (T 008)

VILNIUS 2021

Disertacija rengta 2014 – 2020 metais VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centre.

Mokslinis vadovas:

dr. Arūnas Šetkus (Fizinių ir technologijos mokslų centras, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – T 008).

Gynimo taryba:

Pirmininkas – **prof. dr. Kęstutis Arlauskas** (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, T 008).

Nariai:

doc. dr. Renata Butkutė (Fizinių ir technologijos mokslų centras, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, T 008).

dr. Kęstutis Grigoras (Suomijos technologinių tyrimų centras, gamtos mokslai, fizika, N 002).

prof. dr. Šarūnas Meškinnis (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, T 008).

prof. dr. Vincas Tamošiūnas (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, T 008).

Disertacija ginama viešame Gynimo tarybos posėdyje 2021 m. gegužės mėn. 11 d. 13 val. Fizinių ir technologijos mokslų centro A101 auditorijoje. Adresas: Saulėtekio al. 3, Vilnius, Lietuva, tel. +37066263800; el. paštas andrius.sakavicius@ftmc.lt

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

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

<https://doi.org/10.15388/vu.thesis.149>

<https://orcid.org/0000-0002-5131-3328>

VILNIUS UNIVERSITY

STATE RESEARCH INSTITUTE CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND
TECHNOLOGY

Andrius

SAKAVIČIUS

Dependence of the properties of the nanometer-thin layered structures containing graphene on the layout and the ambient conditions

DOCTORAL DISSERTATION

Technological sciences,
Material engineering (T 008)

VILNIUS 2021

This dissertation was written between 2014 and 2020 at the State research institute Center for Physical Sciences and Technology.

Academic supervisor – Dr. Arūnas Šetkus

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

Chairman – Prof. Habil. Dr. Kęstutis Arlauskas (Vilnius University, Technological Science, Material Engineering, T 008).

Members:

Doc. Dr. Renata Butkutė (Center for Physical Science and Technology, Technological Science, Material Engineering, T 008).

Dr. Kęstutis Grigoras (Technical Research Center of Finland, Natural Science, Physics, N 002).

Prof. Dr. Šarūnas Meškiniš (Kaunas University of technology, Technological Science, Material Engineering, T 008).

Prof. Dr. Vincas Tamošiūnas (Vilnius University, Technological Science, Material Engineering, T 008).

The dissertation shall be defended at a public meeting of the Dissertation Defence Panel at 13 p. m. on the 11th of May 2021 in room A101 of the Center for Physical Sciences and Technology, Saulėtekio av. 3, Vilnius, Lithuania. Tel. +37066263800; e-mail: andrius.sakavicius@ftmc.lt

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

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

3.2.1. Skenuojančios Kelvino zondo jėgos mikroskopijos kalibracija .	36
3.2.2. CPD matavimas skenuojančios Kelvino zondo jėgos mikroskopija.....	36
3.3. Elektriniai matavimai	38
3.4. Ramano spektroskopija	38
3.5. Grafeno kontaktų iškaitinimas.....	39
3.6. Bandinių gamyba.....	40
4. Grafeno ir metalo vertikalaus elektrinio kontakto tikslingo iškaitinimo įtakos tyrimų rezultatai.....	43
4.1. Elektrinių parametrų, aprašančių grafeno bei metalo kontaktą, priklausomybė nuo iškaitinimo trukmės	43
4.2. Grafeno ir metalo sandūros charakterizavimas Ramano spektroskopija	47
4.3. Kontakto, sudaryto iš grafeno lakšto bei metalinio sluoksnio, ekvivalentinė grandinė	55
4.4. Pirmos rezultatų dalies išvados.....	57
5. Didelio nuotolio deformacijos reljefiniuose grafeno dariniuose	59
5.1. G ir 2D smailių padėčių statistinio pasiskirstymo rinkiniai.....	62
5.2. Statistinė korelacijų tarp 2D ir G smailių padėčių analizė	74
5.3. Elektrinio kontakto grafeno dariniuose sąryšis su ilgo nuotolio deformacijų kitimu	80
5.4. Antros rezultatų dalies išvados.....	81
6. Grafeno sluoksnio su kontaktais ilgalaikio stabilumo tyrimas.....	83
6.1. Grafeno varžinių darinių voltamperinės charakteristikos po savybių senėjimo ir atstatymo	83
6.2. Grafeno varžinių darinių elektrinių charakteristikų kitimas bandinių ir savybių atstatymo metu.....	88
6.3. Grafeno varžinių darinių Ramano matavimai senėjimo ir iškaitinimo metu.....	93
6.4. Grafeno varžinių darinių SPM matavimai.....	104
6.5. Grafeno varžinių darinių ekvivalentinės grandinės modelis	108

6.6. Trečios rezultatų dalies išvados.....	109
7. Grafeno varžinių darinių temperatūrinės priklausomybės tyrimas	111
7.1. VACH priklausomybė nuo temperatūros	111
7.2. Elektrinių parametrų priklausomybė nuo temperatūros	112
7.3. Ketvirtosios rezultatų dalies pagrindiniai rezultatai ir išvados.....	115
8. Pagrindiniai rezultatai ir išvados.....	117
1. Summary	120
1.1. Introduction	120
1.1.1. Main goal	121
1.1.2. Objectives	121
1.1.3. Scientific novelty	122
1.1.4. Statements to defense.....	122
1.1.5. Experimental.....	123
1.2. Intended annealing of vertical structure of metal films and graphene.	127
1.2.1. The dependence of electrical parameters on thermal processing time	127
1.2.2. Characterization of metal-graphene structure by Raman spectroscopy.....	130
1.2.3. An equivalent model of vdW contact	134
1.3. Long range distortions in graphene sheet near the edge of metal contact	137
1.3.1. Raman measurements of graphene samples	137
1.3.2. Statistical distribution of position of G and 2D peaks	138
1.3.3. Analysis of statistical correlation between position of 2D and G peaks	145
1.3.4. An equivalent model of long-range disorder in graphene.....	147
1.4. Long term stability of structure consisting of graphene sheet and metal films.....	150
1.4.1. The dependence of electrical characteristics on drift and annealing	150

1.4.2. Raman characterization of graphene resistors	153
1.4.3. SPM measurements.....	157
1.4.4. An equivalent model of graphene resistor	160
1.5. Resistance dependence on temperature in graphene-based structures.	162
1.5.1. Dependence of electrical properties on temperature.....	162
1.6. Conclusions	165
Literatūros sąrašas (List of References)	168
Curriculum vitae	180
Publikacijų sąrašas ir jų kopijos (List of publications)	182

Disertacijoje naudojamos santrumpos

AFM	Atominių jėgų mikroskopija, angl. <i>atomic force microscopy</i>
BZ	Brijueno zona, angl. <i>Brillouin Zone</i>
CPD	Kontaktinis potencialų skirtumas, angl. <i>contact potential difference</i>
CTLM	Apskritiminis perdavimo linijos modelis, angl. <i>circular transmission line model</i>
CVD	Cheminis garų nusodinimas, angl. <i>chemical vapor deposition</i>
DOS	Būsenų tankis, angl. <i>density of states</i>
FWHM(2D)	Grafeno Ramano 2D smailės plotis pusiniame aukštyje, angl. <i>full width at half maximum of 2D peak</i>
FWHM(D)	Grafeno Ramano D smailės plotis pusiniame aukštyje, angl. <i>full width at half maximum of D peak</i>
FWHM(G)	Grafeno Ramano G smailės plotis pusiniame aukštyje, angl. <i>full width at half maximum of G peak</i>
GFET	Grafeno lauko tranzistorius, angl. <i>graphene field effect transistor</i>
HOPG	Labai orientuoto pirolizės būdu pagamintas grafito kristalas, angl. <i>highly oriented pyrolytic graphite</i>
īTO	Skersinių optinių fononų plokštumoje šaka, angl. <i>in plane transverse optical phonons</i>
LO	Išilginių fononų šaka, angl. <i>longitudinal optical phonons</i>
PMMA	Polimetilmetakrilatas, angl. <i>poly(methyl methacrylate)</i>
Pos(2D)	Ramano 2D smailės padėtis, angl. <i>position of 2D peak</i>
Pos(G)	Ramano G smailės padėtis, angl. <i>position of G peak</i>
PVD	Fizinių garų nusodinimas, angl. <i>Physical vapour deposition</i>
SKPFM	Skenuojančio Kelvino zondo jėgos mikroskopija, angl. <i>scanning Kelvin probe force microscopy</i>
SPM	Skenuojančio zondo mikroskopija, angl. <i>scanning probe microscopy</i>
THz	Terahercai, terahercinis dažnis, angl. <i>terahertz radiation</i>

VACH	Voltamperinė charakteristika, angl. <i>voltamperic characteristics</i>
vdV	van der Valsas, angl. <i>van der Waals</i>
w_c	Atstumas iki metalinio kontakto briaunos, angl. <i>length of contact edge zone</i>
W_{Gr}	Išlaisvinimo darbas grafeno lakšte, angl. <i>Work function</i>

Padėka

Nuoširdžiai dėkoju darbo vadovui dr. Arūnui Šetkui, kuris parodė kantrybę ir suteikė pagalbą, rengiant publikacijas ir disertaciją, bei pasidalino vertingais patarimais ir žiniomis atliekant eksperimentinę dalį.

Už pasiūlytą disertacijos temą bei suteiktą galimybę dėkoju FTMC direktoriui prof. habil. dr. Gintarui Valušiui.

Už Ramano lazerio „laužymą“ bei pagalbą ir suteiktas žinias prof. habil. dr. Gediminui Niaurai.

Už visokeriopą pagalbą disertacijos metu dėkoju kolegoms Mindaugui, Algimantui, Virginijai, Gvidui ir Viktorijai, kurie padėjo įgyti technologinių žinių bei širdingai dėkoju visiems nepaminėtiems Fizikinių technologijų skyriaus darbuotojams.

Už ryžtą perskaityti visą disertaciją ir pasiūlytas pastabas Gabijai bei Vytautui.

Už pagalbą, kuri netelpa į jokios disertacijos rėmus, tačiau, kita vertus, be jos nebūtų šio darbo, dėkoju mylimai žmonai Julijai bei dėkoju vaikams Smiltei ir Liudvikui. Taip pat dėkoju palaikymą tėvams, broliui, sesei.

1. ĮVADAS

Dariniai, pagaminti iš grafeno vienasluoksnio lakšto ir metalo sluoksnių, yra naudojami kuriant mikrobangų įrenginius [1], dinamiškai keičiamo dažnio, kintančio nuo terahercinio (THz) dažnio iki vidutinės infraraudonosios srities, antenoms kurti [2], [3]. Dažnai grafeno lakštas yra naudojamas drėgmės jutikliams [4], [5], fotodetektoriams [6], [7], lauko tranzistoriams gaminti [8], pjezoelektriniams prietaisams kurti [9] bei optiniams moduliatoriams konstruoti [10], [11].

Mechaninio perkėlimo būdu gautų van der Valso (vdV) kontaktų tarp dvimačio grafeno lakšto ir metalinio sluoksnio paviršiaus kontaktinei varžai sumažinti atliekama iškaitinimo procedūra [12]. Norint išvengti nepageidaujamo grafeno lakšto legiravimo, dariniams formuoti naudojamos temperatūrinės procedūros, kurios yra atliekamos inertinių dujų aplinkoje [13]. Be to, žinoma, kad temperatūrinis apdirbimas sukelia mechaninių deformacijų pokyčius grafeno gardelėje [14], [15]. Todėl būtina technologinių procesų sąlygų optimizacija, kuri apibrėžtų grafeno darinių, sudarytų naudojant metalinius sluoksnius, terminio formavimo trukmę.

Darinių, pagamintų naudojant grafeno lakštus ir metalinius sluoksnius, kontaktinės varžos optimizavimo darbai, atlikti naudojant skirtingus metalus [16] ar technologines sąlygas [17], pateikti apžvalgose. Remiantis teoriniais ir eksperimentiniais darbais yra žinoma, kad krūvio pernaša, o ir elektriniai parametrai, priklauso nuo kontakto, esančio metalo sluoksnio ir grafeno lakšto sandūroje, susiformavimo [18]. Parodyta, kad tarp sluoksnius, susidaręs tarp metalo sluoksnio ir grafeno lakšto, daro didelę įtaką lauko tranzistorių charakteristikoms [19]. Perspektyvūs vertikalios konstrukcijos grafeno dariniai, kuriuose vdV heterosandūros formuojamos kartu su 2D medžiagomis, pateikti apžvalgose [17], [20]. Formuojant įvairių konstrukcijų metalinių sluoksnių ir grafeno lakšto darinius, kuriuose grafeno lakštas paguldomas ant metalinių sluoksnių arba metaliniai sluoksniai suformuojami ant grafeno lakšto viršaus, yra būtinas technologinių procesų tobulinimas.

Remiantis teoriniais skaičiavimais parodyta, kad efektyvus krūvio pernašos nuotolis dariniuose su metalo sluoksniu ir grafeno lakštu siekia nuo 0,5 nm iki ~60 nm. Tokie skaičiavimai gerokai nesutampa su eksperimentiniais perdavimo linijos modelio (TLM) rezultatais, kuriuose pernašos kanalas aprašomas naudojantis varžų modeliu, o išmatuotas pernašos ilgis (L_c) siekia 3 μm [21], [22]. Be to, reljefiniuose grafeno lakšto su metaliniu sluoksniu dariniuose šalia kontakto briaunos pasireiškiančios deformacijos gali būti išplitusios 2 – 3 μm [23]. Visgi, norint integruoti grafeno darinius į elektronines sistemas yra būtina grafeno lakšto deformacijų,

kurios atsiranda reljefinės konstrukcijos dariniuose su metaliniais sluoksniais, detalesnė analizė.

Reljefiniai dariniai, kuriuose grafeno lakštas yra dengiamas ant plonų metalų sluoksnių paviršiaus, naudojami kuriant fotodetektorius [6], spintronikos ir elektronikos prietaisus [24], moduliatorius [25] ir drėgmės jutiklius [4], [26]. Be to, žinoma, kad keičiant aplinkos drėgmę, kinta grafeno darinių kontaktinė ir sluoksnio varža [5]. Tačiau tokiuose dariniuose, nesant tinkamos izoliacijos nuo aplinkos poveikio, pasireiškia elektrinių parametrų kitimas [4], [16]. Darinių, kuriuose grafeno lakštas formuojamas ant metalinių sluoksnių paviršiaus, elektrinės charakteristikos kinta esant sąlyčiui su NH_3 [27], CO_2 [28], H_2O [4], [5] ir NO_2 [27] dujomis. Ilgalaikio stabilumo tyrimai pristatyti darbuose [29]–[31]. Visgi, ilgalaikis stabilumas nėra iki galo ištirtas, dėl to reikalinga detalesnė analizė, norint paaiškinti mechanizmus, kurie nulemia grafeno prietaisų parametrų kitimą normaliomis atmosferos sąlygomis.

1.1. DARBO TIKSLAS IR UŽDAVINIAI

1.1.1. Darbo tikslas

Darbo tikslas yra ištirti sluoksniuotų darinių, sudarytų iš metalų sluoksnių, vienasluoksnio grafeno lakšto bei oksido plėvelės, elektrines bei mechanines savybes, aprašyti pastarąsias savybes charakteringaisiais parametrais, tarpusavio sąryšiais ir priklausomybėmis nuo aplinkos poveikio.

1.1.2. Darbo uždaviniai

1. Išvystyti ir pritaikyti technologinius metodus, skirtus kombinuoti metalinių sluoksnių auginimą vakuuminio garinimo būdu su mechaniniu grafeno vienasluoksnio perkėlimu, ir optimizuoti grafeno ir metalo kontakto temperatūrinio formavimo trukmę, pritaikant ją sluoksniuotai darinio konstrukcijai, kurioje vertikalus sluoksnių sekos sutvarkymas yra kombinuojamas su planarinių elementų išdėstymu.

2. Ištirti charakteringųjų parametrų priklausomybes nuo technologinių sąlygų, vertikalaus ir planarinio išdėstymo sluoksniuotuose dariniuose bei pagrįsti fizines sąryšius lemiančių mechanizmų priežastis.

3. Taikant didelio ploto reljefinių darinių Ramano spektrų statistinę analizę, ištirti ir pasiūlyti metodikos principus, tinkančius fizinių charakteristikų pagrindu paaiškinti metalo ir grafeno sąveikos įtaką sluoksniuotų darinių savybėms.

4. Ištirti ir paaiškinti aplinkos poveikio sluoksniuotų darinių charakteristikoms priežastis bei pasiūlyti principus, tinkančius bandinių savybėms atstatyti, kurios kinta dėl bandinių senėjimo.

1.2. MOKSLINIS NAUJUMAS

Pirmą kartą parodyta, kad darinių, sudarytų iš grafeno lakšto ir metalinio sluoksnio, temperatūrinis formavimas vyksta dviem etapais. Vertikalios konstrukcijos darinių elektrinės varžos krūvininkų pernašos kanalas dėl temperatūrinio poveikio suformuojamas per santykinai trumpą, kelių minučių trukmės, procesą, skirtingai nuo literatūroje aprašomų ilgų procesų, trunkančių valandą ir ilgiau. Be to, grafeno lakšto elektriniai parametrai, keičiant temperatūrinio formavimo trukmę, kinta nežymiai. Tyrimo metu terminio formavimo trukmė ir vertikalios konstrukcijos dariniuose vykstantys mechanizmai buvo susieti pasiūlytu ekvivalentinės grandinės varžų modeliu.

Mūsų tyrimuose pirmą kartą nuosekliai pademonstruota, kad reljefiniuose grafeno dariniuose lakšto deformacijos (grafeno gardelės ir legiravimo kitimai) yra toli nuo metalinio kontakto briaunos, skirtingai negu pateikta teoriniame modelyje, kuris paremtas sąveikos tarp padėklo ir grafeno skaičiavimais, arba geometriniame modelyje, kuris aprašo grafeno lakštą, nukarusį nuo kontakto briaunos. Be to, taikomi metodai leido ištirti bei palyginti charakteringuosius parametrus atskirose reljefinio darinio srityse.

Pirmą kartą anglies vienasluoksnio gardelės įtempimai, legiravimo bei išlaisvinimo darbo kitimas senėjimo ir atstatymo metu buvo analizuojami atskiriant kontaktinio kanalo sritį nuo grafeno lakšto grafeno varžiniuose dariniuose. Parodyta, kad pokyčiai dėl darinių senėjimo yra reikšmingesni kontaktinėje srityje, o ne grafeno lakšte, esančiame ant izoliatoriaus. Be to, senėjimo nulemti pokyčiai buvo atstatyti grafeno darinius iškaitinus.

Parodyta grafeno varžinių darinių su Au ir Ni kontaktais elektrinių parametrų priklausomybė keičiant temperatūrą. Eksperimento metu nustatyta, kad santykinis kontaktinės varžos pokytis, keičiant temperatūrą, buvo beveik du kartus didesnis nei sluoksnio varžos.

1.3. AUTORIAUS INDĖLIS

Sluoksniuotų metalo darinių su grafeno lakštu, kurie buvo naudojami disertacijoje pateiktuose tyrimuose, gamybos optinės litografijos etapą atlikti padėjo dr. Viktorija Nargelienė ir Algimantas Lukša. Grafeno lakšto

mechaninį perkėlimą ant suformuotų metalinių sluoksnių įvykdė Algimantas Lukša. Disertantas iškaitino bandinius.

Atliekant grafeno vienasluoksniu ir metalinių sluoksnių darinių procesų optimizaciją, dalį elektrinių matavimų atliko Algimantas Lukša. Disertantas vykdė Ramano charakterizavimą ir gautų duomenų analizę.

Deformacijų grafeno lakšte reljefiniuose dariniuose išplitimo tyrimą, atliekant Ramano matavimus bei gautų duomenų analizę, vykdė disertacijos autorias.

Disertantas matavo bei vėliau analizavo grafeno varžinių darinių elektrinius, Ramano bei skenuojančio zondo mikroskopijos (SPM) parametrus, atliekant bandinių senėjimo tyrimą.

Atliekant grafeno varžinių darinių temperatūrinę analizę, matavimai ir duomenų analizė buvo atlikta autoriaus.

Ekspertimentų metu gautus duomenis disertantas analizavo bei lygino su pateiktais literatūroje bei rengė mokslines publikacijas.

1.4. DISERTACIJOS STRUKTŪRA

Pagrindinės disertacijos dalys yra įvadas, literatūros apžvalga, metodinė dalis bei rezultatų ir diskusijos dalis (4, 5, 6 ir 7 skyriai).

Literatūros apžvalgoje aptarta juostinė grafeno struktūra, grafeno ir metalo kontaktų formavimo principai, grafeno sluoksniu legiravimas ir energijos juostų diagrama metalo ir grafeno kontaktuose.

Metodinėje dalyje pristatytas perdavimo linijos modelis, Ramano mikroskopijos principai, skenuojančio zondo mikroskopijos principai, poskyris apie elektrinių matavimų metodiką, grafeno kontaktų iškaitinimą ir poskyris apie bandinių gamybą.

Pirmoje rezultatų dalyje pristatomi vertikalaus elektrinio kontakto, pagaminto grafeno pagrindu, tikslingo terminio formavimo rezultatai, darinio, sudaryto iš grafeno ir metalo, charakterizavimas Ramano spektroskopija bei elektrinių varžų modelis, kuris susieja fizikinius mechanizmus, vykstančius termiškai formuojant grafeno ir metalo kontaktą.

Antrąją rezultatų dalį sudaro didelio nuotolio deformacijų reljefiniuose grafeno dariniuose analizė, kurioje pateikti G ir 2D smailių padėčių statistinio pasiskirstymo rinkiniai, statistinės koreliacijos tarp 2D ir G smailių padėčių analizė bei elektrinio kontakto savybių grafeno dariniuose sąryšis su ilgo nuotolio deformacijų kitimu.

Trečiąją dalį sudaro rezultatai, gauti stebint grafeno varžinių darinių ilgalaikį stabilumą, čia pateikta analizė bandiniams senstant ir jų savybes

atstatant kaitinimu, grafeno varžinių darinių Ramano matavimai senėjimo ir iškaitinimo metu, grafeno varžinių darinių SPM matavimai ir grafeno varžinių darinių ekvivalentinės grandinės modelis.

Ketvirtąją rezultatų dalį sudaro voltamperinių charakteristikų (VACH) pokyčiai nuo temperatūros bei elektrinių parametru priklausomybė nuo temperatūros.

Disertacijos pabaigoje pateikti pagrindiniai rezultatai ir išvados.

Šio leidinio pabaigoje yra pateikta disertacijos santrauka anglų kalba, literatūros sąrašas bei disertacijos autoriaus gyvenimo aprašymas lietuvių ir anglų kalbomis.

1.5. AUTORIAUS PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS

Doktorantūros studijų metu buvo parengtos bei publikuotos 3 mokslinės publikacijos. Publikacijose nurodyti rezultatai sudarė pagrindinę duomenų dalį, kuri buvo naudojama disertacijai rengti. Be to, rezultatai buvo pristatyti 7 konferencijose.

1.5.1. Publikacijos

1. Sakavičius A., Astromskas G., Lukša, A., Bukauskas V., Nargelienė V., Matulaitienė I., Šetkus A. Annealing Time Effect on Metal Graphene Contact Properties. ECS Journal of Solid State Science and Technology 7(5), M77, 2018.

2. Sakavičius A., Astromskas G., Bukauskas V., Kamarauskas M., Lukša A., Nargelienė V., Niaura G., Ignatjev I., Treideris M., Šetkus A. Long distance distortions in the graphene near the edge of planar metal contacts. Thin Solid Films, **698**, 137850, 2020.

3. Sakavičius A., Agafonov V., Bukauskas V., Daugalas T., Kamarauskas M. Lukša A., Nargelienė V., Niaura G., Treideris M., Šetkus A. Long-time drift induced changes in electrical characteristics of graphene-metal contacts. Lithuanian Journal of Physics, 60(4) 205–216, 2020.

1.5.2. Pranešimai konferencijose

1. Investigation of interaction at graphene and contact surface, Andrius Sakavičius, Algimantas Lukša, Gvidas Astromskas, Viktorija Nargelienė, Virginijus Bukauskas, Arūnas Šetkus, Graphene Week 25–29 2017, Atėnai, Graikija.

2. Investigation of interaction at graphene and contact surface, Andrius Sakavičius, Algimantas Lukša, Gvidas Astromskas, Viktorija Nargelienė, Virginijus Bukauskas, Arūnas Šetkus, E-MRS Fall Meeting 2017, Varšuva, Lenkija.

3. Graphene–metal contact resistance, Andrius Sakavičius, Algimantas Lukša, Virginijus Bukauskas, Viktorija Nargelienė, Jevgenij Višniakov, Arūnas Šetkus, AMT KTU 2016, Palanga, Lietuva.

4. Investigation of metal-graphene contacts, Andrius Sakavičius, Algimantas Lukša, Gvidas Astromskas, Virginijus Bukauskas, Viktorija Nargelienė, Arūnas Šetkus, LNFK 2017, Vilnius, Lietuva.

5. Modulation of graphene properties by underneath metals and its influence to contact resistance, Viktorija Nargelienė, Algimantas Lukša, Andrius Sakavičius, Virginijus Bukauskas, Gediminas Niaura, Gvidas Astromskas, Arūnas Šetkus, 13th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies 2016, Salonikai, Graikija.

6. Site-selective deposition and application of graphene, Andrius Sakavičius, Open Readings 2015, Vilnius, Lietuva.

7. Site-selective deposition and application of graphene, Andrius Sakavičius, Virginijus Bukauskas, Audružis Mironas, Viktorija Nargelienė, Arūnas Šetkus, LNFK 2015, Vilnius, Lietuva.

1.6. GINAMIEJI TEIGINIAI

1. Mechaninio perkėlimo būdu gautų vdV kontaktų tarp dvimačio grafeno lakšto ir metalinio sluoksnio paviršiaus terminis formavimas vyksta dviem etapais, ženkliai besiskiriančiais savo trukmėmis bei pokyčių prigimtimi. Pakanka trumpiausio etapo žemiausios elektrinės varžos krūvininkų pernašos kanalui vertikaloje konstrukcijoje suformuoti. Antrame, nepriklausomai nuo jo trukmės, kinta tik paviršiaus krūviu sukurtas grafeno lakšto legiravimas, kuris iš esmės nekeičia vdV kontakto elektrinių parametrų.

2. Mechaniškai užkeliant dvimačius grafeno lakštus ant plonųjų metalų sluoksnių ir izoliuojančio padėklo, yra suformuojami reljefiniai dariniai, kuriuose grafeno savybės lemia didelio nuotolio deformacijos, detektuojamos ženkliai toliau nuo bet kurio elemento ribos negu reljefo aukščių kitimas ir atstumas tarp skirtinguose aukščiuose esančių atramų, tarp kurių kabo grafenas. Deformacijos tipas, išplitimo nuotolis bei grafeno gardelės matmenų pokytis priklauso nuo metalo sluoksnio storio ir medžiagos bei nuo reljefinio darinio formavimo technologijos.

3. Didelio paviršiaus ploto Ramano spektrinių linijų žemėlapių statistinė analizė leidžia identifikuoti grafeno zonas, besiskiriančias dominuojančių deformacijų bei legiravimo charakteringaisiais parametru rinkiniais, net ir tuo atveju, kai kelios zonos persikloja viename plote.

4. Reljefinio paviršinio darinio su viršutiniu dvimačio grafeno lakštu elektrinių charakteristikų ilgalaikis senėjimas normalioje aplinkoje yra nulemtas dominuojančių grafeno deformacijų pokyčių kontaktinėje srityje ir paviršinio elektrinio krūvio, sukurto legiravimo pokyčių laidžiajame grafeno kanale tarp kontaktų. Grafeno įtempimai kontaktinėje srityje ir legiravimas tarpkontaktiniuose kanaluose gali būti atstatyti į pradinę po bandinio pagaminimo atitinkančią būseną trumpu (< 10 minučių) atkaitinimu inertinių dujų atmosferoje ne didesnėje nei 575 K temperatūroje.

2. LITERATŪROS APŽVALGA

Grafenas pasižymi išskirtinėmis elektrinėmis ir mechaninėmis savybėmis. Krūvininkų judris μ grafene siekia $100000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [32], o elektrono laisvo lėkio kelias, apskaičiuojamas formule $l = (h/2e)\mu(n/\pi)^{0,5}$, siekia 100 nm [33]. Grafeno Jungo modulis yra lygus 0,5 – 1,0 GPa [34], šiluminio laidumo koeficientas siekia 3000 WmK^{-1} [35], o optinis pralaidumas – 97,7 % [36]. Tačiau be šių įspūdingų savybių grafeno dariniais besidominčiam skaitytojui nekenktų išmanyti grafeno juostinę struktūrą, grafeno ir metalo kontakto konstravimo ypatybes, krūvininkų tankio kitimo grafeno lakšte priežastis, grafeno ir metalo kontakto energijos juostų diagramą, grafeno ir metalo sandūros elektrinių charakteristikų tyrimus bei grafeno Ramano spektroskopiją.

2.1. JUOSTINĖ GRAFENO STRUKTŪRA

Grafenas – dvimatė anglies atmaina, sudaryta iš šešiakampių anglies atomų gardelių. Kiekviena gardelė sudaryta iš šešių anglies atomų, kiekvienas jų stipriais kovalentiniais ryšiais sujungtas su trimis kitais kaimyniniais atomais. Šie ryšiai yra vadinami sigma (σ) ryšiais. Sigma ryšiai sudaryti iš elektronų, esančių $2s$, $2p_x$ ir $2p_y$ valentinėse orbitalėse. Ketvirtasis valentinis elektronas užima $2p_z$ orbitalę, kuri yra statmena grafeno sluoksnio plokštumai, todėl šioje orbitalėje esantys elektronai nesąveikauja su σ elektronais. Kaimyninių atomų $2p_z$ orbitalės persikloja viena su kita. Iš čia ir atsiranda taip vadinamos π (užimta arba valentinė) bei π^* (neužimta arba laidumo) juostos. Dauguma grafeno elektrinių savybių yra aiškinamos remiantis šiomis π juostomis [37], [38].

Grafeno juostinę struktūrą galima suskaičiuoti remiantis artutiniu juostinės struktūros metodu – stipraus ryšio artiniu. Juo taip pat galima išreikšti grafeno dispersijos sąryšį, kuris pavaizduotas (2.1) lygties pavidalu:

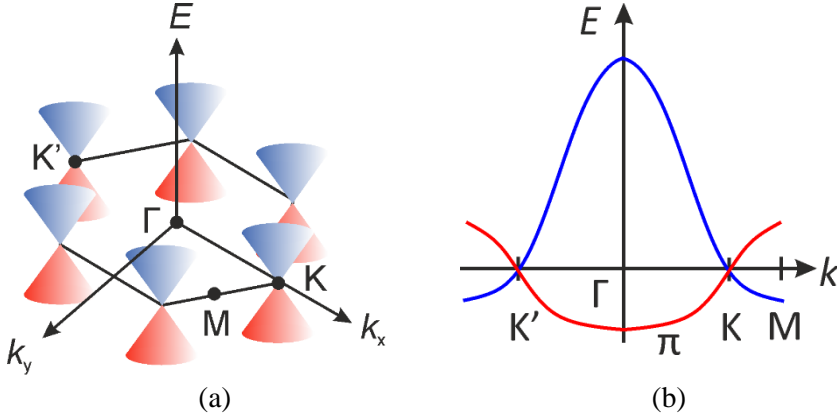
$$E^{\pm}(k_x, k_y) = \pm\gamma_0 \sqrt{1 + 4\cos\frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos\frac{k_y a}{2} + \cos\frac{k_y a}{2}}, \quad (2.1)$$

čia konstanta $a = \sqrt{3a_{C-C}}$, $a_{C-C} = 1,42 \text{ \AA}$ yra atstumas tarp dviejų gretimų anglies atomų grafene, o konstanta γ_0 atitinka artimiausių atomų potencialų persiklojimo integralą ir yra lygi 2,5-3 eV.

Apibendrinant (2.1) lygtį Dirako taške, galima išreikšti tiesinį sąryšį tarp energijos dispersijos $E(\mathbf{k})$ ir impulso \mathbf{k} . Šis sąryšis pateiktas (2.2) lygties pavidalu.

$$E^\pm(\mathbf{k}) = \hbar v_F |\mathbf{k} - \mathbf{K}|, \quad (2.2)$$

čia $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$, o $v_F = (\sqrt{3}\gamma_0 a/2\hbar) \approx 1 \times 10^6 \text{ ms}^{-1}$.



2.1 pav. Apibendrinta juostinė struktūra grafene, kur (a) ties \mathbf{K} taškais (C atomais) susikertantys Dirako kūgiai (esant mažoms banginio vektoriaus \mathbf{k} vertėms energijos dispersijos sąryšis yra tiesinis) atitiktų valentinės ir laidumo juostų susikirtimą bei (b) energijos dispersijos atvaizdavimas plokštumoje, rodantis, kad \mathbf{K} taške (ties anglies atomu) draustinis tarpas nesusidaro. Adaptuota pagal [19].

2.1 pav. pateikta apibendrinta juostinė struktūra grafene. Tiesinė dispersija Dirako taške, priešingai nei įprastai parabolinės dispersijos ir masės sąryšio ($E = \hbar^2 k^2/2m$) atveju, parodo, kad krūvininkai juda greičiu, nepriklausančiu nuo energijos. Todėl krūvininkai elgiasi kaip reliatyvistinės ir bemasės dalelės (Dirako fermionai), kurių judėjimo greitis yra v_F . Fermio energija gali būti užrašyta pasinaudojus krūvininkų tankiu n : $E_F = \hbar v_F \sqrt{\pi n}$. Ši išraiška parodo, kad Fermio energija gali būti keičiama varijuojant krūvininkų (skylių arba elektronų) tankį. Tai gali būti realizuota pridėjus užtūros įtampą grafeno lauko tranzistoriuje. Būsenų tankis grafene išreikštas sąryšiu: $D(E) = 2E/(\pi \hbar^2 v_F^2)$. Taigi, būsenų tankis $D(E)$ kinta tiesiškai Dirako taške, skirtingai nei dvimačių elektronų dujų, kurių būsenų tankio sąryšis yra parabolinis ir būsenų tankis nepriklauso nuo energijos.

Esant termodinaminei pusiausvyrai, grafeno sluoksnyje yra vienoda skylių ir elektronų koncentracija:

$$n_i = n = p \approx \frac{\pi (kT)^2}{6 \hbar^2 v_F^2}. \quad (2.3)$$

Gauname, kad $n_i = 8,2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, kai Fermio greitis yra lygus $v_F = 1 \times 10^6 \text{ ms}^{-1}$ kambario temperatūroje. Elektronų (skylių) koncentracija n (p) grafeno sluoksnyje:

$$n = \int_0^{\infty} \frac{2|E|}{\pi \hbar^2 v_F^2} f(E) dE \quad (2.4)$$

ir

$$n = \int_{-\infty}^0 \frac{2|E|}{\pi \hbar^2 v_F^2} (1 - f(E)) dE, \quad (2.5)$$

čia $f(E) = (1 + e^{(E-E_F)/kT})^{-1}$.

Grafene elektronai ar skylės gali būti pagrindiniai krūvininkai. Krūvininkų koncentracija priklauso nuo Fermio energijos Dirako taške. Grafeno lakštas pasižymi morfologiniais nelygumais (raukšlėmis) ir defektais. Todėl grafeno sluoksnyje atsiranda potencialo fliktuacijos ir tai lemia netolygų krūvio pasiskirstymą bei elektronais (arba skylėmis) praturtintas sritis grafeno sluoksnyje.

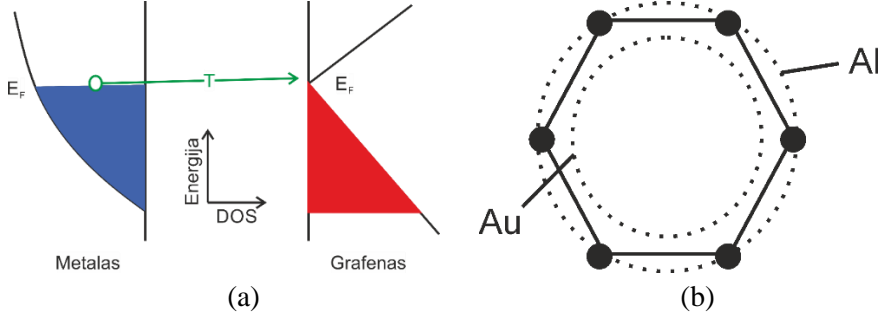
Energijos pasiskirstymą grafene šalia Dirako taško galima išreikšti dviem banginių funkcijų komponentėmis, kurios susijusios su dalelių tankiu A ir B subgardelėse:

$$\psi_{\pm, K}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{-i\theta_{\vec{k}}/2} \\ \pm e^{i\theta_{\vec{k}}/2} \end{pmatrix}, \quad (2.6)$$

čia $\theta_{\vec{k}} = \arctan\left(\frac{k_x}{k_y}\right)$, o ženklas atitinka $\pi^*(+)$ arba $\pi(-)$ juostas. Dviejų komponentių banginė funkcija, kuri naudojama grafeno juostinei struktūrai aprašyti, turi pseudo sukinį, kuris yra siejamas su subgardele (A arba B) [19].

2.2. GRAFENO IR METALO KONTAKTŲ FORMAVIMAS

2.2.1. Kontakto sudarymo fundamentiniai principai



2.2. pav. (a) Scheminis energijos ir būsenų tankio (DOS) sąryšis, parodantis ribotą neužimtų būsenų tankį grafene, ir (b) grafeno Brijueno zonos (BZ) bei metalų (Au ir Al) Fermio paviršių sutapatinimas. Adaptuota pagal [39].

Grafeno ir metalo kontaktuose vienu didžiausių iššūkių vis dar išlieka didelė kontaktinė varža R_C . Srovės tankis lemia elektrinę pernašą iš metalo į grafeną (2.2. (a) pav.). Bendruoju atveju srovės tankis J yra proporcingas būsenų tankio ir Fermio funkcijos sandaugai metale $D_M \times f_M$, būsenų tankio grafene ir $(1 - f_G)$ sandaugai $D_G \times (1 - f_G)$ bei pernašos tikimybei T [40]. Tačiau srovės tankis yra atvirkščiai proporcingas kontaktinei varžai [41], [42]. Ši priklausomybė pavaizduota (2.7) lygties pavidalu:

$$J \propto \int D_M \times f_M \times T \times D_G \times (1 - f_G) dE \propto \frac{1}{R_C}. \quad (2.7)$$

Pernašos tikimybę sąlygoja kvaziimpulso k atitikimas ir tai, koks susidaro atstumas tarp metalo ir grafeno [43].

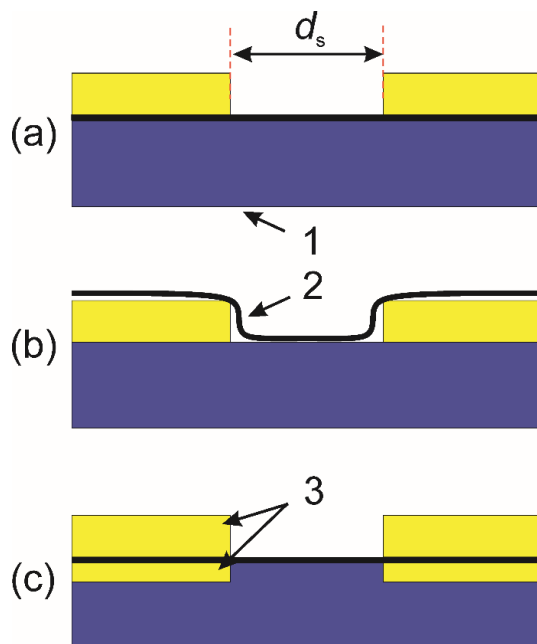
Kai elektroninė pernaša yra apribota dėl būsenų tankio grafeno kanale, laikoma, kad kvaziimpulso atskaitos taškas yra K taške, o kai kvaziimpulsas atitinka srovės injekciją iš metalo į grafeną, laikoma, kad Γ taškas yra atskaitos pradžia. Pavyzdžiui, Al Fermi banginis skaičius yra didesnis nei Au, kadangi Fermio sfera didėja didinant krūvininkų tankį (2.2. (b) pav.). Todėl krūvininkų kvaziimpulsai Al ir grafene gerai sutampa. Vis tik, eksperimentiniai rezultatai rodo, kad Al ir grafeno kontaktinė varža dėl oksidacijos išlieka didelė. Taigi, nors Fermio banginis skaičius svarbus tiriant kontaktinę varžą, tačiau remtis vien tik Fermio banginiu skaičiumi negalime [44]–[48].

2.2.2. Kontakto konstravimo principai

Kontaktas tarp grafeno lakšto ir metalinio sluoksnio gali būti formuojamas ant bazinės grafeno plokštumos. Metalinio sluoksnio kristalitų dydis gali lemti atstumo tarp metalo ir grafeno fliktuaciją, kuri daro įtaką kontaktinei varžai. Be to, iš teorinių skaičiavimų yra žinoma, kad susidaręs atstumas tarp metalo ir grafeno atomų orbitalių priklausys nuo to, koks metalas yra naudojamas [49]. Neužimtų būsenų grafene yra daug mažiau nei užimtų būsenų metale. Todėl tik maža būsenų tankio dalis grafene dalyvauja srovės injekcijoje iš metalo į grafeną. Tai yra viena iš priežasčių, kodėl grafeno ir metalo struktūrų kontaktinė varža pakankamai didelė, o tai savo ruožtu riboja grafeno prietaisų veikimą. Būsenų tankis grafeno kontaktinėse struktūrose skiriasi nuo idealaus tiesinio būsenų tankio sąryšio, kadangi vienatomio grafeno elektrinės savybės lengvai pasikeičia dėl sąveikos su aplinka.

2.2.3. Kontakto, sudaryto iš grafeno ir metalo sluoksnio, formavimas

Dažniausiai paplitusios trys grafeno kontaktų formavimo konfigūracijos, kurių brėžiniai pateikti 2.3. pav.: metaliniai kontaktai formuojami ant grafeno sluoksnio (2.3. (a) pav. – angl. *top-contacting approach*), grafeno sluoksnis perkeliamas ant iš anksto suformuotų kontaktų (2.3. (b) pav. – angl. *bottom-contacting approach*) ir grafenas perkeliamas ant iš anksto suformuotų apatinių kontaktų bei ant grafeno sluoksnio viršaus yra formuojamas papildomas metalinis kontaktas (2.3. (c) pav. – angl. *double contacting*) [19]. Pastarosios konfigūracijos atveju padėkle turi būti išėsdintos sritys, kuriose formuojamas apatinis metalinis kontaktas. Be to, apatinio kontakto storis turi būti lygus išėsdintos srities gyliui.



2.3. pav. Grafeno kontaktų architektūra. (a) grafenas po metaliniu kontaktu, (b) grafenas, užkeltas ant metalinių kontaktų, (c) grafeno dvigubo kontakto konfigūracija. d_s žymi atstumą tarp kontaktų, 1 – padėklas, 2 – grafeno sluoksnis, 3 – metalinis kontaktas.

Paprastiau yra naudoti 2.3 pav. (a) ir (b) dalyse pavaizduotas konfigūracijas. Kai metalinis kontaktas yra formuojamas ant grafeno sluoksnio, turi būti atliekami keli fotolitografijos žingsniai, leidžiantys suformuoti reikiamos formos grafeno juosteles (angl. *patterning*) bei metalinius kontaktus. Be to, metalinio kontakto formavimas turi būti nedestruktyvus grafeno sluoksniui. Kita vertus, grafeno perkėlimas ant jau iš anksto suformuotų metalinių kontaktų supaprastina technologinį maršrutą bei sumažina rezisto likučių kiekį ir grafeno suardymo tikimybę. Pastarasis kontaktų formavimo būdas (*bottom-contacting*) naudojamas kuriant fotodetektorius, spintronikos ar elektronikos prietaisus, modulatorius, optines sistemas ar drėgmės sensorius, kuriuose grafenas yra naudojamas kaip laidus sluoksnis [4], [6], [8], [26], [50].

2.3. KRŪVININKŲ TANKIO KITIMAS GRAFENE

Grafeno krūvininkų tankio kitimas realizuojamas keičiant elektrinį lauką, chemiškai, metaliniais kontaktais ir kitais būdais. Kai grafenas naudojamas lauko tranzistoriuje kaip laidus kanalas, prijungus užtūros įtampą ir keičiant

poliariškumą, grafeno sluoksnį atitinkamai galima praturtinti skylėmis ar elektronais [51], [52]. Prijungus teigiamą įtampą grafeno sluoksnis bus praturtintas elektronais, todėl Fermio lygmuo ties Dirako tašku slinksis aukštyn. Prijungus neigiamą užtūros įtampą, grafeno sluoksnis bus praturtintas skylėmis, o Fermio lygmuo ties Dirako tašku slinksis žemyn. Praktiškai visuomet grafeno lakšte gali būti priemaišų (pavyzdžiui p -tipo priemaišų), tad, norint Dirako taške pasiekti krūvių neutralumą, prijungta užtūros įtampa gali siekti nuo kelių iki keliasdešimt voltų [52], [53].

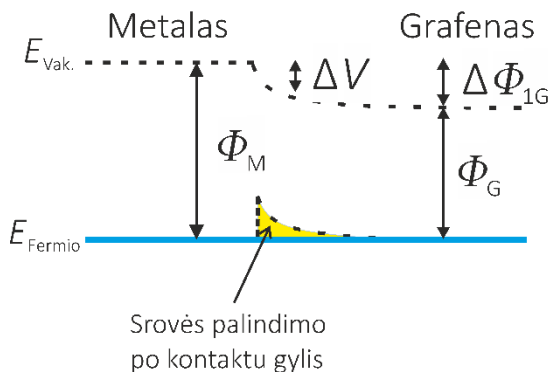
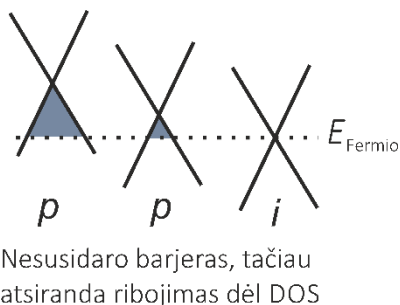
Grafeno krūvininkų tankio keitimą cheminiu būdu būtų galima suskirstyti į dvi grupes – legiravimą krūvio pernaša paviršiuje [54] ir legiravimą į grafeno sluoksnį įterpiančią pakaitinių atomų [55]. Legiravimas krūvio pernaša paviršiuje atliekamas tuomet, kai vyksta elektronų mainai tarp grafeno sluoksnio ir legiruojančios medžiagos, kuri absorbuojama ant grafeno sluoksnio paviršiaus. Legiravimas paviršiaus pernaša taip gali būti vadinamas absorbuojantis legiravimas. Legiravimas pakaitiniais atomais įvyksta tuomet, kai grafeno šešiakampės gardelės anglies atomai pakeičiami skirtingą elektronų skaičių turinčiais atomais, pavyzdžiui N ar B atomais. Svetimų atomų įterpimas į grafeno gardelę sutrikdo anglies atomų sp^2 hibridizaciją. Neretai padėklas, ant kurio yra perkeltas grafeno sluoksnis, likučiai, likę po cheminių procedūrų, ir netgi cheminiai junginiai iš atmosferos gali sukelti nepageidaujamą cheminį legiravimą [56]–[59].

Legiravimas metaliniais kontaktais pasiekiamas tada, kai grafenas liečiasi su metaliniais kontaktais. Chemisorbciniai metalai (pvz., Co, Ni bei Pd) ir fizisorbciniai (pvz., Al, Cu, Ag, Au bei Pt) gali smarkiai suardyti grafeno elektroninę struktūrą, keisti Fermio lygmens padėtį, todėl keisis krūvininkų (skylių ar elektronų) koncentracija grafeno sluoksnyje [48], [56]. Vienas iš legiravimo metaliniais kontaktais ypatumų yra tai, kad Fermio lygmens padėtis priklauso nuo to, koks atstumas susidaro tarp grafeno sluoksnio ir metalinio kontakto. Kitaip tariant, netgi tas pats metalas, pavyzdžiui, Au, priklausomai nuo susidariusio atstumo tarp metalo ir grafeno orbitalių, grafeno sluoksnį gali legiruoti p (jei susidaręs atstumas $> 3 \text{ \AA}$) ir n (jei susidaręs atstumas $< 3 \text{ \AA}$) tipo krūvininkais [48], [56], [57].

Šios disertacijos rezultatų aprašyme ir diskusijoje sąvoka *grafeno legiravimas* yra suprantama kaip dėl aplinkos poveikio, t. y. vandens garų, dujų ar sąveikos su padėklu, pavyzdžiui, metalu, nulemti krūvininkų tankio pokyčiai grafeno lakšte.

2.4. GRAFENO IR METALO KONTAKTO ENERGIJOS JUOSTŲ DIAGRAMA

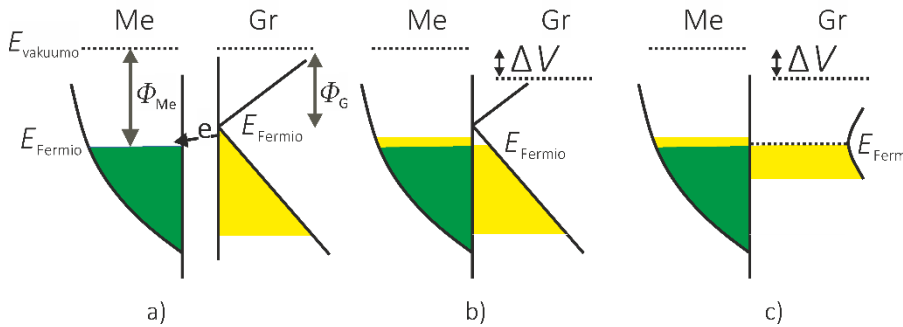
Energijos juostų sandara, kai yra sujungiamas grafenas ir metalas, pateikta 2.4. pav. Grafenas neturi draustinio tarpo. Grafeno ir metalo kontakto atveju pernašos kryptis nebūtinai bus nulemta išlaisvinimo darbo skirtumo ar cheminių ryšių įtakos formuojant kontaktą. Krūvio pernašos sritis palaipsniui mažės nuo grafeno ir metalo sandūros. Tokio tipo kontakte užtenka nedidelio kiekio elektronų, kad Fermio lygmuo grafene pasikeistų ženkliai. 1 elektronas, tenkantis 100 anglies atomų, gali paslinkti žemyn Fermio lygmenį per 0,47 eV [56].



2.4. pav. Metalo ir grafeno sandūros energijos juostų diagrama. Adaptuota pagal [39].

Krūvio pernaša suformuoja elektrinio dvipolio sluoksnį šalia sandūros. Šio dvipolio potencialų skirtumas pažymėtas ΔV . Dar daugiau, netgi mažas būsenų tankis šalia Fermio lygmens grafene padidina ekranavimo nuotolį. Dėl šios priežasties metalo ir grafeno kontaktams būdinga didelė pernašos ilgio vertė, siekianti nuo mikrometro dalių iki kelių ar net keliolikos mikrometrų. Iš grafeno į metalą elektrinio dvipolio perneštas krūvis yra traukiamas atgal,

tuomet nusistovi termodinaminė pusiausvyra, pakinta grafeno išlaisvinimo darbas. Galiausiai, grafeno sluoksnio legiravimo tipą nebūtinai nusakys pasirinkto metalo išlaisvinimo darbas. Grafeno sluoksnio legiravimui įtaką gali daryti stipri sąveika tarp metalo ir grafeno (chemisorbcija), likučiai po technologinių procedūrų (pvz., rezisto likučiai) ir netgi atmosferinis poveikis, jei grafeno sluoksnis nėra tinkamai apsaugotas.



2.5. pav. Sąryšis tarp būsenų tankio ir energijos (a) prieš metalo ir grafeno kontakto suformavimą, (b) kai kontaktas yra formuojamas tarp grafeno ir fizisorbcinio metalo, (c) kai kontaktas yra formuojamas tarp grafeno ir chemisorbcinio metalo. Adaptuota pagal [39]

2.5. (a) pav. pavaizduotas sąryšis tarp būsenų tankio ir energijos prieš metalo ir grafeno kontakto suformavimą [60]. Kai kontaktas yra formuojamas tarp grafeno ir fizisorbcinio metalo, būsenų tankio ir energijos sąryšis pavaizduotas 2.5. (b) pav. Kai kontaktas yra formuojamas tarp grafeno ir chemisorbcinio metalo, būsenų tankio ir energijos sąryšis pavaizduotas 2.5. (c) pav.

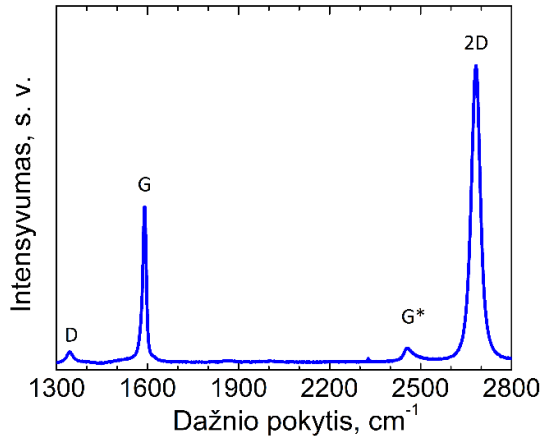
Remiantis teoriniais skaičiavimais, metalus, kurie naudojami metalo ir grafeno kontaktams konstruoti, galima suskirstyti į dvi grupes: fizisorbcinius metalus ir chemisorbcinius. Pirmuoju atveju išorinė orbitalė užpildyta elektronais, todėl atstumas tarp grafeno ir šios grupės metalų yra didesnis nei 3 \AA , susidaręs ryšys su grafenu santykinai silpnas. Antruoju atveju išorinis elektronų apvalkalas dalinai užpildytas elektronais, tokie metalai labiau reaktyvūs ir ryšio tarp grafeno ir metalo nuotolis svyruoja nuo 2 \AA iki $2,5 \text{ \AA}$ [9]. Chemisorbcijos atveju elektronų persiskirstymas tarp grafeno ir metalo paviršių stipresnis, sudaromi santykinai stipresni ryšiai [56]. Šis ryšio nuotolis yra mažesnis nei atstumas tarp grafito sluoksnių. Dėl π - d sąveikos metalų išorinė d orbitalė sudaro stiprius ryšius su grafeno p_z orbitale. Tai lemia būsenų tankio padidėjimą grafene, ypač kontakto su Ni atveju [56], [57], [58].

2.5. GRAFENO IR METALO KONTAKTO ELEKTRINIŲ CHARAKTERISTIKŲ TYRIMAI

Viena didžiausių metalo ir grafeno sandūros problemų – didelė kontaktinė varža R_C , atsirandanti dėl to, jog krūvininkai iš tūrinės medžiagos (metalinio kontakto) yra injektuojami į dvimatę medžiagą – grafeno sluoksnį [61]. Kontaktinei varžai grafeno prietaisuose nusakyti yra naudojami keli parametrai: grafeno prietaiso varža R_d [Ω], kuri yra matuojamas dydis bei grafeno sluoksnio varža R_{Sh} [Ω/sq]. Paprastai grafeno sluoksnio varža yra vieno $k\Omega/sq$ eilės [62]. Rečiau naudojami dydžiai yra: savitoji specifinė kontaktinė varža $\rho_C^{specific}$ [$\Omega\mu m^2$] ir savitoji kontaktinė varža $\rho_C = R_C \times W$ [$\Omega\mu m$], čia W yra kontakto plotis. Kai srovės pasiskirstymas tarp kontaktų tolygus, kontaktinė varža R_C gali būti išreikšta $R_C = \rho_C^{specific} W^{-1} D^{-1}$ pavidalu, čia D yra kontakto ilgis [63]. Formuojant metalo ir grafeno kontaktą, pasiekiami R_C vertė gali siekti nuo kelių šimtų $\Omega\mu m$ iki kelių $k\Omega\mu m$ [62], [64], [65]. Kontakto ilgis turi būti parinktas toks, kad būtų didesnis nei pernašos ilgis L_C [66]. L_C apibrėžiamas kaip efektyvus kontakto nuotolis, per kurį vyksta srovės injekcija į grafeną. Be to, pernašos ilgis priklauso nuo kontaktui formuoti pasirinkto metalo [67]. Kontaktinė varža didėja, jei didėja pernašos ilgis L_C [68]. Įprastai pernašos ilgis gali siekti nuo mikrometro dalių iki kelių mikrometrų [61], [68], [69].

2.6. GRAFENO RAMANO SPEKTROSKOPIJA

Ramano spektroskopija yra ypač jautri metodika, leidžianti molekulinio lygiu tirti medžiagas, taip pat analizuoti anglies darinius ir grafeną. Tipinis grafeno Ramano spektras pateiktas 2.7. pav. Ramano spektras, gautas žadinant 532 nm bangos ilgio spinduliuote. Simboliais D, G, G* ir 2D pažymėtos pagrindinės grafeno Ramano spektro smailės.



2.7. pav. Cheminio garų nusodinimo (CVD) būdu užauginto vienatominio anglies sluoksnio, grafeno, perkeltos ant SiO₂ padėklo, Ramano spektras, pamatuotas disertacijos autoriaus.

Pirmieji grafeno pirmtako – grafito – Ramano spektrai buvo gauti prieš maždaug 50 metų mokslininkų F. Tuinstra ir J. L. Koenig [70]. Pirmieji grafeno Ramano spektrai buvo gauti 2006 metais, o juos užrašė garsus Ramano spektroskopijos pradininkas, nagrinėjantis grafeną ir kitus anglies darinius, A. C. Ferrari [71]. Ramano spektroskopija patogi tuo, kad, nors grafenas ir neturi draustinio tarpo, tačiau platus elektromagnetinės spinduliuotės dažnis, siekiantis nuo ultravioletinės iki infraraudonosios spinduliuotės, sukelia atsaką grafeno sluoksnyje, o tai leidžia tirti atomines ir elektronines savybes. Plėtojant Ramano spektroskopiją ir tiriant grafeno sluoksnį, buvo atlikti eksperimentiniai ir teoriniai darbai, kuriuose analizuojamas legiravimas grafeno sluoksnyje [72]–[80], krašto efektas [81]–[85], įtempimai [86]–[92], netvarka [85], [92], [93], [94], oksidacija [95], hidrogenizacija [96], cheminis funkcionalizavimas [97], judris [98], [99], šiluminis laidumas [100], [101], elektron-fononinė [94], [101]–[108], ir elektron-elektroninė sąveikos [102], [104]–[107], magnetinio lauko poveikis [109], sąveika tarp grafeno sluoksnių [110].

Fononų dispersija vienasluoksniame grafene sudaryta iš trijų akustinių ir trijų optinių modų. Grafeno vienetiniame narvelyje yra 2 atomai, todėl BZ Γ taške bus šešios modos [111], [112]:

$$\Gamma = A_{2u} + B_{2g} + E_{1u} + E_{2g}. \quad (2.4)$$

Pateiktoje (2.4) išraiškoje žymėjimai A_{2g} ir E_{1u} nurodo translacijas, esančias ne plokštumoje, B_{1g} yra optinių fononų moda, kuri anglies atomuose

juda statmenai grafeno plokštumai, E_{2g} moda žymi dvigubai išsigimusius optinius virpesius plokštumoje. Būtent E_{2g} moda yra „aktyvi“ Ramano spektroskopijoje.

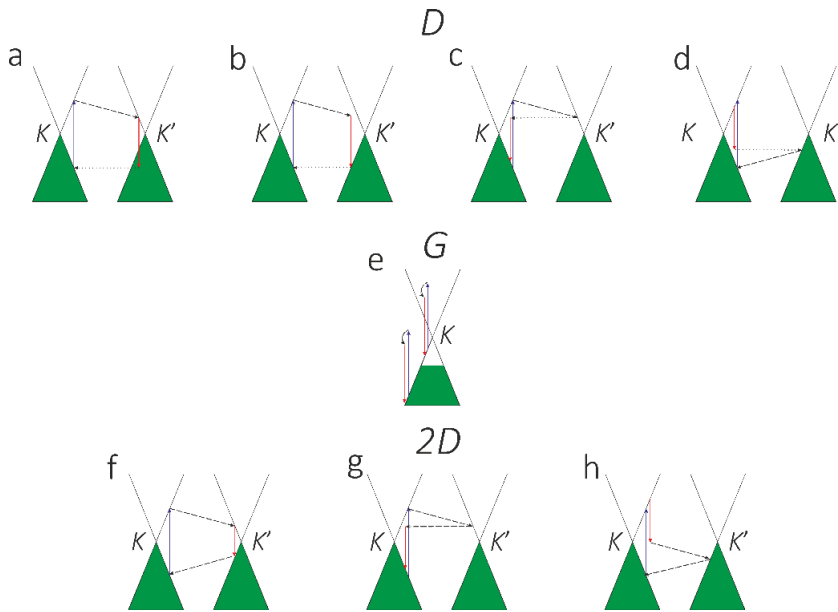
Bendru atveju Ramano sklaida gali būti aprašyta perturbacijos teorijos [113] išraiška, pateikta (2.5) lygties pavidalu:

$$\mathcal{M} = \frac{\sum_{s_1, \dots, s_n} \langle f | \hat{H}^{em} | s_n \rangle \langle s_n | \hat{H}^{ph} | s_{n-1} \rangle \dots \dots \langle s_1 | \hat{H}^{ph} | s_0 \rangle \langle s_0 | \hat{H}^{em} | i \rangle}{\dots (\hbar\omega_L - E_1 + i\Gamma_1/2) (\hbar\omega_L - E_0 + i\Gamma_0/2)}$$
 (2.5)

n-fononis procesas apima $n + 1$ pereinamąsias būsenas. 2.8. pav. parodo įmanomus pereinamuosius procesus Ramano procese, kurie lemia pagrindinių smailių D (dažnai vadinama defektine smaile), G bei 2D atsiradimą grafeno sluoksnyje. Atsižvelgiant į indekso numerį (2.5) lygtyje, procesai gali būti klasifikuojami į dvigubo rezonanso 2.8. (a – d) pav. bei trigubo 2.8. (f) pav. Daugiafotoniniuose procesuose aukštesnės eilės rezonansai taip pat galėtų būti įmanomi.

Medžiagoje be defektų vienfotonės modos gali būti aktyvios Ramano spektro modos, esant tinkamai simetrijai ir jei banginis vektorius yra lygus nuliui (patenkinama Ramano atrankos taisyklė). Grafeno sluoksniu atveju, turint omenyje pagrindines D, G ir 2D smailes, tik G smailė tenkina šias sąlygas. Tarpinių būsenų energija yra nusakoma elektronų energijos skirtumu tarp tuščios π^* ir užpildytos π juostų, $E_k^{\pi^*} - E_k^\pi$, čia k – elektromagnetinės bangos vektorius. Jei tiriamuose bandiniuose yra defektų, impulso tvermės dėsnis bus patenkintas, kai atsiras elektronų sklaida defektais. Todėl vienfotoniame procese dėl defektų bus stebimos D bei mažiau Ramano analizėse akcentuojamos D` ir D`` smailės. Dvifotoniame procese dėl defektų atsiranda D + D` smailė.

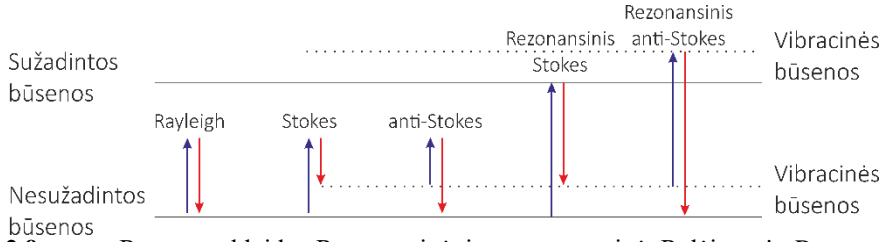
Defektinės linijos D padėtis bei plotis pusiniame aukštyje FWHM(D) priklauso nuo žadinimo energijos bei grafeno defektiškumo [114]. Paprastai D smailės padėtis gali kisti 1300 – 1400 cm^{-1} intervale. Tipinės FWHM(D) vertės siekia nuo keliolikos iki kelių dešimčių cm^{-1} .



2.8. pav. Ramano procesai grafeno sluoksnyje. Elektroninė dispersija (ištinės juodos linijos), užimtos būsenos (žali plotai), tarpjuostiniai šuoliai (vertikalios linijos), fononų sugertis (mėlynos linijos) ir emisija (raudonos linijos), šuoliai juostoje dėl fononų emisijos (brūkšninės linijos), elektronų sklaida defektais (horizontalios brūkšninės linijos). (a-d) dalyse matyti D smailės sklaida tarp slėnių, (e) dalyje interferuojantys vienfononiniai procesai, lemiantys G smailės atsiradimą, (f-h) dalyse sklaida tarp slėnių, lemianti 2D smailės prigimtį. Adaptuota pagal [115].

G smailė būdinga visiems sp^2 anglies dariniams matuojant jų Ramano spektrus. Smailės kilmė susijusi su C-C jungčių plėtimusi plokštumoje. Dėl šių jungčių plėtimosi atsiranda optinių skersinių fononų plokštumoje šaka (iTO) ir išilginių optinių fononų šaka (LO). Nors grafeno iTO ir LO modos yra išsigimusios Γ taške ir sudaro Γ_3^+ dvigubai išsigimusios simetrijos fononų modas (E_{2g} taškinių grupių žymėjimas), tačiau tik LO fononų moda smarkiai pasireiškia Ramano spektrų matavimuose. Be to, dėl atsiradusių įtempimų LO ir iTO fononų modos persipina tarpusavyje bei tampa aktyvios Ramano spektrų matavimuose [116]. G smailės padėtis nežymiai priklauso nuo žadinimo energijos (didinant žadinimo energiją $\text{pos}(G)$ padėtis nežymiai slenkasi į trumpųjų bangų pusę). Ryškesnė $\text{pos}(G)$ priklausomybė stebima, kai yra keičiamas grafeno sluoksnio įtempimas ar slenkasi Fermio lygmens padėtis [75], [117]. Paprastai $\text{pos}(G)$ vertė, priklausomai nuo įtempimo, legiravimo ir dėl skirtingos žadinimo energijos, gali kisti $1550 - 1610 \text{ cm}^{-1}$ ribose. Dėl įtempimų ir defektų grafeno sluoksnyje gali kisti G smailės plotis

pusiniame aukštyje. Bene labiausiai grafeno Ramano spektrų matavimuose besikeičiantis parametras – 2D smailės padėtis.



2.9. pav. Ramano sklaida. Rezonansinė ir nerezonansinė Relėjaus ir Ramano sklaidos. Adaptuota pagal [115].

2D smailė atsiranda dėl antros eilės dvifotonių procesų. Kaip matyti 2.8. pav., 2D moda stebima dėl vienfotonių procesų, kurie susiję su dvifotoniais procesais. 2D smailė sp^2 anglies dariniuose priskiriama aukštos tvarkos klasei, kuri apima modas, atsiradusias dėl virštonių, ir kombinacines modas. Dažnai 2D moda vadinama D modos virštoniu, tačiau tokio tapatumo tarp šių modų nėra, jų dažniai nesusiję ($\omega_{2D} \neq 2\omega_D$) [116]. 2D smailės padėtis, kaip ir G smailės, priklauso nuo įtempimo ir legiravimo grafeno sluoksnyje kitimo, žadinimo bangos ilgio [75], [117]. Taip pat dėl legiravimo, įtempimų kitimo grafeno sluoksnyje ir priklausomai nuo žadinamos bangos ilgio kinta G ir 2D smailių intensyvumas [75], [117].

Ramano sklaida atsiranda dėl fotonų neelastinės sklaidos, kuri vyksta, kai grįžtama į pradinę būseną, bei išspinduliuoto fonono dažnis yra lygus krintančiam. Ramano sklaidos tikimybė yra mažesnė nei Relėjaus. Fotonas gali prarasti dalį energijos dėl elektrono ir skylės sąveikos. Tokiu būdu medžiaga žadinama su mažesne energija $\hbar\omega_{Sc}$. Tai atitinka Stokso procesą 2.9. pav. Tuomet medžiaga turi grįžti į stacionarią būseną ir energijos nuostoliai atitinka fonono energiją $\hbar\omega_L - \hbar\omega_{Sc} = \hbar\Omega$, čia ω_L yra krintančio fotono dažnis. Jei dėl kritusio fotono sužadinimas vyksta į vibracinę būseną, vėliau sistema nusistovi į pradinę būseną ir išspinduliuotas fotonas gali įgyti papildomą energiją $\hbar\omega_{Sc} = \hbar\omega_L + \hbar\Omega$. Tai atitinka anti-Stokso procesą. Kai žadinančiojo fotono energija yra parenkama tokia, kad atitiktų tam tikro lygmens energiją, yra patenkinama rezonansinio Ramano sąlyga [113]. Todėl padidėja Ramano sklaidos intensyvumas, o Ramano žadinimo atsako signalai tampa ryškesni. Tokiu būdu keliomis eilėmis padidėja tikimybė įvykių, kurių tikimybė labai maža.

3. METODINĖ DALIS

3.1. APSKRITIMINIS PERDAVIMO LINIJOS MODELIS

Grafeno darinių kontaktiniai varžai R_C išmatuoti yra naudojami keli metodai: keturių zondų matavimas, perdavimo linijos modelis bei susikertančio tiltelio Kelvino metodika. Šiame darbe naudotas perdavimo linijos modelis, leidžiantis gauti kontaktinių darinių sluoksnio bei kontaktinę varžą, pernašos ilgį [118]. Bendru atveju dviem zondais matuojant bandinio varžą R_d ir kintant atstumui tarp kontaktų d_s , bandinio varža aprašoma:

$$R_d = \frac{R_{sh}d_i}{W} + 2R_C, \quad (3.1)$$

čia $i = 1$ arba 2 . Iš (3.1) gauta kontaktinės varžos išraiška:

$$R_C = \frac{R_{T2}d_1 - R_{T1}d_2}{2(d_1 - d_2)}. \quad (3.2)$$

Pernašos ilgį (angl. *transfer length*) L_C galima aprašyti pasinaudojus specifine kontaktine varža ρ_C ir sluoksnio varža R_{sh} . Tuomet potencialo pasiskirstymas po kontaktu būtų toks, kaip pateikta šioje išraiškoje:

$$V(x) = \frac{I\sqrt{R_{sh}\rho_C}}{Z} \frac{\cosh\left[\frac{(L-x)}{L_C}\right]}{\sinh\left(\frac{L}{L_C}\right)}, \quad (3.3)$$

čia L yra kontakto ilgis, Z – kontakto plotis bei I – srovė, tekanti į kontaktą [118]. Susidariusi įtampa yra didžiausia šalia kontakto krašto, kai $x = 0$, be to, įtampos kritimas didinant atstumą eksponentiškai mažėja. Taigi, įtampos kritimas atstumu $1/e$ yra apibrėžiamas kaip pernašos ilgis L_C . Šis nuotolis apibrėžtas išraiška:

$$L_C = \sqrt{\frac{\rho_C}{R_{sh}}}. \quad (3.3)$$

Perdavimo linijos modelio pagrindiniai reikalavimai yra du: srovė tarp kontaktų turi tekėti homogeniškai bei kitas – ne mažiau svarbesnis reikalavimas – kontakto plotis Z turi būti lygus tiriamo sluoksnio pločiui w

[66]. Praktiškai šie reikalavimai yra sunkiai įgyvendinami, nes reikalauja sudėtingų technologinių sprendimų, todėl šiame darbe buvo naudojama perdavimo linijos modelio modifikacija – apskritiminių perdavimo linijos modelis (CTLM) [119] ir CTLM modelio papildymas [120], [121]. Norint sudaryti struktūras, atitinkančias CTLM modelį, pagaminami apskritiminiai vidiniai kontaktai, kurių spindulys r , suformuojami tarpkontaktiniai tarpeliai, kurių atstumas d_s , bei laidus išorinis kontaktas. Optiniu mikroskopu padaryta nuotrauka Au kontaktų, atitinkančių šios metodikos reikalavimus, pateikta 3.1. (a) pav. Fotolitografijos būdu buvo suformuoti CTLM dariniai, kuriuose atstumas tarp kontaktų d_s yra 5 μm (c), 10 μm (b), 15 μm (a), 20 μm (d), 25 μm (e) ir 30 μm (f). Vidinio metalinio kontakto skersmuo $2r = 100 \mu\text{m}$ (spindulys $r = 50 \mu\text{m}$). Atsižvelgiant į apskritimines perdavimo linijos modelio geometriją, bendra bandinio varža, kurią sudaro išorinio ir vidinio kontakto varžos bei sluoksnio varža, yra lygi:

$$R_d = \frac{R_{Sh}}{2\pi} \left[\frac{L_C I_0(L/L_C)}{L I_1(L/L_C)} + \frac{L_C}{L + d_s} \frac{K_0(L/L_C)}{K_1(L/L_C)} + \ln \left(1 + \frac{d_s}{L} \right) \right]. \quad (3.4)$$

Pateiktoje (3.4.) išraiškoje I ir K žymi pirmos eilės modifikuotas Beselio funkcijas. Kai atstumas $L \gg 4L_C$, Beselio funkcijų santykiai I_0/I_1 ir K_0/K_1 artėja į vienetą, tuomet R_s išraiška supaprastėja:

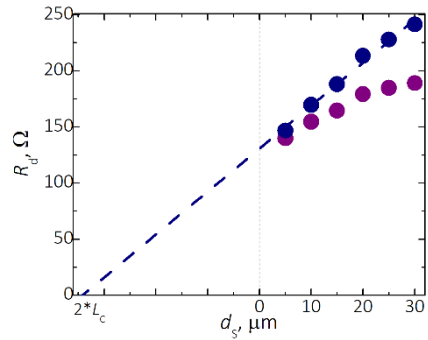
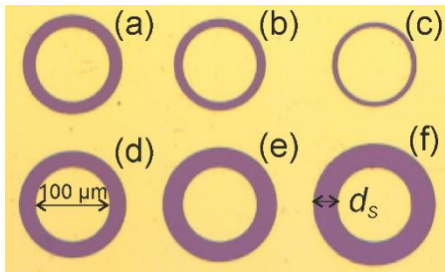
$$R_d = \frac{R_{Sh}}{2\pi} \left[\frac{L_C}{L} + \frac{L_C}{L + d_s} + \ln \left(1 + \frac{d_s}{L} \right) \right]. \quad (3.5)$$

Be to, kai $L \gg d_s$, galima supaprastinti (3.5) sąryšį, tuomet gauname:

$$R_d = \frac{R_{Sh}}{2\pi L} (d_s + 2L_C) C, \quad (3.6)$$

konstanta C yra geometrinės pataisos faktorius:

$$C = \frac{L}{d_s} \ln \left(1 + \frac{d_s}{L} \right). \quad (3.7)$$



(a)

(b)

3.1. pav. CTLM metodika. (a) litografijos būdu suformuoti CTLM dariniai ir (b) bandinių varžų R_d priklausomybė nuo atstumo tarp kontaktų d_s .

Tuo atveju, kai vidinio apskritiminio kontakto spindulys iki $200 \mu\text{m}$, o tarpkontaktinis atstumas nuo $5 \mu\text{m}$ iki $50 \mu\text{m}$, būtina naudoti geometrinę pataisą, kad eksperimentiniai varžos taškai „gultų“ į tiesę. Vėliau R_d priklausomybė nuo d_s yra aproksimuojama tiese mažiausių kvadratų metodu. Aproksimacijos tiesės polinkis, varžos ir tarpkontaktinio atstumo ašių kirtimas leidžia įvertinti sluoksnio varžą R_{Sh} , kontaktinę varžą R_C ir pernašos ilgį L_C . Bandinių varžų R_d priklausomybė nuo atstumo tarp kontaktų d_s pavaizduota 3.1. (b) pav. Purpurinės spalvos taškai atitinka eksperimento metu gautas varžų vertes, mėlynos – varžų vertės, pritaikius geometrinės korekcijos pataisą. Mėlyna linija parodo rezultatų aproksimaciją tiese. Vertė, ties kuria tiesė kertą ordinačių ašį, atitinka dvigubą kontaktinę varžą, o atkarpa, kurią tiesė „atkerta“ abscisių ašyje, atitinka dvigubą pernašos ilgio vertę. Iš tiesės polinkio, pasinaudojant (3.6) formule, yra nustatoma sluoksnio varžos vertė.

3.2. SKENUOJANČIO ZONDO MIKROSKOPIJA

Pasitelkiant skirtingas skenuojančio zondo mikroskopijos (SPM) modas, galima tirti grafeno elektrines savybes bei morfologijos ypatumus [122], [123]. Pagrindinė SPM moda, kuri buvo naudota disertacijos metu – skenuojanti Kelvino zondo jėgos mikroskopija (SKZJM, angl. *Scanning Kelvin Probe Force Microscopy*). Skenuojančios zondo mikroskopijos matavimai buvo atliekami naudojantis SPM įrenginiu D3100/Nanoscope IVa (Veeco).

Pirmą kartą SKZJM moda buvo pasiūlyta M. Nonnenmacher ir bendraautorių 1991 m. [124]. Naudojantis Kelvino zondo metodika galima išmatuoti medžiagos kontaktinį potencialių skirtumą (CPD). CPD yra susijęs

su medžiagos išlaisvinimo darbu W , todėl SKZJM moda leidžia kiekybiškai įvertinti medžiagos išlaisvinimo darbą.

3.2.1. Skenuojančios Kelvino zondo jėgos mikroskopijos kalibracija

Zondo išlaisvinimo darbas įvertinamas išmatavus labai orientuoto pirolizės būdu susintetinto grafito kristalo (HOPG) CPD vertę. Ši vertė, padauginta iš elementaraus krūvio konstantos q , yra atimama iš HOPG kristalo išlaisvinimo darbo W_{HOPG} :

$$W_{\text{Zondo}} = W_{\text{HOPG}} - qV_{\text{CPD (HOPG)}}, \quad (3.8)$$

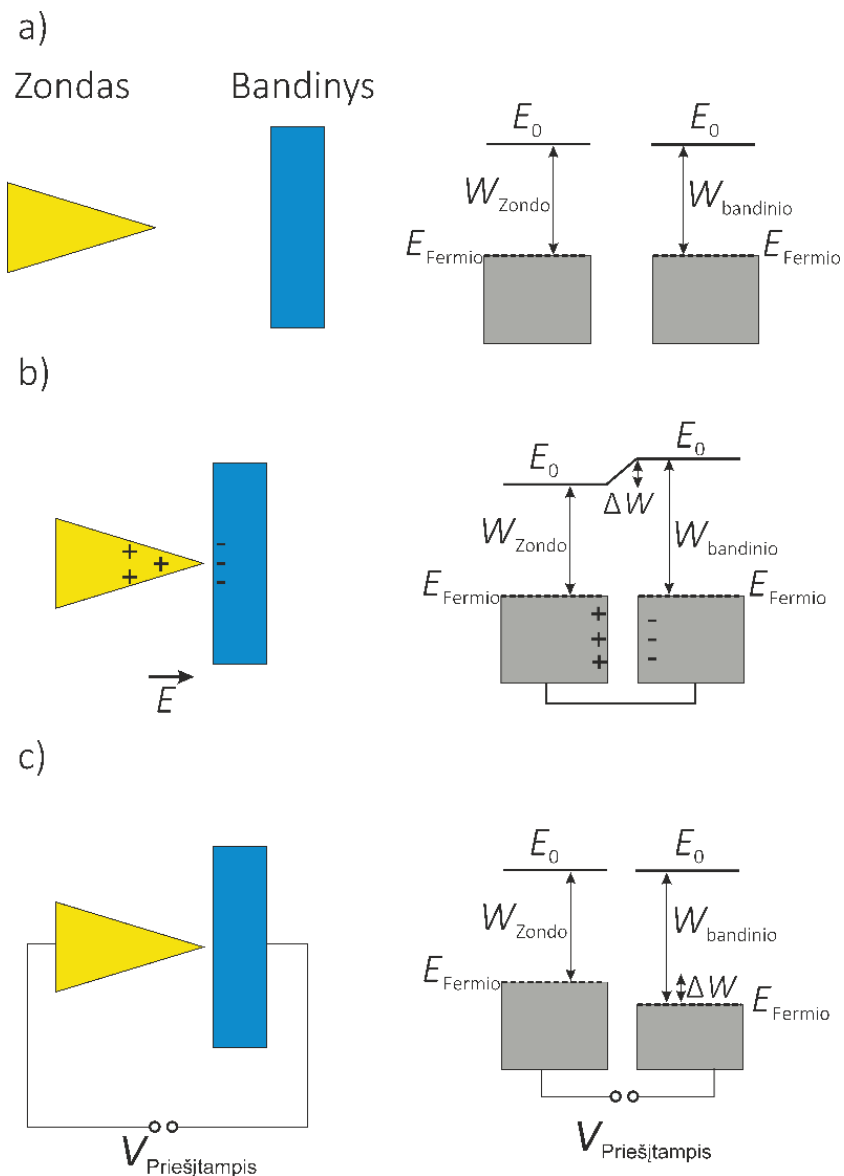
čia W_{HOPG} yra konstanta bei lygus 4,6 eV. Žinant zondo išlaisvinimo darbą yra apskaičiuojamas bandinio išlaisvinimo darbas W_{Bandinio} :

$$W_{\text{Bandinio}} = W_{\text{Zondo}} - qV_{\text{CPD (Bandinio)}}, \quad (3.9)$$

čia $V_{\text{CPD (Bandinio)}}$ yra išmatuota bandinio CPD vertė.

3.2.2. CPD matavimas skenuojančios Kelvino zondo jėgos mikroskopija

Kelvino zondo metodika CPD išmatuojamas remiantis susidariusiu potencialų skirtumu tarp dviejų suglaustų kondensatoriaus plokštelių (zondo ir bandinio 3.2. pav.).



3.2. pav. Kelvino zondo bei bandinio sąsaja su energijos juostų diagrama. Adaptuota pagal [123].

Periodiniai virpesiai tarp plokštelių (virpesių dažnis ω , o amplitudė z_0) lemia periodinės srovės tekėjimą:

$$I(t) = \frac{dC}{dZ} \cdot (V_{\text{Prieštampis}} + V_{\text{CPD}}) \omega z_0 \cos(\omega t), \quad (3.10)$$

čia išraiškoje C yra sistemos, kurią sudaro zondas ir bandinys, talpa, dC/dz yra talpos pokytis, atsirandantis dėl besikeičiančios sistemos geometrijos, $V_{\text{Priešįtampio}}$ yra įtampa, atsirandanti dėl susidariusio potencialo. Potencialas gali būti keičiamas ir, kai srovė yra lygi 0, tarp elektrodų nebelieka sukurto elektrinio lauko. Tuomet $V_{\text{Priešįtampio}} + V_{\text{CPD}} = 0$. Skenuojant bandinį dėl krūvių, susikaupusių tarp zondo galo bei bandinio paviršiaus, atsiranda jėga F :

$$F = \frac{1}{2} \frac{dC}{dZ} \cdot (V_{\text{Priešįtampio}} + V_{\text{CPD}})^2. \quad 3.11.$$

Paprastai tarp zondo ir bandinio yra pridedamas sinuso formos signalas $V = V_0 \sin(\omega t)$, todėl galutinė jėgos, susidarančios tarp zondo ir bandinio, išraiška:

$$F = \frac{1}{2} \frac{dC}{dZ} \cdot (V_{\text{Priešįtampio}} + V_{\text{CPD}} + V_0 \sin(\omega t))^2. \quad 3.12.$$

3.3. ELEKTRINIAI MATAVIMAI

Bandinių elektrinių charakteristikų matavimai buvo atlikti naudojant zondinę stotį bei puslaidininkinių parametrų analizatorių 4200-SCS (Keithley Instruments, Inc.). Zondinė stotis, kuri buvo naudojama atliekant elektrinius matavimus, – Summit Probe Station 11000/12000 (Cascade Microtech, Inc.). Voltamperinėms charakteristikoms gauti prie bandinio pridėta įtampa 0,01 V žingsniu buvo keičiama nuo -1 V iki 1 V ir atgal. Bandinio R_d varža buvo nustatoma VACH priklausomybes aproksimuojant klasikiniu Omo dėsnio. Įprastai bandinio varža buvo įvertinama pamatavus nuo kelių iki keliolikos CTLM matricių, kurių viena yra pateikta 3.1. (a) pav. Elektriniai parametrai (kontaktinė varža R_C , sluoksnio varža R_{Sh} ir pernašos ilgis L_C) buvo įvertinti pagal metodiką, pateiktą 3.1. skyrelyje.

3.4. RAMANO SPEKTROSKOPIJA

Ramano spektroskopijos matavimai buvo atliekami siekiant gauti grafeno bandinių su metaliniais sluoksniais pavienius Ramano spektrus arba Ramano žemėlapius. Ramano spektrų matavimai buvo atliekami kambario temperatūroje ir kambario aplinkoje inVia (Renishaw, UK) spektrometru, kurio CCD kamera buvo termoelektriškai atvėsinama iki 200 K. Žaditimui

buvo naudojamas arba 532 nm, arba 633 nm bangos ilgio kietojo kūno lazeris. Naudojant 50x/0,75NA lęšių sistemą, matavimų metu lazerio spindulys bandinio paviršiuje sufokusuojamas į 1 μm skersmens tašką. Ramano spektrometro banginio skaičiaus ašies kalibracija buvo atliekama matuojant silicio smailę, kurios padėtis – 520,7 cm⁻¹. Dažniausiai disertacijoje pateiktiems pavieniams Ramano spektrams kaupinti naudota 200 s trukmė. Ramano žemėlapiams sudaryti buvo naudojamas arba 0,5 μm arba 1 μm žingsnis, spektrų kaupinimo trukmė – iki 10 s. Ramano spektrų G ir 2D smailių parametrams, t. y. aukščiui, pločiui pusiniame aukštyje ir padėčiai nustatyti buvo atliekama spektrų charakteringųjų linijų aproksimacija Lorencio tipo funkcija.

3.5. GRAFENO KONTAKTŲ IŠKAITINIMAS

Kontaktų iškaitinimas yra būtinas prietaisų optimizacijos žingsnis, reikalaujantis parinkti tinkamas prietaiso iškaitinimo sąlygas. Kontaktų iškaitinimas pagerina adheziją tarp metalinio kontakto ir grafeno sluoksnio. Grafeno prietaisų gaminimo metu ant paviršiaus (padėklo, grafeno sluoksnio ir metalinių kontaktų) lieka daug rezisto, vandens ir kitų medžiagų likučių. Dažnai šiems likučiams pašalinti yra atliekama iškaitinimo procedūra [67], [125], [126], [127]. Pastebėta, kad, kai iškaitinimo temperatūra T_{an} didesnė nei 473 K, rezisto, polimetilakrilato (PMMA) ir kitų polimerų likučiai gali būti pašalinti [126], [14]. Tačiau likučių pašalinimas gali tapti sudėtingu uždaviniu, jei grafeno kontaktinių struktūrų iškaitinimas atliekamas jau suformavus metalinius elektrodus. Todėl tiriant grafeno kontaktus, kurių elektrodams formuoti buvo naudojamas Ni, nebuvo pastebėta ženklus elektrinių charakteristikų pagerėjimo [127]. Nurodytame darbe grafeno ir nikelio kontaktai su aukso pasluoksniu buvo iškaitinami 473 K temperatūroje bei aukštame vakuume. Paprastai po kontaktų gamybos iškaitinus grafeno ir metalo struktūras stebimas žymus kontaktinės varžos sumažėjimas [128], [129], [130]. Grafeno struktūrų, kurių elektrodai buvo pagaminti iš Cu ir iškaitinti aukštame vakuume 573 K temperatūroje 12 val., kontaktinės varžos matavimai TLM metodika parodė ženklų R_c sumažėjimą, siekiantį beveik 10 kartų [130]. O. Balci et al. pateiktame darbe buvo tiriama grafeno lauko tranzistorių (GFET) struktūrų, kurių kontaktai suformuoti iš Cu, Ag, Au ir Pd, kontaktinė varža [129]. W. S. Leong et al. darbe pristatyti bandiniai buvo kaitinami N₂ (95 %) ir H₂ (5 %) aplinkoje, 573 K temperatūroje 40 s, vėliau bandinius vėsinant 5 min. ir vėl kaitinant 573 K temperatūroje 1 minutę. Šio darbo metu buvo gautas ženklus kontaktinės varžos sumažėjimas. GFET

prietaisų kontaktų, pagamintų iš Ni, iškaitinimas buvo atliekamas 573 K temperatūroje esant 400 sccm Ar (95 %) ir H₂ (5 %) srautui 1 val. Šio darbo metu buvo pastebėta sumažėjusi kontaktinė varža, tačiau atlikti Ramano matavimai parodė nikelio karbido (Ni-C) susiformavimą dėl grafeno sąveikos su Ni kontaktu. Šiame darbe taip pat buvo atlikti suminiai 2 val., 6 val., 14 val. ir 24 val. trukę iškaitinimai, kurių metu grafeno ir Ni struktūrų kontaktinės varžos sumažėjimas nebuvo stebimas [12].

Optimizuojant grafeno ir metalų kontaktinius darinius pastebėta, kad kontaktų iškaitinimai dažniausiai atliekami Ar aplinkoje [67], [14], [12], [13], [62], [131]–[134], (naudojamas Ar (95 %) ir H₂ (5 %) dujų mišinys), N₂ aplinkoje (naudojamas N₂ (95 %) ir H₂ (5 %) dujų mišinys) [128], [129], [135] arba vakuume [125], [127], [130], [136], [137], [138]. CVD grafeno prietaisų metalinių kontaktų iškaitinimo sąlygos turi būti kruopščiai parinktos. Žinoma, kad, kai iškaitinimo temperatūra yra daugiau nei 673 K, išauga defektinės linijos intensyvumas $I(D)$ bei G smailės plotis pusiniame aukštyje FWHM(G), smarkiai pasislenka Dirako taškas (padidėja *p*-tipo legiravimas), sumažėja krūvininkų judris [128], [131], [133], [13], [135], [138], [139]. Be to, viršijus 873 K temperatūrą, smarkiai išauga grafeno ir nikelio struktūrų kontaktinė varža. Šių parametrų didėjimas susijęs su defektų skaičiaus padidėjimu grafeno sluoksnyje. Kita vertus, iškaitinimas N₂ aplinkoje lemia *n*-tipo legiravimo atsiradimą grafeno sluoksnyje [128], [129]. Iš pateiktos literatūros apžvalgos apie iškaitinimą galima daryti išvadą, kad optimali grafeno kontaktų iškaitinimo temperatūra neturėtų būti didesnė nei 673 K – siekiant išvengti suardymo grafeno sluoksnyje – tačiau ne mažesnė nei 473 K – siekiant efektyviai pašalinti PMMA, vandens ir rezisto likučius.

3.6. BANDINIŲ GAMYBA

Bandinių gamybą sudarė keli technologiniai etapai:

- 1) padėklų paruošimas;
- 2) fotolitografijos etapas;
- 3) metalinių sluoksnių garinimas;
- 4) rezisto pašalinimas;
- 5) grafeno lakšto perkėlimas ant CTLM darinių.

Bandiniams gaminti buvo naudojamos silicio plokštelės, ant kurių terminiu būdu buvo suformuotas SiO₂ sluoksniš. Si storis – 500 μm, SiO₂ – 250 nm. Padėklams paruošti fotolitografijai buvo atliekami pirmasis (SC-1) (Standard Clean 1) ir antrasis SC-2 (Standard Clean 2) RCA (Radio Corporation of America) žingsniai. SC-1 valymo metu Si/SiO₂ plokštelė buvo plaunama

H₂O/NH₃/H₂O₂ (5:1:1) tirpalu 10 min. Plaunant naudota tirpalo temperatūra – 350 K. Ši procedūra skirta nuvalyti organinę taršą nuo padėklo. Vėliau taikytas SC-2 etapas. Šio etapo metu Si/SiO₂ plokštelė buvo plaunama H₂O/HCl/H₂O₂ (6:1:1) tirpalu 10 min. Plaunant naudota tirpalo temperatūra buvo 350 K. Po plovimo Si/SiO₂ plokštelės buvo nuskalautos dejonizuotu vandeniu ir išdžiovintos suspaustomis azoto dujomis.

Siekiant sukurti CTLM kontaktines struktūras ant Si/SiO₂ plokštelių prieš metalizacijos etapą buvo atliekama fotolitografija. Fotolitografijai buvo naudojamas AZ-5214E fotorezistas. Piešinių ryškinimui buvo naudojamas AZ-351B ryškiklis, kuris buvo skiedžiamas dejonizuotu vandeniu santykiu 1 ir 4 (AZ-5214E:H₂O). Fotolitografijos etapas galima sugrupuoti tokia tvarka:

- 1) Si/SiO₂ plokštelės džiovinimas ant kaitlentės 1 minutę;
- 2) po džiovinimo praėjus 1 min. užnešamas neskiestas fotorezistas (užnešimo parametrai: sukimo greitis – 5000 aps/min., laikas – 30 s, įgreitėjimas – 3000 aps/s);
- 3) užneštas fotorezistas ant kaitlentės džiovinamas 1 min.;
- 4) eksponavimas su CTLM šablonu (trukmė 5 s);
- 5) sukietinimas, kurio metu Si/SiO₂ plokštelė su užneštu fotorezistu kaitinama ant kaitlentės 390 K temperatūroje 2 min.;
- 6) eksponavimas be šablono (trukmė 45 s);
- 7) ryškinimas 20 s ryškiklyje, kuris praskiestas dejonizuotu vandeniu santykiu 1 ir 4 (AZ-5214E:H₂O);
- 8) išryškintus CTLM dariniai įvertinami optine mikroskopija.

Bandiniai su paruoštu rezisto sluoksniu buvo metalizuojami magnetroninio dulkinimo metodika. Metaliniai sluoksniai buvo dengiami nuolatinės srovės režimu Angstrom Engineering EvoVac įrenginiu. Ypač švarus (5 klasės) argonas buvo naudojamas sluoksniams garinti nuo metalinių taikinių. CTLM bandiniams su Au kontaktais buvo garinamas 180 nm storio metalinis sluoksnis, CTLM bandiniams su Ni kontaktu – 80 nm metalinis sluoksnis. Po metalizacijos rezisto pašalinimas buvo atliekamas naudojant AZ100 rezisto atkėliklį. Po atkėlimo ant Si/SiO₂ plokštelių SiO₂ sluoksnio buvo sudaryta apskritiminių metalinių kontaktų, atskirtų izoliuojančiu sluoksniu, matrica, kurios fragmentas pavaizduotas 3.1. (a) pav. Jame geltona spalva žymi metalinius kontaktus, o pilkos/violetinės spalvos žiedai – izoliuojantį sluoksnį. Izoliuojančio elemento plotis visose CTLM matricose kito identišškai ir buvo lygus 5 μm, 10 μm, 15 μm, 20 μm, 25 μm ir 30 μm. Vidinio skritulio formos kontakto skersmuo – 100 μm.

Tyrimė buvo naudojamas komercinis grafenas, gautas iš įmonės Graphenea. Didelio ploto grafeno lakštai buvo užauginti CVD metodu ant vario folijos. Nuo Cu folijos ant Si/SiO₂/metalo darinių grafenas buvo

perkeltas įprasta technika, naudojant polimerą (PMMA) kaip laikančiąją plėvelę [140]. Pirmajame etape PMMA buvo užneštas ant grafeno/Cu folijos pagrindo paviršiaus. Išdžiovinta 425 K temperatūroje apie 30 minučių vario folija buvo nuėsdinta HCl:H₂O₂:H₂O (5:2:30) tirpalu. Ėsdinta kambario temperatūroje, ėsdinimo trukmė apie 20 minučių. Galiausiai PMMA plėvelė su grafenu buvo nuplaunama dejonizuotame vandenyje (3 kartus po maždaug 20 minučių). PMMA/Cu/grafeno struktūra (grafeno sluoksnis nukreipiamas į viršų) buvo užnešama ant CTLM kontaktų, suformuotų ant SiO₂/Si padėklo. Paskutiniame etape PMMA buvo ištirpintas chloroforme per maždaug 15 valandų. Likučiai buvo pašalinti kruopščiai nuplaunant izopropilo alkoholiu. Po džiovinimo CTLM mėginiai su grafeno lakštu, prilipusiu prie metalinių kontaktų paviršių, buvo paruošti disertacijoje pateiktiems tyrimams.

4. GRAFENO IR METALO VERTIKALIAUS ELEKTRINIO KONTAKTO TIKSLINGO IŠKAITINIMO ĮTAKOS TYRIMŲ REZULTATAI

Elektrinių kontaktų formavimo sąlygų parinkimu dažnai galima pagerinti elektroninių prietaisų charakteristikas arba optimizuoti prietaisų technologinį procesą. Šiame skyriuje aptariami vienos iš kontaktų formavimo procedūros – tikslingo aukštatemperatūrio iškaitinimo – trukmės įtakos grafeno ir metalo vertikalaus darinio savybėms ir kontakto parametrų tyrimų rezultatai bei jų pagrindu pateikiamos originalios rekomendacijos. bandiniai buvo iškaitinti Ar 2 l/min. dujų sraute, 575 K temperatūroje, temperatūros kėlimo greitis – 10 K/s.

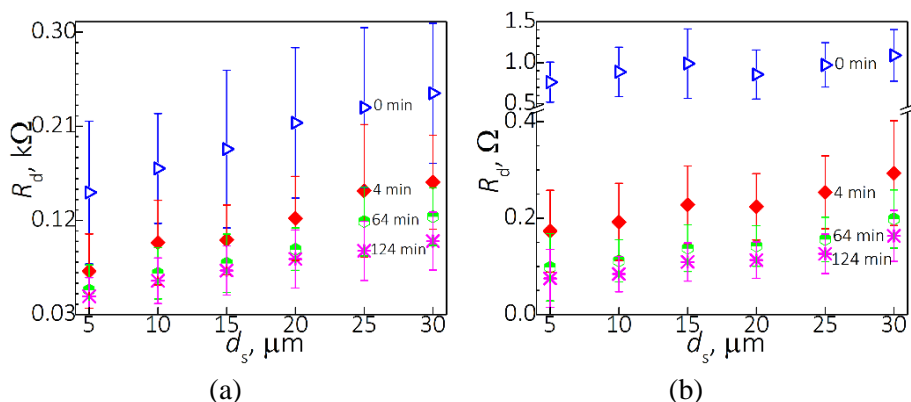
4.1. ELEKTRINIŲ PARAMETRŲ, APRAŠANČIŲ GRAFENO BEI METALO KONTAKTĄ, PRIKLAUSOMYBĖ NUO IŠKAITINIMO TRUKMĖS

Eksperimentiniuose tyrimuose buvo naudojami vertikalios sluoksniuotos struktūros CTLM bandiniai, kuriems pagaminti buvo naudojamas CVD būdu užaugintas grafenas. Si/SiO₂ plokštelės buvo naudojamos kaip padėklas. CTLM bandiniai buvo sudaryti iš varžinių elementų matricos. Varžinių elementų matricoje optinės litografijos būdu buvo suformuotos dvi sritys. Pirmoji – metalinio kontakto sritis. Antroji – tarp metalinių kontaktų esanti SiO₂ sritis – izoliatoriaus sritis. Varžinių elementų matricos tarpkontaktinis atstumas d_s buvo lygus 5 μm , 10 μm , 15 μm , 20 μm , 25 μm ir 30 μm . Darinių metaliniams kontaktams suformuoti magnetroninio dulkinimo metu buvo suformuoti metaliniai sluoksniai. Šiame darbe buvo tirti dviejų tipų CTLM bandiniai, t. y. su Au kontaktais ir su Ni kontaktais.

Iškeltam tikslui pasiekti buvo tiriamos vdV tipo kontaktų, sudarytų iš grafeno ir Au arba Ni kontaktų, elektrinės charakteristikos keičiant iškaitinimo trukmę. CTLM bandinių varžinių elementų varžos R_d priklausomybė nuo atstumo d_s , esant skirtingoms iškaitinimo trukmėms, pavaizduota 4.1. pav.: (a) dalyje pateikti CTLM bandinių su Au kontaktais $R_d(d_s)$ rezultatai, 4.1. (b) – CTLM bandinių su Ni kontaktais $R_d(d_s)$ rezultatai. Abiejuose grafikuose mėlynos spalvos taškai atitinka R_d vertes prieš kontaktų iškaitinimo procedūrą. Raudonos spalvos taškai vaizduoja R_d vertes po 4 min. iškaitinimo, žalios – po 64 minučių, purpurinės – po 124 minučių iškaitinimo. Au CTLM bandinių su CVD grafenu varžų vertės, kaip pateikta 4.1. (a) pav., prieš kontaktų iškaitinimo procedūrą buvo kiek mažesnės nei 300 Ω . Po

kontaktų iškaitinimo buvo stebimas $R_d(d_s)$ sumažėjimas. Didžiausias vidutinis varžos R_d sumažėjimas, lyginant su varžų vertėmis, kurios buvo išmatuotos iki iškaitinimo, t. y. $t_{an.} = 0$ min., buvo stebimas po 4 minučių iškaitinimo. Šis sumažėjimas nuo pradinės vertės siekė 42 %. Po vėlesnių iškaitinimo etapų – 64 min. ir 124 min., lyginant su R_d vertėmis, kai $t_{an.} = 0$ min., vidutinis R_d sumažėjimas nuo pradinės vertės siekė 56 % ir 62 %.

4.1. (b) pav. pateikta CTLM bandinių su Ni kontaktais varžos R_d priklausomybė nuo d_s , esant skirtingoms iškaitinimo trukmėms. Ni bandinių bendros varžos R_d vidutinė vertė iki kontaktų iškaitinimo procedūros buvo apie 1 k Ω . Ilginant iškaitinimo trukmę R_d vertės mažėjo. Po 4 minučių iškaitinimo CTLM bandinių su Ni kontaktais varža R_d sumažėjo 72 %. Po 64 min. ir 124 min. bendras varžos R_d sumažėjimas nebuvo toks ryškus ir siekė 82 % ir 85 %, lyginant su R_d vertėmis, kurios buvo užregistruotos prieš grafeno darinių temperatūrinį apdirbimą.



4.1. pav. CTLM bandinių varžinių elementų varžos R_d priklausomybė nuo atstumo tarp metalinių kontaktų d_s , esant skirtingoms iškaitinimo trukmėms. (a) CTLM Au bandiniai (b) – CTLM Ni bandiniai.

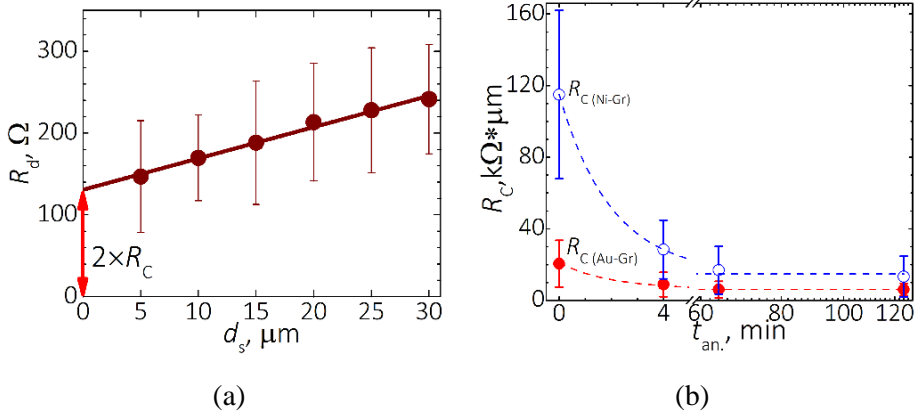
Nagrinėjant $R_d(d_s)$ priklausomybes yra svarbu įvertinti R_d sankirtos padėtis su ordinačių ($d_s = 0$) ir absčių ($R_d = 0$) ašimis bei $R_d(d_s)$ priklausomybės polinkį. Kai yra tenkinama $d_s = 0$ sąlyga, R_d tampa lygi dvigubai kontaktinei varžai, taigi, $R_d(0) = 2 \times R_{C^*}$. Šią vertę, gautą matuojant CTLM bandinius, žymi raudona linija, pateikta 4.2. (a) pav. Įprastai kontaktinė varža yra perskaičiuojama atsižvelgiant į kontakto perimetrą, t. y. $R_C = R_{C^*} \times \pi r$, čia r yra CTLM darinio vidinio apskritiminio kontakto spindulys ir šiame darbe r vertė yra lygi 50 μm . Kontaktinės varžos R_C matavimo vienetas yra $\Omega \times \mu m$. 4.2. (b) pav. pateiktos CTLM bandinių su Au (raudoni taškai) ir Ni (mėlyni taškai) kontaktais kontaktinės varžos R_C priklausomybė nuo iškaitinimo

trukmės buvo aproksimuotos eksponentinio gesimo funkcija, kurios matematinis pavidalas aprašytas (4.1) formule:

$$R_C = R_{C0} + \alpha_{Me} e^{\left(\frac{-t}{\tau_{Me}}\right)}. \quad (4.1)$$

Gauta R_{C0} vertė Au CTLM kontaktams buvo lygi 6,2 k Ω . R_{C0} vertė Ni CTLM kontaktams buvo didesnė kiek daugiau nei 2 kartus ir buvo lygi 14,8 k Ω . Konstanta τ_{Me} aproksimacijos metu buvo fiksuota bei lygi 2.

Remiantis elektriniais matavimais, kurie buvo atlikti termiškai formuojant kontaktus tarp metalinių sluoksnių ir grafeno lakšto, nustatyta, kad didžiausias R_C sumažėjimas įvyko po 4 minučių temperatūrinio kontaktų apdirbimo. Po šio iškaitinimo etapo CTLM bandinių su Au kontaktais R_C sumažėjimas siekė 57 %, o CTLM bandinių su Ni kontaktais R_C sumažėjo 75 %.



4.2. pav. (a) CTLM bandinių varžinių elementų varžos R_d priklausomybė nuo atstumo d_s . (b) CTLM bandinių su Au (raudoni taškai) ir Ni (mėlyni taškai) sluoksniais kontaktinės varžos R_C priklausomybė nuo iškaitinimo trukmės t_{an} .

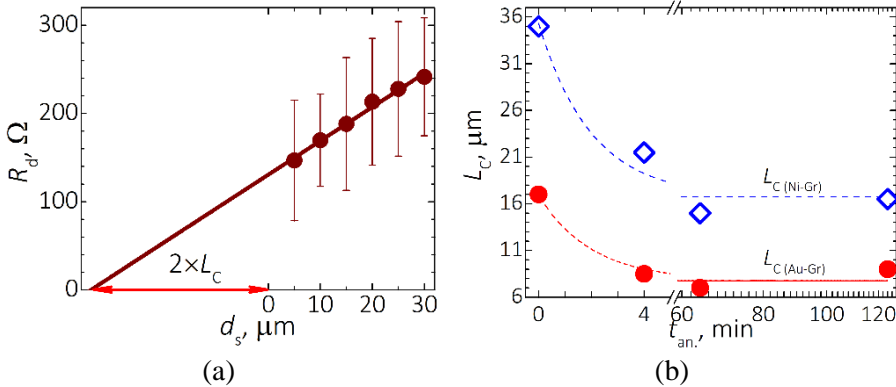
Ilginant iškaitinimo trukmę, CTLM bandinių kontaktinė varža sumažėjo nežymiai. CTLM bandinių su Au kontaktais R_C sumažėjimas po 124 min. iškaitinimo siekė 70 %, o CTLM Ni bandinių R_C sumažėjo 82 %, kai $t_{an} = 124$ min. Suformuotų grafeno darinių su Ni kontaktais R_C buvo 2 kartus mažesnė nei grafeno darinių kontaktinė varža su Au kontaktais.

Kitas svarbus metalo ir grafeno kontaktus aprašantis dydis – pernašos ilgis L_C . Dydis L_C yra apskaičiuojamas remiantis $R_d(d_s)$ priklausomybėmis, kurios yra aproksimuojamos klasikiniu Omo dėsniumi. Atstumas L , apskaičiuotas, kai aproksimuojanti tiesė atkerta abscisų ašį, yra lygus $|2 \times L_C|$. Grafinis $2 \times L_C$ atvaizdavimas pateiktas 4.3. (a) pav. Pernašos ilgio L_C priklausomybė nuo iškaitinimo trukmės t_{an} , tirtuose vdV tipo kontaktuose pateikta 4.3. (b) pav.

Raudoni taškai žymi CTLM bandinių su Au kontaktais L_C dydžio priklausomybę nuo iškaitinimo trukmės, mėlyni taškai nurodo CTLM bandinių su Ni kontaktais priklausomybę nuo t_{an} . L_C rezultatai buvo aproksimuojami eksponentinio gesimo funkcija, išreikšta (4.2):

$$L_C = L_{C0} + \alpha_{Me} e^{\left(\frac{-t}{\tau_{Me}}\right)}. \quad (4.2)$$

Dydis L_{C0} Au CTLM bandiniams buvo lygus $7,8 \mu\text{m}$, Ni CTLM bandiniams – $18,6 \mu\text{m}$. Konstanta τ_{Me} buvo fiksuota ir lygi 2.



4.3. pav. (a) CTLM bandinių varžinių elementų varžos R_d priklausomybė nuo atstumo d_s . (b) Pernašos ilgio L_C priklausomybė nuo iškaitinimo trukmės t_{an} . CTLM bandiniuose su Au (raudoni taškai) ir Ni (mėlyni taškai) sluoksniais.

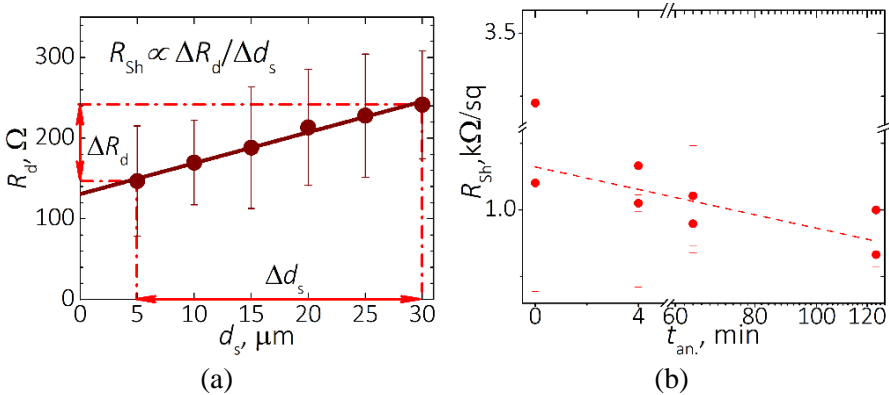
Kontaktų iškaitinimo eksperimentas parodė, kad didžiausias L_C sumažėjimas CTLM bandiniams su Au ir Ni kontaktais įvyko, kai temperatūrinio kontaktų formavimo vertė buvo lygi 4 min. Lyginant su pernašos ilgio verte iki CTLM bandinių iškaitinimo, kai $t_{an} = 0 \text{ min.}$, L_C CTLM bandiniams su Au kontaktais po 4 min. kontaktų iškaitinimo sumažėjo 50 %. CTLM Ni bandinių L_C dydis sumažėjo 39 %. Ilginant iškaitinimo trukmę, L_C vertė praktiškai nekito. Be to, L_C vertė po CTLM bandinių su Ni kontaktais kontaktų iškaitinimo buvo beveik 2 kartus didesnė nei Au bandinių.

Tiriant iškaitinimo trukmės įtaką CTLM bandiniams su CVD grafenu, taip pat buvo analizuota grafeno sluoksnio, esančio ant izoliatoriaus, sluoksnio varžos R_{Sh} priklausomybė nuo iškaitinimo trukmės t_{an} . Ši priklausomybė yra pateikta 4.4. (b) pav. Sluoksnio varža R_{Sh} gaunama pasinaudojus $R_d(d_s)$ priklausomybe, pateikta 4.4. (a) pav. $R_d(d_s)$ polinkis yra proporcingas R_{Sh} , pasinaudojus kontakto perimetru, gaunama R_{Sh} vertė, kurios matavimo vienetai yra Ω/sq . Sluoksnio varžos R_{Sh} vertė po kontaktų temperatūrinio

formavimo sumažėjo nežymiai ir buvo lygi apie 1 kΩ/sq. Sluoksnio varžos kitimo nuo iškaitinimo trukmės rezultatai buvo aproksimuoti tiesine funkcija, kurios išraiška pateikta (4.3) lygties pavidalu:

$$R_{Sh} = R_{Sh0-G/SiO2} - \beta t. \quad (4.3)$$

Dydis $R_{Sh0-G/SiO2}$ buvo lygus 4,3 kΩ/sq. Kita vertus, temperatūrinis kontaktų formavimas nežymiai pakeičia grafeno lakšto, esančio ant izoliatoriaus, varžą R_{Sh} .



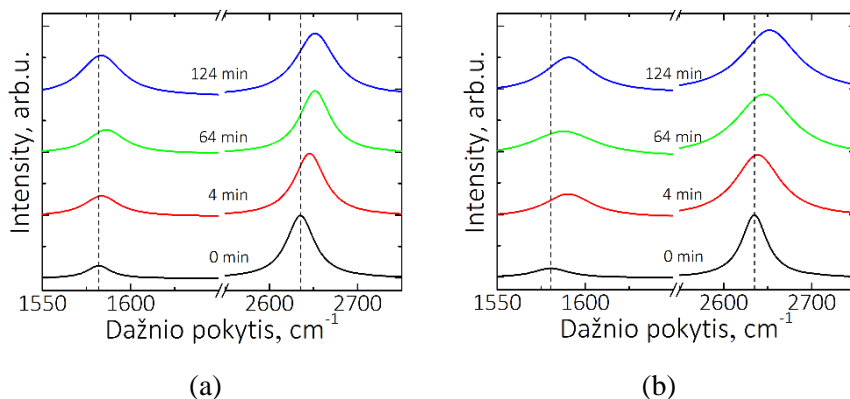
4.4. pav. (a) CTLM bandinių varžinių elementų varžos priklausomybė nuo atstumo d_s . (b) Sluoksnio varžos R_{Sh} priklausomybė nuo iškaitinimo trukmės $t_{an.}$

Analizuojant CTLM bandinių kontaktinės varžos R_C ir pernašos ilgio L_C priklausomybę nuo kontaktų iškaitinimo trukmės, galima išskirti dvi skirtingo pobūdžio tendencijas. Pirmuoju atveju kiekybinis kontaktinės varžos ir pernašos ilgio pokytis įvyksta per trumpą laiką, t. y. ≤ 4 min. Antrajam temperatūriniam kontaktų formavimo etapui yra būdingas nežymus šių dydžių kitimas, kuris yra stebimas per ilgą laiką ($\gg 4$ min.). Elektrinių parametrų, t. y. kontaktinės varžos, sluoksnio varžos ir pernašos ilgio kitimas, ilginant kontaktų temperatūrinio formavimo trukmę, bus aptartas detaliau nagrinėjant elektrinio kontakto formavimo modelį šio skyriaus pabaigoje.

4.2. GRAFENO IR METALO SANDŪROS CHARAKTERIZAVIMAS RAMANO SPEKTROSKOPIJA

Keičiant temperatūrinio kontaktų formavimo trukmę, Ramano spektroskopija buvo tiriami legiravimo ir įtempimų pokyčiai grafeno lakšte,

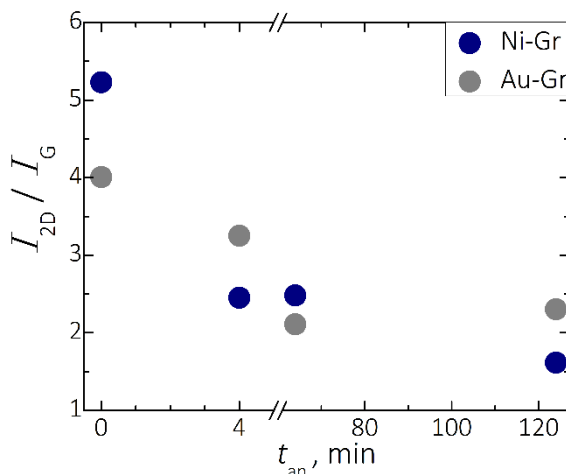
esančiame ant metalinių kontaktų ir izoliuojančio padėklo. 4.5. pav. pateikti CVD grafeno Ramano spektrai, kurie buvo gauti analizuojant grafeno sluoksnį, perkeltą ant (a) Au ir (b) Ni kontaktų. Pateiktame grafike juoda spalva pažymėtas Ramano spektras buvo pamatuotas prieš iškaitinimą, raudona – po 4 minučių, žalia – po 64 minučių, mėlyna – po 124 minučių kontaktų iškaitinimo. CVD grafeno Ramano spektrams, pamatuotiems ant metalinių kontaktų, buvo būdingas G ir 2D smailių padėčių (pos(G) ir pos(2D)) poslinkis į trumpųjų bangų pusę bei G ir 2D smailių plokčių pusiniame aukštyje (FWHM(G) ir FWHM(2D)) didėjimas, ilginant temperatūrinio kontaktų formavimo trukmę.



4.5. pav. Grafeno, esančio ant metalinių kontaktų, Ramano spektrai, gauti matuojant (a) Au ir (b) Ni bandinius po skirtingų iškaitinimo trukmių. Adaptuota pagal [141].

Grafeno darinių Ramano spektrų analizė parodė, kad spektrų, esančių ant Ni paviršiaus FWHM(G) ir FWHM(2D) vertės beveik du kartus didesnės nei grafeno, esančio ant Au sluoksnio paviršiaus. Be to, nustatyta, kad didinant iškaitinimo trukmę $t_{an.}$, mažėjo 2D ir G smailių aukščių santykis. pos(G) ir pos(2D) slinkimasis į trumpųjų bangų pusę bei FWHM(2D) didėjimas yra siejamas su *p*-tipo legiravimo didėjimu grafeno sluoksnyje [142]–[144]. FWHM(G) didėjimas gali būti priskiriamas defektų atsiradimui grafeno sluoksnyje [145]. Tačiau defektinės D smailės atsiradimas grafeno Ramano spektruose dėl kontaktų iškaitinimo nebuvo pastebėtas. Be to, G ir 2D smailių padėčių slinkimasis, ilginant metalų su grafeno lakštu kontaktų iškaitinimo trukmę, gali būti siejamas su gniuždančio įtempimo didėjimu grafeno sluoksnyje [89], [92].

4.5. pav. pateikti grafeno, esančio ant metalinių sluoksnių, Ramano spektrai buvo analizuojami išskiriant spektrams būdingus parametrus. Grafeno Ramano spektrų 2D ir G smailių intensyvumo santykis I_{2D}/I_G priklauso nuo krūvininkų tankio, kuriam didėjant, I_{2D}/I_G mažėja [75]. 4.6. pav. pateikta grafeno, esančio ant metalinių sluoksnių, I_{2D}/I_G priklausomybė nuo iškaitinimo trukmės. Prieš CTLM bandinių su Au sluoksniu iškaitinimą I_{2D}/I_G santykis buvo 4. Prieš CTLM bandinių su Ni sluoksniu iškaitinimą I_{2D}/I_G santykis buvo kiek didesnis nei 5. Ilginant iškaitinimo trukmę, I_{2D}/I_G santykis grafeno dariniuose su Au ir Ni sluoksniais mažėjo. Po 124 minučių iškaitinimo I_{2D}/I_G santykis grafeno dariniuose su Au buvo lygus 2,5, o I_{2D}/I_G santykis grafeno dariniuose su Ni sluoksniu buvo lygus 1,6. I_{2D}/I_G santykio sumažėjimas CTLM bandiniuose su Ni sluoksniu buvo gerokai didesnis nei grafeno dariniuose su Au sluoksniu.



4.6. pav. Grafeno, esančio ant metalinių sluoksnių, I_{2D}/I_G priklausomybė nuo iškaitinimo trukmės.

Grafeno Ramano spektrai buvo aproksimuojami Lorencio tipo komponentėmis. Aproksimacijos būdu gautos vertės $\text{pos}(G)$, $\text{pos}(2D)$, $\text{FWHM}(G)$ ir $\text{FWHM}(2D)$, esant skirtingoms kontaktų iškaitinimo trukmėms, pateiktos 4.1. ir 4.2. lentelėse. Iš jų matyti, kad, ilginant kontaktų iškaitinimo trukmę, didėja $\text{FWHM}(G)$ ir $\text{FWHM}(2D)$ vertės. Didžiausias $\text{FWHM}(G)$ vertės pokytis įvyko po 4 minučių kontaktų iškaitinimo.

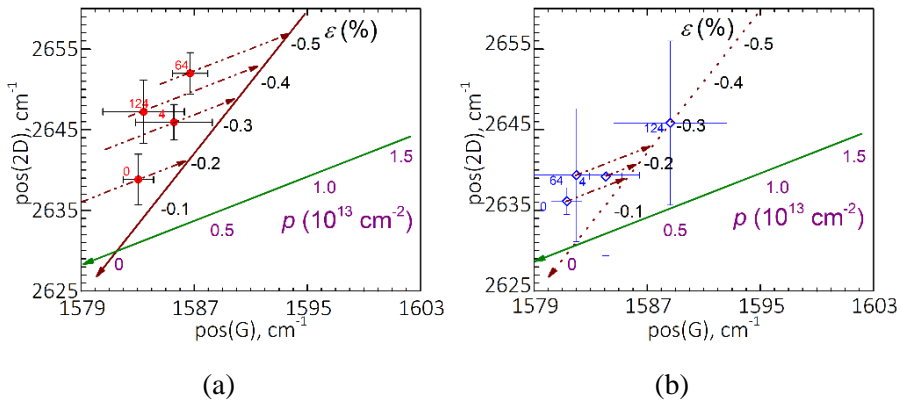
4.1. lentelė. Grafeno, esančio ant Au ir Ni kontaktų, Ramano smailių padėčių pos(G) bei pos(2D) kitimas nuo kontaktų temperatūrinio formavimo trukmės.

$t_{an.}, \text{min.}$	pos(G), cm^{-1}		pos(2D), cm^{-1}	
	Au-Gr	Ni-Gr	Au-Gr	Ni-Gr
0	1582	1580	2635	2635
4	1584	1590	2646	2639
64	1586	1588	2652	2646
124	1586	1596	2649	2656

4.2. lentelė. Grafeno, esančio ant Au ir Ni kontaktų, Ramano smailių pločių pusiniame aukštyje FWHM(G) bei FWHM(2D) kitimas nuo kontaktų temperatūrinio formavimo trukmės.

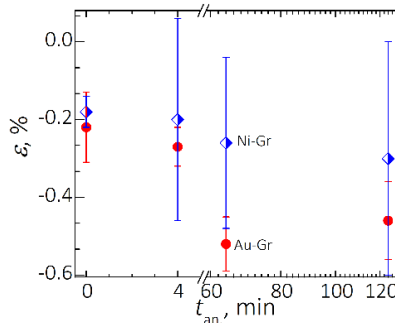
$t_{an.}, \text{min.}$	FWHM(G), cm^{-1}		FWHM(2D), cm^{-1}	
	Au-Gr	Ni-Gr	Au-Gr	Ni-Gr
0	18	25	38	35
4	24	33	42	63
64	26	45	42	79
124	29	33	44	78

4.7. pav. pateikta vidutinių 2D smailės padėties verčių priklausomybė nuo vidutinių G smailės padėties verčių, esant skirtingoms kontaktų iškaitinimo trukmėms. 4.7. pav. (a) vaizduoja rezultatus, gautus matuojant grafeno Ramano spektrus ant Au kontakto paviršiaus. Iš pateiktų rezultatų matyti, kad CVD grafeno sluoksnyje, esančiame ant Au paviršiaus, didinant iškaitinimo trukmę gniuždantys įtempimai ε didėja. Ilginant iškaitinimo trukmę $t_{an.}$ didėjo gniuždantys įtempimai ε ir CVD grafeno sluoksnyje, esančiame ant Ni sluoksniu paviršiaus. CTLM bandinių su Ni kontaktais pos(2D) nuo pos(G) rezultatai, esant skirtingoms kontaktų iškaitinimo trukmėms, pateikti 4.7. (b) pav. Abiejuose Au ir Ni bandiniuose dominuojantis mechanizmas yra gniuždantysis įtempimas, tačiau legiravimo kitimas nebuvo stebimas.



4.7. pav. 2D smailės padėties priklausomybė nuo G smailės padėties, esant skirtingoms iškaitinimo trukmėms: (a) rezultatai grafenui, perkeltam ant Au sluoksnio paviršiaus, ir (b) rezultatai grafenui, perkeltam ant Ni sluoksnio paviršiaus. Žalia ir ruda kreivės adaptuotos pagal metodiką, pateiktą [146].

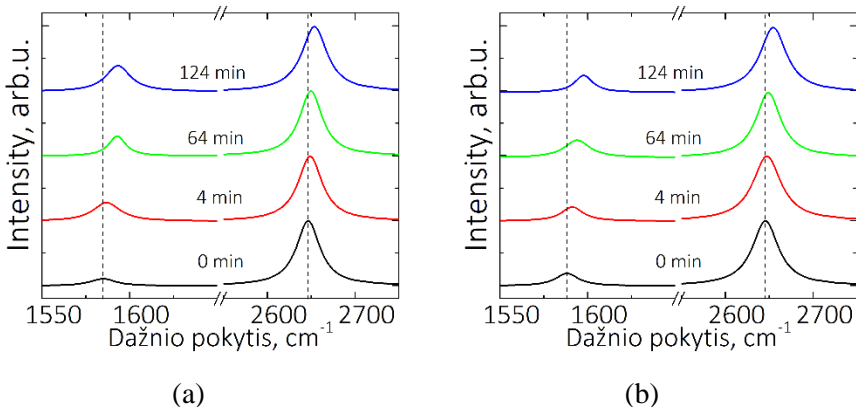
4.8. pav. pateikta gniuždymo įtempimo grafeno sluoksnyje ant metalinių paviršių priklausomybė nuo kontaktų iškaitinimo trukmės. Nustatyta, kad gniuždantieji įtempimai grafeno sluoksnyje didėja, kai metalinių sluoksnių su grafeno lakštu temperatūrinio kontaktų formavimo trukmė ilgėja. Kaip matyti iš 4.8. pav. pateikto grafiko, Au ir Ni bandinių ε vertės praktiškai sutampa, kai $t_{an.} = 0$ min. arba 4 min. Grafeno sluoksnio, esančio ant Au paviršiaus, ε vertės tampa gerokai didesnės nei grafeno sluoksnio, esančio ant Ni kontaktų, kai $t_{an.} > 4$ min. Tyrimo metu gauta, kad tuo metu, kai $t_{an.} > 4$ min., vidutinė gniuždymo įtempimo vertė grafeno sluoksnyje ant Au kontakto yra 1,9 karto didesnė nei grafeno ant Ni kontakto atveju.



4.8. pav. Mechaninių deformacijų kitimas nuo iškaitinimo trukmės grafeno sluoksnyje, perkeltame ant metalinių sluoksnių paviršiaus.

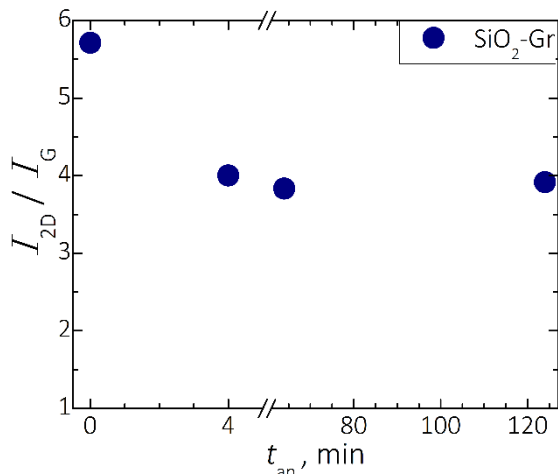
Remiantis Ramano spektroskopijos matavimais, buvo stebimas grafeno Ramano spektrų G ir 2D smailių slinkimasis ir plėtėjimas ilginant kontaktų iškaitinimo trukmę. Šie kitimai yra siejami su *p*-tipo legiravimo didėjimu grafeno sluoksnyje, kurį, manoma, besiformuojant kontaktui sukelia besikeičianti grafeno sąveika su padėklu. Remiantis metodika, identifikuojančia legiravimo ir įtempimo kitimus grafeno sluoksnyje [15], buvo stebimas grafeno lakšto, esančio ant metalinių kontaktų, gniuždančiojo įtempimo didėjimas ilginant kontaktų iškaitinimo trukmę.

Grafeno sluoksniu, esančiu ant izoliatoriaus paviršiaus, Ramano spektrai pateikti 4.9. pav. (a) Au ir (b) Ni CTLM bandiniams. Tiriant grafeno Ramano spektrų kitimą nuo iškaitinimo trukmės, pastebėta, kad grafenui, esančiam ant SiO₂ paviršiaus, nebūdingas G ir 2D smailių pločio pusiniame aukštyje didėjimas. Be to, charakteringų 2D ir G smailių intensyvumo santykio I_{2D}/I_G mažėjimas, ilginant iškaitinimo trukmę, buvo kur kas mažesnis nei lyginant su spektrais, gautais atliekant grafeno Ramano matavimus ant metalinių kontaktų paviršiaus. Grafeno sluoksniu, esančiu ant izoliatoriaus paviršiaus, Ramano spektrų G ir 2D smailių padėtys prieš kontaktų iškaitinimą buvo pasislinkusios į ilgujų bangų pusę, lyginant su ant metalinių kontaktų perkeltos grafeno monosluoksniu Ramano spektrais, kai $t_{an.} = 0$ min. Taigi, $\text{pos}(G)$ ir $\text{pos}(2D)$ vertės pasislinko į trumpųjų bangų pusę, ilginant temperatūrinio kontaktų formavimo trukmę. Po metalinių kontaktų su grafeno lakštu iškaitinimo, $\text{pos}(G)$ ir $\text{pos}(2D)$ vertės, gautos tiriant grafeno sluoksnį, esantį ant izoliatoriaus ir ant metalinių kontaktų paviršiaus, buvo panašios.



4.9. pav. Grafeno sluoksniu, esančiu ant izoliatoriaus paviršiaus, Ramano spektrai, gauti matuojant (a) Au ir (b) Ni bandinius po skirtingų iškaitinimo trukmių. Adaptuota pagal [141].

Grafeno, esančio ant izoliatoriaus, smailių intensyvumo santykio I_{2D}/I_G priklausomybė nuo iškaitinimo trukmės pateikta 4.10. pav. Matyti, kad prieš bandinių iškaitinimą I_{2D}/I_G santykis buvo lygus 5,7. Po 4 minučių iškaitinimo I_{2D}/I_G santykis sumažėjo iki 4 ir, ilginant iškaitinimo trukmę, I_{2D}/I_G santykio kitimas nebuvo stebimas.



4.10. pav. Grafeno, esančio ant izoliatoriaus, I_{2D}/I_G priklausomybė nuo iškaitinimo trukmės.

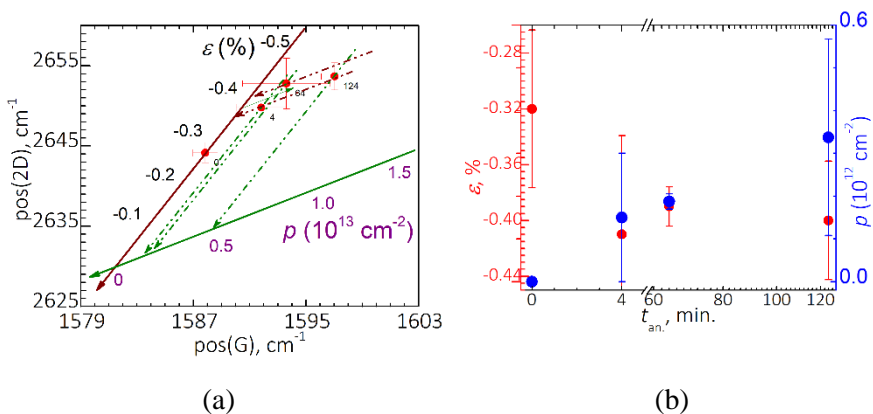
G ir 2D smailių padėties ir pločio pusiniame aukštyje vertės, gautos analizuojant grafeno Ramano spektrus, išmatuotus ant izoliatoriaus paviršiaus bei keičiant kontaktų iškaitinimo trukmę, pateiktos 4.3. lentelėje. Šiuo atveju dėl iškaitinimo kito tik G ir 2D smailių padėtys, o FWHM(G) ir FWHM(2D) vertės praktiškai nekito.

4.3. lentelė. Grafeno vienasluoksnio Ramano smailių padėčių ir pločių pusiniame aukštyje kitimas nuo iškaitinimo trukmės.

$t_{an.}, \text{min.}$	Pos(G, 2D), cm^{-1}		FWHM(G, 2D), cm^{-1}	
	G	2D	G	2D
0	1587	2647	17	35
4	1589	2649	17	37
64	1594	2650	15	34
124	1596	2655	15	36

Vidutinės pos(2D) vertės priklausomybė nuo vidutinės pos(G) vertės, esant skirtingai kontaktų iškaitinimo trukmei, gautos matuojant Ramano

spektrus grafeno, esančio ant izoliatoriaus paviršiaus, pateiktos 4.11. (a) pav. 4.11. (b) pav. pateikta įtempimų ir legiravimo priklausomybė nuo iškaitinimo trukmės grafeno lakšte, esančiame ant izoliatoriaus. Gniuždančio įtempimo vertė grafeno sluoksnyje prieš kontaktų temperatūrinį formavimą buvo lygi $\varepsilon = -0,32$ %. Ši vertė didesnė, lyginant su ε vertėmis, kurios buvo gautos atliekant grafeno Ramano matavimus ant metalinių kontaktų paviršiaus prieš kontaktų iškaitinimą. Po 4 minučių iškaitinimo ε vertė padidėjo ir tapo lygi $-0,41$ %. Pastebėta, kad, kai kontaktų iškaitinimo trukmė $t_{an.} > 4$ min., įtempimai CVD grafeno sluoksnyje, esančiame ant SiO_2 padėklo, nekito. Be to, legiravimas grafeno sluoksnyje, perkeltame ant izoliuojančio padėklo, didėjo, o krūvininkų tankis p dėl kontaktų iškaitinimo siekė $p = 0,35 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Legiravimo padidėjimas grafeno sluoksnyje siejamas su atmosferinio deguonies ir vandens prisijungimu prie grafeno sluoksnio. Be to, krūvininkų tankis kinta dėl pakitusios sąveikos su padėklu po iškaitinimo [14], [15].



4.11. pav. (a) 2D smailės padėties priklausomybė nuo G smailės padėties. (b) Mechaninių deformacijų (raudoni taškai) ir legiravimo (mėlyni takai) kitimas grafeno sluoksnyje, esančiame ant izoliatoriaus.

Ilginant kontaktų temperatūrinio formavimo trukmę grafeno lakšte, perkeltame ant izoliuojančio padėklo paviršiaus, buvo stebimas dviejų mechanizmų kitimas. Pirmasis kitimas – p -tipo legiravimo didėjimas, ilginant kontaktų iškaitinimo trukmę. Šis kitimas buvo stebimas viso iškaitinimo metu. Be to, kontaktų iškaitinimo metu buvo stebimas gniuždančiojo įtempimo padidėjimas grafeno lakšte. Didžiausias ε padidėjimas buvo stebimas po 4 min. iškaitinimo. Ilginant iškaitinimo trukmę, ε kito nežymiai.

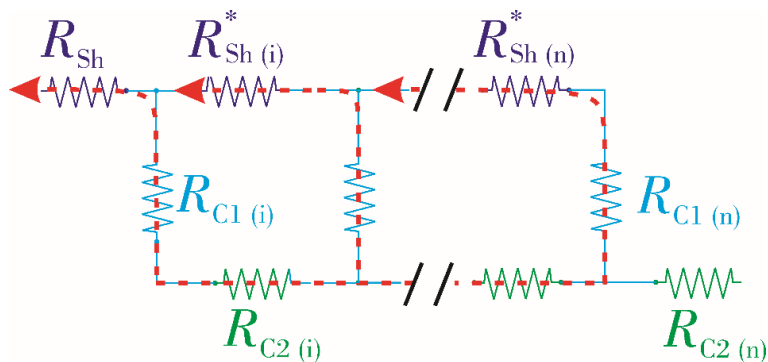
4.3. KONTAKTO, SUDARYTO IŠ GRAFENO LAKŠTO BEI METALINIO SLUOKSNIO, EKVIVALENTINĖ GRANDINĖ

Elektrinių parametų kitimas, keičiant iškaitinimo trukmę, gali būti aiškinamas dėl pasikeitusios srovės pernašos tarp grafeno sluoksnio ir metalinio kontakto. Srovės pernašos modelis grafeno dariniuose apima Džaulio šilumos efektą, elektrostatinius reiškinius bei srovės sutankėjimą ties metalinio kontakto kraštu [147]. Srovės sutankėjimas atsiranda, kai pernaša vyksta tarp grafeno ir baigtinio ilgio metalinio kontakto. Srovės sutankėjimas lemia netolygų srovės tankio pasiskirstymą. Srovės tankis yra didžiausias ties metalinio kontakto kraštu ir mažėja tolstant nuo kontakto. Be to, srovės sutankėjimas grafeno dariniuose gali priklausyti nuo to, kokie metaliniai kontaktai yra naudojami [61], [39].

Dėl srovės tankio kitimo ties metalinio kontakto kraštu gali kisti grafeno darinių kontaktinė varža [148], [149]. Supaprastinta ekvivalentinė grandinė, iliustruojanti kontaktinės varžos ir sluoksnio varžos kitimus dėl iškaitinimo procedūros grafeno ir metalo kontaktuose pateikta 4.12. pav. Srovės išplitimas ekvivalentinės grandinės schemoje pažymėtas raudonomis punktyrinėmis rodyklėmis. Šiame modelyje daroma prielaida, kad kontaktinė varža susideda iš dviejų komponentių – R_{C1} ir R_{C2} . Komponentė R_{C1} atitinka vdV tipo kontaktą. Tokio tipo kontaktas priklauso nuo susiformavusio atstumo tarp metalinio kontakto ir CVD grafeno sluoksnio. Kontaktų iškaitinimas gali sumažinti susidariusį tarpą bei sumažinti R_{C1} komponentės indėlį į kontaktinę varžą. Kita kontaktinė varža sudaranti komponentė – R_{C2} , atsirandanti dėl srovės sutankėjimo grafeno ir metalo kontaktuose. Šio darbo metu nustatyta, kad L_C sumažėjo po iškaitinimo, taigi, dėl kontaktų iškaitinimo varža R_{C2} taip pat turėtų sumažėti. Šiame darbe pastebėtas ryškus kontaktinės varžos sumažėjimas po 4 minučių iškaitinimo. R_C sumažėjimas gali būti siejamas su tarp sluoksnio, esančio tarp metalinio kontakto ir anglies vienasluoksnio, pasišalinimu dėl iškaitinimo. Kontaktinės varžos komponentė R_{C2} gali priklausyti nuo grafeno sluoksnio legiravimo skylėmis. Šį efektą patvirtina grafeno, esančio ant metalinių kontaktų, Ramano matavimai, kuriuose stebimas $\text{pos}(G)$ ir $\text{pos}(2D)$ pasislinkimas į trumpųjų bangų pusę bei $\text{FWHM}(2D)$ plėtėjimas. Šie pokyčiai siejami su grafeno legiravimo skylėmis padidėjimu.

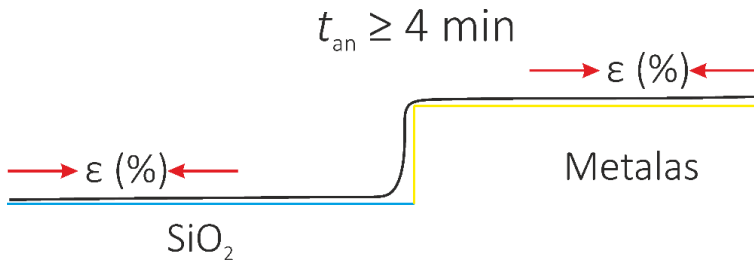
Ekvivalentinėje grandinėje pažymėta komponentė R_{Sh} atitinka CVD grafeno sluoksnio, esančio ant izoliatoriaus paviršiaus, varžą. Atsižvelgiant į sluoksnio varžos kitimus, srovės išplitimas gali padidinti bendrą bandinio varžą. Be to, smarkus srovės išplitimas gali paveikti ir sluoksnio, esančio ant izoliatoriaus paviršiaus, varžą. Pernašos ilgio kitimui aprašyti įvedama

papildoma komponentė – R_{Sh}^* . Tai yra grafeno, esančio ant metalinio kontakto krašto, sluoksnio varža. Nuosekliai sujungtos R_{Sh}^* komponentės turėtų padidinti bendrą CTLM bandinio varžą. Komponentė R_{Sh}^* apibrėžia grafeno sluoksnio, esančio ant metalinių kontaktų krašto, varžą. Be to, R_{Sh}^* komponentė turėtų būti jautri mažesniai O_2 ir PMMA kiekiui dėl kontaktų iškaitinimo. Šie kitimai turėtų būti jautrūs varžos pokyčiams grafeno sluoksniui, esančiam ant izoliatoriaus paviršiaus. Pokyčiai, gauti atliekant grafeno Ramano matavimus CVD grafeno sluoksnyje, esančiame ant izoliatoriaus paviršiaus, galėtų paaiškinti R_{Sh}^* komponentės kitimą. Skirtingai nei grafeno sluoksnyje, esančiame ant Au ir Ni kontaktų, grafeno ant SiO_2 atveju stebėtas nežymus G smailės siaurėjimas ir beveik nepakitęs 2D smailės plotis pusiniame aukštyje po kontaktų iškaitinimo. Remiantis Ramano analize, nedidelį sluoksnio varžos sumažėjimą galima būtų susieti su p -tipo priemaišinių defektų tankio padidėjimu grafeno sluoksnyje. Tačiau 2D smailės pasislinkimas į trumpųjų bangų pusę grafeno sluoksnyje, esančiame ant izoliatoriaus paviršiaus, yra mažesnis nei grafene, perkeltame ant metalinių kontaktų, kur būtų galima tikėtis papildomo legiravimo indėlio iš metalinių kontaktų. Tai gali lemti cheminių ryšių formavimąsi tarp grafeno vienasluoksnio ir metalų.



4.12. pav. Srovės tekėjimas iš metalinio kontakto į grafeno sluoksnį. Adaptuota pagal [141].

Deformacijų kitimas grafeno sluoksnyje, perkeltame ant metalinių kontaktų ir ant izoliatoriaus paviršiaus, kontaktų iškaitinimo metu iliustruotas 4.13. pav.



4.13. pav. Deformacijų kitimas termiškai formuojant kontaktus tarp grafeno vienasluoksnio ir metalinio sluoksnio.

CVD būdu ant vario padėklo užaugintas grafeno vienasluoksnis yra perkeliamas ant metalinių kontaktų, Cu padėklo paviršiaus nelygumai (šiuurkštumas) suformuoja raukšles grafeno sluoksnyje. Todėl perkeltas sluoksnis ant bandinių nėra lygus. Bandinių iškaitinimas lemia likučių po cheminių procedūrų pašalinimą iš po grafeno sluoksnio. Pagaliau grafeno sluoksniui glundant prie bandinių paviršiaus, yra stebima suspaudimo deformacija, kuri taip pat gali priklausyti nuo metalinio kontakto prigimties. Grafeno sluoksnyje, perkeltame ant Au ir Ni kontaktų, buvo stebimas ryškus gniuždančiojo įtempimo ϵ padidėjimas po kontaktų iškaitinimo. Šie ϵ pokyčiai gali būti siejami su dėl iškaitinimo pakitusia grafeno sluoksnio sąveika su Au ir Ni paviršiais. Dėl šios priežasties galėtų mažėti kontaktinė varža.

4.4. PIRMOS REZULTATŲ DALIES IŠVADOS

1. Nustatyta, kad vertikalios sandūros grafeno kontaktų, pagamintų su Au ir Ni sluoksniais, elektrinė varža ženkliausiai sumažėjo per pirmąjį iškaitinimo etapą, kurio trukmė mūsų tyrimų sąlygomis buvo 4 minutės. Au CTLM bandinių kontaktinė varža R_C sumažėjo 57 % po 4 min. iškaitinimo, o Ni CTLM bandinių kontaktinė varža R_C po 4 minučių iškaitinimo sumažėjo 75 %. Nepaisant to, jog tolimesnė kontaktų temperatūrinio formavimo trukmė siekė dvi valandas, R_C sumažėjimas buvo nežymus.

2. Pernašos ilgio L_C Au ir Ni CTLM bandiniuose po 4 minučių iškaitinimo etapo sumažėjo beveik du kartus, o ilginant t_{an} , L_C kitimas nepastebėtas. Staigus L_C sumažėjimas dėl kontaktų iškaitinimo galėtų būti siejamas su srovės išplitimu metalo ir grafeno kontaktuose bei atstumo tarp grafeno sluoksnio ir metalinių kontaktų mažėjimu.

3. Metalinių kontaktų su grafeno lakštu temperatūrinio formavimo metu grafeno sluoksnio, esančio ant izoliatoriaus paviršiaus, varža kito tolygiai ir skirtingi R_{Sh} kitimo etapai, keičiant iškaitinimo trukmę, nebuvo

stebimi. Nustatyta, kad R_{Sh} mažėjo nežymiai viso kontaktų iškaitinimo proceso metu.

4. Parodyta, kad dėl kontaktų iškaitinimo grafeno sluoksnyje, esančio ant metalinių kontaktų paviršiaus, pasireiškė gniuždymo deformacija ε , kuri didėjo ilginant iškaitinimo trukmę.

5. Nustatyta, kad dėl temperatūrinio kontaktų formavimo grafeno lakšte, esančiame ant izoliatoriaus paviršiaus, labiausiai kito grafeno legiravimas. Krūvininkų tankis grafeno sluoksnyje p kito nuo $p \sim 0$ iki $p = (0,18 - 0,5) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Įtempimai grafeno sluoksnyje, esančiame ant izoliatoriaus paviršiaus, kontaktų iškaitinimo metu pakito nežymiai, t. y. nuo $\varepsilon = (-0,28 - -0,36) \%$ iki $\varepsilon = (-0,37 - -0,43) \%$.

Remiantis tyrimų išvadomis, suformuluotas pirmasis doktorantūros mokslinio tiriamojo darbo ginamasis teiginys:

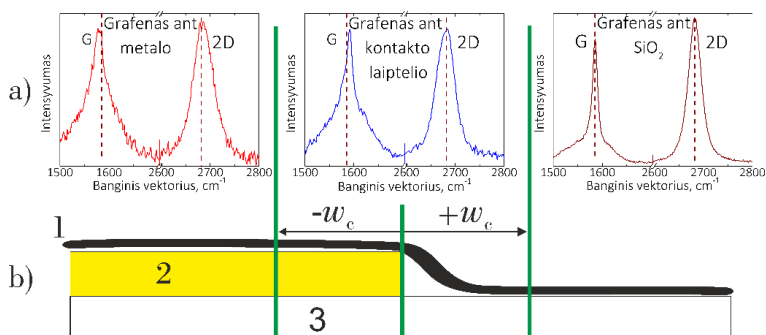
1. Mechaninio perkėlimo būdu gautų van der Valso kontaktų tarp dvimačio grafeno lakšto ir metalinio sluoksniu paviršiaus terminis formavimas vyksta dviem etapais, ženkliai besiskiriančiais savo trukmėmis bei pokyčių prigimtimi. Pakanka trumpiausio etapo žemiausios elektrinės varžos krūvininkų pernašos kanalui vertikalioje konstrukcijoje suformuoti. Antrame, nepriklausomai nuo jo trukmės, kinta tik paviršiaus krūviu sukurtas grafeno lakšto legiravimas, kuris iš esmės nekeičia van der Valso kontakto elektrinių parametrų.

5. DIDELIO NUOTOLIO DEFORMACIJOS RELJEFINIUOSE GRAFENO DARINIUOSE

Grafeno pagrindu kuriamuose prietaisuose atsiranda specifinės deformacijos grafeno lakšte [23]. Mažinant prietaisų matmenis, krūvininkų tankio bei mechaninių deformacijų pokyčiai grafeno lakšte ties kontakto briauna gali nulemti prietaisų veikimą. Šiame skyriuje pateikti rezultatai, kurie buvo gauti tiriant deformacijų išplitimo nuotolį grafeno vienasluoksnyje, perkeltame ant plonų metalo sluoksnių.

Deformacijų išplitimo nuotolis buvo tiriamas grafeno dariniuose su skirtingais metalais. 5.1. pav. (b) dalyje pateikta grafeno darinių su Au sluoksniu sandara, kuriuose buvo tiriamas deformacijų išplitimo nuotolis. Bandinį sudaro izoliuojantis padėklas (SiO_2), ant kurio suformuotos plonasluoksnių metalo kontaktinės aikštelės ir viską dengiantis grafeno vienasluoksniis. Tokį darinį galima suskirstyti į tris sritis. Pirmąją sritį sudaro plokščioji metalo ir ant jo perkelta grafeno zona, kuri yra nutolusi nuo metalinio kontakto krašto atstumu, didesniu nei w_c . Kita bandinio dalis yra pereinamoji sritis, kurią sudaro į abi puses nuo metalinio kontakto krašto atstumu w_c nutolusi sritis. Trečiąją bandinio dalį sudaro plokščioji izoliatoriaus sritis, ant kurio užkeltas grafeno sluoksniis. Ši dalis nuo kontakto krašto yra nutolusi atstumu, didesniu nei w_c .

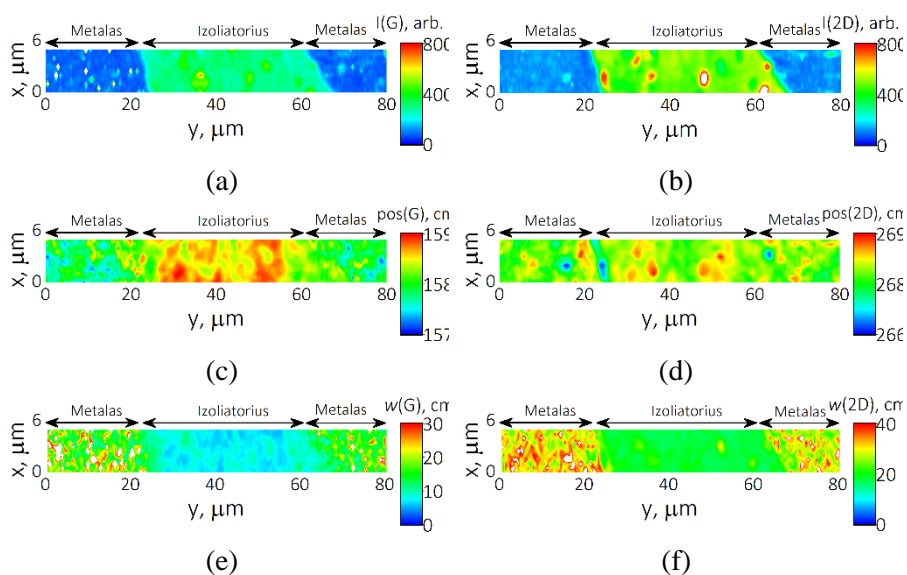
Šio eksperimento metu buvo keičiamas atstumas iki metalinio kontakto briaunos. Todėl w_c nuotoliai, kurie buvo naudoti tyrime, buvo lygūs $\pm 2 \mu\text{m}$, $\pm 4 \mu\text{m}$ ir $\pm 8 \mu\text{m}$. Kiekviena bandinio dalis išsiskiria charakteringais Ramano spektrais, kurie pateikti 5.1. pav. (a) dalyje.



5.1. pav. (a) Tipiniai Ramano spektrai gauti ant (b) atitinkamų reljefinio darinio su grafeno sluoksniu sričių. 1 žymi grafeno sluoksni, 2 žymi aukso sluoksni, 3 žymi izoliuojantį padėklą.

Grafeno Ramano spektras, pamatuotiems skirtingose bandinio srityse, pateiktose 5.1. (a) pav., būdingos skirtingos charakteringųjų G ir 2D smailių padėtys, skirtingas smailių plotis pusiniame aukštyje bei intensyvumo santykis. Pagrindinės Ramano smailių padėtys buvo palygintos tarpusavyje. Todėl šalia grafeno spektro, išmatuoto ant Au paviršiaus (raudonas spektras), pateiktos G ir 2D smailių padėtys, gautos iš Ramano spektrų, pamatuotų ant SiO₂ paviršiaus (rudas spektras). G ir 2D smailių padėtys, kurios yra būdingos grafeno spektrams, gautiems ant izoliatoriaus, palygintos su spektru, išmatuotu kontaktinio laiptelio srityje (mėlynas spektras).

Ramano spektroskopija buvo tiriamas deformacijų išplitimas grafeno sluoksnyje planarinės konstrukcijos bandiniuose. Ramano spektroskopija buvo analizuotas grafeno lakštas, perkeltas ant metalinio sluoksnio ir izoliatoriaus. Remiantis matavimų duomenimis, kurie buvo gauti iš $6 \times 80 \mu\text{m}^2$ ploto, buvo sudaryti grafeno Ramano spektrų parametru žemėlapiai. Sukonstruoti žemėlapiai, gauti tiriant grafeno bandinį su Au kontaktais, yra pateikti 5.2. pav.

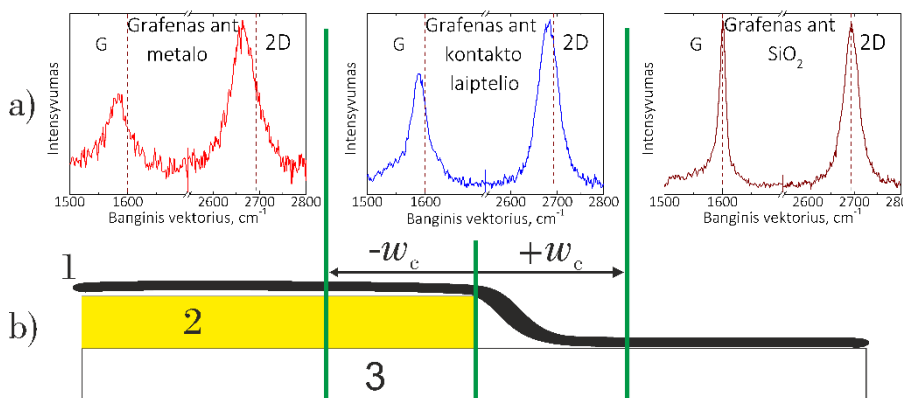


5.2. pav. Ni bandinio Ramano žemėlapiai, sudaryti iš Ramano spektrų parametru: (a) G smailės intensyvumas, (b) 2D smailės intensyvumas, (c) G smailės padėtis, (d) 2D smailės padėtis, (e) G smailės plotis pusiniame aukštyje, (f) 2D smailės plotis pusiniame aukštyje. Adaptuota pagal [150].

Kaip matyti 5.2 pav. (a) ir (b) dalyse, dėl grafeno, esančio ant metalų, Ramano spektrų intensyvumo slopimo yra matoma riba, leidžianti vizualiai atskirti grafeno sluoksnį, esantį ant metalinio padėklo ir izoliatoriaus.

Nagrinėjant grafenui būdingų G ir 2D smailių pozicijų žemėlapius, pateiktus 5.2. (c) pav. ir 5.2. (d) pav., yra pastebimas G ir 2D smailių padėčių kitimas skirtingose bandinio srityse. Be to, G ir 2D smailių pločių pusiniame aukštyje žemėlapiuose, pateiktuose 5.2. (e) pav. ir 5.2. (f) pav., yra stebimas verčių skirtumas, lyginant metalo ir izoliatoriaus sritis.

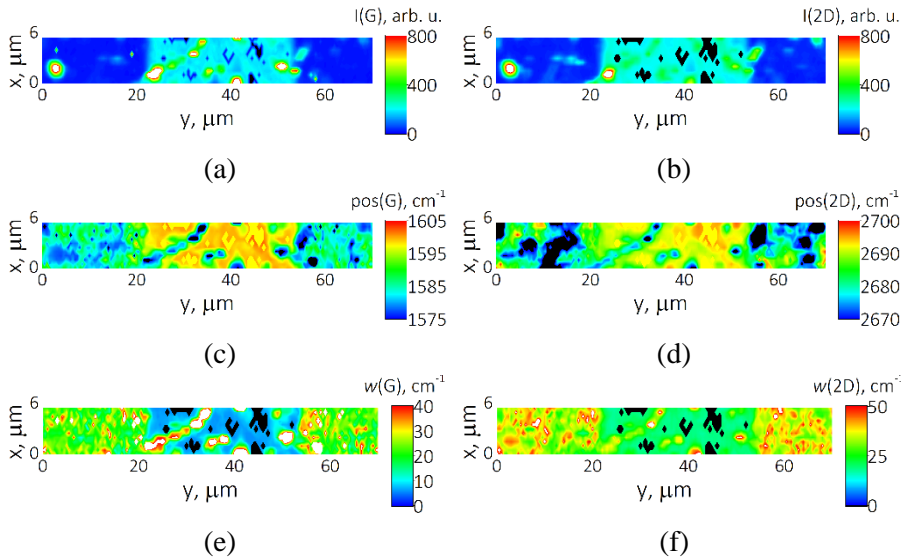
Toliau pateikti deformacijų išplitimo grafeno lakšte tyrimo rezultatai dariniuose su Ni sluoksniu. Tipiniai Ramano spektrai, kurie yra gauti atitinkamoje reljefinių grafeno darinių su Ni sluoksniu srityje, yra pateikti 5.3. (a) pav. Šie spektrai gauti atitinkamose srityse, kurios pateiktos 5.3. (b) pav. Pateiktuose spektruose yra stebimas grafeno Ramano spektrų, gautų ant metalo paviršiaus ir kontaktinio laiptelio sričių, charakteringųjų G ir 2D smailių padėčių pasislinkimas į ilgųjų bangų pusę, lyginant su spektrais, gautais ant izoliatoriaus. Toks poslinkis yra nurodytas vertikalia ruda punktyrine linija grafeno spektre, gautame ant metalo ir kontakto laiptelio sričių. Linijos padėtis perteikta išanalizavus Ramano spektrą, išmatuotą ant SiO₂. Poslinkis į trumpųjų bangų pusę grafeno spektruose, gautuose metalo ir kontaktinio laiptelio srityse, bandiniuose su Ni sluoksniu buvo didesnis nei bandiniuose su Au kontaktu.



5.3. pav. (a) Au bandinio Ramano spektrai, kurie buvo gauti atitinkamoje reljefinio darinio srityje. Šios sritys pateiktos (b) paveikslėlyje. 1 žymi grafeno sluoksnį, 2 žymi nikelio sluoksnį, 3 žymi izoliuojantį padėklą.

Išmatuoti Ramano spektrai grafeno reljefiniuose dariniuose su Ni sluoksniu buvo naudojami G ir 2D smailių charakteristikų žemėlapiams konstruoti. G ir 2D smailių intensyvumo žemėlapiai yra pateikti 5.4. (a) pav. ir 5.4. (b) pav., kuriuose mažesnis smailių intensyvumas yra stebimas metalinių sluoksnių srityse, didesnis – izoliatoriaus srityje. 5.4. (c) pav. ir 5.4. (d) pav. pateiktuose G ir 2D smailių padėčių žemėlapiuose yra stebimas G ir

2D smailių padėčių kitimas metalo ir izoliatoriaus srityse. 5.4. (e) pav. ir 5.4. (f) pav. yra pateikti G ir 2D smailių puspločių žemėlapiai.



5.4. pav. Ni bandinio Ramano žemėlapiai, sudaryti iš Ramano spektrų parametų: (a) G smailės intensyvumas, (b) 2D smailės intensyvumas, (c) G smailės padėtis, (d) 2D smailės padėtis, (e) G smailės plotis pusiniame aukštyje, (f) 2D smailės plotis pusiniame aukštyje. Adaptuota pagal [150].

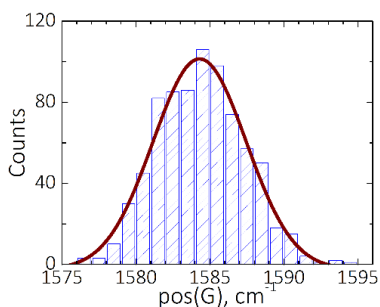
Pateiktuose grafeno G ir 2D smailių intensyvumo, padėties bei pločio pusiniame aukštyje žemėlapiuose buvo stebimi Ramano charakteristikų kitimai. Šie kitimai pasireiškė grafeno sluoksnyje, esančiame ant metalo, kontaktinio laiptelio ir izoliatoriaus sričių. Tokia reljefinių grafeno darinių analizė Ramano mikroskopija leidžia kokybiškai atskirti skirtingas reljefinio darinio sritis. Kita vertus, norint kiekybiškai įvertinti deformacijų išplitimą reljefiniuose grafeno dariuose su metaliniu sluoksniu, yra būtina detalesnė G ir 2D smailių padėčių analizė.

5.1. G IR 2D SMAILIŲ PADĖČIŲ STATISTINIO PASISKIRSTYMO RINKINIAI

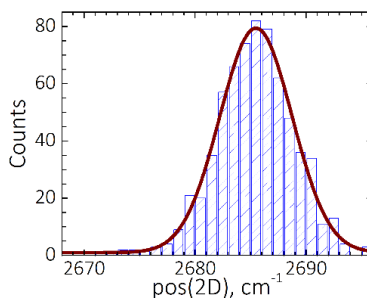
Analizuojant CTLM bandinių Ramano žemėlapius buvo tiriama statistinė grafeno Ramano spektrų G ir 2D smailių padėčių sklaida. Apdorojus Ramano spektroskopijos rezultatus, buvo suformuoti G ir 2D smailių statistiniai pasiskirstymai. Pasiskirstymams gauti buvo pasitelkti duomenys, surinkti tiriant grafeno lakštą, kuris yra perkeltas ant metalinio padėklo, kontaktinio

laiptelio bei izoliatoriaus sričių. Iš Ramano duomenų suformuotoms histogramoms būdingi dviejų tipų statistiniai pasiskirstymai. Pirmuoju atveju iš G ir 2D smailių pasiskirstymo suformuotoms histogramoms būdinga viena komponentė. Tokie pasiskirstymai yra pateikti 5.5. pav. ir 5.6. pav. Šią komponentę galima aprašyti Gauso funkcija, kuri atspindi normalųjį skirstinį. Tokio tipo skirstinys buvo gaunamas analizuojant grafeno Ramano spektrus, gautus ant plokščios SiO₂ ir metalo srities. Plokščioji dalis yra apibrėžiama kaip sritis, kuri yra nutolusi tam tikru atstumu nuo kontakto briaunos. Atstumas nuo kontakto briaunos iki plokščios srities žymimas w_C .

G ir 2D smailių statistinis pasiskirstymas buvo tiriamas ant skirtingų bandinio sričių. 5.5. pav. ir 5.6. pav. pateiktos histogramos buvo gautos tiriant grafeną, perkeltą ant SiO₂ ir metalo sluoksnių. Pastarieji G ir 2D skirstiniai buvo gauti reljefiniuose dariniuose su Au ir Ni sluoksniais. 5.5. (a), (b), (c) ir (d) pav. pateiktas G bei 2D smailių pasiskirstymas, gautas tiriant grafeno sluoksnį, kuris buvo perkeltas ant izoliatoriaus bandiniuose su Au sluoksniu. Grafeno, perkelta ant Au sluoksnio, G ir 2D smailių statistiniai pasiskirstymai pateikti 5.5. (e), (f), (g) ir (h) pav. 5.6. (a), (b), (c) ir (d) pav. pateiktas G bei 2D smailių pasiskirstymas, gautas tiriant grafeno sluoksnį, kuris buvo perkeltas izoliatoriaus bandiniuose su Ni sluoksniu. Grafeno, perkelta ant Ni sluoksnio, G ir 2D smailių statistiniai pasiskirstymai pateikti 5.5. (e), (f), (g) ir (h) pav. Histogramos, pateiktos 5.5. (a), (b), (e) ir (f) pav., 5.6. (a), (b), (e) ir (f) pav., gautos, kai $w_C = 2 \mu\text{m}$. Histogramos, pateiktos 5.5. (c), (d), (g) ir (h) pav. ir 5.6. (c), (d), (g) ir (h) pav., yra gautos, kai $w_C = 8 \mu\text{m}$.

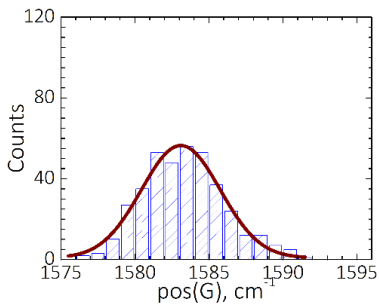


(a)

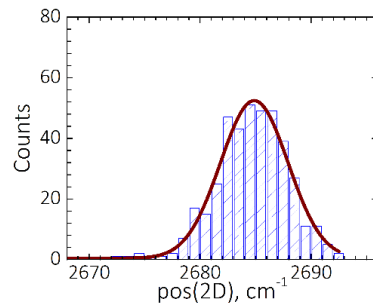


(b)

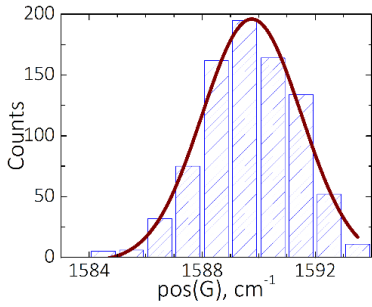
tęsinys kitame puslapyje



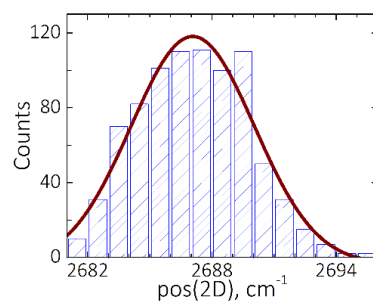
(c)



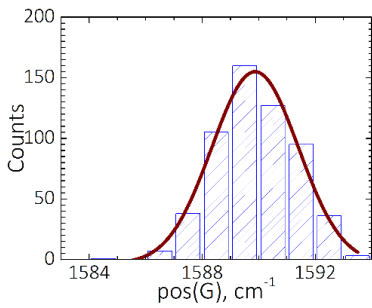
(d)



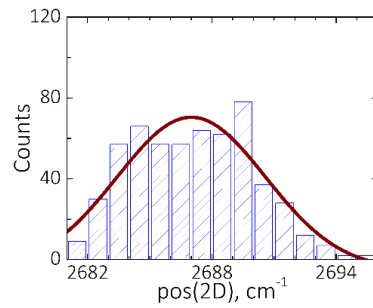
(e)



(f)

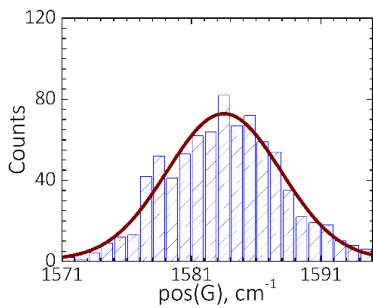


(g)

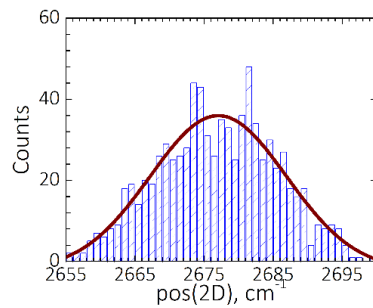


(h)

5.5. pav. Au CTLM bandinių G ir 2D smailių pasiskirstymas. (a), (b), (c) ir (d) ant metalo, (e), (f), (g) ir (h) ant SiO₂. Adaptuota pagal [150].

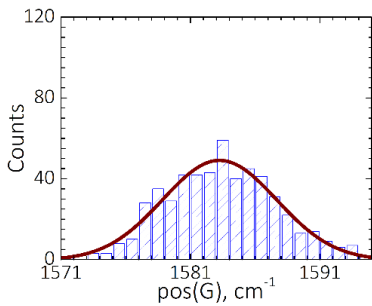


(a)

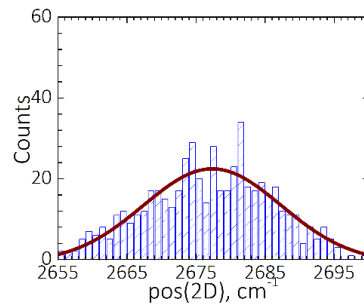


(b)

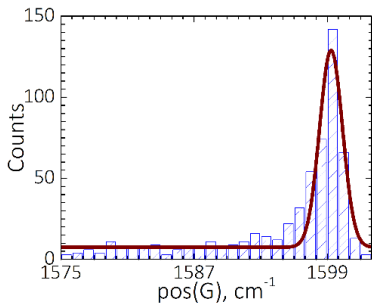
tęsinys kitame puslapyje



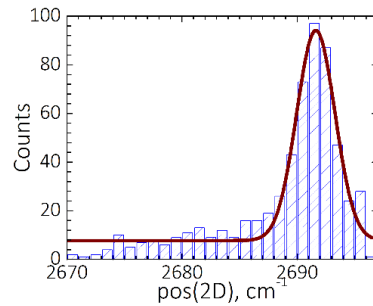
(c)



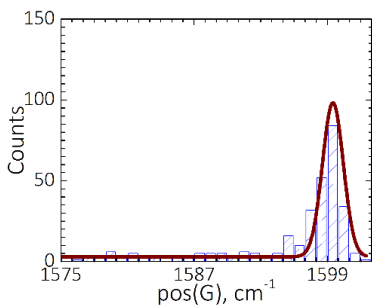
(d)



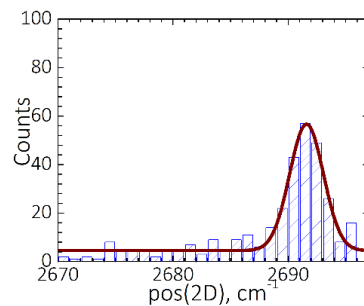
(e)



(f)



(g)



(h)

5.6. pav. Ni CTLM bandinių G ir 2D smaيليų pasiskirstymas. (a), (b), (c) ir (d) ant metalo, (e), (f), (g) ir (h) ant SiO₂. Adaptuota pagal [150].

5.5. pav. ir 5.6. pav. pateiktos histogramos buvo aproksimuotos naudojant Gauso funkciją. Gauso funkcijų gaubtinė pateikta kiekviename histogramos paveiksle. Ramano smaيليų padėčių sklaidos histogramų analizės metu buvo daroma prielaida, kad Gauso funkcija nusako kiekvienos komponentės labiausiai tikėtiną G ir 2D modų banginių vektorių. Sklaidos histogramose stebimų ekstremumų banginiai vektoriai atitinka tam tikros bandinio srities charakteringas Ramano G ir 2D smaيليų padėtis. Remiantis sklaidos histogramomis, kurias sudaro kelios Gauso tipo komponentės, galima išskirti komponentes, kurios yra būdingos plokščiajai reljefinio darinio sričiai. Gauta, kad ekstremumų, kurie priskiriami G smailei, padėtis yra 1584 cm⁻¹. Ši G

smailės padėtis įvertinta analizuojant Ramano rezultatus, gautus tiriant grafeno lakštą, perkeltą ant izoliatoriaus CTLM bandiniuose su Au sluoksniu. G smailės padėties sklaida, kurios ekstremumą atitinka banginio vektoriaus padėtis (1584 cm^{-1}), pateikta 5.5. (a) pav. ir 5.5. (c) pav. G smailės padėtis grafeno sluoksnyje, perkeltame ant Au paviršiaus, yra 1590 cm^{-1} . Sklaidos histogramos, atitinkančios pastarąją G smailės padėtį, pateiktos 5.5. (f) ir (h) pav. Komponentė, kuri priskiriama 2D smailei, ir jos banginiai vektoriai yra 2685 cm^{-1} , yra siejama su grafeno sluoksniu, perkeltu ant izoliatoriaus. 2D smailei priskiriamas ekstremumas, kurio banginis vektorius yra 2685 cm^{-1} , yra siejamas su grafeno sluoksniu, perkeltu ant metalo. Šios komponentės reljefiniuose dariniuose su Au sluoksniu pateiktos 5.5. (f) ir (h) pav.

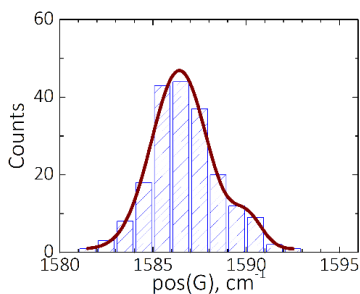
Aptartų ekstremumų Ramano modų banginiai vektoriai yra priskiriami G ir 2D smailių padėtimis, gautoms reljefinių grafeno darinių su Au sluoksniu plokščiosiose srityse. Prielaida, kad ekstremumai yra charakteringi plokščiosioms sritims, remiasi tuo, jog būtent pastarosios komponentės su joms būdingais Ramano modų banginiais vektoriais buvo stebimos G ir 2D smailių statistinėse sklaidose grafeno lakšte, esančiame ant plokščiųjų reljefinio darinio sričių su Au sluoksniu.

G ir 2D smailių sklaidai būdingų ekstremumų banginiai vektoriai buvo nustatyti grafeno reljefiniuose dariniuose su Ni sluoksniu. G smailės padėtis, būdinga ekstremumo banginiam vektoriui yra 1584 cm^{-1} . Ši banginio vektoriaus vertė yra priskiriama plokščiajai sričiai grafeno lakšte, kuris reljefiniuose dariniuose perkeltas ant izoliuojančio padėklo. Pasiskirstymai, kuriems būdingas šis dažnis, yra pateikti 5.6. (a) ir (c) pav. G smailės padėtis, kuri yra lygi 1599 cm^{-1} , yra būdingas ekstremumams, gautiems tiriant statistinę G smailės padėties sklaidą grafeno sluoksnyje ant Ni paviršiaus. Tokios komponentės yra pateiktos 5.6. (e) ir 5.6. (g) pav. Grafeno lakšte, esančiame ant reljefinio darinio su Ni sluoksniu metalo plokščiosios srities, labiausiai tikėtina 2D smailės padėtis yra 2677 cm^{-1} , o grafeno lakšte, esančiame ant izoliatoriaus, – 2691 cm^{-1} . Histograma, kurios komponentei būdingas minėtas dažnis, atitinkantis 2D smailės statistinį pasiskirstymą grafeno lakšte ant izoliatoriaus, pateikta 5.6 (f) pav. Histograma, suformuota tiriant statistinį 2D smailės pasiskirstymą ant Ni sluoksniu, yra pateikta 5.6. (h) pav.

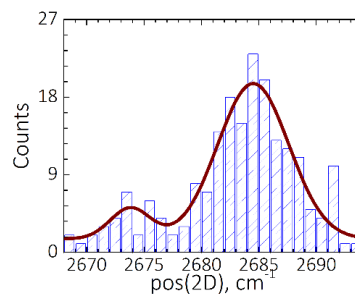
Kitai histogramų grupei buvo būdingas daugiau nei vieną komponentę turintis Ramano spektrų G ir 2D smailių padėčių statistinis pasiskirstymas. Pastarąjį pasiskirstymą atitinkančios histogramos pavaizduotos 5.7. (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) ir (h) pav. Šios histogramos buvo gautos reljefinių darinių su Au ir Ni sluoksniais srityje, kuri yra tarp plokščiųjų metalo ir dielektriko sričių. Reljefinių darinių su Au sluoksniu nefiksuotą modų padėtį atitinkančių

komponenčių, kurios pateiktos 5.5. (c) ir (d) pav. pateiktose histogramose, dažniai yra 1586 cm^{-1} ir 2674 cm^{-1} . Reljefinių darinių su Ni sluoksniu nefiksuotą modų padėtį atitinkančių komponenčių, kurios pateiktos 5.7. (c) ir (d) pav. pateiktose histogramose, dažniai yra 1593 cm^{-1} ir 2685 cm^{-1} .

Toliau buvo nagrinėjamos histogramų maksimumo padėties esant skirtingam atstumui iki kontakto briaunos w_C . Histogramų maksimumo padėtys buvo lyginamos su charakteringosiomis plokščiųjų dalių Ramano G ir 2D smailių padėtimis, kurios buvo gautos tiriant grafeno Ramano modų statistinį pasiskirstymą. 5.8. pav. pateiktos maksimumo padėčių, gautų analizuojant kontaktinio laiptelio srities histogramas, priklausomybė nuo atstumo iki kontakto briaunos w_C reljefiniuose grafeno dariniuose su Au sluoksniu. Pateiktame grafike I ir II žymėjimai atitinka Ramano 2D smailės histogramų, gautų ant kontaktinio laiptelio, komponenčių padėtis. III ir IV – Ramano G smailės histogramų, gautų ant kontaktinio laiptelio, komponenčių padėtis. Šalia dešinės skalės pateiktos trumpos horizontalios linijos nurodo G ir 2D komponenčių padėtis, gautas nagrinėjat smailių statistinį pasiskirstymą ant plokščiųjų bandinio dalių. Analizuojant eksperimento duomenis, yra randama, jog, padidinus analizuojamą sritį plotais, labiau nutolusiais nuo kontakto laiptelio briaunos, sklaidos histogramoje išryškėja maksimumai, kurie atitinka Ramano modų banginius vektorius, charakteringus plokštumoms, esančioms ant metalo arba SiO_2 . Komponentė V atitinka grafeno 2D smailės padėtį ant plokščiosios izoliatoriaus dalies, VI – 2D smailės padėtį ant plokščiosios metalo dalies. Komponentė VII žymi plokščios izoliatoriaus dalies G smailės padėtį, o komponentė VIII – plokščios metalo dalies G smailės padėtį.

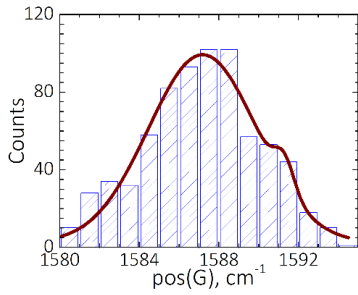


(a)

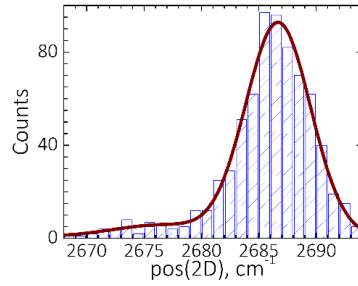


(b)

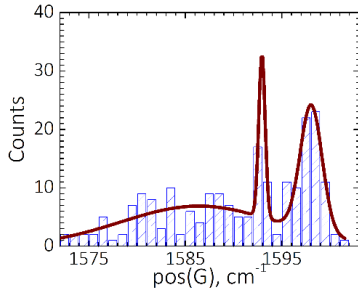
tęsinys kitame puslapyje



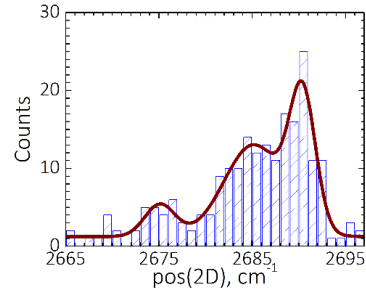
(c)



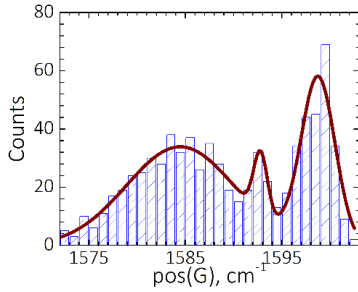
(d)



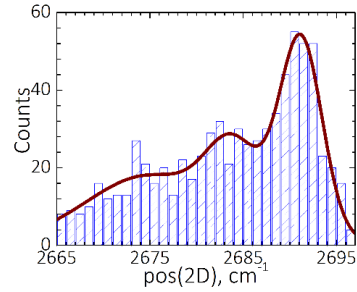
(e)



(f)



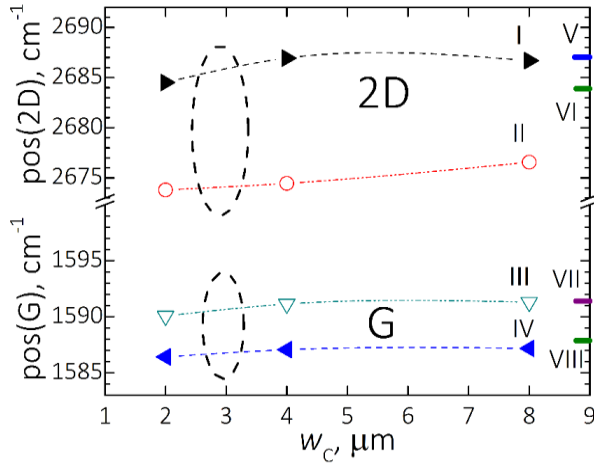
(g)



(h)

5.7. pav. G ir 2D smalių statistinis pasiskirstymas kontakto laiptelio srityje: (a) – (d) histogramos gautos bandiniuose su Au sluoksniu, (e) – (h) – su Ni sluoksniu. Adaptuota pagal [150].

5.8. pav. pateiktame grafike matyti, kad, didinant atstumą iki kontakto briaunos w_C reljefiniuose grafeno dariniuose su Au sluoksniu, I vertė artėja link V. Be to, komponentė III artėja prie VII, o IV – prie VIII. Kita vertus, nebuvo stebimas II komponentės aiškus artėjimas link plokščiajai sričiai charakteringos vertės.



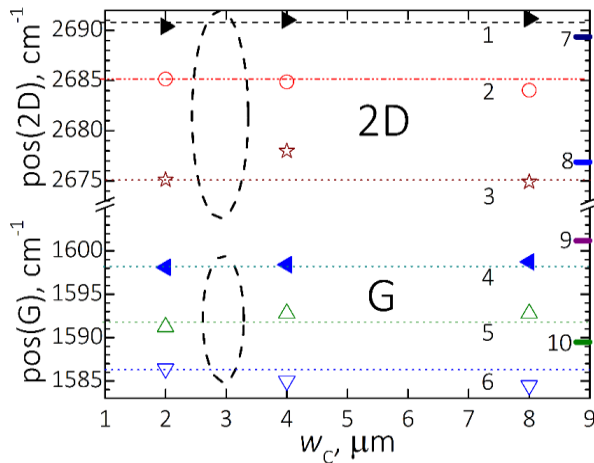
5.8. pav. Detektuojamų G ir 2D komponentių charakteristikų pokyčiai Au bandinyje, susiję su atstumo iki kontakto briaunos didinimu. Adaptuota pagal [150].

5.9. pav. pateiktas nefiksuotą modų padėtį atitinkančių G ir 2D komponentių padėčių kitimas, didinant atstumą iki kontakto briaunos w_C reljefiniuose grafeno dariniuose su Ni sluoksniu. Komponentės 1, 2 ir 3 atitinka 2D modų statistinio pasiskirstymo smailių padėtis kontaktinio laiptelio srityje. 4, 5 ir 6 atitinka G modų pasiskirstymo smailių padėtis kontaktinio laiptelio srityje. 5.9. pav. dešinės skalės pusėje pateiktos trumpos horizontalios linijos atitinka charakteringas plokščiųjų sričių Ramano G ir 2D modų padėtis. 7 ir 9 žymi G ir 2D smailės padėtis grafeno sluoksnyje, esančiame ant izoliatoriaus. Žymėjimai 8 ir 10 nurodo G ir 2D smailės padėtis grafeno sluoksnyje, esančiame ant Ni paviršiaus. Komponentė 1 gali būti siejama su 7 padėtimi, komponentė 3 su 8 padėtimi, komponentė 4 su 9 padėtimi, o komponentė 5 su 10 padėtimi. Kita vertus, komponentių 2 ir 6, kurios būdingos kontaktinio laiptelio sričiai reljefiniuose grafeno dariniuose su Ni sluoksniu, aiški sąsaja su plokščioms sritims būdingais dažniais nebuvo stebima.

Esant dideliame atstumui nuo kontakto briaunos, galima laikyti, kad kontaktinio laiptelio srities įtaka nėra stebima. Todėl G ir 2D smailių banginių vektorių fiksuotą modų padėtį atitinka Ramano modų banginiai vektoriai, gauti ant metalų ir izoliatoriaus plokščių sričių. Fiksuotą modų padėtį atitinkančios vertės G smailei yra žymimos VII, VIII (reljefiniams dariniams su Au sluoksniu – 5.8. pav.) bei 9 ir 10 (reljefiniams dariniams su Ni sluoksniu – 5.9. pav.). Fiksuotą modų padėtį atitinkančios vertės 2D smailei atitiktų žymėjimus V, VI (dariniams su Au sluoksniu – 5.8. pav.) bei 7 ir 8

(dariniams su Ni sluoksniu – 5.9. pav.). Pateikti VI, VIII, 8 ir 10 žymėjimai atitinka grafeną ant metalo, o žymėjimai V, VII, 7 ir 9 – grafeną ant izoliatoriaus. Tuo atveju, kai $|w_C| \leq 2 \mu\text{m}$, komponentės I prigimtis gali būti siejama su grafeno lakšto sąveika su Au padėklu. Juo labiau, kad komponentė I gali būti siejama su VI esant dideliame atstumui iki kontakto briaunos. Remiantis Ramano žemėlapių analize, kontaktinio laiptelio srityje, kur $|w_C| \geq 4 \mu\text{m}$, galima teigti, kad grafeno sąveika su izoliuojančiu padėklu gali būti reikšmingiausia, kai atstumas iki kontakto briaunos yra didelis ir tuomet komponentė I gali būti priskiriama V.

5.8. pav. pateikta G smailės IV komponentė yra siejama su plokščiajai Au sričiai būdinga VIII komponente, kai kontaktinio laiptelio plotis $w_C \rightarrow \infty$. Be to, iš G smailės pasiskirstymo išplaukiančios III komponentės prigimtis galėtų būti siejama su grafeno sąveika su plokščiaja izoliatoriaus dalimi.



5.9. pav. Detektuojamų G ir 2D komponentių charakteristikų pokyčiai Ni bandinyje, susiję su atstumu iki kontakto briaunos didinimu. Adaptuota pagal [150].

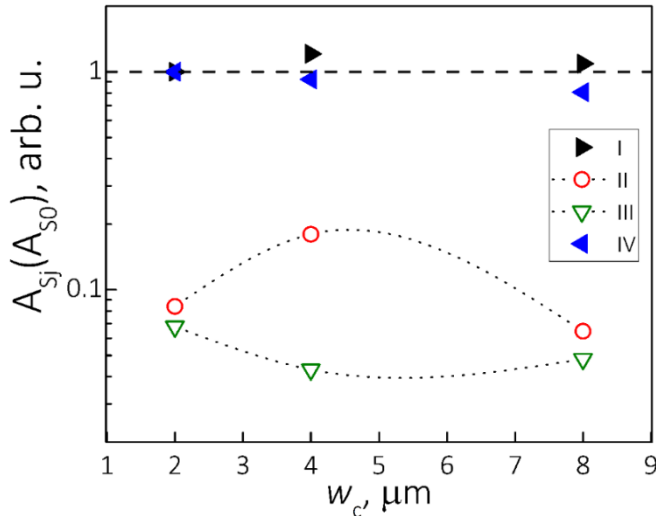
Tiriant 2D smailės statistinį pasiskirstymą reljefiniuose grafeno dariniuose su Ni sluoksniu, gauta 1 komponentė, pateikta 5.9., praktiškai nepriklauso nuo atstumo iki kontakto briaunos w_C . Be to, 1 komponentė atitinka 7 komponentę (kaip buvo minėta anksčiau, 7 komponentė yra plokščios izoliatoriaus srities charakteristika). Kontaktinio laiptelio srities 4 komponentė atitinka plokščios izoliatoriaus srities 9 komponentę, išplaukiančią iš G smailės statistinio pasiskirstymo. Grafeno dariniuose su Ni sluoksniu kontaktinio laiptelio srityje 3 ir 6 komponentės yra tapačios plokščios Ni srities atitinkamiems 2D ir G dažniams. Kontaktinio laiptelio komponentių panašumas su plokščiųjų sričių

dažniais buvo stebimas esant nedideliam atstumo iki kontakto briaunos ($|w_C| = 2 \mu\text{m}$) ir kai atstumas iki kontakto briaunos yra didelis ($|w_C| = 8 \mu\text{m}$). Manoma, kad kontaktinio laiptelio srities 1, 3 ir 6 komponentių prigimtis galėtų būti paaiškinta remiantis grafeno ir padėklo sąveika. Kita vertus, papildomos komponentės, kurios buvo gautos tiriant 2D modos statistinį pasiskirstymą kontaktinio laiptelio srityje, ir 5.9. pav. pažymėtos 2 (priskiriama 2D dažniui) bei 5 (priskiriama G dažniui), nebuvo siejamos su metalo ar izoliatoriaus plokščiaja sritimi. 5.9. pav. pateikta 2 komponentė yra beveik viduryje tarp plokščiųjų izoliatoriaus (5.9. pav. pažymėta 7) ir metalo (5.9. pav. pažymėta 8) komponentių. Kai $|w_C| = 8 \mu\text{m}$, G smailėms priskiriama 5 komponentė, pateikta 5.9. pav., yra pasislinkusi į trumpųjų bangų pusę metalo plokščiajai sričiai priskiriamos komponentės atžvilgiu.

Analizuojant Ramano spektrų panašumą skirtingose bandinio vietose, buvo įvesti parametrai, kurie sieja grafeno sluoksnio ir padėklo sąveikų tapatumą. 5.10. pav. pateikta reljefinių grafeno darinių su Au sluoksniu kontaktinio laiptelio srities A_{Sj} (A_{S0}) parametro priklausomybė nuo atstumo iki kontakto briaunos w_C . Kad būtų gauti parametrai, kurie sieja grafeno sluoksnio tapatumą su padėklu, buvo analizuojamos kontaktinio laiptelio srities histogramos. Pirmiausia buvo susumuoti histogramų, pateiktų 5.5. pav., 5.6. pav. ir 5.7. pav., G ir 2D smailių sklaidos įvykiai, atitinkantys normalųjį skirstinį. Tuomet sklaidos įvykių suma buvo padalinama iš komponentių ploto, kuris buvo gaunamas aproksimuojant statistinius G ir 2D smailių pasiskirstymus Gauso funkcija. Tokiu būdu kiekvienai kontaktinio laiptelio komponentei buvo suskaičiuotas parametras A_{Aj} . Kiekvienas komponentės parametras A_{Aj} buvo normuojamas į minimalią A_{Aj} vertę ($A_{S0j} = A_{Aj}/A_{\min}$), gautą, kai atstumas iki kontakto briaunos $|w_C| = 2 \mu\text{m}$. Be to, komponentės, kurių gautas intensyvumas buvo didžiausias, buvo laikomos dominuojančiomis bei jų atžvilgiu buvo lyginami kitimai tarp skirtingų komponentių. Šis palyginimas buvo atliekamas didinant atstumą iki kontakto briaunos w_C . Kitų komponentių parametras A_{S0j} buvo sunormuotas dominuojančios komponentės atžvilgiu. Tokiu būdu buvo suskaičiuojamas santykis tarp nefiksuotą modų padėtį atitinkančios komponentės (A_{S0j}) ir tą komponentę atitinkančios fiksuotą modų padėtį atitinkančios komponentės (A_{S0}). Šis santykis yra lygus – A_{Sj} (A_{S0}) = A_{S0j}/A_{S0} .

5.10. pav. yra pateikta sunormuoto parametro A_{Sj} (A_{S0}) = A_{S0j}/A_{S0} priklausomybė nuo atstumo iki kontakto briaunos w_C , kuri buvo gauta reljefiniuose grafeno dariniuose su Au sluoksniu. Parametrai, nurodantys dominuojančias komponentes, pažymėti pilnaviduriais simboliais. Parametrai, nurodantys nefiksuotas modų padėtis atitinkančias komponentes,

pažymėti neužpildytais simboliais. Šios analizės metu buvo nustatyta, kad pagrindinės komponentės A_s , kurios buvo būdingos G ir 2D modams, nepriklausė nuo atstumo iki kontakto briaunos w_c .

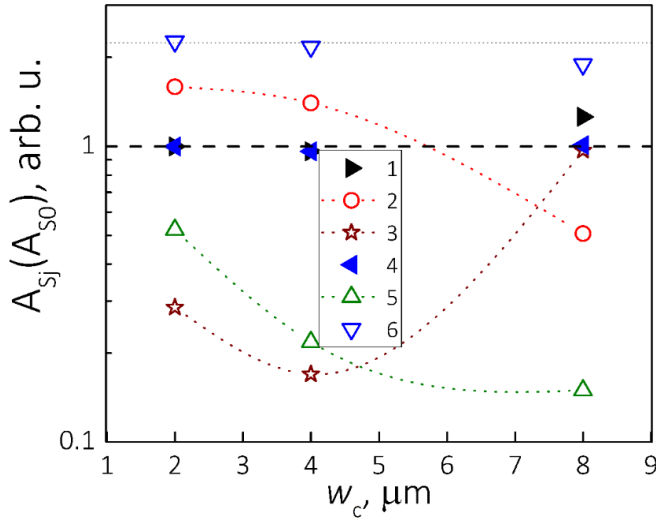


5.10. pav. G ir 2D modų parametų statistinio pasiskirstymo priklausomybė nuo atstumo iki kontakto briaunos w_c reljefiniuose grafeno dariniuose su Au sluoksniu. Adaptuota pagal [150].

5.11. pav. yra pateikta sunormuoto parametro $A_{Sj}(A_{S0}) = A_{S0j}/A_{S0}$ priklausomybė nuo atstumo iki kontakto briaunos w_c , kuri buvo gauta reljefiniuose grafeno dariniuose su Ni sluoksniu. Fiksuotų modų padėtis atitinkančias komponentes (1 ir 4) nurodantys parametrai $A_{Sj}(A_{S0})$ pažymėti užpildytais simboliais. Nefiksuotų modų padėtis atitinkančias komponentes nurodantys parametrai pažymėti neužpildytais simboliais. Parodyta, kad parametrai, atspindintys fiksuotų modų padėtis atitinkančias komponentes, nepriklauso nuo atstumo iki kontakto briaunos w_c . Todėl buvo daroma prielaida, kad santykis $A_{Sj}(A_{S0})$ yra viena iš histogramos, gautos atskirose bandinio srityse, ekstremumo sudedamųjų dalių. Laikant, kad kiekvienas Ramano žemėlapio pikselis yra histogramų elementų atskiras atsitiktinis įvykis, buvo įvertintas Ramano žemėlapių pikselių standartinis nuokrypis σ .

Standartinis nuokrypis σ buvo naudojamas siekiant atskirti fiksuotų modų padėtis atitinkančias komponentes nuo nefiksuotą modų padėčių atitinkančių komponenčių. Be to, reljefiniuose grafeno dariniuose su metaliniais sluoksniais buvo palygintos toli siekiančios deformacijos, gautos naudojant 1σ ir 2σ pasiklivimo intervalus. Taikant 1σ pasiklivimo intervalą G ir 2D

modų pasiskirstymo komponenčių parametras A_{Sj} yra analizuojamas su $0,3A_{Sj}$ jautrumu, o taikant 2σ pasiklivimo intervalą – su $0,5A_{Sj}$ jautrumu.



5.11. pav. G ir 2D modų parametų statistinio pasiskirstymo priklausomybė nuo atstumo iki kontakto briaunos w_c reljefiniuose grafeno dariniuose su Ni sluoksniu. Adaptuota pagal [150].

Taikant 2σ pasiklivimo intervalą Ramano žemėlapių duomenims buvo įvertinta 2D smailės padėties (pos(2D)) priklausomybė nuo G smailės padėties (pos(G)) reljefiniuose grafeno dariniuose, esant skirtingam atstumui iki kontakto briaunos w_c . Šie rezultatai reljefiniuose grafeno dariniuose su Au sluoksniu pateikti 5.12. pav. 5.13. pav. pateikti tokio tipo rezultatai reljefiniuose grafeno dariniuose su Ni sluoksniu. 5.12. (a) pav. ir 5.13. (a) pav. parodyta pos(2D) priklausomybė nuo pos(G) buvo gauta, kai atstumas iki kontakto briaunos yra $2 \mu\text{m}$. 5.12. (b) pav. ir 5.13. (b) pav. pateikta pos(2D) priklausomybė nuo pos(G), kai $w_c = 4 \mu\text{m}$, o 5.12. (c) pav. ir 5.13. (c) pav., kai $w_c = 8 \mu\text{m}$. 5.12. pav. pateiktame grafike, kai $w_c \geq 2 \mu\text{m}$ ir yra taikomas 1σ pasiklivimo intervalas, tik pagrindinių komponenčių reikšmės didesnės nei $0,3A_{Sj}$. Tačiau naudojant 2σ pasiklivimo intervalą ($0,05A_S$), gali būti stebimos kontaktinio laiptelio srities ir nefiksuotą modų padėtį atitinkančios komponentės. Reljefiniuose grafeno dariniuose su Au sluoksniu, kai pasiklivimo intervalas yra 2σ , šalutinės komponentės stebimos net kai $8 \mu\text{m} \geq w_c \geq 4 \mu\text{m}$. Atsižvelgiant į tai gauta, kad deformacijos nuotolis grafeno dariniuose su Ni sluoksniu buvo žymiai didesnis. Tai matyti 5.11. pav. pateiktoje sunormuoto parametro A_S priklausomybėje nuo atstumo iki

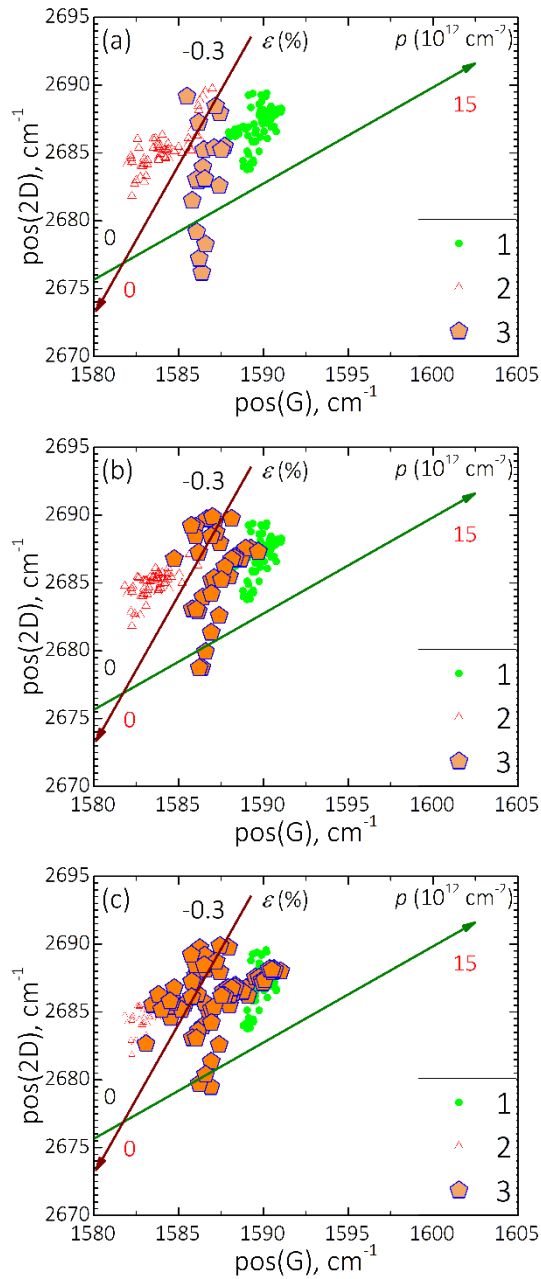
kontakto briaunos, kur buvo stebimos visos w_c srities komponentės, esant 2σ pasiklivimo intervalui. Kai yra taikomas 1σ pasiklivimo intervalas, grafeno dariniuose su Ni sluoksniu, esant $4 \mu\text{m} \geq w_c \geq 2 \mu\text{m}$ atstumui iki kontakto briaunos, buvo stebimos kontaktinio laiptelio sričiai būdingos 2 ir 5 komponentės. Šios komponentės yra pateiktos 5.11. pav. Be to, taikant 1σ pasiklivimo intervalą, 2 komponentė (5.11. pav.) buvo stebima net toli nuo kontakto briaunos esančioje srityje.

Analizuojant G ir 2D smailių padėčių statistinius skirstinius, buvo išskirtos komponentės, kurios atitinka fiksuotą ir nefiksuotą modų padėtį. Tam tikros G ir 2D skirstinių komponentės, gautos kontaktinio laiptelio srityje, gali būti priskiriamos fiksuotą modų padėtį atitinkančioms komponentėms. Be to, keičiant atstumą iki kontakto briaunos, buvo stebimas nefiksuotą modų padėtį atitinkančių modų asimptotinis kitimas.

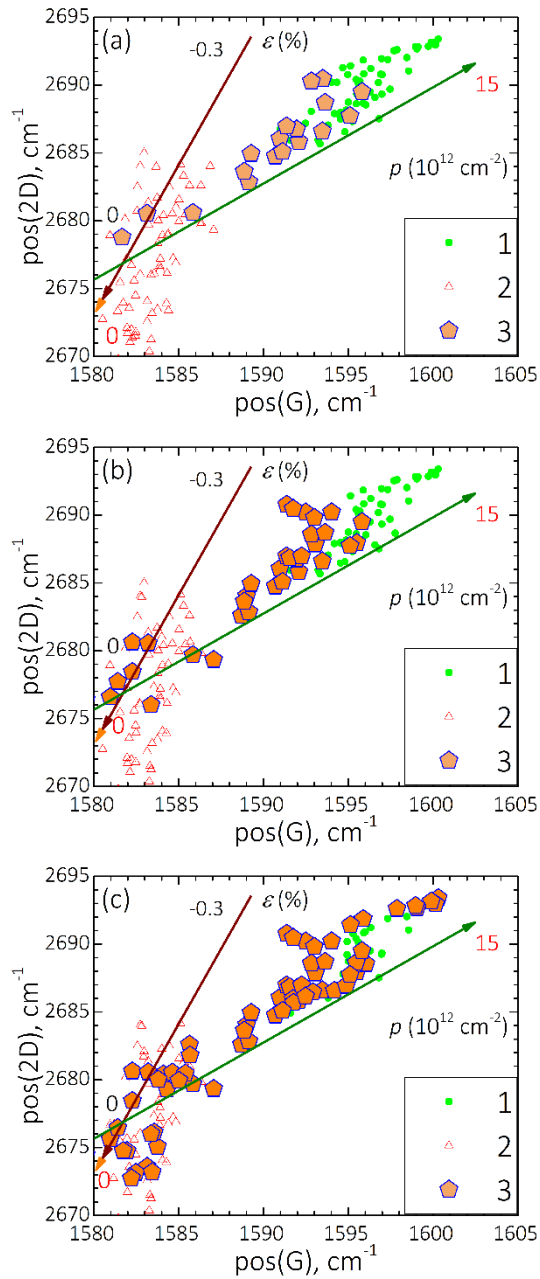
5.2. STATISTINĖ KORELIACIJŲ TARP 2D IR G SMAILIŲ PADĖČIŲ ANALIZĖ

Dėl grafeno sluoksnio deformacijų atsiradę krūvininkų tankio bei gardelės įtempimo pokyčiai buvo tiriami analizuojant G ir 2D smailių padėčių koreliaciją. Metodas, leidžiantis nustatyti legiravimo ir įtempimo pokyčius grafeno lakšte, buvo pristatytas [146] bei plėtotas kituose darbuose [151]–[155].

5.12. pav. ir 5.13. pav. pateikti duomenys yra gauti skirtingose reljefiniuose grafeno darinių srityse. Žali skrituliai žymi $\text{pos}(2D)$ priklausomybę nuo $\text{pos}(G)$, gautą grafeno srityje ant izoliatoriaus. Raudoni neužpildyti trikampiai žymi duomenis, gautus ant metalinės srities. Oranžiniai penkiakampiai – duomenis, gautus kontaktinio laiptelio srityje. Tamsiai raudonos spalvos ištisinė rodyklė žymi mechaninio įtempimo laipsnį ε grafeno sluoksnyje atitinkantį vektorių, žalia ištisinė rodyklė – krūvininkų tankį p grafeno lakšte atitinkantį vektorių.



5.12. pav. 2D smailės padėtis priklausomybė nuo G smailės padėtis reljefiniuose grafeno dariniuose su Au sluoksniu. Pasiklivimo intervalas – 2σ . (a) $w_c = 2 \mu\text{m}$. (b) $w_c = 4 \mu\text{m}$. (c) $w_c = 8 \mu\text{m}$. 1 žymi izoliatoriaus sritį, 2 – metalo, 3 – kontaktinio laiptelio sritį.



5.13. pav. 2D smailės padėtis priklausomybė nuo G smailės padėtis reljefiniuose grafeno dariniuose su Ni sluoksniu. Pasikliovimo intervalas – 2σ . (a) $w_c = 2 \mu\text{m}$. (b) $w_c = 4 \mu\text{m}$. (c) $w_c = 8 \mu\text{m}$. 1 žymi izoliatoriaus sritį, 2 žymi metalo sritį, 3 žymi kontaktinio laiptelio sritį.

Naudojantis metodika, leidžiančia grafiškai įvertinti krūvininkų tankį bei mechaninį įtempimą, buvo suformuoti 2D smailės padėties priklausomybės nuo G smailės padėties rinkiniai. Tokie rinkiniai, suformuoti tiriant reljefinius grafeno darinius su Au sluoksniu, yra pateikti 5.14. pav. Analogiški rinkiniai, gauti tiriant reljefinius grafeno darinius su Ni sluoksniu, yra pateikti 5.15. pav. 5.14. pav. ir 5.15. pav. pateikti rinkiniai buvo suformuoti remiantis tais pačiais duomenimis, kurie buvo naudojami histogramoms, pateiktoms 5.5. pav., 5.6. pav. ir 5.7. pav. sudaryti. Verta pažymėti, kad $\text{pos}(2D)$ priklausomybės nuo $\text{pos}(G)$ sudarymui buvo naudojami 1σ ir 2σ pasiklovimo intervalai. $\text{pos}(2D)$ priklausomybės nuo $\text{pos}(G)$, patenkančios į 1σ pasiklovimo intervalą, yra pateiktos 5.14. (a) ir 5.15. (a) pav. 5.15. (b) ir 5.15. (b) pav. yra pateiktos $\text{pos}(2D)$ priklausomybės $\text{pos}(G)$, patenkančios į 2σ pasiklovimo intervalą.

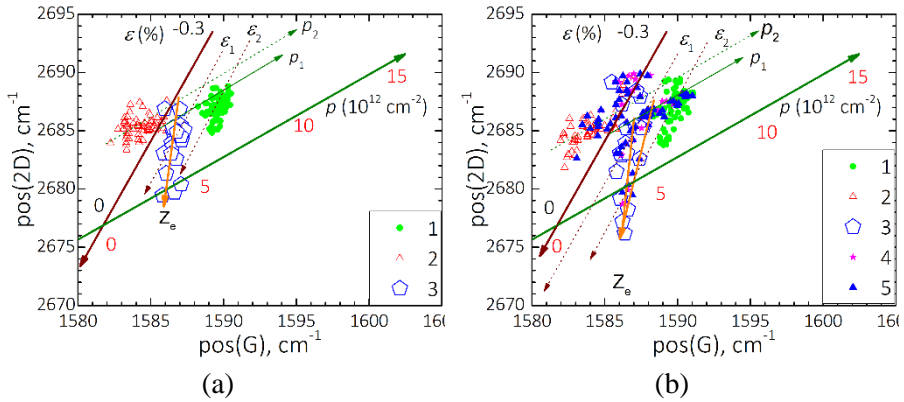
5.14. pav. ir 5.15. pav. $\text{pos}(2D)$ priklausomybių nuo $\text{pos}(G)$ rinkiniuose yra pastebimi aiškiai išsiskiriantys duomenų klasteriai. Kiekvienas klasteris yra siejamas su tam tikra reljefinio darinio sritimi. 5.12. – 5.15. pav. pateiktuose $\text{pos}(2D)$ priklausomybių nuo $\text{pos}(G)$ rinkiniuose kontaktinio laiptelio sričiai priskiriami duomenys yra išsidėstę tarp duomenų, kurie yra priskiriami metalo ir izoliatoriaus sritims. 5.14. pav. ir 5.15. pav. pateiktų kontaktinio laiptelio sričiai priskiriamų duomenų išsidėstymo dėsningumas yra pažymėtas vektoriumi z_e . Duomenims, kurie sudarė klasterį, gautą ant plokščios metalo dalies (z_m), būdingas mažiausias G smailės dažnis lyginant su duomenimis, gautais kituose reljefinių grafeno darinių srityse. 5.14. (a) pav. ir 5.15. (b) pav. pateiktuose $\text{pos}(2D)$ nuo $\text{pos}(G)$ rinkiniuose, kurie buvo gauti 1σ pasiklovimo intervale, sandūra tarp metalo ir kontaktinio laiptelio sričių stebėta ties G smailės $1585 - 1586 \text{ cm}^{-1}$ dažniu. Skirtingai nei metalo atveju, $\text{pos}(2D)$ nuo $\text{pos}(G)$ rinkiniams, gautiems ant plokščios izoliatoriaus dalies (z_{SiO_2}) buvo būdingas ryškus G dažnio pasislinkimas į trumpųjų bangų pusę. Šiame tyrime buvo stebima, kad G smailės dažnis, kuris buvo stebimas kontaktinio laiptelio ir izoliatoriaus klasterių sandūroje, priklausė nuo skirtingų metalų (Au ir Ni). Be to, reljefinių darinių $\text{pos}(2D)$ nuo $\text{pos}(G)$ rinkinių klasteriai persiklojo su greta esančiais. Kai $\text{pos}(2D)$ nuo $\text{pos}(G)$ rinkiniams buvo taikomas 2σ pasiklovimo intervalas, persiklojimas šalia esančių klasterių buvo akivaizdus. Deformacijų išplitimo tyrimo metu gauta, kad klasterių tarpusavio persiklojimas buvo didesnis reljefiniuose grafeno dariniuose su Ni sluoksniu nei su Au sluoksniu.

Analizuojant $\text{pos}(2D)$ nuo $\text{pos}(G)$ rinkinius, buvo tiriama, koks yra krūvininkų tankio bei mechaninių deformacijų indėlis grafeno lakšte, perneštame ant reljefinių darinių su metaliniais sluoksniais. $\text{pos}(2D)$ nuo $\text{pos}(G)$ rinkinių analizei buvo naudojama metodika, leidžianti atskirti

krūvininkų tankį nuo mechaninių deformacijų, pasireiškiančių grafeno sluoksnyje. 5.14. pav. ir 5.15. pav. pateiktuose grafikuose tamsiai raudonos spalvos ištisinis vektorius atitinka mechaninių deformaciją ašį. Punktyrinės tos pačios spalvos kreivės, kurios yra lygiagrečios ištisinei, iliustruoja bendrą įtempimų laipsnio ε (%) tendencijas pos(2D) nuo pos(G) klasteriuose, gautuose skirtingose reljefinių darinių srityse. 5.14. pav. ir 5.15. pav. nurodytuose pos(2D) nuo pos(G) rinkiniuose yra įvesta ir krūvininkų tankio ašis – ištisas žalios spalvos vektorius. Punktyriniai žalios spalvos vektoriai, lygiagretūs ištisinei linijai yra p (10^{12} cm^{-2}) tendencijas klasteriuose iliustruojančios pagalbinės ašys.

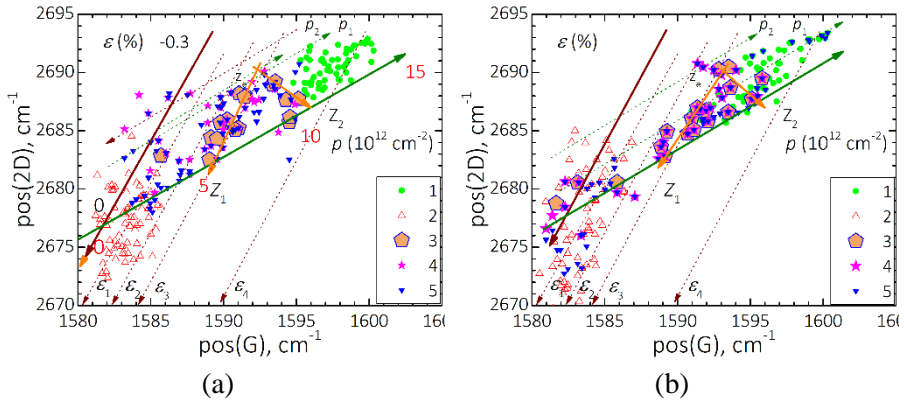
5.14. (a) pav. pateiktame grafike, kuriame duomenys buvo gauti reljefiniuose grafeno dariniuose su Au sluoksniu taikant 1σ pasiklovimo intervalą, bei, kai $w_c = 2 \mu\text{m}$. Mėlyni penkiakampiai atitinka duomenis, gautus kontaktinio laiptelio srityje. Šių duomenų išsidėstymą iliustruoja vektorius z_e . Nustatyta, kad įtempimų kitimą kontaktinio lieptelio srityje atitinkantis z_e išsidėstęs ruože nuo $-0,23 \%$ iki 0 . p (10^{12} cm^{-2}) kitimas kontaktinio laiptelio srityje buvo stebimas nuo $3 \times (10^{12} \text{ cm}^{-2})$ iki $4 \times (10^{12} \text{ cm}^{-2})$.

ε (%) ir p (10^{12} cm^{-2}) kitimai siauro pločio kontaktinio laiptelio srityje (kai $w_c = 2 \mu\text{m}$) buvo palyginti su gerokai praplėsta kontaktinio laiptelio sritimi, t. y., kai $w_c = 8 \mu\text{m}$. w_c srities pos(2D) nuo pos(G) duomenis, kai $w_c = 8 \mu\text{m}$, 5.14. (b) pav. nurodo mėlyni trikampiai (5). Esant tarpiniam atstumui iki kontakto briaunos, t. y., kai $w_c = 4 \mu\text{m}$, kontaktinio laiptelio srities rezultatai 5.14. (b) pav. iliustruoti rožinėmis žvaigždutėmis (4). Padidinus atstumą iki kontakto briaunos w_c , buvo stebimas duomenų klasterio, atitinkančio kontaktinį laiptelį, padidėjimas bei padidėjęs persiklojimas su plokščių sričių klasteriais. Kairėje pusėje esanti z_e klasterio dalis, kuri persikloja su plokščia metalo dalimi z_m , yra pažymėta p_2 vektoriumi. Išplėtus atstumą iki kontakto briaunos, t. y. kai $w_c \geq 4 \mu\text{m}$, z_e klasterio dalis persiklojo su plokščia izoliatoriaus dalimi z_{SiO_2} ir šis persiklojimas yra pažymėtas vektoriumi p_1 . Remiantis ε (%) atskyrimo nuo p (10^{12} cm^{-2}) grafeno lakšte analize nustatyta, kad p_1 vektorių atitinkantys įtempimai buvo lygūs $-0,14 \%$, o krūvininkų tankis grafeno lakšte kito nuo $p = 2$ iki $5 \times (10^{12} \text{ cm}^{-2})$. Legiravimas grafeno lakšte, esančiame ant plokščios izoliatoriaus srities, kito nuo $p = 2$ iki $4 \times (10^{12} \text{ cm}^{-2})$. Įtempimai z_m srityje kito nuo $-0,05 \%$ iki $-0,2 \%$.



5.14. pav. 2D smailės padėties priklausomybė nuo G smailės padėties reljefiniuose grafeno dariniuose su Au sluoksniu. Adaptuota pagal [150].

5.15. pav. pateikti $\text{pos}(2D)$ nuo $\text{pos}(G)$ klasteriai, gauti reljefinių darinių srityse su Ni sluoksniu, esant skirtingam atstumui iki kontakto briaunos w_C . 5.15. (a) pav. z_e srities duomenys, kai $w_C = 2 \mu\text{m}$, pažymėti mėlynais penkiakampiais (3). Duomenys, kai $w_C = 4 \mu\text{m}$, nurodyti rožinėmis žvaigždutėmis (4). Mėlyni trikampiai (5) žymi duomenis, kurie buvo gauti, kai $w_C = 8 \mu\text{m}$. 5.15. (a) pav. pateikti duomenys yra gauti kontaktinio grafeno reljefiniuose dariniuose su Ni sluoksniu taikant 1σ pasiklivimo intervalą. Nustatyta, kad p -tipo legiravimas kontaktinio laiptelio srityje kito nuo $p = 3 \times (10^{12} \text{ cm}^{-2})$ iki $p = 10 \times (10^{12} \text{ cm}^{-2})$. Mechaninės deformacijos toje pačioje srityje kito nuo 0 iki 0,15 %. Ramano žemėlapių analizei grafeno dariniuose su Ni sluoksniu buvo taikomas 2σ pasiklivimo intervalas. Šį kriterijų atitinkantys duomenys yra pateikti 5.15. (b) pav. Nustatyta, kad esant 2σ pasiklivimo intervalui, z_e klasterio persiklojimas su greta esančiais plokščių sričių klasteriais, kai $w_C = 8 \mu\text{m}$, yra nežymus. Taigi, atstumas, kuriam esant nebestebimos mechaninės deformacijos, grafeno reljefiniuose dariniuose su Ni sluoksniu yra trumpesnis nei bandiniuose su Au sluoksniu.



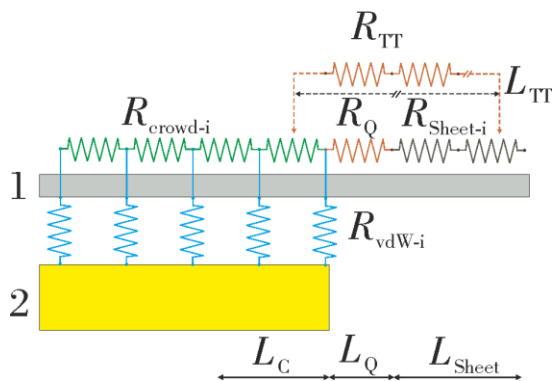
5.15. pav. 2D smailės padėties priklausomybė nuo G smailės padėties reljefiniuose grafeno dariniuose su Ni sluoksniu. Adaptuota pagal [150].

Taigi analizuojant $\text{pos}(2D)$ nuo $\text{pos}(G)$ rinkinius, yra stebimi klasteriai, kurie būdingi tam tikrai reljefinio darinio sričiai. Nepaisant to, jog yra matomas šalia esančių duomenų klasterių persiklojimas, tačiau taikant 1σ ir 2σ pasiklivimo intervalus galima įvertinti mechaninių deformacijų ir krūvininkų tankio charakteristikas grafeno lakšte.

5.3. ELEKTRINIO KONTAKTO GRAFENO DARINIUOSE SĄRYŠIS SU ILGO NUOTOLIO DEFORMACIJŲ KITIMU

Tiriamąjį bandinio elektrinių varžų grandinę, pateikta 5.16. pav., iliustruoja vdV tipo kontaktą. Tokia elektrinė grandinė siūloma kaip tinkama paaiškinti sąryšius tarp reljefinių grafeno darinių mechaninių deformacijų ir krūvininkų tankio kitimo ir grafeno lakšto su metaliniais kontaktais elektrinių charakteristikų.

vdV tipo kontaktas yra būdingas dvimačių darinių konstrukcijoms, tokioms kaip metalo ir grafeno sandūra. Pateiktoje grandinėje dydis R_{vdW} žymi kontaktinę bandinio varžą. Dydis R_{crowd} atitinka varžą, atsirandantią dėl srovių sutankėjimo ties kontakto kraštu. Kadangi elementas R_{vdW} yra lygiagretus metalinio sluoksnio paviršiui, todėl varžos R_{vdW} ir R_{crowd} pateiktoje ekvivalentinės grandinės schemoje yra sujungtos lygiagrečiai.



5.16. pav. Ekvivalentinė elektrinė schema, kurioje 1 žymi grafeno lakštą, 2 – metalinį kontaktą. Varžos, sudarančios elektrinę grandinę, sužymėtos atitinkančiomis komponentėmis. Adaptuota pagal [150].

Varžos komponentė R_Q atitinka sluoksnio, esančio šalia metalinio kontakto krašto, varžą. Grafeno sluoksnio, esančio ant izoliatoriaus, varžą atitinka komponentė R_{Sh} . Nuosekliai sujungtos komponentės R_Q ir R_{Sh} sudaro bendrą varžą, 5.16 pav. pažymėtą dydžiu R_{TT} . Kadangi krūvininkų tankio nuotolis nuo kontakto briaunos siekė kelis mikrometrus, šis veiksny turėtų daryti įtaką varžų grandinėje pateiktai R_Q komponentei. Tad nuosekloji sluoksnio varžos komponentė R_{TT} yra taip pat jautri toli nuo kontakto briaunos išplitusioms deformacijoms.

5.4. ANTROS REZULTATŲ DALIES IŠVADOS

1. Tiriant deformacijas grafeno reljefiniuose dariniuose su metaliniais sluoksniais buvo gauti skirtingo pobūdžio statistiniai Ramano G ir 2D smailių pasiskirstymai ant plokščiųjų bandinio sričių (viena normaliojo skirstinio komponentė) ir ant pereinamosios kontaktinio laiptelio srities (kelios normaliojo skirstinio komponentės).

2. Parodyta, kad kontaktinio laiptelio srityje yra sukuriamos ilgo nuotolio deformacijos, kurios išplitusios grafeno sluoksnyje toli nuo kontakto krašto ribos.

3. Nustatyta, kad abiejų Au ir Ni bandinių grafeno perėjimo nuo kontakto ant SiO_2 padėklo srityse pasireiškia gniuždymo deformacija. Reljefiniuose dariniuose su metaliniais sluoksniais įtempimai grafeno lakšte nesiekė $\varepsilon > -0,25\%$.

4. Sukonstruotuose pos(2D) nuo pos(G) rinkiniuose buvo stebimas Ramano duomenų klasterių susidarymas. Kiekvienas klasteris yra priskiriamas specifinei reljefinio darinio sričiai.

5. Parodyta, kad naudojant skirtingus (1σ arba 2σ) pasiklovimo intervalus, gali būti įvertintas z_e klasterio persiklojimas su greta esančiais plokščių sričių klasteriais.

6. Tyrimo metu gauta, kad krūvininkų tankis p bandiniuose grafeno sluoksnyje, esančiame ant Au paviršiaus, buvo toks pats kaip ir ant SiO_2 paviršiaus ir lygus $p = (2 - 4) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Ni bandiniuose pastebėtas stiprus p pasikeitimas tarp metalo ir SiO_2 sričių.

7. Tiriant ilgo nuotolio p ir ε pokyčius grafene ant skirtingų paviršių, buvo pasiūlytas ekvivalentinės elektrinės grandinės modelis, kuris įtraukia p ir ε kitimus grafeno sluoksnyje.

8. Parodyta, kad ilgo nuotolio deformacijos grafeno sluoksnyje gali daryti įtaką kontaktinei ir sluoksnio varžoms.

Remiantis penktojo skyriaus rezultatų tyrimų išvadomis, pateikiami doktorantūros antrasis ir trečiasis ginamieji teiginiai:

2. Mechaniškai užkeliant dvimačius grafeno lakštus ant plonų metalų sluoksnių ir izoliuojančio padėklo, yra suformuojami reljefiniai dariniai, kuriuose grafeno savybes lemia didelio nuotolio deformacijos, detektuojamos ženkliai toliau nuo bet kurio elemento ribos negu reljefo aukščių kitimas ir atstumas tarp skirtinguose aukščiuose esančių atramų, tarp kurių kabo grafenas. Deformacijos tipas, išplitimo nuotolis bei grafeno gardelės matmenų pokytis priklauso nuo metalo sluoksnio storio ir medžiagos bei nuo reljefinio darinio formavimo technologijos.

3. Didelio paviršiaus ploto Ramano spektrinių linijų žemėlapių statistinė analizė leidžia identifikuoti grafeno zonas, besiskiriančias dominuojančių deformacijų bei legiravimo charakteringaisiais parametru rinkiniais, net ir tuo atveju, kai kelios zonos persikloja viename plote.

6. GRAFENO SLUOKSNIO SU KONTAKTAIS ILGALAIKIO STABILUMO TYRIMAS

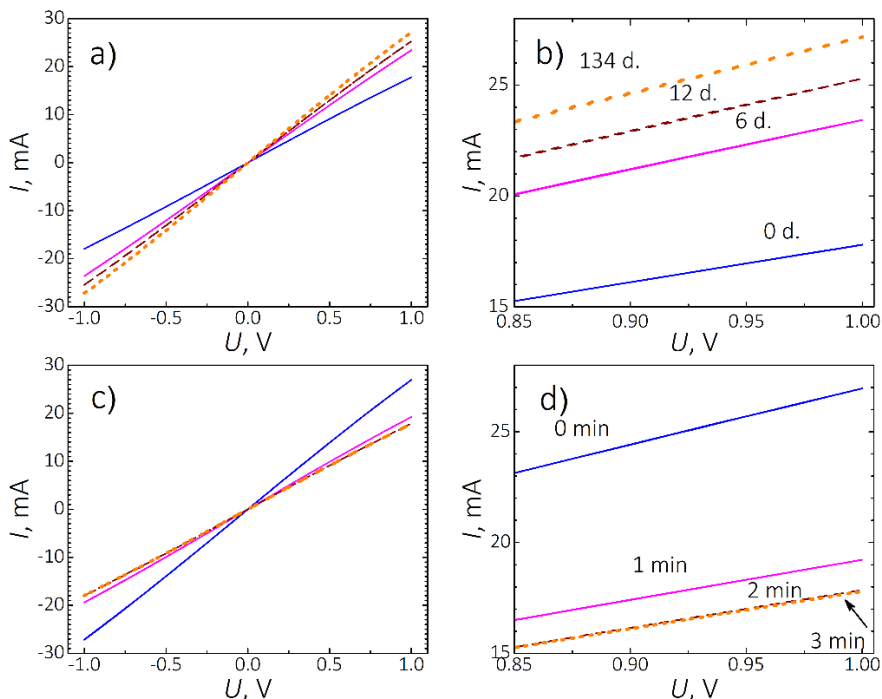
Šiame skyriuje pristatomi rezultatai, gauti tiriant ilgalaikį stabilumą CVD grafeno ir metalo dariniuose. CVD grafeno varžiniai dariniai buvo analizuojami siekiant iširti aplinkos poveikio nulemtus elektrinių charakteristikų pokyčius. Grafeno varžinių darinių voltamperinės charakteristikos buvo registruojamos iškart po bandinių gamybos. Tęsiant grafeno darinių ilgalaikio stabilumo tyrimą, VACH matavimai buvo atlikti po bandinių gamybos praėjus 6 paroms, 12 paroms ir 134 paroms. Galiausiai VACH matavimai buvo atliekami po skirtingų trukmių temperatūrinio poveikio, kurio tikslas buvo atstatyti pakitusias elektrines charakteristikas.

6.1. GRAFENO VARŽINIŲ DARINIŲ VOLTAMPERINĖS CHARAKTERISTIKOS PO SAVYBIŲ SENĖJIMO IR ATSTATYMO

Varžinių darinių, kurių atstumas tarp Au kontaktų $d_s = 5 \mu\text{m}$, VACH matavimai buvo atlikti $\pm 1 \text{ V}$ intervale. Šie rezultatai yra pateikti 6.1. pav. 6.1. (a) pav. ($\pm 1 \text{ V}$ įtampos intervale) ir 6.1. (b) pav. (išdidintos įtampos įtampų skalės intervale). VACH matavimai gauti iškart po bandinių gamybos ir praėjus tam tikram laikui. Nustatyta, kad iškart po gamybos (mėlyna tiesė) srovė, esant 1 V įtampai, siekė $\sim 18 \text{ mA}$. Ilgėjant trukmei, praėjusiai po bandinių gamybos, buvo stebimas srovės didėjimas. Praėjus šešioms paroms po bandinių gamybos (rožinė tiesė), srovė, kai $U = 1 \text{ V}$, buvo lygi 23 mA , o po 12 parų (punktyrinė ruda kreivė) srovės vertė siekė 25 mA . Tęsiant ilgalaikio stabilumo tyrimus, VACH matavimai buvo atlikti praėjus keliems mėnesiams po gamybos (punktyrinė oranžinė tiesė). Šių matavimų metu buvo gauta, kad srovė, kai $U = 1 \text{ V}$, buvo lygi 27 mA . Nustatyta, kad po bandinių gamybos praėjus 134 paroms, srovės padidėjimas grafeno varžiniuose dariniuose, kurių atstumas tarp Au kontaktų $d_s = 5 \mu\text{m}$, siekė 44% .

Elektrinių charakteristikų atstatymui buvo atliekama grafeno darinių temperatūrinio apdirbimo procedūra. Todėl bandiniai buvo iškaitinami Ar dujų sraute 573 K temperatūroje. 6.1. (c) pav. ir 6.1. (d) pav. pavaizduotas voltamperinių charakteristikų kitimas, keičiant grafeno varžinių darinių su Au kontaktais iškaitinimo trukmę. Šiuose dariniuose atstumas tarp Au kontaktų $d_s = 5 \mu\text{m}$. Remiantis VACH matavimais prieš grafeno darinių iškaitinimą, buvo nustatyta, kad srovė (mėlyna tiesė), kai $U = 1 \text{ V}$, buvo lygi 27 mA . Pastebėta, jog ilginant iškaitinimo trukmę, varžinių darinių elektrinis laidumas

mažėjo. Po vienos minutės iškaitinimo (rožinė tiesė), kai $U = 1$ V, srovė buvo lygi 19 mA. Tęsiant grafeno darinių iškaitinimą srovė kiek sumažėjo ir, kai $t_{\text{an.}} = 2$ min. (ruda tiesė), srovė buvo lygi 18 mA, esant 1 V įtampai. Po 3 min. iškaitinimo (oranžinė punktyrinė tiesė) srovės vertė praktiškai nepakito ir voltamperinė charakteristika persiklojo su VACH, kuri buvo pamatuota, kai $t_{\text{an.}} = 2$ min. Nustatyta, kad po varžinių darinių iškaitinimo elektrinis laidumas padidėjo ir siekė vertes, kurios buvo stebimos iki įvykstant dėl aplinkos poveikio nulemtiems pokyčiams.



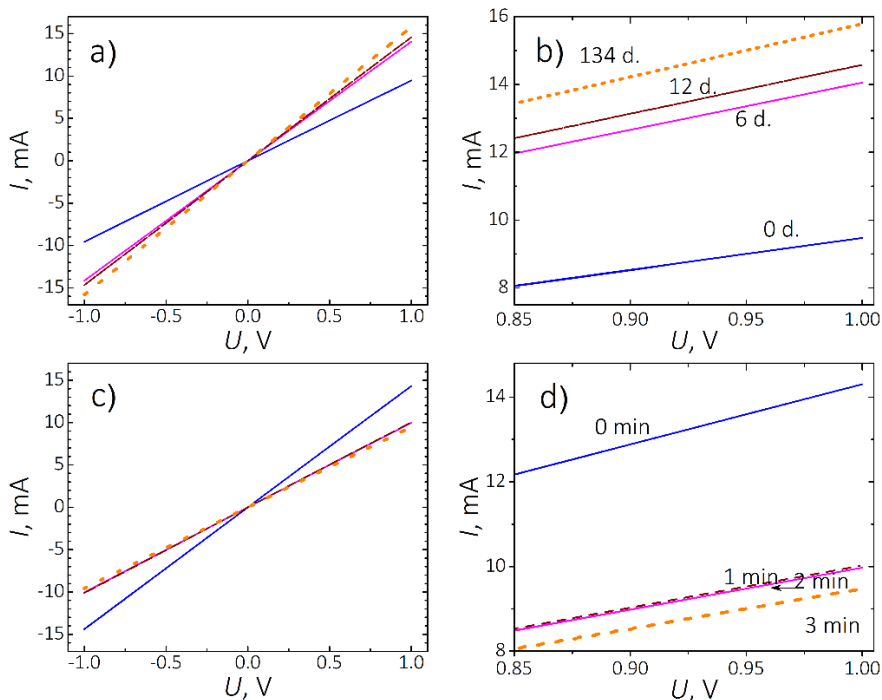
6.1. pav. Grafeno darinių su Au kontaktais VACH kitimas (a) ir (b) dėl aplinkos poveikio. VACH kitimas (c) ir (d) keičiant iškaitinimo trukmę. $d_s = 5$ μm .

Grafeno varžinių darinių voltamperinės charakteristikos po bandinių gamybos buvo pamatuotos, esant skirtingam atstumui tarp metalinių kontaktų d_s . 6.2. pav. pateiktos VACH grafeno darinių su Au kontaktais. Šiuo atveju atstumas tarp Au kontaktų d_s buvo lygus 30 μm . Išmatuotos VACH ± 1 V intervale pateiktos 6.2. (a) pav. Šios voltamperinės charakteristikos su išplėsta srovės skale pateiktos 6.2. (b) pav.

6.2. (b) pav. pateiktame grafike parodyta, kad iškart po gamybos srovė, esant 1 V įtampai, siekė ~ 9 mA. Ilgėjant trukmei, praėjusiai po bandinių gamybos, buvo stebimas srovės didėjimas. Praėjus šešioms paroms, kai

pridėta įtampa buvo lygi 1 V, srovė buvo lygi 14 mA, o po 12 parų srovės vertė siekė 14.5 mA. Galiausiai VACH matavimai buvo atlikti praėjus keliems mėnesiams po gamybos. Šių matavimų metu buvo gauta, kad srovė, kai $U = 1$ V, buvo lygi ~ 16 mA. Nustatyta, kad nuo bandinių gamybos praėjus 134 paroms srovės padidėjimas siekė 66 %. Remiantis VACH rezultatais buvo gauta, kad po bandinių gamybos grafeno darinių elektrinio laidumo padidėjimas, kai $d_s = 30 \mu\text{m}$, buvo didesnis nei darinių, kurių atstumas tarp kontaktų $d_s = 5 \mu\text{m}$.

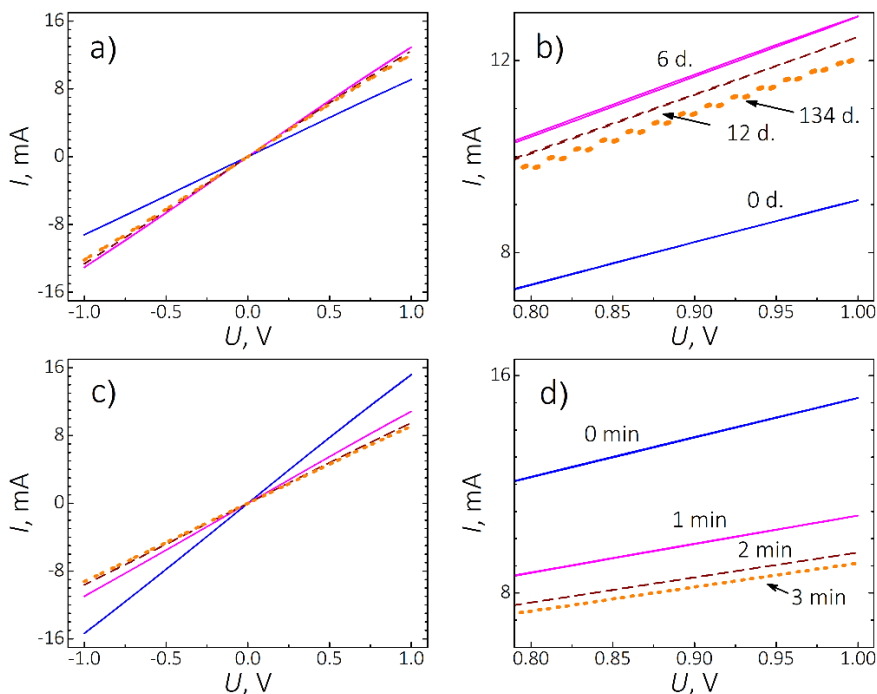
Siekiant atstatyti pakitusį elektrinį laidumą, bandiniai buvo iškaitinti. 6.2. (c) pav. ir 6.2. (d) pav. pateiktos grafeno varžinių darinių, kurių $d_s = 30 \mu\text{m}$, VACH prieš iškaitinimo procedūrą ir keičiant bandinių iškaitinimo trukmę. 6.2. (d) pav. pateiktos tos pačios VACH su išplėsta srovės skale. Pateiktame grafike pateiktos VACH charakteristikos, kai $t_{\text{an.}} = 0$ min., mėlyna tiesė, kai $t_{\text{an.}} = 1$ min., rožinė, kai $t_{\text{an.}} = 2$ min., ruda punktyrinė, $t_{\text{an.}} = 3$ min., oranžinė punktyrinė tiesė. Po iškaitinimo procedūros buvo stebėtas elektrinio laidumo didėjimas, ilginant temperatūrinio apdirbimo laiką. Po 3 minučių grafeno darinių iškaitinimo srovių vertės siekė reikšmes, kurios buvo registruojamos iškart po grafeno darinių su Au kontaktais gamybos.



6.2. pav. Grafeno darinių su Au kontaktais VACH kitimas (a) ir (b) dėl aplinkos poveikio bei (c) ir (d) keičiant iškaitinimo trukmę. $d_s = 30 \mu\text{m}$.

Kita bandinių grupė, kuri buvo naudojama ilgalaikio stabilumo tyrimuose, yra grafeno varžiniai dariniai su Ni kontaktais. Grafeno darinių su Ni kontaktais VACH, kai atstumas tarp kontaktų $d_s = 5 \mu\text{m}$, pateiktos 6.3 pav. 6.3 (a) ir (b) pav. pateiktos VACH, kurios buvo gautos iškart po bandinių gamybos ir praėjus tam tikram laikui. Po bandinių gamybos srovė, esant 1 V įtampai (mėlyna tiesė), siekė 9 mA. Grafeno varžinių darinių su Ni kontaktais srovių vertės, esant tai pačiai pridėtai įtampai, buvo apie du kartus mažesnės nei grafeno darinių su Au kontaktais. Kita vertus, panašiai kaip ir dariniams su Au kontaktais, grafeno varžiniams dariniams su Ni kontaktais buvo būdingas srovės didėjimas, kuris buvo stebimas atliekant VACH matavimus po bandinių gamybos. Gautos VACH pavaizduotos 6.3. (a) pav., o pastarosios VACH su išplėsta srovės skale pateiktos 6.3. (b) pav. Pastebėta, kad srovės padidėjimas beveik siekė 2 kartus.

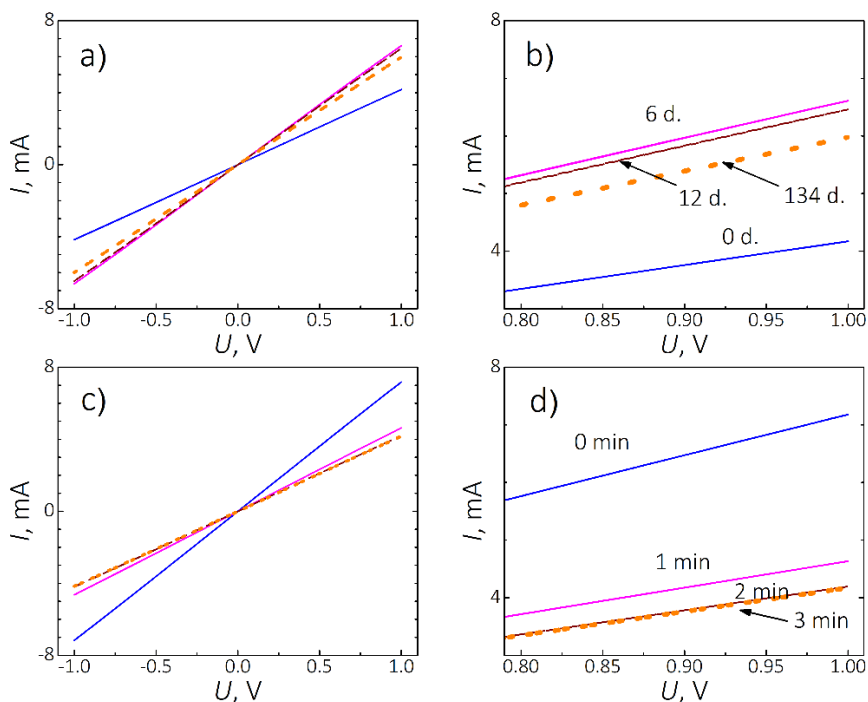
Siekiant atstatyti pakitusias grafeno dariniams su Ni kontaktais srovių vertes, buvo atliekama iškaitinimo procedūra. Ilginant iškaitinimo trukmę $t_{an.}$, buvo stebimas srovės didėjimas. Išmatuotos VACH, kurios buvo gautos prieš grafeno darinių (mėlyna tiesė) iškaitinimą ir ilginant iškaitinimo trukmę, pateiktos 6.3. (c) ir (d) pav. Kai iškaitinimo trukmė buvo lygi 3 min., išmatuota srovė, esant 1 V įtampai (oranžinė punktyrinė tiesė), siekė 9 mA. Ši vertė buvo panaši į tą, kuri buvo gauta iškart po bandinių gamybos. Taigi po grafeno darinių su Ni kontaktais iškaitinimo, kurių $d_s = 5 \mu\text{m}$, buvo stebimas srovės sumažėjimas, kuris siekė beveik du kartus.



6.3. pav. Grafeno darinių su Ni kontaktais VACH kitimas (a) ir (b) dėl aplinkos poveikio. VACH kitimas (c) ir (d) keičiant iškaitinimo trukmę. $d_s = 5 \mu\text{m}$.

Grafeno varžinių darinių su Ni kontaktais, kuriuose atstumas tarp kontaktų $d_s = 30 \mu\text{m}$, VACH matavimų rezultatai yra pateikti 6.4. pav. Iš karto po bandinių gamybos ir praėjus tam tikram laikui VACH matavimų rezultatai pateikti 6.4. (a) ir (b) pav. Po bandinių gamybos srovė, esant 1 V įtampai (mėlyna tiesė), buvo lygi $\sim 4 \text{ mA}$. Vėliau praėjus tam tikram laikui po gandinų gamybos buvo stebimas varžinių darinių srovės padidėjimas. Šių darinių srovės vertės buvo apie du kartus mažesnės nei grafeno darinių su Ni kontaktais, kurių $d_s = 5 \mu\text{m}$.

Grafeno dariniai su Ni kontaktais buvo iškaitinti. VACH matavimai, gauti prieš iškaitinimo procedūrą ir ilginant iškaitinimo trukmę t_{an} , yra pateikti 6.4. (c) pav. ir 6.4. (d) pav. (matavimai pateikti išplėstoje įtampos skalėje). Po 1 min. kontaktų iškaitinimo buvo stebimas srovės sumažėjimas. Srovė sumažėjo, kai $t_{\text{an}} = 2 \text{ min}$. Tačiau VACH priklausomybės, kurios buvo gautos, kai $t_{\text{an}} = 2 \text{ min}$. ir 3 min., praktiškai persiklojo.



6.4. pav. Grafeno darinių su Ni kontaktais VACH kitimas (a) ir (b) dėl aplinkos poveikio bei (c) ir (d), keičiant iškaitinimo trukmę. $d_s = 30 \mu\text{m}$.

Apibendrinant voltamperinių charakteristikų matavimus, kurie buvo atlikti siekiant fiksuoti ilgalaikį stabilumą grafeno varžiniuose dariniuose, buvo stebimas srovės kitimas. Buvo gauta, kad po bandinių gamybos išmatuota srovė didėjo grafeno dariniuose su Au ir Ni kontaktais. Toks pats varžų kitimas buvo stebimas grafeno varžiniuose dariniuose, kurių konstrukcijoje atstumas tarp kontaktų buvo skirtingas ($d_s = 5 \mu\text{m}$ ir $30 \mu\text{m}$).

6.2. GRAFENO VARŽINIŲ DARINIŲ ELEKTRINIŲ CHARAKTERISTIKŲ KITIMAS BANDINIŲ IR SAVYBIŲ ATSTATYMO METU

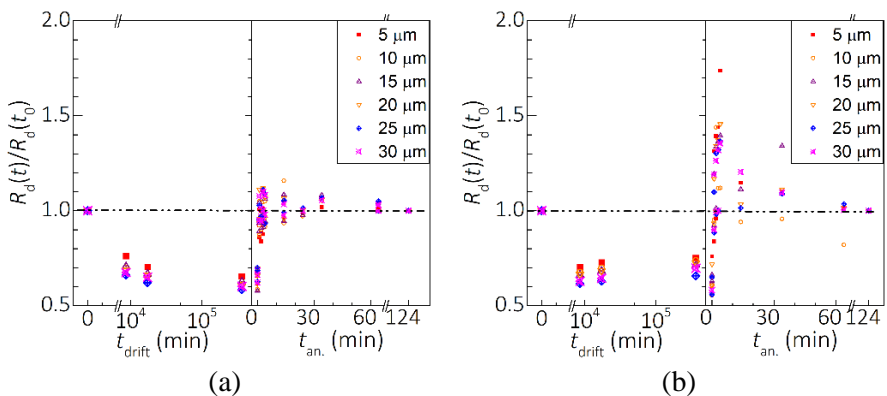
Tiriant grafeno varžinių darinių ilgalaikį stabilumą buvo atlikti voltamperinių charakteristikų matavimai bandiniuose, kuriuose atstumas tarp metalinių kontaktų d_s buvo lygus $5 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$, $15 \mu\text{m}$, $20 \mu\text{m}$, $25 \mu\text{m}$ ir $30 \mu\text{m}$. VACH matavimai buvo atlikti abiejų tipų grafeno varžiniams dariniams – su Au ir Ni kontaktais. VACH matavimai buvo atliekami iškart po bandinių gamybos ir praėjus tam tikram laikui po bandinių gamybos. Siekiant atstatyti pakitusias varžinių darinių VACH, buvo atliekama darinių iškaitinimo

procedūra. Taigi, VACH matavimai buvo atliekami ir prieš kontaktų iškaitinimą, ir po kontaktų iškaitinimo. Grafeno darinių VACH buvo aproksimuojamos klasikiniu Omo dėsnio. Tokiu būdu buvo įvertinta kiekvieno grafeno darinio varža R_d . Tipinės Au ir Ni CTLM darinių elektrinių varžų verčių priklausomybės, esant skirtingam atstumui tarp vidinių ir išorinių CTLM kontaktų d_s , pateiktos 6.5. pav. Laikas, praėjęs po CTLM bandinių gamybos, apibrėžiamas kaip bandinių senėjimo trukmė – t_{drift} , iškaitinimo trukmė – t_{an} .

Abiejuose 6.5. (a) ir (b) pav. pateiktas grafikuose vaizduojamas CVD grafeno darinių varžos $R_d(t)$ kitimas, kuris buvo gautas bandinių senėjimo metu. Šis kitimas buvo sunormuotas į pradinę vertę $R_d(t_0)$, kai $t_{drift} = 0$ min. Siekiant įvertinti $R(t_{drift})$ kitimą dėl aplinkos poveikio nulemtų pokyčių, buvo naudotas $R_d(t)/R_d(t_0)$ sąryšis. CVD grafeno darinių varžos R_d , gautos atliekant kontaktų iškaitinimą, sunormuotos į varžų vertes, gautas, kai $t_{an} = 124$ min.

Varžos kitimas bandinių senėjimo metu pateiktas kairėje 6.5. (a) ir (b) paveikslėlių pusėje. Ilgalaikio stabilumo eksperimento metu nustatyta, kad po gamybos CVD grafeno prietaisų varža R_d sumažėjo beveik 40 %. Au CTLM bandiniams santykinė vertė $R_d(t)/R_d(t_0)$ pakito nuo $R_d(t)/R_d(t_0) = 1$ iki $R_d(t)/R_d(t_0) = 0,6$. Ni CTLM bandiniams dydis $R_d(t)/R_d(t_0)$ sumažėjo nuo $R_d(t)/R_d(t_0) = 1$ iki $R_d(t)/R_d(t_0) = 0,65$.

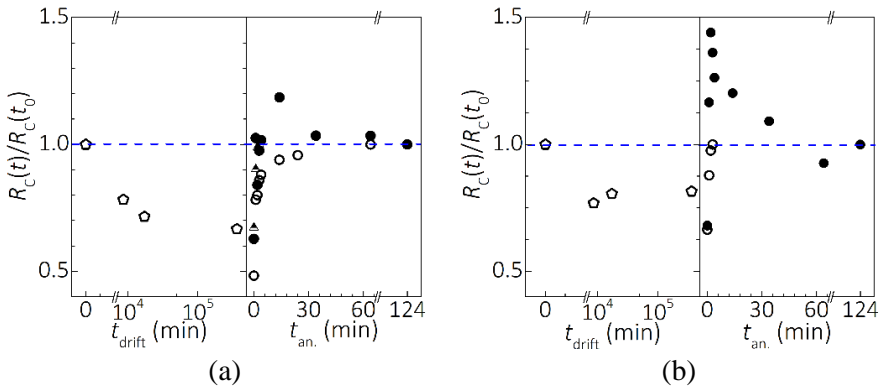
Tolimesnio eksperimento etapo metu buvo atliekamas CTLM bandinių iškaitinimas 573 K temperatūroje. Varžos kitimas bandinių iškaitinimo metu pavaizduotas 6.5. (a) ir (b) paveikslėlių dešinėje pusėje. Tyrimo metu gauta, kad CVD grafeno darinių su Au bei Ni kontaktais varža R_d padidėjo dėl temperatūrinio poveikio. Po kontaktų iškaitinimo santykinės varžų vertės atstatytos į pradines vertes. Staigus varžos padidėjimas per pirmąsias kelias iškaitinimo minutes buvo stebimas grafeno dariniuose su Au ir Ni kontaktais. Grafeno darinių su Au kontaktais varža R_d pasiekė pradinę vertę $R_d(t)/R_d(t_0) = 1$, kai $t_{an} = 3$ min. Ilginant iškaitinimo trukmę, R_d vertė nekito. Skirtingai nei Au bandiniams, Ni bandiniams buvo būdingas R_d padidėjimas per pirmąsias kelias iškaitinimo minutes. Šis R_d padidėjimas Ni bandiniuose pasiekė $R_d(t)/R_d(t_0) = 1,4$ vertę. Kai iškaitinimo trukmė buvo ilgesnė nei 4 minutės, R_d pradėjo mažėti, kol galiausiai pasiekė $R_d(t)/R_d(t_0) = 1$ santykinę vertę.



6.5. pav. Varžinių darinių santykinės varžos priklausomybė nuo bandinių senėjimo trukmės t_{drift} ir iškaitinimo trukmės $t_{\text{an.}}$, esant skirtingam atstumui tarp vidinio ir išorinio CTLM kontaktų d_s . Pateikti rezultatai gauti tiriant (a) Au CTLM bandinius bei (b) Ni CTLM bandinius. Adaptuota pagal [156].

Naudojantis varžos R_d priklausomybe nuo atstumo tarp kontaktų d_s buvo įvertinta grafeno derinių su Au ir Ni kontaktais kontaktinė varža. 6.6. pav. pateikta CTLM bandinių kontaktinės varžos R_C priklausomybė nuo senėjimo trukmės t_{drift} ir iškaitinimo trukmės $t_{\text{an.}}$. Grafeno darinių su Au kontaktais kontaktinės varžos R_C priklausomybė nuo senėjimo ir iškaitinimo trukmių yra pateikta 6.6. (a) pav. Grafeno darinių su Ni kontaktais R_C priklausomybė nuo senėjimo trukmės t_{drift} ir iškaitinimo trukmės $t_{\text{an.}}$ yra pateikta 6.6. (b) pav.

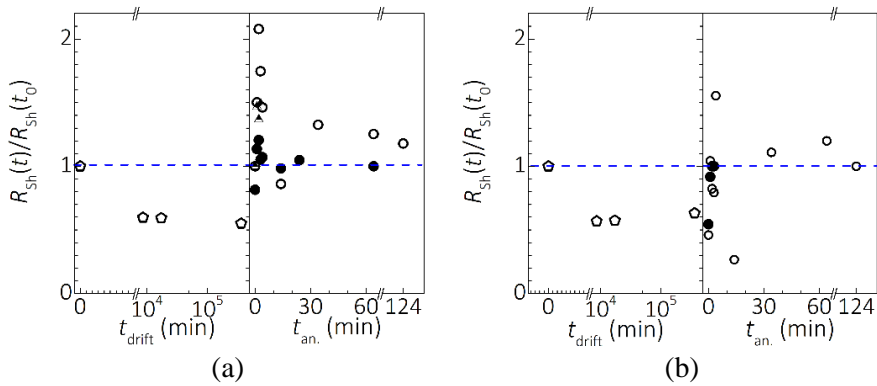
Grafeno darinių su Au ir Ni kontaktais santykinis kontaktinės varžos sumažėjimas senėjimo metu buvo panašus. Nustatyta, kad CTLM bandinių su Au ir Ni kontaktais $R_C(t)/R_C(t_0)$ sumažėjimas buvo $\sim 0,7$. Iškaitinimo metu kontaktinė varža padidėjo. Au CTLM bandinių R_C per 15 minučių pasiekė maksimalią vertę, kuri buvo lygi $R_C(t)/R_C(t_0) = 1$. Kai iškaitinimo trukmė buvo virš 15 minučių, kontaktinė varža nekito. Kontaktinė varža Ni CTLM bandinių pasiekė santykinę maksimalią vertę po kelių minučių iškaitinimo, kuri buvo lygi $R_C(t)/R_C(t_0) = 1,45$. Toliau ilginant iškaitinimo trukmę $t_{\text{an.}}$, kontaktinė varža mažėjo ir R_C vertė artėjo prie santykinės vertės $R_C(t)/R_C(t_0) = 1$. Lyginant su Au CTLM bandiniais, Ni CTLM bandiniams buvo būdingas greitesnis R_C atsistatymas dėl kontaktų iškaitinimo į vertes, kurios buvo būdingos iki CVD grafeno bandinių pokyčių, nulemtų dėl aplinkos poveikio. Be to, iškaitinimo eksperimento metu buvo gauta, kad abiejų Au ir Ni CTLM bandinių kontaktinės varžos R_C vertės po temperatūrinio apdirbimo siekė vertes, kurios buvo stebimos iškart po bandinių gamybos.



6.6. pav. Kontaktinės varžos R_c kitimas (a) Au ir (b) Ni CTLM bandiniuose nuo bandinių senėjimo ir iškaitinimo trukmių. Adaptuota pagal [156].

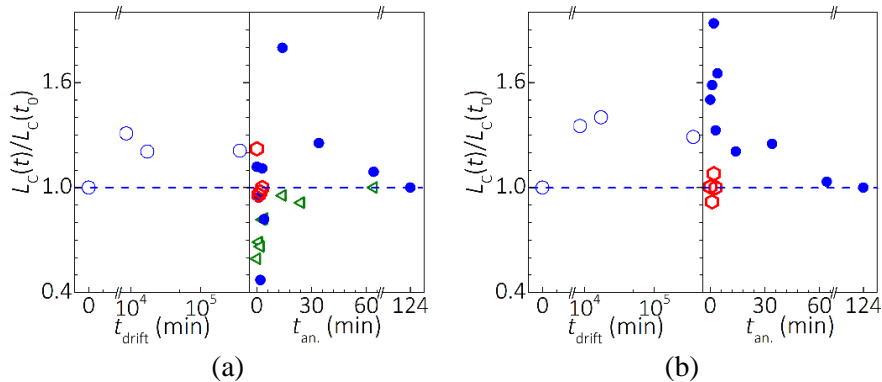
Kita CVD grafeno darinių ilgalaikio stabilumo eksperimento dalis buvo sluoksnio varžos R_{Sh} kitimo nuo senėjimo trukmės t_{drift} ir iškaitinimo trukmės t_{an} tyrimas. Grafeno darinių su Au ir Ni kontaktais sunormuotos sluoksnio varžos rezultatai, gauti naudojantis varžos R_d priklausomybe nuo atstumo tarp kontaktų d_s , yra pateikti 6.7. (a) pav. ir 6.7. (b) pav.

Ilgalaikio stabilumo tyrimo metu gauta, kad R_{Sh} senėjimo metu sumažėjo. Santykinė sluoksnio varža Au CTLM bandiniams dėl aplinkos poveikio nulemtų pokyčių sumažėjo nuo $R_{Sh}(t)/R_{Sh}(t_0) = 1$ iki $R_{Sh}(t)/R_{Sh}(t_0) = 0,55$. Dėl bandinių iškaitinimo R_{Sh} didėjo. Kai iškaitinimo trukmė $t_{an} = 2$ min., Au CTLM bandinių sluoksnio varža pasiekė maksimalią santykinę vertę ir buvo lygi $R_{Sh}(t)/R_{Sh}(t_0) = 2,1$. Tolimesnio iškaitinimo metu santykinė R_{Sh} vertė mažėjo, kol galiausiai pasiekė vertes, būdingas iki CVD grafeno darinių senėjimo pradžios. Senėjimo metu taip pat buvo stebėta Ni CTLM bandinių santykinės sluoksnio varžos mažėjimas, kuris kito nuo $R_{Sh}(t)/R_{Sh}(t_0) = 1$ iki $R_{Sh}(t)/R_{Sh}(t_0) = 0,57$. Šis R_{Sh} kitimas dėl senėjimo buvo labai panašus kaip ir Au CTLM bandinių. R_{Sh} iškaitinimo metu didėjo, kol galiausiai pasiekė pradines vertes, būdingas iki CVD grafeno darinių senėjimo.



6.7. pav. Sluoksnio varžos R_{Sh} kitimas (a) Au ir (b) Ni CTLM bandiniuose priklausomai nuo bandinių senėjimo ir iškaitinimo trukmių. Adaptuota pagal [156].

6.8. pav. pateiktas santykinės pernašos ilgio vertės $L_C(t)/L_C(t_0)$ priklausomybė nuo senėjimo ir iškaitinimo trukmių. Dydis $L_C(t)/L_C(t_0)$ grafeno varžiniuose dariniuose su Au kontaktais bandinių senėjimo metu padidėjo 30 %. Šis kitimas pateiktas 6.8. (a) pav. Santykinis dydis $L_C(t)/L_C(t_0)$ grafeno dariniuose su Ni kontaktais senėjimo metu padidėjo 40 %. Au CTLM bandinių iškaitinimo metu aiškus pernašos ilgio kitimas nebuvo stebimas. Kontaktų iškaitinimo metu Ni CTLM bandinių santykinis dydis $L_C(t)/L_C(t_0)$ mažėjo.



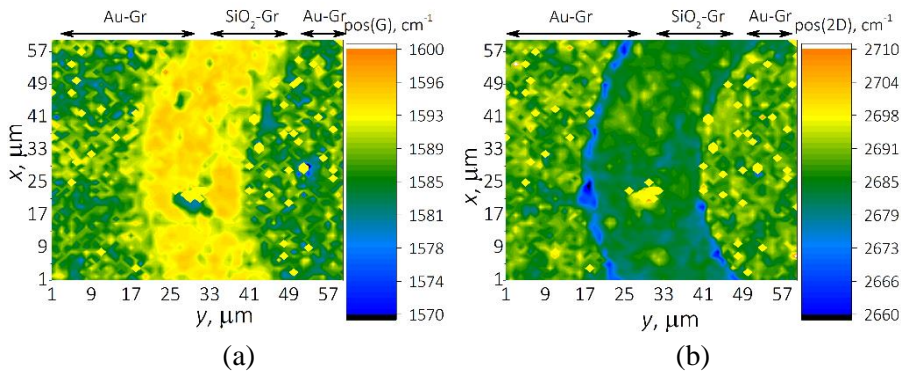
6.8. pav. Santykinio pernašos ilgio kitimas (a) grafeno dariniuose su Au kontaktais ir (b) Ni kontaktais.

Grafeno varžiniams dariniams su metaliniais kontaktais buvo būdingas elektrinio laidumo kitimas, kuris buvo stebimas praėjus tam tikram laikui po bandinių gamybos. Ilgalaikio stabilumo tyrimo metu buvo stebimas Au ir Ni bandinių varžos R_d , taip pat ir kiekybiškai atskirtų kontaktinės R_C ir sluoksnio varžos R_{Sh} mažėjimas ilgėjant laikui po CTLM bandinių gamybos. Be to, dėl

aplinkos poveikio nulemti pokyčiai lėmė pernašos ilgio vertės L_C didėjimą. Pakitusioms elektrinėms charakteristikoms grafeno dariniuose atstatyti buvo atliekama iškaitinimo procedūra argono dujų sraute 573 K temperatūroje. Ilginant kontaktų iškaitinimo trukmę, mažėjo grafeno darinių elektrinis laidumas. Parametrai R_d , R_C ir R_{Sh} didėjo ir siekė vertes, kurios buvo būdingos po varžinių grafeno darinių gamybos.

6.3. GRAFENO VARŽINIŲ DARINIŲ RAMANO MATAVIMAI SENĖJIMO IR IŠKAITINIMO METU

Grafeno varžinių darinių su Au ir Ni kontaktais Ramano spektrų matavimai buvo atlikti siekiant paaiškinti mechanizmus, kurie lemia varžų kitimą. Varžų kitimas buvo stebimas dėl aplinkos poveikio ir elektrinių charakteristikų atstatymo kontaktų iškaitinimo metu. CTLM darinių Ramano charakterizavimui naudotas 532 nm bango ilgio žadinimas. Ramano spektrai išmatuoti dideliuose Au ir Ni CTLM bandinių plotuose.



6.9. pav. Ramano matavimai. (a) Au CTLM darinių pos(G) žemėlapis bei (b) Au CTLM darinių pos(2D) žemėlapis.

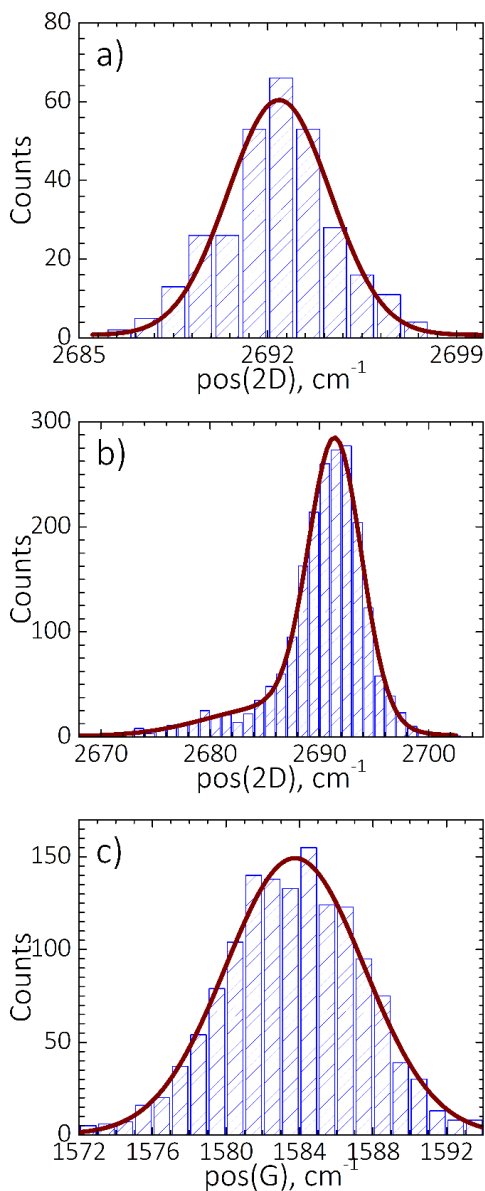
Tipiniai grafeno Ramano smailių padėčių pos(G) ir pos(2D) žemėlapiai yra pateikti 6.9. pav. Rodyklėmis sužymėtos žiedinių metalinių kontaktų ir izoliatoriaus sritys, kurias galima išskirti sudarytame $60 \times 60 \mu\text{m}^2$ ploto Ramano žemėlapyje. G smailės padėties Ramano žemėlapyje metalinė sritis išsiskiria mažesniu dažniu nei grafeno sluoksnio sritis, esanti ant izoliatoriaus. 2D smailės padėties žemėlapyje SiO_2 sritis išsiskiria tolygesniu 2D dažnio pasiskirstymu nei grafeno sluoksnyje, esančiame ant metalo. Ties metalinio kontakto briauna yra stebimas 2D smailės padėties pasislinkimas į ilgujų bangų pusę.

Vienasluoksniu CVD grafeno Ramano spektrai, gauti ant Ni, Au, SiO₂ paviršių bei metalo kontakto laiptelio srityje, yra pateikti 6.10. (a) pav. Grafeno Ramano spektrai buvo sunormuoti į 2D smailės aukščiausią padėtį. Ramano spektrai, esantys ant skirtingų sričių, pasižymi skirtingu G ir 2D smailių plociu pusiniame aukštyje ir smailių padėčių vertėmis. Metodas, leidžiantis identifikuoti deformacijų išplitimą srityje, esančioje šalia metalinio kontakto briaunos, pristatytas pateiktoje publikacijoje [150]. Šis metodas atskiria grafeno sluoksnį, esantį ant plokščios SiO₂ dalies ir metalų paviršių, nuo grafeno lakšto, esančio ant kontakto laiptelio srities. Analizuojant Ramano žemėlapius laikyta, kad atstumas, kuris atskiria plokščiąsias bandinio dalis nuo kontaktinio laiptelio srities, yra 8 μm. Todėl Ramano spektrai, gauti ant plokščiųjų sričių ir srityje, nutolusioje nuo metalinio kontakto briaunos per 8 μm, buvo analizuoti atskirai.

Atsižvelgiant į [150] publikacijoje pateiktą metodiką, analizuojant Ramano spektrus plokščiose izoliatoriaus bei metalo srityse, buvo tiriama statistinė grafeno Ramano spektrų G ir 2D smailių padėčių sklaida. 6.10. pav. pateikta Ramano spektrų G ir 2D smailių padėčių sklaida buvo suformuota iš duomenų, gautų tiriant grafeno varžinius darinius su Au sluoksniu. 6.11. pav. pateikta Ramano spektrų G ir 2D smailių padėčių sklaida buvo suformuota iš duomenų, gautų tiriant grafeno varžinius darinius su Ni sluoksniu. 6.10. pav. ir 6.11. pav. pateikta Ramano spektrų G ir 2D smailių padėčių sklaida buvo gauta prieš varžinių darinių iškaitinimo etapą.

Histogramos, pateiktos 6.10. pav. ir 6.11. pav., buvo analizuojamos aproksimuojant Gauso skirstiniu, kurio gaubtinė yra taip pat pateikta nurodytuose paveikslėliuose. Normaliojo skirstinio analizė leido išskirti labiausiai tikėtinius smailių maksimumus, tokiu būdu buvo rastas kiekvienos komponentės labiausiai tikėtinas G ir 2D modų banginis vektorius. Plokščiosios izoliatoriaus su grafeno sluoksniu dalys pasižymėjo vienu Gauso skirstiniu aprašomu maksimumu.

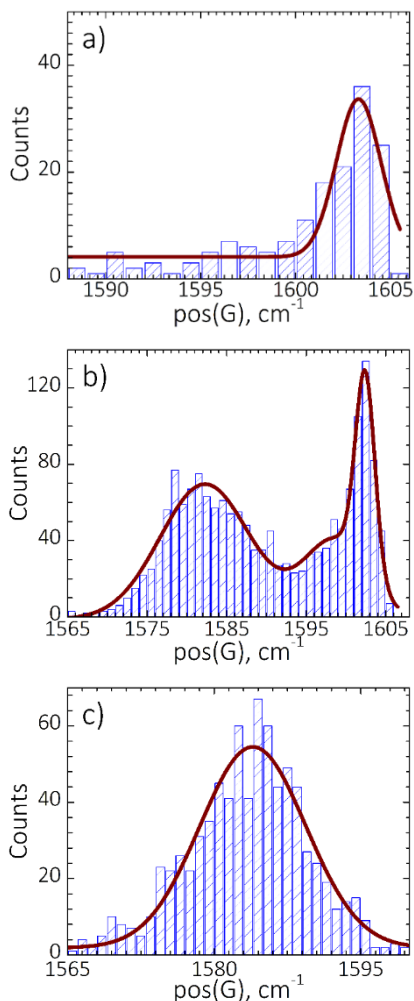
2D smailės padėties sklaida, gauta tiriant grafeno lakštą ant izoliatoriaus su Au sluoksniu, yra pateikta 6.10. (a) pav. Šio maksimumo banginis vektorius yra 2692 cm⁻¹. Ramano smailių padėties sklaidoje, sudarytoje iš grafeno, esančio kontaktinio laiptelio srityje (6.10. (b) pav.), buvo stebimi du maksimumai, kurių padėties 2686 cm⁻¹ ir 2691 cm⁻¹. G smailės padėties sklaida, gauta tiriant grafeno lakštą, esantį ant Au paviršiaus, pateikta 6.10. (c) pav., o šioje sklaidoje stebimo maksimumo banginis vektorius yra 1583 cm⁻¹.



6.10. pav. G ir 2D smailių skirstinių histogramos, gautos ant plokščios (a) izoliatoriaus dalies ir (b) kontaktinio laiptelio srities ir (c) plokščiosios metalo srities.

G smailės padėties sklaida, gauta tiriant grafeno lakštą ant izoliatoriaus su Ni sluoksniu, yra pateikta 6.11. (a) pav. Šio maksimumo banginis vektorius yra 1603 cm⁻¹. Ramano G smailių padėties sklaidoje, sudarytoje iš rezultatų, kurie buvo gauti tiriant grafeno lakštą, esantį kontaktinio laiptelio srityje (6.10. (b) pav.), buvo stebimi trys maksimumai. Šių maksimumų banginiai

vektoriai yra 1582 cm^{-1} , 1999 cm^{-1} ir 1602 cm^{-1} . G smailės padėties sklaida, gauta tiriant grafeno lakštą, esantį ant Au paviršiaus, pateikta 6.10. (c) pav., o šioje sklaidoje stebimo maksimumo banginis vektorius yra 1584 cm^{-1} .



6.11. pav. G ir 2D smailių skirstinių histogramos, gautos ant plokščios (a) izoliatoriaus dalies ir (b) kontaktinio laiptelio srities ir (c) plokščiosios metalo srities.

6.1. ir 6.2. lentelėse pateiktos grafeno darinių su Au sluoksniu G ir 2D smailių padėčių sklaidos maksimumų banginių vektorių padėties, gautos prieš bandinių iškaitinimą ($t_{\text{an.}} = 0\text{ min.}$) ir po ($t_{\text{an.}} = 124\text{ min.}$).

6.1. lentelė. G ir 2D smailių padėčių sklaidos banginių vektorių padėtys.

	Metalas		SiO ₂	
	G, cm ⁻¹	2D, cm ⁻¹	G, cm ⁻¹	2D, cm ⁻¹
$t_{an.} = 0 \text{ min.}$	1583,7	2691,4	1594,1	2692,4
$t_{an.} = 124 \text{ min.}$	1585,1	2690,7	1595,1	2691,6

6.2. lentelė. G ir 2D smailių padėčių sklaidos banginių vektorių padėtys.

	Kontaktinis laiptelis			
	G, cm ⁻¹	G*, cm ⁻¹	2D*, cm ⁻¹	2D, cm ⁻¹
$t_{an.} = 0 \text{ min.}$	1586,8	1594,0	2686,1	2691,4
$t_{an.} = 124 \text{ min.}$	1586,1	1593,7	2678,3	2689,9

Didžiausi banginio vektoriaus pokyčiai po 2 val. bandinių iškaitinimo buvo gauti tiriant 2D smailės padėties sklaidos maksimumų pokyčius grafeno, esančio kontaktinio lapelio srityje. [157] darbe buvo parodyta, kad 2D smailės padėties sklaidos labiausiai tikėtino maksimumo 2D komponentė (kontaktinio laiptelio srityje) yra priskiriama SiO₂ plokščiajai sričiai, o 2D* komponentė yra būdinga kontaktinio laiptelio sričiai.

6.3. ir 6.4. lentelėse nurodytos G ir 2D smailių padėčių sklaidos banginių vektorių maksimumų padėtys, gautos prieš bandinių iškaitinimą ir po. Pateiktos vertės buvo gautos tiriant grafeno darinių su Ni sluoksniu G ir 2D smailių padėčių sklaidą. Nustatyta, kad didžiausi sklaidos maksimumų pokyčiai (9 cm⁻¹) buvo būdingi 2D** komponentei, kuri yra charakteringasis grafeno, esančio kontaktinio laiptelio srityje, 2D smailės sklaidos maksimumas.

6.3. lentelė. G ir 2D smailių padėčių sklaidos banginių vektorių padėtys.

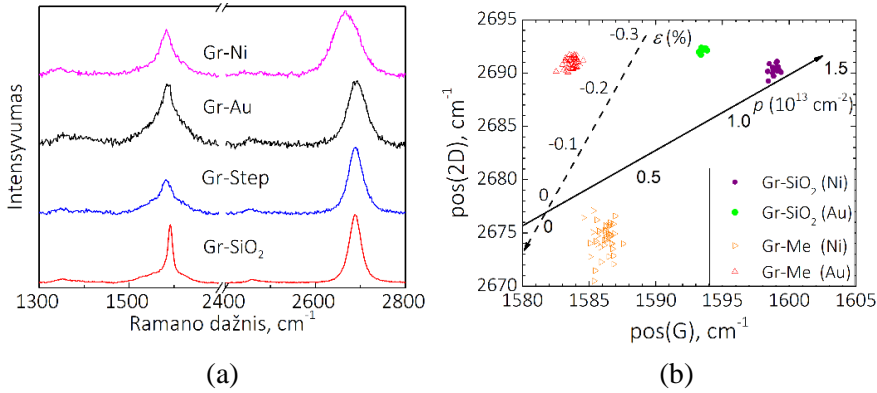
	Metalas		SiO ₂	
	G, cm ⁻¹	2D, cm ⁻¹	G, cm ⁻¹	2D, cm ⁻¹
$t_{an.} = 0 \text{ min.}$	1584,0	2673,4	1603,3	2694,3
$t_{an.} = 124 \text{ min.}$	1585,6	2673,5	1599,7	2691,1

6.4. lentelė. G ir 2D smailių padėčių sklaidos banginių vektorių padėtys kontaktiniame laiptelyje.

	Smailės padėtis, cm ⁻¹					
	G*	G**	G	2D*	2D**	2D
$t_{an.} = 0 \text{ min.}$	1582,3	1598,7	1602,4	2672,8	2687,2	2693,8
$t_{an.} = 124 \text{ min.}$	1586,9	1598,2	1600,9	2671,0	2678,2	2690,9

CVD grafeno Ramano spektrų 2D smailės padėties priklausomybė nuo G smailės padėties leidžia įvertinti įtempimo ε ir legiravimo p pokyčius grafeno sluoksnyje [146]. Tokios priklausomybės, gautos analizuojant Ramano spektrus, išmatuotus ant Au, Ni, SiO₂ paviršių bei kontaktinio laiptelio srities, pateiktos 6.12. (b) pav.

Pateiktame 6.12. (b) pav. paveikslėlyje nurodytos CVD grafeno, perkelta ant skirtingų sričių, 2D smailės padėties priklausomybė pos(2D) nuo G smailės padėties pos(G). Skirtingos spalvos žymi eksperimentinius rezultatus, pamatuotus plokščioje Au sluoksniu srityje (raudoni taškai), plokščioje Ni sluoksniu srityje (oranžiniai taškai). Ramano spektrų pos(2D) nuo pos(G) rinkinius, sudarytus iš rezultatų, gautų plokščioje SiO₂ sluoksniu srityje Au CTLM bandinyje, žymi žali taškai, o gautus Ni CTLM bandinyje – purpuriniai taškai. Juoda punktyrinė rodyklė atitinka įtempimo ε laipsnį grafeno sluoksnyje. Mechaninės deformacijos grafeno lakšte gali būti priskiriamos gniuždančio tipo deformacijoms, kai $\varepsilon < 0$. Kita vertus, grafeno sluoksnyje gali būti stebimos grafeno lakštą įtempiančios deformacijos, kai $\varepsilon > 0$. p -tipo legiravimą žyminti skalė pažymėta juoda ištisine rodykle.

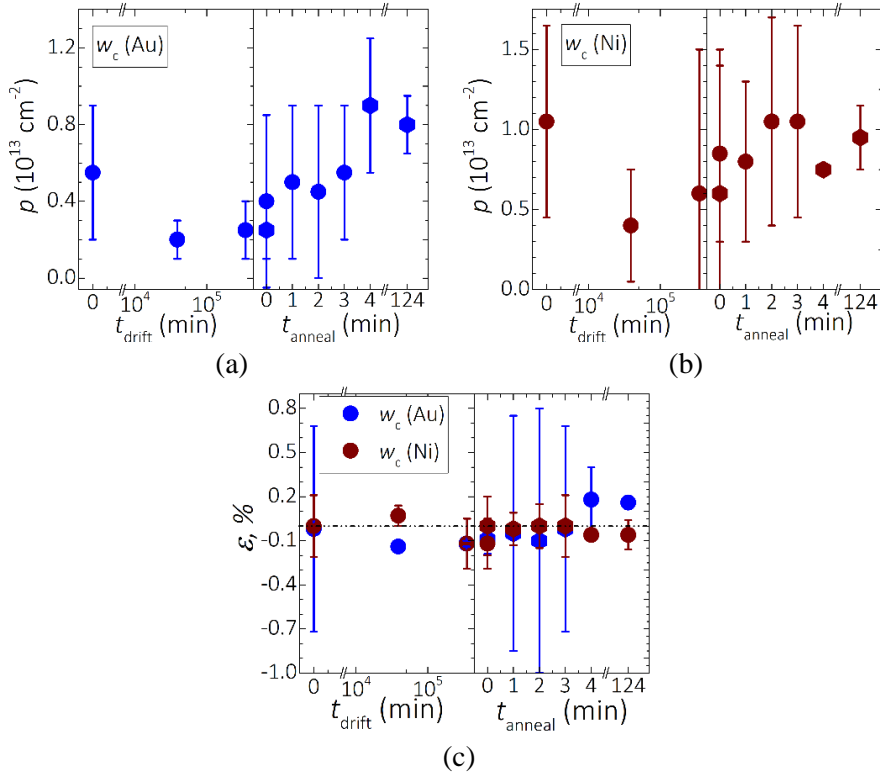


6.12. pav. (a) Grafeno Ramano spektrai ant skirtingų sričių. (b) Grafeno Ramano spektrų pos(2D) priklausomybė nuo pos(G). Adaptuota pagal [156].

Metodika, kuri remiasi pos(2D) nuo pos(G) rinkinių analize, buvo nustatytas legiravimo p (10^{13} cm^{-2}) kitimas kontaktinio laiptelio srityje. Krūvininkų tankio kitimas nuo senėjimo trukmės t_{drift} ir iškaitinimo trukmės t_{an} . Au CTLM bandiniams pateiktas 6.13. (a) pav. Grafeno darinių varžų senėjimo metu p -tipo legiravimas p (10^{13} cm^{-2}) Au CTLM bandiniuose kontaktinio laiptelio srityje sumažėjo nuo $p = 0,55 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ iki $p = 0,25 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Dėl varžų senėjimo krūvininkų tankio sumažėjimas siekė 55 %. p -tipo krūvininkų tankis padidėjo po iškaitinimo, kur p (10^{13} cm^{-2}) kito nuo $p = 0,25 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ iki $p = 0,8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Legiravimo vertė, kuri buvo būdinga Au CTLM bandiniams iki varžų senėjimo, buvo pasiekta, kai $t_{\text{an}} = 4$ min. Po tolimesnio 124 minučių iškaitinimo p (10^{13} cm^{-2}) vertė reikšmingai nepakito. Taigi, p -tipo legiravimas kitimas grafeno lakšte, esančiame kontaktinio laiptelio srityje, buvo atstatytas po iškaitinimo procedūros.

Krūvininkų tankio kitimas nuo senėjimo trukmės t_{drift} ir iškaitinimo trukmės t_{an} grafeno lakšte, esančiame kontaktinio laiptelio srityje Ni CTLM bandiniuose, yra pateiktas 6.13. (b) pav. Kaip ir Au CTLM bandiniams, legiravimo kitimas grafeno sluoksnyje, esančiame kontaktinio laiptelio srityje, varžų senėjimo metu sumažėjo. p (10^{13} cm^{-2}) vertė dėl varžų senėjimo kito nuo $p = 1,05 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ iki $p = 0,6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. p -tipo legiravimo sumažėjimas grafeno varžiniuose dariniuose su Ni kontaktais buvo mažesnis nei su Au kontaktais ir siekė 43 %. Bandinių iškaitinimo metu buvo stebimas p -tipo legiravimo didėjimas grafeno darinių su Ni kontaktais kontaktinio laiptelio srityje. Gauta, kad p -tipo krūvininkų tankis didėjo nuo $p = 0,6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ iki $p = 0,95 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Ramano spektrų pos(2D) nuo pos(G) rinkinių analizė parodė, kad, kai $t_{\text{an}} = 2$ min., krūvininkų tankis siekė vertes, kurios buvo stebimos iki bandinių senėjimo. Taigi, kaip ir Au CTLM, taip ir Ni CTLM bandinių dėl bandinių senėjimo pakitęs p -tipo legiravimas grafeno

sluoksnyje, esančiame kontaktinio laiptelio srityje, buvo atstatytas iškaitinimo metu.



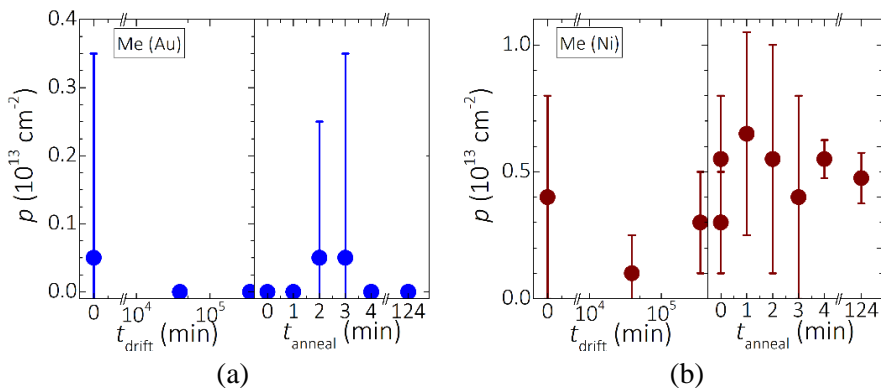
6.13. pav. Krūvininkų tankio kitimas grafeno sluoksnyje, esančiame kontaktinio laiptelio srityje. (a) bandinyje su Au kontaktais ir (b) bandinyje su Ni kontaktais. (c) įtempimų kitimas grafeno sluoksnyje pereinamojoje srityje bandiniuose su Au ir Ni kontaktais. Adaptuota pagal [156].

Mechaninių deformacijų kitimas senėjimo metu grafeno lakšte, esančiame kontaktinio laiptelio srityje, pavaizduotas 6.13. (c) pav. Mechaninių deformacijų vertės grafeno dariniuose su Au ir Ni sluoksniais buvo labai panašios bei dėl bandinių senėjimo kito nežymiai. Pastarojoje srityje grafeno bandinių senėjimo metu įtempimai kito $\epsilon = -0,14 - 0,07$ % intervale. ϵ (%) kitimas dėl iškaitinimo ($\epsilon = -0,12 - 0,18$ %) buvo labai panašus kaip ir įtempimų kitimas senėjimo metu. Taigi, įtempimai CVD grafeno sluoksnyje, esančiame ant SiO_2 , ir kitimas kontaktinio laiptelio srityje buvo labai panašūs, tačiau kelis kartus mažesni nei grafene, perkeltame ant metalinių kontaktų.

p -tipo legiravimo kitimas grafeno sluoksnyje, perkeltame ant metalinių kontaktų, pavaizduotas 6.14. pav. 6.14. (a) pav. parodytas priemaišinių

defektų, nulemtų krūvininkų koncentracijos, kitimas dėl bandinių senėjimo ir kontaktų iškaitinimo CVD grafeno sluoksnyje, esančiame ant Au kontaktų srities. Kitimų metu, įvykusių dėl aplinkos poveikio, p -tipo legiravimas sumažėjo nuo $p = 0,05 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ iki $p \sim 0$. Bandinių iškaitinimo metu krūvininkų tankis padidėjo per 2 iškaitinimo minutes, tačiau, kai $t_{\text{an.}} < 4 \text{ min.}$, krūvininkų tankis sumažėjo.

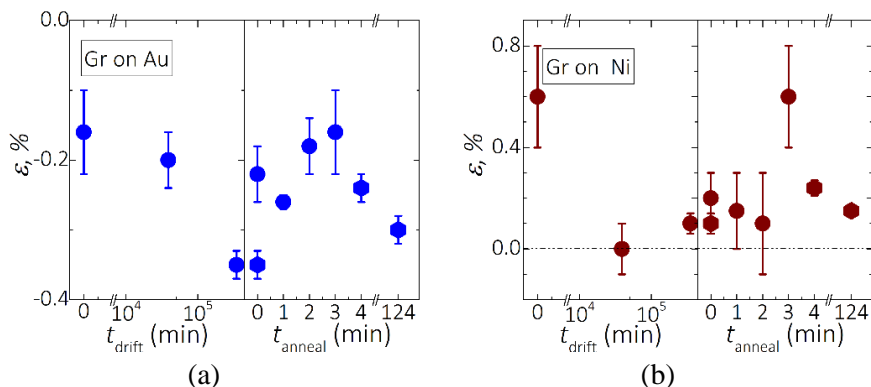
p -tipo krūvininkų tankio kitimas dėl bandinių senėjimo ir kontaktų iškaitinimo grafeno sluoksnyje, perkeltame ant Ni kontaktų, pateiktas 6.14. (b) pav. Legiravimo laipsnis grafeno sluoksnyje, esančiame ant Ni paviršiaus, buvo kelis kartus didesnis, nei p (10^{13} cm^{-2}) ant Au paviršiaus. Nustatyta, kad senėjimo metu krūvininkų tankis grafeno sluoksnyje, esančiame ant Ni kontaktų, sumažėjo nežymiai ir kito nuo $p = 0,4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ iki $p = 0,3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Bendras p (10^{13} cm^{-2}) sumažėjimas grafeno varžinių darinių senėjimo metu siekė 25 %. Dėl kontaktų iškaitinimo buvo stebimas p -tipo legiravimo padidėjimas. Krūvininkų tankis kito nuo $p = 0,3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ iki $p = 0,47 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Taigi, p -tipo legiravimas grafene, esančiame ant Ni kontaktų iškaitinimo metu pasiekė vertes, kurios buvo būdingos iki bandinių senėjimo. Be to, ilgalaikio stabilumo eksperimento metu grafeno sluoksnyje ant Ni kontaktų buvo stebimas p -tipo legiravimas. Išmatuota krūvininkų tankio vertė Au bandiniuose buvo nežymi. Nustatyta, kad krūvininkų tankis grafeno sluoksnyje, esančiame ant Au paviršiaus, buvo $p < 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Gauti rezultatai patvirtina išvadas, pateiktas literatūroje, kur senėjimo metu buvo stebimas p -tipo legiravimo mažėjimas grafeno sluoksnyje, esančiame ant metalinių paviršių [154]. Be to, dėl temperatūrinio poveikio buvo stebimas p -tipo legiravimo grafeno sluoksnyje didėjimas [154].



6.14. pav. Krūvininkų tankio pokyčiai grafeno sluoksnyje. Legiravimo kitimas grafeno sluoksnyje, esančiame ant (a) Au kontaktų ir (b) Ni kontaktų. Adaptuota pagal [156].

Įtempimų ε (%) kitimas ilgalaikio stabilumo eksperimento metu grafeno sluoksnyje, esančiame ant metalinių kontaktų paviršiaus, pateiktas 6.15. pav. 6.15. (a) pav. pateikti įtempimai CVD grafeno sluoksnyje, perkeltame ant Au kontaktų. pos(2D) priklausomybės nuo pos(G) analizė parodė, kad anglies vienasluoksniui, esančiam ant Au paviršiaus, buvo būdingas gniuždantis įtempimas, kadangi $\varepsilon > 0$. Šiuo atveju ε bandinių senėjimo metu padidėjo du kartus ir kito nuo $\varepsilon = -0,16$ % iki $\varepsilon = -0,35$ %. Bandinių iškaitinimo metu buvo stebimas gniuždančio įtempimo mažėjimas. Kai $t_{an.} = 2$ min., ε pasiekė iki bandinių senėjimo būdingas vertes. Kai iškaitinimo trukmė viršijo 3 min., buvo stebimas mechaninių deformacijų padidėjimas, kuris po iškaitinimo eksperimento buvo lygus $\varepsilon = -0,15$ %.

Įtempimų pokyčių priklausomybė grafeno sluoksnyje, perkeltame ant Ni kontaktų, dėl bandinių senėjimo ir iškaitinimo pateikta 6.15. (b) pav. CVD grafeno sąveika su Ni padėklu pasižymėjo grafeno gardelės įtempimu, nes viso ilgalaikio stabilumo eksperimento metu $\varepsilon < 0$. Dėl bandinių senėjimo buvo stebimas ženklus mechaninių deformacijų mažėjimas, kuris kito nuo $\varepsilon = 0,6$ % iki $\varepsilon = 0,1$ %. Dėl kontaktų iškaitinimo nežymiai padidėjo tempimai grafeno lakšte, kur ε (%) kito nuo $\varepsilon = 0,1$ % iki $\varepsilon = 0,15$ %. Kai $t_{an.} = 3$ min., buvo stebimas anglies vienasluoksni įtempiančio įtempimo ε (%) padidėjimas CVD grafeno sluoksnyje, kuris, kai $t_{an.} > 3$ min., sumažėjo.

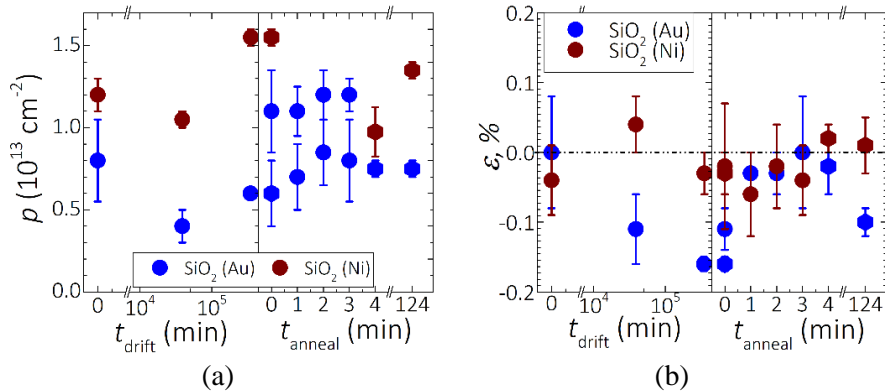


6.15. pav. Mechaninių deformacijų kitimas grafeno sluoksnyje, esančiame ant plokščiųjų metalinių sričių grafeno dariniuose su (a) Au kontaktais (b) Ni kontaktais. Adaptuota pagal [156].

p -tipo legiravimo kitimai CVD grafeno lakšte, esančiame ant SiO_2 padėklo, bandinių senėjimo ir iškaitinimo metu pateikti 6.16. (a) pav. Šioje srityje krūvininkų tankis grafene senėjimo metu kito $p = 0,4 - 1,55 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ intervale. Iškaitinimo metu krūvininkų tankis kito $p = 0,6 - 1,5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ intervale. Įdomu tai, kad p -tipo legiravimo kitimas grafene, perkeltame ant

SiO₂, neparodė aiškios tendencijos, tačiau absoliutinės vertės buvo panašios kaip ir grafene, esančiame kontaktinio laiptelio srityje.

Mechaninių deformacijų kitimai, kurie buvo stebimi grafeno sluoksnyje, perkeltame ant SiO₂ padėklo, yra pateikti 6.16. (b) pav. ε senėjimo metu kito $\varepsilon = -0,16 - 0,04$ % intervale. Šio kitimo absoliutinės vertės buvo kelis kartus mažesnės nei mechaninių deformacijų kitimai CVD grafeno sluoksnyje, perkeltame ant metalinių kontaktų. Įtempimai grafeno lakšte, esančiame ant izoliatoriaus paviršiaus, iškaitinimo metu kito labai panašiai kaip ir varžinių darinių senėjimo metu. ε temperatūrinio poveikio metu kito $\varepsilon = -0,16 - 0,02$ % intervale.



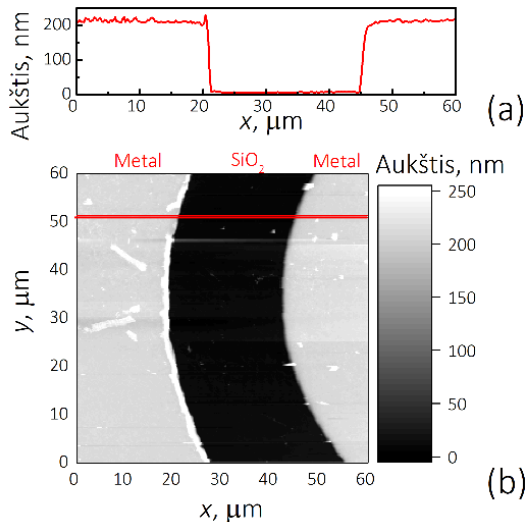
6.16. pav. (a) p -tipo krūvininkų tankio bei (b) mechaninių deformacijų kitimas grafeno sluoksnyje, esančiame ant izoliatoriaus srities. Adaptuota pagal [156].

Taigi grafeno Ramano analizė skirtingose varžinių darinių srityse padėjo nustatyti mechanizmų kitimus grafeno lakšte, vykstančius dėl bandinių senėjimo ir kontaktų iškaitinimo. Reikšmingiausi legiravimo pokyčiai dėl bandinių senėjimo įvyko grafeno sluoksnyje, esančiame kontaktinio laiptelio srityje. Mechaninių deformacijų pokyčiai dėl bandinių senėjimo įvyko grafeno lakšte, esančiame ant metalinių kontaktų. Grafeno darinių iškaitinimas gali lemti nusėdusio vandens pašalinimą nuo grafeno paviršiaus. Krūvininkų tankio pokyčiai varžų senėjimo metu kontaktinio laiptelio srityje gali būti siejami su kontaktinės varžos kitimu bandiniams senstant. Yra žinoma, kad vdV jėga daro didelę įtaką grafeno sluoksnio cheminiam reaktyvumui [158]. Be to, junginių absorbcija prie grafeno paviršiaus ir redukcija nuo jo stipriai lemia krūvininkų tankio kitimą [159], [160]. Tai galėtų būti viena iš fizikinių priežasčių, kuri lėmė įvykusius legiravimo ir mechaninių deformacijų pokyčius grafeno lakšte, esančiame plokščio metalo srityje, po CTLM darinių iškaitinimo.

6.4. GRAFENO VARŽINIŲ DARINIŲ SPM MATAVIMAI

Siekiant tirti mechanizmus, nulemtus ilgalaikio stabilumo grafeno varžiniuose dariniuose, grafeno bandiniai buvo charakterizuojami, atliekant skenuojančio zondo mikroskopijos (SPM) matavimus. Matavimai, apimantys didelius CTLM darinių plotus, buvo atlikti po varžinių darinių senėjimo ir po grafeno darinių išskaitinimo.

Tipinis varžinio darinio, sudaryto iš grafeno sluoksnio ir metalinių kontaktų, morfologijos žemėlapis, kuris buvo gautas SPM mikroskopija tiriant Au CTLM bandinį, yra pateiktas 6.17. (b) pav. SPM matavimai buvo atliekami toje pačioje bandinio vietoje, kurioje buvo atliekami ir Ramano matavimai. Atominių jėgų mikroskopija gautą topografijos paveikslą sudaro dvi aiškiai atsiskiriančios sritys. Vienoje iš sričių grafeno lakštas yra perkeltas ant metalinių kontaktų. Šiai sričiai būdingas aukščio padidėjimas, matomas 6.17. (a) pav. pateiktame aukščio profilyje. Tarp kontaktų yra metalinius sluoksnius atskirianti izoliuojančio padėklo sritis, kuri 6.14. (a) pav. pateiktame varžinio darinio aukščio profilio atvaizdavime išsiskiria aukščio sumažėjimu.

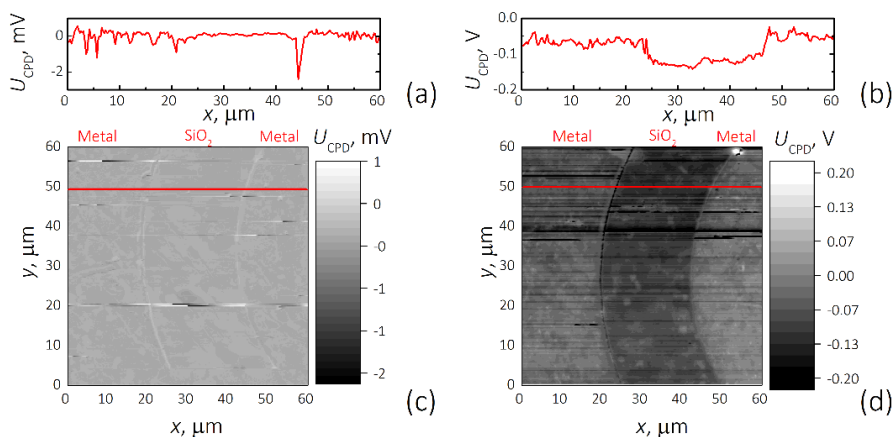


6.17. pav. Grafeno varžinio darinio SPM matavimai. (a) pateiktas CTLM bandinio aukščio profilis ir (b) – topografijos žemėlapis.

Naudojantis viena iš skenuojančio zondo mikroskopijos SKPFM (skenuojančia Kelvino jėgos zondo mikroskopija) moda buvo pamatuotas grafeno darinių su Au ir Ni kontaktais paviršiaus kontaktinis potencialų skirtumas (CPD). CPD profiliai, gauti matavimus atliekant ant metalinių

kontaktų ir izoliatoriaus, pateikti 6.18. (a) ir (b) pav. 6.18. (a) pav. pateiktas CTLM bandinio su Au kontaktais CPD profilis. Grafeno dariniuose su Au sluoksniu kontaktinis potencialų skirtumas buvo panašus ir metalinėje, ir izoliatoriaus srityje. Tačiau ties metalinio kontakto briauna buvo stebimas CPD sumažėjimas. 6.18. (b) pav. yra pateiktas CTLM bandinio su Ni sluoksniu kontaktinio potencialų skirtumo profilis. Pastaruoju atveju CPD profilyje buvo stebimas potencialo padidėjimas metalinėje bandinio dalyje. Skirtumas tarp CPD vertės, esančios ant metalo ir izoliatoriaus, siekė $\sim 0,05$ V.

$60 \times 60 \mu\text{m}^2$ ploto CPD žemėlapiai, gauti grafeno darinius skenuojant Kelvino jėgos zondo mikroskopija, pavaizduotas 6.18. (c) pav. ir 6.18. (d) pav. Kelvino jėgos zondo mikroskopija sudarytas grafeno darinio su Au kontaktais žemėlapis pateiktas 6.18. (c) pav. Au bandiniams būdingas panašus kontaktinio potencialų skirtumas grafeno sluoksnyje, esančiame ant metalinės ar izoliatoriaus sričių. Grafeno darinio su Ni kontaktais CPD žemėlapis pateiktas 6.18. (b) pav. Pateiktame paveikslėlyje matyti, kad kontaktinio potencialų skirtumo vertė, išmatuota ant izoliatoriaus, skiriasi nuo kontaktinio potencialų skirtumo vertės, išmatuotos ant Ni srities. Pateikti rezultatai gauti prieš CTLM bandinių iškaitinimą.



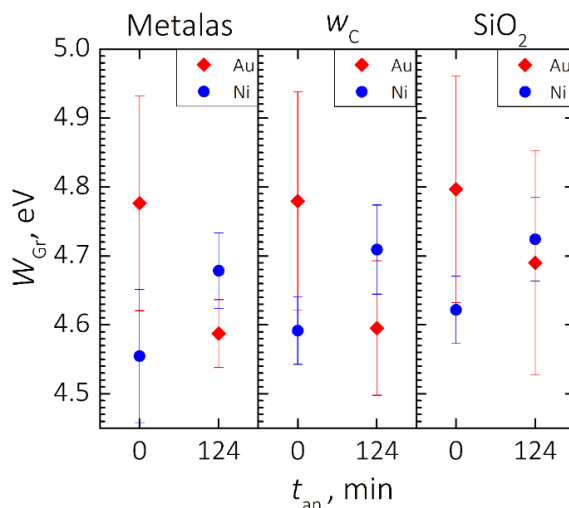
6.18. pav. (a) ir (b) CTLM bandinių CPD profiliai. (c) ir (d) CTLM bandinių žemėlapiai. (a) ir (c) – Au bandinys. (b) ir (d) – Ni bandinys.

Nelegiruoto grafeno išlaisvinimo darbas W_{Gr} yra lygus 4,53 eV [161]. Grafeno sluoksnis yra n -tipo laidumo, kai $W_{Gr} < 4,53$ eV. Grafeno sluoksnyje legiravimas priskiriamas p -tipui, jei $W_{Gr} > 4,53$ eV. Pasitelkiant grafeno darinių CPD matavimus buvo nustatytas išlaisvinimo darbas W_{Gr} grafeno sluoksnyje prieš iškaitinimo procedūrą ir po 124 min. iškaitinimo. Ši priklausomybė pateikta 6.19. pav. 6.19. pav. pateikta išlaisvinimo darbo

priklausomybė nuo iškaitinimo trukmės buvo gauta skirtingose grafeno varžinių darinių srityse, t. y. ant metalinio padėklo, ant kontaktinio laiptelio ir ant izoliuojančio padėklo.

Iki CTLM bandinių iškaitinimo grafeno dariniai su Au kontaktais pasižymėjo labai panašia išlaisvinimo darbo verte metalo, kontaktinio laiptelio ir izoliatoriaus srityse. W_{Gr} vertė šiose srityse siekė 4,78 – 4,80 eV. Po bandinių iškaitinimo grafeno darinių su Au kontaktais išlaisvinimo darbas sumažėjo. Didžiausias W_{Gr} pokytis įvyko grafeno sluoksnyje ant plokščios metalo ir kontaktinio laiptelio sričių. W_{Gr} grafeno lakšte ant Au kontaktų sumažėjo 0,19 eV, o kontaktinio laiptelio srityje – 0,18 eV. W_{Gr} pokytis grafeno sluoksnyje, esančiame ant izoliatoriaus buvo beveik du kartus mažesnis nei kitose dalyse ir siekė 0,11 eV.

W_{Gr} grafeno dariniuose su Ni kontaktais buvo mažesnis nei grafeno dariniuose su Au kontaktais. Išlaisvinimo darbas grafeno dariniuose su Ni kontaktais buvo skirtingas atskirose srityse. Grafeno lakšto W_{Gr} vertė plokščioje metalo, izoliatoriaus ir kontaktinio laiptelio srityse kito nuo 4,55 eV iki 4,62 eV. Po Ni CTLM bandinių iškaitinimo išlaisvinimo darbas padidėjo. Didžiausi W_{Gr} pokyčiai įvyko plokščioje metalo ir kontaktinio laiptelio srityse, kur W_{Gr} padidėjo ~0,12 eV. Kiek mažesnis W_{Gr} pokytis dėl bandinių iškaitinimo įvyko grafeno sluoksnyje, esančiame ant izoliatoriaus, kur W_{Gr} padidėjo 0,1 eV. Taigi, didžiausi W_{Gr} pokyčiai po grafeno darinių iškaitinimo įvyko grafeno lakšte, esančiame ant metalinių paviršių bei kontaktinio laiptelio srityje. W_{Gr} pokyčiai, izoliatoriaus srityje įvykę dėl grafeno darinių iškaitinimo, buvo mažesni nei kitose.



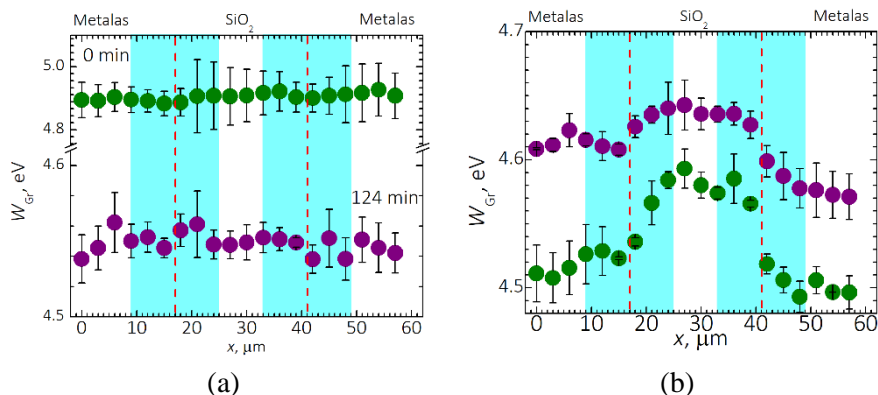
6.19. pav. Išlaisvinimo darbo priklausomybės grafeno lakšte W_{Gr} nuo iškaitinimo trukmės. Adaptuota pagal [156].

Tęsiant grafeno darinių ilgalaikio stabilumo analizę CPD žemėlapiai, pateikti 6.20. pav., buvo perskaičiuoti į išlaisvinimo darbą. Tokiu būdu buvo sudaryti išlaisvinimo darbo žemėlapiai. Vėliau iš sukonstruotų W_{Gr} žemėlapių buvo sudarytas išlaisvinimo darbo profilis, susidedantis iš $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ ploto vienas po kito sekančių segmentų.

6.20. pav. pateiktas išlaisvinimo darbo profilio kitimas grafeno dariniuose su Au ir Ni kontaktais. W_{Gr} profilio kitimas buvo įvertintas prieš CTLM bandinių iškaitinimą ir po temperatūrinio kontaktų apdirbimo. Ribos, kurios atitinka metalinio kontakto briaunas, buvo nustatytos remiantis AFM mikroskopijos topografijos matavimų metodika. Šios ribos yra pažymėtos raudonomis punktyrinėmis linijomis. Kontaktinio laiptelio sritis, nuo metalo briaunos išplitusi per $8 \mu\text{m}$, pažymėta žydrų stačiakampiu. W_{Gr} profilio kitimas grafeno dariniuose su Au kontaktais pažymėtas 6.20. (a) pav. Šiame paveikslėlyje žali taškai žymi vertes, gautas prieš bandinių kaitinimą, purpuriniai – po 124 min. bandinių kaitinimo. 6.20. (a) pav. pateiktame paveiksle buvo stebimas W_{Gr} nestatus perėjimas nuo plokščios metalo link plokščios SiO_2 srities. Perėjimo nuotolis buvo arti $10 \mu\text{m}$. Sekant W_{Gr} profilio kitimą iš kairės į dešinę, buvo pastebėtas W_{Gr} sumažėjimas, kai $x = 15 \mu\text{m}$. Ši padėtis praktiškai sutapo su fizine metalinio kontakto laiptelio vieta, nustatyta tiriant bandinio morfologiją. W_{Gr} didėjo, kai $18 \mu\text{m} \leq x \leq 21 \mu\text{m}$. Grafeno, esančio ant izoliatoriaus, išlaisvinimo darbas buvo didesnis, nei W_{Gr} grafeno lakšto, esančio ant metalinių kontaktų. Tačiau artėjant nuo izoliatoriaus link metalinio kontakto W_{Gr} mažėjo ir ties metalo sluoksnio kraštu pasiekė minimumą. Galiausiai, kai $x \leq 41 \mu\text{m}$, išlaisvinimo darbas didėjo. Po Au bandinių iškaitinimo procedūros W_{Gr} profilyje pasireiškė nežymūs sumažėjimai ties metalo kraštais, tačiau toli išplitęs W_{Gr} perėjimas nebuvo stebimas.

Grafeno dariniai su Ni kontaktais išsiskyrė didesniu išlaisvinimo darbo skirtumu tarp plokščiųjų metalo ir izoliatoriaus sričių. Šis W_{Gr} profilio kitimas pateiktas 6.20. (b) pav., kur žali taškai žymi W_{Gr} profilį, gautą po bandinių senėjimo, o purpuriniai taškai žymi išlaisvinimo darbo profilį, gautą po bandinių kaitinimo, trukusio 124 min. Ties metalo laiptelio kraštu, kai $x = 15 \mu\text{m}$, išlaisvinimo darbas sumažėjo ir tolstant į izoliatoriaus sritį, kai $x \leq 15 \mu\text{m}$, W_{Gr} didėjo. Išlaisvinimo darbo kitimas tolstant nuo plokščios metalo dalies iki izoliatoriaus srities buvo išplitęs ir siekė $10 \mu\text{m}$. Tačiau grafeno lakštui pereinant nuo izoliatoriaus link metalo, kai $x \leq 41 \mu\text{m}$, W_{Gr} kito tolygiai. Todėl buvo stebimas W_{Gr} mažėjimas, net ir esant toli nuo fizinio metalinio kontakto briaunos ($x \leq 55 \mu\text{m}$). Grafeno dariniuose su Ni kontaktais ryškus išlaisvinimo darbo skirtumas tarp plokščiųjų izoliatoriaus ir metalo sričių išliko ir po kontaktų iškaitinimo. Be to, W_{Gr} perėjimas nuo plokščios

metalo srities link izoliatoriaus srities išliko tolygiai didėjantis. W_{Gr} perėjimas nuo izoliatoriaus link metalo išliko tolygiai mažėjantis.

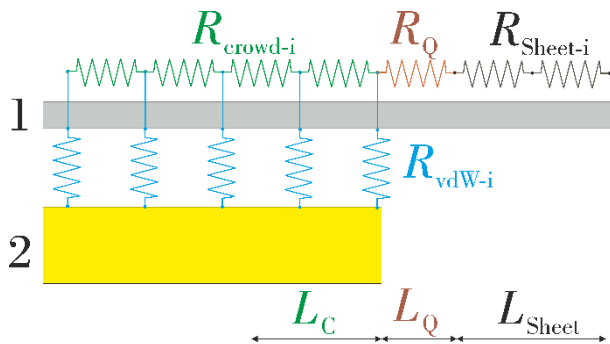


6.20. pav. Išlaisvinimo darbo profilio kitimas grafeno bandiniuose su Au (a) ir Ni (b) sluoksniais. (a) žali taškai žymi W_{Gr} profilį prieš bandinių kaitinimą, purpuriniai taškai – W_{Gr} profilį, gautą prieš bandinių kaitinimą. (b) žali taškai – W_{Gr} profilis prieš bandinių kaitinimą, purpuriniai – po. Vertikali raudona punktyrinė linija žymi metalo briaunos kraštą, žydras stačiakampis – kontaktinio laiptelio sritį.

W_{Gr} profilio analizė parodė, jog išlaisvinimo darbas priklauso nuo medžiagos, ant kurios perkeltas grafenas, bei nuo reljefinių ypatumų. Skirtingi išlaisvinimo darbai atskirose grafeno darinių srityse galėtų būti nulemti skirtingo grafeno lakšto legiravimo. Šie rezultatai galėtų būti siejami su grafeno darinių analize Ramano mikroskopija, kur buvo stebimas skirtingas krūvininkų tankis atskirose bandinių srityse.

6.5. GRAFENO VARŽINIŲ DARINIŲ EKVIVALENTINĖS GRANDINĖS MODELIS

6.21. pav. pateiktas ekvivalentinės grandinės modelis. Pateiktas brėžinys iliustruoja elektrinį kontaktą tarp grafeno lakšto (1) ir metalinio sluoksnio (2). Šis modelis yra dalis ekvivalentinės varžų schemos, kuri buvo pateikta disertacijos 5 skyriuje apie ilgo nuotolio deformacijas planariniuose grafeno dariniuose.



6.21. pav. Ekvivalentinės grandinės schema grafeno dariniuose su metaliniu sluoksniu.

Šalia metalinio kontakto briaunos yra pateiktos R_{crowd} ir R_Q , kurios nurodytos 6.21. pav. Dėl bandinių senėjimo ir atstatymo iškaitinant įvykę didžiausi krūvininkų tankio ir mechaninių deformacijų pokyčiai galėtų būti siejami su R_{crowd} ir R_Q komponentių kitimu. Ši prielaida paremta tuo, kad dominuojantys p (10^{13} cm^{-2}) ir ε (%) kitimai, nulemti ilgalaikio stabilumo, buvo stebimi kontaktinio laiptelio srityje, esančioje šalia kontakto briaunos.

Tiriant išlaisvinimo darbo profilio kitimą grafeno dariniuose, buvo stebimas nestaigus W_{Gr} perėjimas nuo plokščiosios metalinio sluoksnio iki plokščiosios izoliatoriaus srities. Pereinamoji sritis yra priskiriama kontakto laiptelio sričiai. Taigi, W_{Gr} kitimai grafeno lakšte, esančiame kontaktinio laiptelio srityje, gali būti siejami su Fermio energijos kitimu. Todėl yra galimi krūvininkų tankio kitimai, lemiantys grafeno sluoksnio elektrinio laidumo pokyčius šalia kontakto briaunos. Be to, W_{Gr} kitimai šalia metalinio kontakto krašto gali daryti įtaką R_{crowd} ir R_Q komponentių kitimu.

6.6. TREČIOS REZULTATŲ DALIES IŠVADOS

1. Ilgalaikio stabilumo tyrimo metu buvo stebimas elektrinių charakteristikų kitimas dėl aplinkos poveikio nulemtų pokyčių. Parodyta, kad po varžinių darinių gamybos dėl bandinių senėjimo pakitusios elektrinės charakteristikos gali būti atstatytos bandinius iškaitinant.

2. Dėl varžų senėjimo labiausiai pakito krūvininkų tankis grafeno lakšte, esančiame ant kontaktinio laiptelio srities. Dėl temperatūrinio poveikio p -tipo legiravimas grafeno sluoksnyje didėjo.

3. Įtempimų analizė grafeno varžiniuose dariniuose parodė, kad didžiausias deformacijų pokytis, kuris priklausė nuo kontaktui naudoto metalinio sluoksnio, įvyko grafeno sluoksnyje, esančiame ant plokščios metalo srities. Grafeno varžinių darinių senėjimo metu bandiniams su Au

kontaktais buvo būdingas gniuždančiojo įtempimo didėjimas, o bandiniams su Ni kontaktais – grafeno lakštą įtempiančių deformacijų mažėjimas.

4. Dėl grafeno darinių iškaitinimo išlaisvinimo darbas grafeno bandiniuose su Au ir Ni kontaktais kito skirtingai. Nustatyta, kad didžiausias W_{Gr} pokytis įvyko grafeno sluoksnyje, esančiame ant plokščios Au ir Ni sričių bei kontaktinio laiptelio srities.

5. Nustatyta, kad varžinių darinių kontaktinė sritis yra jautriausia senėjimui ir pakitusių savybių atstatymui grafeno bandinių dalis. Krūvininkų tankis, mechaninės deformacijos ir išlaisvinimo darbas mažiausiai pakito grafeno sluoksnyje, esančiame ant izoliatoriaus.

6. Pateiktas ekvivalentinės grandinės modelis, kuris sieja krūvininkų tankio bei išlaisvinimo darbo dėl ilgalaikio stabilumo nulemtus kitimus grafeno lakšte, esančiame kontaktinio laiptelio srityje, su varžų R_{crowd} ir R_Q komponenčių kitimu.

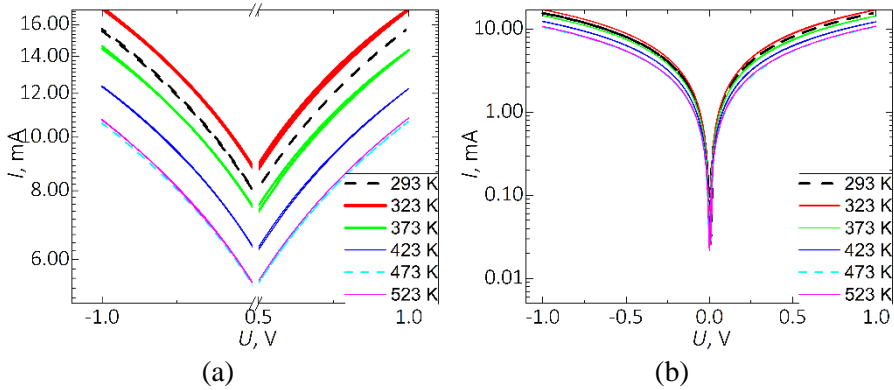
Remiantis tyrimų išvadomis, suformuluotas doktorantūros mokslinio tiriamojo darbo ginamasis teiginys: reljefinio paviršinio darinio su viršutiniu dvimačio grafeno lakštu elektrinių charakteristikų ilgalaikis senėjimas normalioje aplinkoje yra nulemtas dominuojančių grafeno deformacijų pokyčių kontaktinėje srityje ir paviršinio elektrinio krūvio sukurtų legiravimo pokyčių laidžiajame grafeno kanale tarp kontaktų. Grafeno įtempimai kontaktinėje srityje ir legiravimas tarpkontaktiniuose kanaluose gali būti atstatyti į pradinę po bandinio pagaminimo atitinkančią būseną trumpu (< 10 minučių) atkaitinimu inertinių dujų atmosferoje ne didesnėje nei 575 K temperatūroje.

7. GRAFENO VARŽINIŲ DARINIŲ TEMPERATŪRINĖS PRIKLAUSOMYBĖS TYRIMAS

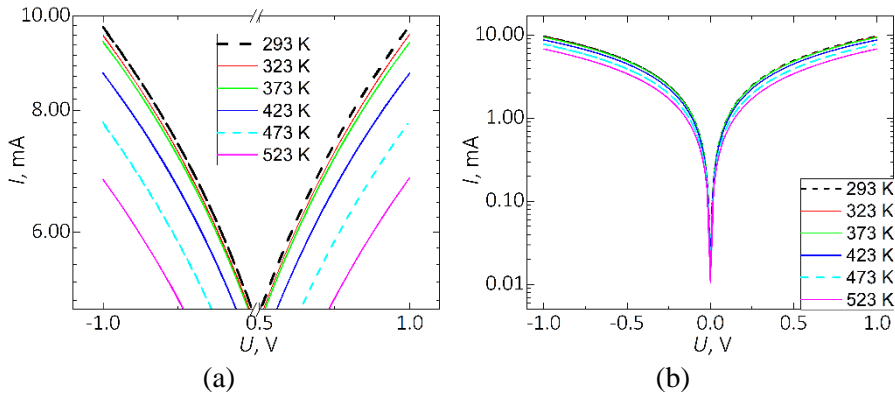
Šiame skyrelyje pateikti rezultatai, kurie buvo gauti tiriant grafeno varžinių darinių elektrinių parametrų kitimą esant skirtingai temperatūrai. Siekiant stabilizuoti kaitinimo atmosferą, bandiniai buvo kaitinami suspausto sauso oro atmosferoje. VACH matavimai buvo atliekami keliose CTLM bandinių su Au ir Ni kontaktais matricose bei esant skirtingai temperatūrai ($T = 293$ K, 323 K, 373 K, 423 K ir 523 K).

7.1. VACH PRIKLAUSOMYBĖ NUO TEMPERATŪROS

Tiriant temperatūrinę grafeno varžinių darinių priklausomybę, skirtingose temperatūrose buvo pamatuotos darinių VACH. Išmatuotos VACH buvo tiesinės. 7.1. pav. pusiau logaritminiame mastelyje pateiktos grafeno varžinio darinio su Au kontaktais, kuriame atstumas tarp kontaktų $d_s = 5$ μm , voltamperinės charakteristikos. Šios VACH buvo išmatuotos esant skirtingai temperatūrai. Kambario temperatūroje ($T = 293$ K) srovė, kai pridėta įtampa $U = \pm 1$ V, siekė 17 mA. Didinant temperatūrą, buvo stebimas srovės mažėjimas. Kai pridėta įtampa $U = \pm 1$ V, esant 293 K temperatūrai, išmatuota srovė buvo 11 mA.



7.1. pav. Grafeno varžinio darinio su Au kontaktais temperatūrinės VACH. Atstumas tarp metalinių kontaktų $d_s = 5$ μm . (a) susiaurinta įtampos skalė. (b) išplėsta įtampos skalė.



7.2. pav. Grafeno varžinio darinio su Ni kontaktais temperatūrinės VACH. Atstumas tarp metalinių kontaktų $d_s = 5 \mu\text{m}$. (a) susiaurinta įtampos skalė. (b) išplėsta įtampos skalė.

Grafeno varžinio darinio ($d_s = 5 \mu\text{m}$) su Ni sluoksniu voltamperinės charakteristikos, gautos skirtingoje temperatūroje, pusiau logaritminiame mastelyje pateiktos 7.2. pav. Grafeno dariniuose su Ni kontaktu buvo stebima kiek mažesnė išmatuota srovė nei dariniuose su Au kontaktu. Kambario temperatūroje ($T = 293 \text{ K}$) srovė, kai pridėta įtampa $U = \pm 1 \text{ V}$, siekė 10 mA. Pakėlus temperatūrą iki 523 K, išmatuotas srovės mažėjimas siekė beveik du kartus, kur srovė, kai pridėta įtampa $U = \pm 1 \text{ V}$, siekė 6 mA.

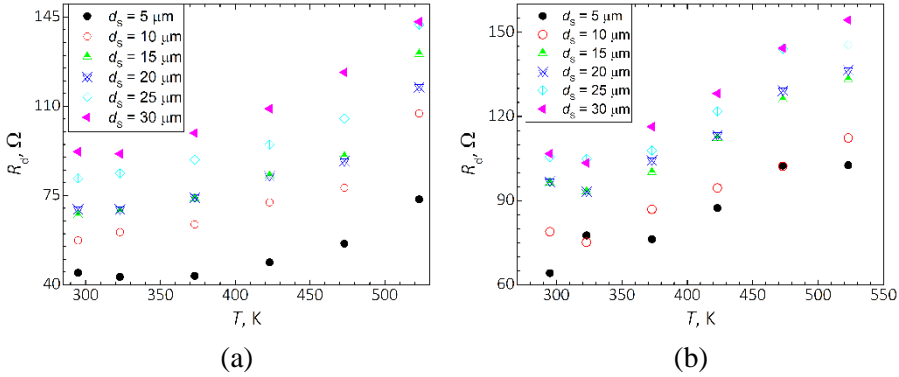
7.2. ELEKTRINIŲ PARAMETRŲ PRIKLAUSOMYBĖ NUO TEMPERATŪROS

Šiame skyrelyje aptariama grafeno bandinių su metaliniais sluoksniais elektrinių parametrų priklausomybė nuo temperatūros. Grafeno darinių voltamperinės charakteristikos, kurios buvo išmatuotos, esant skirtingam atstumui tarp metalinių kontaktų d_s , buvo aproksimuojamos klasikiniu R_{d0} dėsniumi. Tokiu būdu buvo įvertinta grafeno darinių varžos R_d priklausomybė nuo temperatūros T .

Grafeno darinių su Au sluoksniu varžos priklausomybė nuo temperatūros yra pateikta 7.3. (a) pav. Varžos vertės eksperimento metu, priklausomai nuo atstumo tarp kontakto d_s , kito intervale nuo 40Ω iki 145Ω . Didinant temperatūrą, buvo stebimas visų CTLM matricos elementų varžos didėjimas. Grafeno darinių su metaliniu sluoksniu R_d , pakėlus temperatūrą nuo 293 K iki 523 K, padidėjo beveik du kartus.

Bandinių su Ni metaliniu sluoksniu varžos temperatūrinė priklausomybė pateikta 7.3. (b) pav. Bandiniams su Ni sluoksniu buvo būdinga kiek didesnė

varžos vertė nei bandiniams su Au sluoksniu, todėl 7.3. (b) pav. pateiktoje temperatūrinėje R_d priklausomybėje varžos vertės kito intervale nuo 60 Ω iki 165 Ω . Padidinus temperatūrą nuo 293 K iki 523 K, visų CTLM matricos elementų su Ni sluoksniu varža padidėjo beveik du kartus.



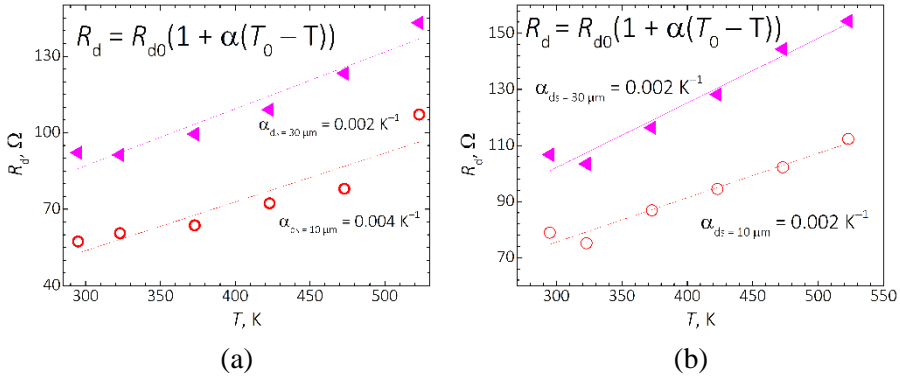
7.3. pav. Grafeno varžinių darinių varžos priklausomybė nuo temperatūros.

Elektrinio laidumo kitimas dėl keičiamos temperatūros grafene gali priklausyti nuo krūvininkų koncentracijos grafeno lakšte [162]. Tačiau didesnę įtaką grafeno elektriniam laidumui daro elektronų sklaida akustiniais bei optiniais fononais [163]. Tai galėtų būti viena iš priežasčių, lemiančių grafeno darinių varžos didėjimą didinant temperatūrą.

Remiantis $R_d(T)$ priklausomybėmis bei (7.1) išraiškoje pateiktu sąryšiu buvo apskaičiuotas grafeno bandinių varžos temperatūrinis koeficientas. Šiame sąryšyje R_{d0} yra varža, išmatuota kambario temperatūroje (T_0).

$$R_d = R_{d0}(1 + \alpha(T_0 - T)) \quad (7.1)$$

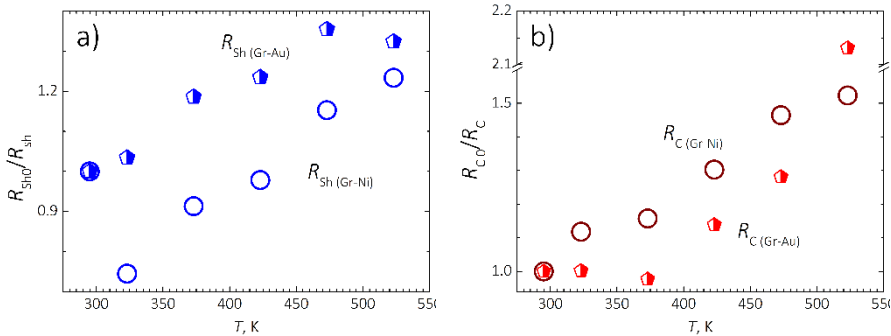
7.4. (a) pav. pateiktas temperatūrinis grafeno darinių, kuriuose atstumas tarp kontaktų $d_s = 10 \mu\text{m}$ ir $30 \mu\text{m}$, varžos koeficiento įvertinimas bandiniuose su Au sluoksniu. Nustatyta, kad vidutinė varžos temperatūrinio koeficiento vertė, vertinant visus grafeno elementus, sudarančius CTLM bandinio matricą su Au sluoksniu, yra $\alpha = 0,003 \text{ K}^{-1}$. Temperatūrinio koeficiento įvertinimas bandiniuose su Ni sluoksniu pateiktas 7.4. (b) pav. Vidutinė temperatūrinio koeficiento vertė grafeno dariniuose su Ni sluoksniu $\alpha = 0,002 \text{ K}^{-1}$. Taigi, nepriklausomai nuo metalo buvo gauta, kad varžos temperatūrinio koeficiento vertė varžiniuose dariniuose su Au ar Ni sluoksniu buvo ganėtinai panaši. Žinoma, kad varžiniuose temperatūros detektoriuose varžos temperatūrinio koeficiento vertė yra 10^{-3} K^{-1} eilės [164]. Didesnė α vertė galėtų daryti įtaką detektoriaus temperatūriniam jautrumui.



7.4. pav. Grafeno varžinių darinių varžos priklausomybė nuo temperatūros.

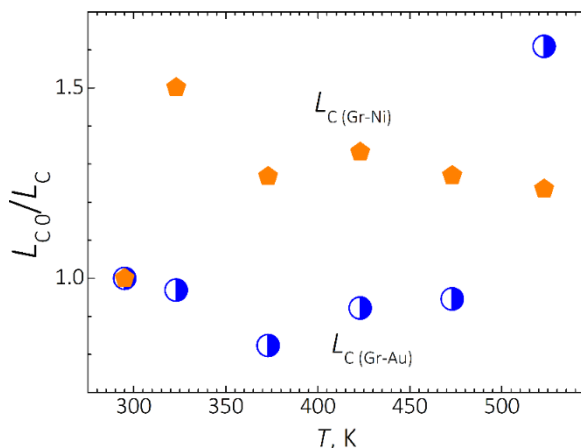
Tiriant varžinių darinių temperatūrinę priklausomybę, buvo įvertinta santykinė sluoksnio, kontaktinės varžos bei pernašos ilgio priklausomybė nuo temperatūros. Santykinės $R_{\text{Sh}0}/R_{\text{Sh}}$, $R_{\text{C}0}/R_{\text{C}}$ ir $L_{\text{C}0}/L_{\text{C}}$ priklausomybės buvo gautos sunormuojant atitinkamą parametą (R_{Sh} , R_{C} ar L_{C}) į to parametro vertę, esant pradinei temperatūrai (kai $T = 293 \text{ K}$).

7.5. (a) pav. pateikta santykinė sluoksnio varžos $R_{\text{Sh}0}/R_{\text{Sh}}$ (7.5. (a) pav.) temperatūrinė priklausomybė. Padidinus temperatūrą nuo 293 K iki 523 K, buvo stebimas kiek didesnis nei 30 % sluoksnio varžos padidėjimas. 7.5. (b) pav. pateikta santykinės kontaktinės varžos $R_{\text{C}0}/R_{\text{C}}$ (7.5. (b) pav.) priklausomybė nuo temperatūros. Nustatyta, kad keičiant temperatūrą nuo 293 K iki 523 K grafeno dariniuose su Au sluoksniu, $R_{\text{C}0}/R_{\text{C}}$ vertė padidėjo nuo 1 iki 2,1. Grafeno darinių su Ni sluoksniu santykinė $R_{\text{C}0}/R_{\text{C}}$ vertė, padidinus temperatūrą nuo 293 K iki 523 K, kito nuo 1 iki 1,5. Šio eksperimento metu gautos kontaktinės varžos temperatūrinis kitimas (293 K – 523 K intervale) buvo panašus, kuris yra pateiktas darbe [165].



7.5. pav. (a) santykinės sluoksnio varžos priklausomybė nuo temperatūros ir (b) santykinės kontaktinės varžos priklausomybė nuo temperatūros.

7.6. pav. pateikta pernašos ilgio priklausomybė L_{C0}/L_C nuo temperatūros. Akivaizdus L_{C0}/L_C padidėjimas, keičiant temperatūrą, bandiniuose su Au sluoksniu buvo stebimas tik temperatūrai pasiekus 523 K. Šis pernašos ilgio pokytis siekė 60 % lyginant su pradine verte, kai $T = 293$ K. Grafeno bandiniuose su Ni sluoksniu santykinė L_{C0}/L_C vertė pasiekus 323 K padidėjo 50 % lyginant su pradine verte, kai $T = 293$ K. Didinant temperatūrą pernašos ilgis L_C grafeno bandiniuose su Ni sluoksniu kiek sumažėjo.



7.6. pav. Santykinės pernašos ilgio vertės priklausomybė nuo temperatūros.

Grafeno varžinių darinių temperatūrinės priklausomybės tyrimo metu buvo stebimas bandinių elektrinių parametų kitimas didinant temperatūrą. Eksperimento metu naudotame temperatūros intervale bandinių varža R_d nepriklausomai nuo metalinio sluoksnio padidėjo panašiai ir varžos pokytis, pakėlus temperatūrą nuo 293 K iki 523 K, siekė 2 kartus. Didinant temperatūrą varžinių darinių sluoksnio varža R_{sh} kiek padidėjo. Kontaktinės varžos pokytis, pakėlus temperatūrą nuo 393 K iki 523 K, dariniuose su Au ar su Ni sluoksniu buvo didesnis nei sluoksnio varžos.

7.3. KETVIRTOSIOS REZULTATŲ DALIES PAGRINDINIAI REZULTATAI IR IŠVADOS

Tiriant grafeno varžinių darinių elektrinių parametų priklausomybę nuo temperatūros buvo gauti šie pagrindiniai rezultatai ir išvados:

1. Didinant temperatūrą buvo stebimas grafeno varžinių darinių su Au ir Ni sluoksniais elektrinio laidumo mažėjimas.

2. Nustatyta, jog varžos temperatūrinio koeficiento vertė grafeno dariniuose su Au sluoksniu $\alpha = 0,003 \text{ K}^{-1}$, dariniuose su Ni sluoksniu $\alpha = 0,002 \text{ K}^{-1}$.

3. Didinant temperatūrą buvo stebimas kontaktinės varžos R_C didėjimas. Nustatyta, kad kontaktinės varžos atsakas į keičiamą temperatūrą (nepriklausomai nuo kontaktui pasirinkto metalinio sluoksnio) buvo jautresnis nei sluoksnio varžos.

4. Grafeno darinių temperatūrinės priklausomybės tyrimo metu buvo nustatyta, kad santykinė pernašos ilgio L_C vertė didėjo skirtingai, priklausomai nuo metalinio sluoksnio, naudoto varžinio darinio kontakto formavimui.

8. PAGRINDINIAI REZULTATAI IR IŠVADOS

1. Nustatyta, kad vertikaliuos sandūros grafeno kontaktų, pagamintų su Au ir Ni sluoksniais, elektrinė varža ženkliausiai sumažėjo per pirmąjį iškaitinimo etapą, kurio trukmė mūsų tyrimų sąlygomis buvo 4 minutės. Au CTLM bandinių kontaktinė varža sumažėjo R_C 57 %, o Ni CTLM bandinių kontaktinė varža R_C po 4 minučių iškaitinimo – 75 %. Nepaisant to, jog tolimesnė kontaktų temperatūrinio formavimo trukmė siekė dvi valandas, R_C sumažėjimas buvo nežymus.

2. Pernašos ilgis L_C Au ir Ni CTLM bandiniuose po 4 minučių iškaitinimo etapo sumažėjo beveik du kartus, o ilginant $t_{an.}$, L_C kitimas nepastebėtas. Staigus L_C sumažėjimas dėl kontaktų iškaitinimo galėtų būti siejamas su srovės išplitimu metalo ir grafeno kontaktuose bei atstumo tarp grafeno sluoksnio ir metalinių kontaktų mažėjimu.

3. Metalinių kontaktų su grafeno lakštu temperatūrinio formavimo metu grafeno sluoksnio, esančio ant izoliatoriaus paviršiaus, varža kito tolygiai ir skirtingi R_{Sh} kitimo etapai, keičiant iškaitinimo trukmę, nebuvo stebimi. Nustatyta, kad R_{Sh} mažėjo nežymiai viso kontaktų iškaitinimo proceso metu.

4. Parodyta, kad dėl kontaktų iškaitinimo grafeno sluoksnyje, esančio ant metalinių kontaktų paviršiaus, pasireiškė gniuždymo deformacija ε , kuri didėjo ilginant iškaitinimo trukmę.

5. Nustatyta, kad dėl temperatūrinio kontaktų formavimo grafeno lakšte, esančiame ant izoliatoriaus paviršiaus, labiausiai kito grafeno legiravimas. Krūvininkų tankis grafeno sluoksnyje p kito nuo $p \sim 0$ iki $p = (0,18 - 0,5) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Įtempimai grafeno sluoksnyje, esančiame ant izoliatoriaus paviršiaus, kontaktų iškaitinimo metu pakito nežymiai, t. y. nuo $\varepsilon = (-0,28 - -0,36) \%$ iki $\varepsilon = (-0,37 - -0,43) \%$.

6. Tiriant deformacijas grafeno reljefiniuose dariniuose su metaliniais sluoksniais, buvo gauti skirtingo pobūdžio statistiniai Ramano G ir 2D smaيليų pasiskirstymai ant plokščiųjų bandinio sričių (viena normaliojo skirstinio komponentė) ir ant pereinamosios kontaktinio laiptelio srities (kelios normaliojo skirstinio komponentės).

7. Parodyta, kad kontaktinio laiptelio srityje yra sukuriamos ilgo nuotolio deformacijos, kurios išplitusios grafeno sluoksnyje toli nuo kontakto krašto ribos.

8. Nustatyta, kad abiejų Au ir Ni bandinių grafeno perėjimo nuo kontakto ant SiO_2 padėklo srityje pasireiškia gniuždymo deformacija. Tačiau reljefiniuose dariniuose su metaliniais sluoksniais įtempimai grafeno lakšte nesiekia $\varepsilon > -0,25 \%$.

9. Sukonstruotuose pos(2D) nuo pos(G) rinkiniuose buvo stebimas Ramano duomenų klasterių susidarymas. Kiekvienas klasteris yra priskiriamas specifinei reljefinio darinio sričiai.

10. Parodyta, kad naudojant skirtingus (1σ arba 2σ) pasiklovimo intervalus, gali būti įvertintas z_e klasterio persiklojimas su greta esančiais plokščių sričių klasteriais.

11. Tyrimo metu gauta, kad krūvininkų tankis p bandiniuose grafeno sluoksnyje, esančiame ant Au paviršiaus, buvo toks pats kaip ir ant SiO₂ paviršiaus ir lygus $p = (2 - 4) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Ni bandiniuose pastebėtas stiprus p pasikeitimas tarp metalo ir SiO₂ sričių.

12. Tiriant ilgo nuotolio p ir ε pokyčius grafene ant skirtingų paviršių, buvo pasiūlytas ekvivalentinės elektrinės grandinės modelis, kuris įtraukia p ir ε kitimus grafeno sluoksnyje.

13. Parodyta, kad ilgo nuotolio deformacijos grafeno sluoksnyje gali daryti įtaką kontaktinei ir sluoksnio varžoms.

14. Ilgalaikio stabilumo tyrimo metu buvo stebimas elektrinių charakteristikų kitimas dėl aplinkos poveikio nulemtų pokyčių. Parodyta, kad po varžinių darinių gamybos dėl bandinių senėjimo pakitusios elektrinės charakteristikos gali būti atstatytos bandinius iškaitinant.

15. Dėl varžų senėjimo labiausiai pakito krūvininkų tankis grafeno lakšte, esančiame ant kontaktinio laiptelio srities. Dėl temperatūrinio poveikio p -tipo legiravimas grafeno sluoksnyje didėjo.

16. Įtempimų analizė grafeno varžiniuose dariniuose parodė, kad didžiausias deformacijų pokytis, kuris priklausė nuo kontaktui naudoto metalinio sluoksnio, įvyko grafeno sluoksnyje, esančiame plokščioje metalo srityje. Grafeno varžinių darinių senėjimo metu bandiniams su Au kontaktais buvo būdingas gniuždančiojo įtempimo didėjimas, o bandiniams su Ni kontaktais – grafeno lakštą įtempiančių deformacijų mažėjimas.

17. Dėl grafeno darinių iškaitinimo išlaisvinimo darbas grafeno bandiniuose su Au ir Ni kontaktais kito skirtingai. Nustatyta, kad didžiausias W_{Gr} pokytis įvyko grafeno sluoksnyje, esančiame ant plokščios Au ir Ni sričių bei kontaktinio laiptelio srities.

18. Nustatyta, kad varžinių darinių kontaktinė sritis yra jautriausia senėjimui ir pakitusių savybių atstatymui grafeno bandinių dalis. Krūvininkų tankis, mechaninės deformacijos ir išlaisvinimo darbas mažiausiai pakito grafeno sluoksnyje, esančiame ant izoliatoriaus.

19. Pateiktas ekvivalentinės grandinės modelis, kuris sieja krūvininkų tankio bei išlaisvinimo darbo dėl ilgalaikio stabilumo nulemtus kitimus grafeno lakšte, esančiame kontaktinio laiptelio srityje, su varžų R_{crowd} ir R_Q komponenčių kitimu.

20. Didinant temperatūrą buvo stebimas grafeno varžinių darinių su Au ir Ni sluoksniais elektrinio laidumo mažėjimas.

21. Nustatyta, jog varžos temperatūrinio koeficiento vertė grafeno dariniuose su Au sluoksniu $\alpha = 0,003 \text{ K}^{-1}$, dariniuose su Ni sluoksniu $\alpha = 0,002 \text{ K}^{-1}$.

22. Didinant temperatūrą buvo stebimas kontaktinės varžos R_C didėjimas. Nustatyta, kad kontaktinės varžos atsakas į keičiamą temperatūrą (nepriklausomai nuo kontaktui pasirinkto metalinio sluoksnio) buvo jautresnis nei sluoksnio varžos.

23. Grafeno darinių temperatūrinės priklausomybės tyrimo metu buvo nustatyta, kad santykinė pernašos ilgio vertė L_C didėjo skirtingai, priklausomai nuo metalinio sluoksnio, naudoto varžinio darinio kontakto formavimui.

1. SUMMARY

1.1. INTRODUCTION

Structures made of graphene monolayer film and metal layers are often used in the development of microwave devices [1], also for the development of tunable frequency antennas in which frequency ranging from THz to mid-infrared [2], [3]. Graphene sheet is often used in the manufacture of humidity sensors [4], [5], photodetectors [6], [7], field transistors [8], piezoelectric [9], and optical modulators [10], [11].

An annealing procedure is performed to reduce the contact resistance of the van der Waals (vdW) contacts in which the structure of two-dimensional graphene sheet and the metal layer obtained by mechanical transfer [12]. In order to avoid undesired doping of graphene sheet, the temperature procedures for the formation of devices are performed in an inert gas environment [13]. In addition, it is known that temperature treatment causes changes in mechanical deformations in the graphene lattice [14], [15]. Therefore, it is necessary to optimize the conditions of process, which would define the duration of thermal formation of graphene structures that are formed using metal layers.

When designing electronic devices, it is important to minimize contact resistance. The optimization of contact resistance graphene sheets and different metals is presented at [16]. The optimization of technological conditions is presented in the review [17]. Based on theoretical and experimental work, it is known that charge transfer, as well as electrical parameters, depend on the formation of a metal layer and a graphene sheet at the junction [18]. The interlayer formed between the metal layer and the graphene sheet has been shown to have a significant effect on the performance of field-effect transistors [19]. Promising vertically constructed graphene structures in which vaW heterojunctions are formed together with 2D materials are presented in reviews [17], [20]. However, the development of technological processes is necessary for the formation of metal layers and graphene sheet structures of various constructions, in which the graphene sheet is placed on the metal layers or the metal layers are formed on the top of the graphene sheet.

Based on theoretical calculations, it has been shown that the effective charge transfer distance in structures with a metal layer and a graphene sheet ranges from 5 Å to ~60 nm. However, such calculations do not significantly coincide with the experimental results of the transmission line model (TLM), in which the transport channel is described using a resistance model, and the

measured charge transfer length (L_C) reaches 3 μm [21], [22]. In addition, the deformations occur near the contact edge in three dimensional structures of a graphene sheet with a metal layer. These deformations can be spread by 2 – 3 μm [23]. However, to integrate the graphene structures into electronic systems, a more detailed analysis of the deformations in the graphene sheet is required.

Three-dimensional structures in which a sheet of graphene is coated on a thin layer of metal are used in the development of photodetectors [6], spintronics and electronic devices [24], modulators [25], and humidity sensors [4], [16]. Moreover, the contact resistance is dependent on humidity [5]. However, in such structures due to the absence of appropriate isolation from the environment the changes in electrical parameters occur [4], [16]. The electrical characteristics of the structures in which the graphene sheet is formed on the surface of the metal layers change upon contact with NH_3 [27], [28], H_2O [4], [5], and NO_2 [27] gases. Meanwhile, studies of long-term stability are presented in [29]–[31]. However, the current state of long-term stability studies is not sufficient to explain the mechanisms that determine the long-term stability of graphene devices.

1.1.1. Main goal

The main goal of this work is to form and study electrical and mechanical properties of structures manufactured from metal films and graphene and to describe the properties of fabricated structures by set of characteristic parameters to analyze the dependencies of parameters on the technological conditions and the influence of the surrounding atmosphere.

1.1.2. Objectives

1. To develop and study technological methods that are acceptable to combine PVD grown metal with mechanically transferred graphene monolayer. Furthermore, to optimize the process conditions by applying them to a layered structure in which vertical layer arrangement is combined with planar elements.

2. To investigate the dependences of characteristic parameters on technological conditions and to explain physical relationships between them in layered structures with vertical and horizontal arrangements.

3. To investigate physical properties of metal-graphene structure and to explain the dependences of characteristic parameters on technological conditions based on experimental data.

4. To investigate and explain the reasons behind the impact to the atmosphere and propose the principles for modification of the impact.

1.1.3. Scientific novelty

For the first time, it is shown that the thermal formation of the of graphene structures with metal contacts takes place in two stages. The transport channel of the electric resistance of the vertical structures is formed in a relatively short, few-minute process, unlike the long processes described in the literature lasting an hour or more. In addition, the electrical parameters of the graphene sheet change slightly when changing the duration of temperature formation. During the study, the duration of thermal formation and the mechanisms resulting from the vertical construction formations were linked by the proposed model of the resistance of the equivalent circuit.

Our studies have consistently demonstrated for the first time that the demonstrated, that the deformations of the sheet in graphene structures are spread far away from the contact edge, unlike it is indicated in the theoretical model based on the interaction substrate-graphene calculations. In addition, the methods used allowed the examination and comparison of characteristic parameters in individual areas of the contact edge zone.

For the first time, the strain graphene lattice, the changes in doping, and the change in work function during the drift and restoration were analyzed by separating the area of the contact channel from the graphene sheet in graphene structures. It is shown that changes due to the drift are more significant in the contact area than in the graphene sheet on the insulator. In addition, the changes caused by sample drift have been restored.

It is shown that the electrical parameters of graphene resistive devices with Au and Ni films changed on temperature similarly. In addition, the relative variation in contact resistance when changing the temperature was almost twice as high as sheet resistance.

1.1.4. Statements to defense

1. The thermal formation of vdW contacts between the metal layer and two-dimensional graphene sheet that was mechanically transferred occur in two stages. These stages differ significantly in their duration and the nature of

the changes. The short stage is sufficient to form the charge transfer channels. Moreover, the lowest electrical resistance is attributed to the formed charge transfer channel. The second step of thermal processing is notable only for change of doping in the graphene sheet. This final stage does not substantially change the electrical parameters of the vdW contact.

2. The properties of graphene sheet are determined by long-distance distortions in structures in which the different height between the surface of the insulating substrate and thin metal layers is formed by mechanical transfer of two-dimensional sheets of graphene on the elements. These distortions are detected significantly further from the edge boundary of any element. Moreover, deformations are detected significantly farther than the distance between the different height edges at which the graphene is supported. The type of deformation, the range and the change in the graphene lattice depend on the thickness and material of the metal layer. In addition, the type of deformation, the range, and the change in the graphene lattice depend on the graphene-based structure technology.

3. Statistical analysis of the surface map of Raman spectral lines allows the identification of graphene zones that differ in the characteristic parameter sets of the dominant strain and doping, even when several zones overlap in one area.

4. Based on our findings of the research, the defense statement was formulated. The changes in graphene deformations in the contact area and the changes in doping in the conductive graphene channel between contacts in a normal environment determine the long-term aging of the electrical characteristics of the 3D surface structure with a top two-dimensional graphene sheet. The strain in contact region and doping in the zone of inter-contact channels can be restored to the initial state after the short (< 10 minutes) annealing in an inert gas atmosphere at 575 K.

1.1.5. Experimental

1.1.5.1. Circular transmission line model

Circular transmission line model (CTLM) was used to evaluate contact resistance (R_C), sheet resistance (R_{Sh}) and current transfer length (L_C). Typical contact arrangement for CTLM method is illustrated in Fig. 1.1.1. (a). Using resistance dependence on contact spacing (Fig. 1.1.1. (b)) R_C , R_{Sh} , and L_C are extracted. The resistance of the sample is defined as follow:

$$R_d = \frac{R_{Sh}}{2\pi L} (d_s + 2L_C)C, \quad (1.1.1)$$

where C is correction factor:

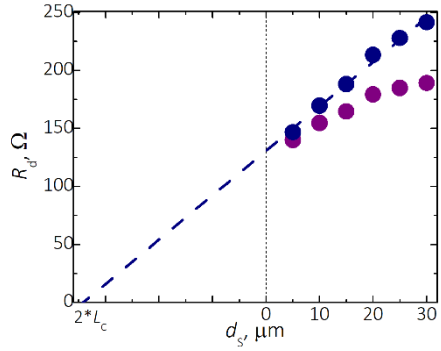
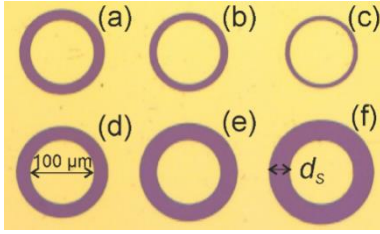
$$C = \frac{L}{d_s} \ln \left(1 + \frac{d_s}{L} \right). \quad (1.1.2)$$

Contact resistance (R_C) is defined as the resistance intercept:

$$R_C = \frac{R_{T2}d_1 - R_{T1}d_2}{2(d_1 - d_2)}. \quad (1.1.3)$$

The expression of charge transfer length:

$$L_C = \sqrt{\rho_C/R_{Sh}}. \quad (1.1.4)$$



(a)

(b)

Fig. 1.1.1. CTLM method. (a) The CTLM array patterned by optical lithography. (b) Sample resistance dependence on contact spacing.

1.1.5.2. Scanning probe microscopy

The surface morphology and surface potential of the samples were characterized by the atomic force microscopy and Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM), respectively. Measurements were performed by the SPM D3100/Nanoscope IVa (Veeco) under the ambient conditions. The topography was obtained in the tapping mode. The contact potential difference (CPD) was measured by the KPFM with the constant probe lift height = 20 nm and the controlled amplitude modulation. The frequency of the modulation

was matched to the eigenfrequency of the cantilever. The obtained surface potential was calibrated on highly oriented pyrolytic graphite substrate and the work function was calculated.

1.1.5.3. Raman spectroscopy

Raman spectra were obtained by an inVia spectrometer (Renishaw, UK) with a CCD camera. CCD camera was thermo-electrically cooled down to 200 K and a microscope. The excitation was produced by 532 nm and 633 nm lasers and the beam was focused into the spot with the diameter of 1 μm on the samples surface. The 50x/0.75NA objective was used during the measurements.

1.1.5.4. *I-V* measurements

The voltamperic characteristics (*I-V*) were measured of the CTLM samples the by a 4200-SCS Parameter Analyzer (Keithley Instruments, Inc.) in a Summit Probe Station 11000/12000 (Cascade Microtech, Inc.). Based on the *I-V*, the electrical resistance R_d was calculated for each individual sample.

1.1.5.5. Sample fabrication

The fabrication of samples consisted of several technological steps:

- 1) Substrate preparation;
- 2) Photolithography step;
- 3) Evaporation of metal films;
- 4) Removal of the resist;
- 5) Wet transfer of a graphene film onto CTLM structures.

Silicon wafers on which a SiO_2 layer was thermally formed were used to produce the samples. Si thickness – 500 μm , SiO_2 – 250 nm. The first (SC-1) (Standard Clean 1) and second SC-2 (Standard Clean 2) RCA (Radio Corporation of America) steps were performed to prepare the pallets for lithography. During the SC-1, the Si/ SiO_2 plate was washed with $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (5:1:1) for 10 min. The temperature of the solution used for washing was 350 K. This procedure is designed to remove organic contamination from the substrate. Step SC-1 was then applied. During this step, the Si/ SiO_2 plate was washed with $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$ (6:1:1) for 10 min. The temperature of the solution used for washing was 350 K. After washing, the Si/ SiO_2 plates were rinsed with deionized water and dried under compressed nitrogen.

To create CTLM contact structures, photolithography was made on Si/ SiO_2 plates prior to the metallization step.

Metallization of the samples with the prepared resist layer was performed by magnetron sputtering technique. The metal layers were coated in DC mode with an Angstrom Engineering EvoVac device. Pure argon was used to evaporate the layers from metallic targets. A 180 nm thick metal layer was sputtered for CTLM samples with Au contacts, and an 80 nm metal layer for CTLM samples with Ni contact. After metallization, resist removal was performed with an AZ100 resistor retractor. After liftoff on the SiO₂ layer of Si/SiO₂ plates, a matrix of circular metal contacts cut with an insulating layer is formed. The contact spacing varied identically in all CTLM arrays and was equal to 5 μm, 10 μm, 15 μm, 20 μm, 25 μm, and 30 μm. The diameter of the inner disk-shaped contact is 100 μm.

In our study, we used commercial graphene obtained from Graphenea. Large area graphene sheets were grown by chemical vapor deposition (CVD) on copper foil. Graphene sheet was transferred from the Cu foil on the Si/SiO₂/metal substrates using conventional technique poly(methyl methacrylate) (PMMA). The polymer PMMA is used as a transfer film [140]. In the first step, PMMA was applied to the surface of the graphene/Cu foil backing. After drying at 425 K for about 30 minutes, the copper foil was etched in HCl:H₂O₂:H₂O (5:2:30) solution. Etching was performed at room temperature for 20 minutes. Finally, the PMMA film with graphene was washed in deionized water (3 times for 20 minutes). The PMMA/Cu/graphene structure (graphene layer facing upwards) was deposited on CTLM contacts formed on the SiO₂/Si substrate. In the last step, PMMA was dissolved in chloroform in about 15 hours. Residues were removed by thorough washing with isopropyl alcohol (IPA). After drying, CTLM samples with a graphene sheet adhering to metal contact surfaces were prepared for the studies presented in the dissertation.

1.2. INTENDED ANNEALING OF VERTICAL STRUCTURE OF METAL FILMS AND GRAPHENE

Characteristics of electrical devices can be improved by applying suitable conditions of fabrication. The improvement can be achieved when technological process is fully optimized. In this subchapter conditions of thermal processing of graphene-metal contacts are discussed. The conditions were selected on purpose therefore the annealing time at fixed temperature was changed. The influence of annealing time to properties of graphene sheet resistance and contact resistance was observed. Moreover, based on results, the guidance for thermal formation of metal-graphene contacts was purposed. Samples were annealed in 2 l/min argon flow at 575 K temperature. The temperature grow was equal to 10 K/s.

1.2.1. The dependence of electrical parameters on thermal processing time

The dependence of electrical parameters was investigated on annealing time. Vertical structures were used in this experiment consisting of a thin metal film and graphene monolayer. Vertical structures were arranged as a composition of circular transmission line method (CTLTM) elements. The spacing d_s between the circular contacts ranged from 5 μm to 30 μm with 5 μm increase between adjacent CTLTM elements. The metal films were formed by magnetron sputtering. Au and Ni were used for metallization of CTLTM samples.

To achieve this goal the dependence of electrical characteristics was investigated on annealing time. R_d dependence of on contact spacing was used to extract the contact resistance. Contact resistance is obtained from the resistance intercept of $R_d(d_s)$ dependence. The typical calculation of R_C is shown In Fig. 1.2.1 (a). The obtained contact resistance dependence on annealing time is illustrated in Fig. 1.2.1 (b). R_C dependence on annealing time was obtained for Au CTLTM and Ni CTLTM samples.

The obtained dependence was fitted by exponential decay function. This function is provided in equation below:

$$R_C = R_{C0} + \alpha_{Me} e^{\left(\frac{-t}{\tau_{Me}}\right)}. \quad (1.2.1)$$

The obtained R_{C0} value for Au CTLTM contacts was equal to 6.2 k Ω . Meanwhile, the R_{C0} value for Ni CTLTM contacts was slightly more than two

times larger and was equal to 14.8 k Ω . Based on R_C fitting the constant τ_{Me} was fixed and equal to 2.

Regarding to electrical measurement it was found that the largest decrease in R_C occurred after 4 minutes annealing. After this annealing step, 57 % reduction of R_C was observed for CTLM samples with Au film. Whereas the R_C reduced by 75 % for CTLM samples with Ni film. As the annealing time was increased the contact resistance of CTLM samples decreased slightly. The total R_C reduction of CTLM samples with Au contacts was 70 % after 124 min annealing. The total R_C decreased by 82 % for CTLM Ni samples when $t_{an.} = 124$ min. The R_C of the formed graphene samples with Ni contacts was 2 times lower than the contact resistance of graphene samples with Au contacts.

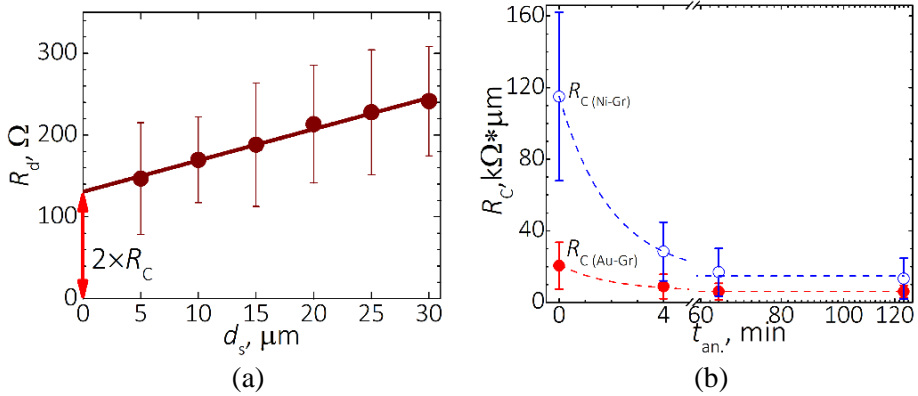


Fig. 1.2.1. (a) Resistance dependence on contact spacing d_s . (b) Contact resistance dependence on annealing time.

L_C was obtained as an intercept of contact spacing d_s . Dependence of L_C on the annealing time $t_{an.}$ of vdW type contacts is presented in Fig. 1.2.2. (b). The blue dots indicate the dependence of the L_C on the annealing time of CTLM samples with Au contacts. The red dots indicate the dependence on annealing time of the Ni of the CTLM samples with Ni contacts. L_C results were approximated by the exponential decay function. The function is given in eq. (1.2.2). The obtained L_{C0} value was equal to 7.8 μm for CTLM samples with Au film. L_{C0} was equal to 18.6 μm for Ni CTLM samples. The constant τ_{Me} was fixed and equal to 2.

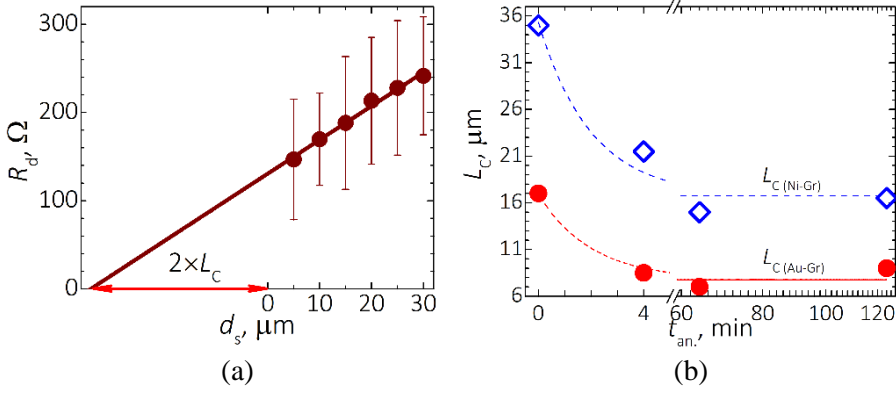


Fig. 1.2.2. (a) Resistance dependence on contact spacing d_s . (b) Charge transfer length dependence on annealing time.

$$L_C = L_{C0} + \alpha_{Me} e^{\left(\frac{-t}{\tau_{Me}}\right)}. \quad (1.2.2)$$

The contact annealing experiment proposed that the largest decrease in L_C for CTLM samples with Au and Ni contacts occurred when the annealing time was equal to 4 min. L_C for CTLM samples with Au contacts decreased by 50 % after 4 min annealing. However, the L_C for CTLM Ni samples decreased by 39 % after 4 minutes of annealing. The L_C value remained practically unchanged with increasing annealing time. In addition, the L_C value after contact annealing of CTLM samples with Ni contacts was almost two times higher than that of Au samples.

The sheet resistance R_{Sh} is obtained using the $R_d(d_s)$ dependence as given in Fig. 1.2.3. (a). The slope of $R_d(d_s)$ is a proportional to R_{Sh} . The R_{Sh} decreased slightly after contact annealing procedure and it was equal to ~ 1 k Ω /sq. Sheet resistance dependence on the annealing time was fitted by a linear function. The expression of linear function is given in eq. (1.2.3). The constant R_{Sh0-G/SiO_2} was equal to 4.3 k Ω /sq. It was found that the thermal processing slightly reduced the sheet resistance.

$$R_{Sh} = R_{Sh0-G/SiO_2} - \beta t. \quad (1.2.3)$$

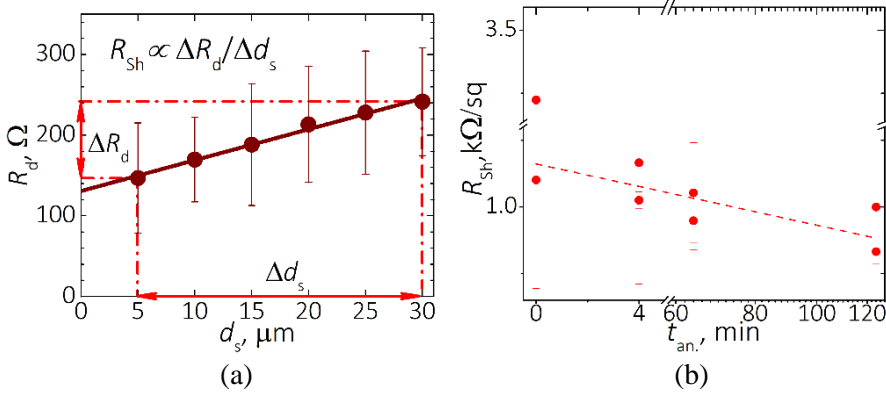


Fig. 1.2.3. (a) Resistance dependence on contact spacing d_s . (b) Sheet resistance dependence on annealing time.

Both, the dependence of the contact resistance R_C and the dependence of the charge transfer length L_C demonstrated two different stages over the annealing of the CTLM samples. In the first case, the quantitative change in R_C and L_C occurred within a short time (≤ 4 min). The second stage of annealing is characterized by a slight change in R_C and L_C . These changes are attributed to a long period of time ($\gg 4$ min). The change in contact resistance, sheet resistance, and charge transfer length over annealing will be discussed in detail by proposing the model. This model will relate the changes of electrical properties and the formation vdW contact.

1.2.2. Characterization of metal-graphene structure by Raman spectroscopy

Raman spectroscopy was used to identify the changes in doping and strain in the graphene sheet on metal contacts and on insulating substrate. These observations were carried out over the annealing experiment. In Fig. 1.2.4. the Raman spectra of CVD graphene on metal films are presented. Spectra were obtained by analyzing the graphene layer transferred on Au film (Fig. 1.2.4. (a)) and on Ni film (Fig. 1.2.4. (b)). Black color represent Raman spectra obtained before annealing. Red color indicates Raman spectra after 4 minutes, green indicates spectra after 64 minutes, and blue – after 124 minutes annealing. Raman spectra of CVD graphene on metal contacts were characterized by positions of G and 2D peaks (pos(G) and pos(2D)) and full width at half maximum (FWHM(G) and FWHM(2D)) of G and 2D peaks. The increase of these characteristics was observed over the annealing time. Analysis of Raman spectra of graphene structures showed that the FWHM(G) and FWHM(2D) values of the spectra on the Ni surface were almost twice as

it of graphene on the surface of the Au layers. The increase in FWHM(2D) is associated with an increase in *p*-type doping in the graphene layer [142]–[144]. The increase in FWHM(G) is attributed to the defects in the graphene layer [145]. However, the appearance of D peak was not observed in the graphene Raman spectra due to contact annealing. In addition, the blue-shift of G and 2D peaks positions may be related to the increase in the compressive stress in the graphene layer [89], [92].

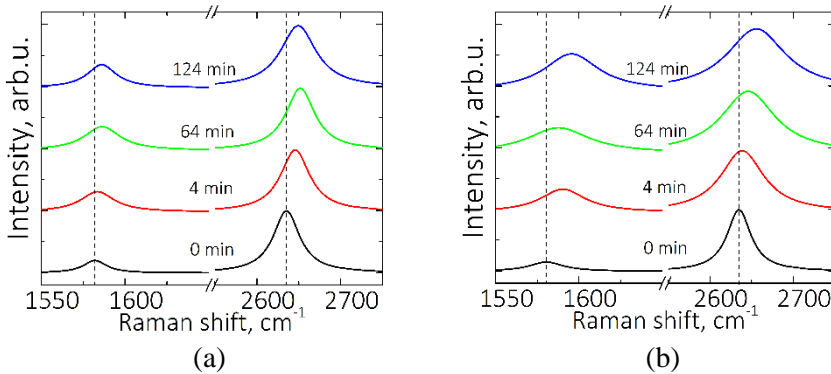


Fig. 1.2.4. Raman spectra obtained (a) on Au film and (b) on Ni film. Image adapted from [141].

In Fig. 1.2.5. the dependence of the 2D peak position on the G peak position for different samples is presented. This dependence was obtained over different annealing time. Fig. 1.2.5. (a) depicts the results that was obtained by measuring the Raman spectra of graphene on the Au contact surface. The presented results showed the increase of compressive strain ε (%) over annealing time in the CVD graphene layer on the Au surface. By extending the duration of annealing time the compressive strain ε (%) increased of graphene layer on the surface of the Ni layer. $\text{pos}(2D)$ vs. $\text{pos}(G)$ are given in Fig. 1.2.5. (b) for CTLM samples with Ni contacts at different annealing time. The compressive strain was dominant in both samples with Au and Ni films. However, no significant change in doping was observed.

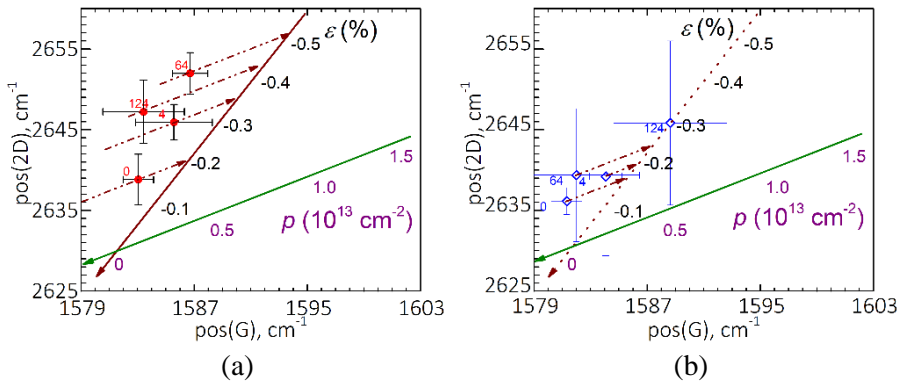


Fig. 1.2.5. (a) pos(2D) dependence on pos(G) for CTLM Au samples and (b) CTLM Ni samples. The data was obtained at different annealing time. Green (doping scale) and brown (strain scale) lines were adapted according [146].

Fig. 1.2.6. shows the dependence of the compressive strain over annealing time in a graphene layer on metal surfaces. It was found that the compressive strain in the graphene layer increased over the annealing time. As can be seen in Fig. 1.2.6. the ε (%) practically overlap in Au and Ni samples when $t_{an.} = 0$ min and 4 min. ε (%) of the graphene layer on the Au surface became much higher than that for the Ni contacts when the $t_{an.} > 4$ min. In this study it was found that when $t_{an.} > 4$ min, the compressive strain in the graphene layer on the Au contact was 1.9 times higher than that on the Ni film.

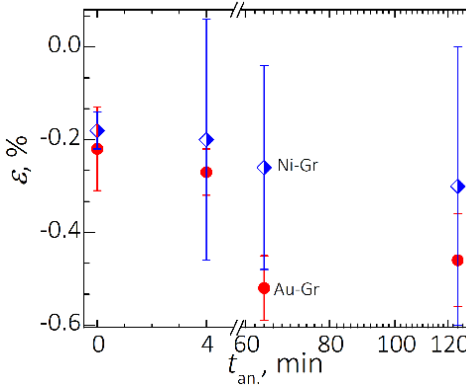


Fig. 1.2.6. Compressive strain dependence on annealing time. Red dots – Au sample, blue – Ni sample.

The Raman spectra of the graphene on the surface of the insulator are shown in Fig. 1.2.7. Raman spectra were obtained for CTLM Au sample. These spectra are shown in Fig. 1.2.7. (a). Raman spectra for CTLM Ni samples demonstrated in Fig. 1.2.7. (b). In this study the increase of

FWHM(G) and FWHM(2D) was not observed over the annealing time. However, the blue-shift of pos(G) and pos(2D) was observed as annealing time was increased.

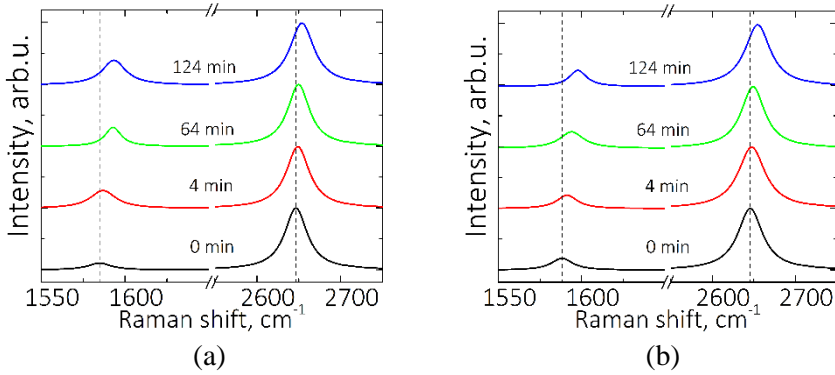


Fig. 1.2.7. Raman spectra on SiO₂. (a) CTLM Au sample, (b) CTLM Ni sample. Image adapted from [141].

The dependence of pos(2D) on pos(G) was obtained by measuring the Raman spectra of graphene on the insulator. This dependence is shown in Fig. 1.2.8. pos(2D) vs. pos(G) was obtained over different contact annealing time.

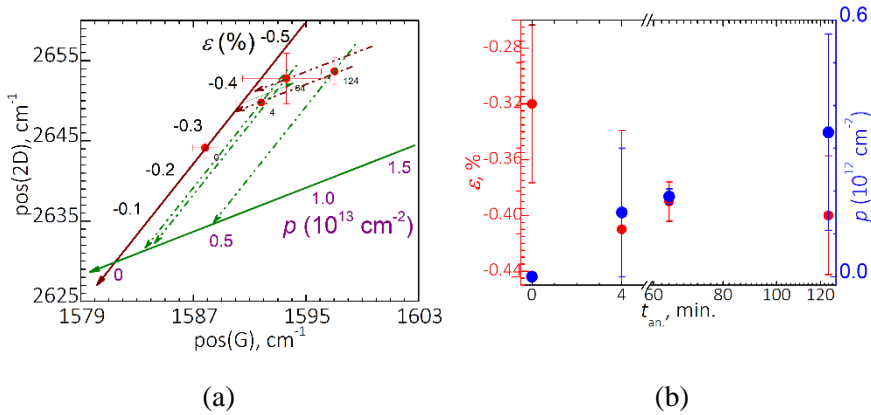


Fig. 1.2.8. Graphene Raman properties: (a) pos(2D) dependence on pos(G). (b) Strain (red dots) and doping (blue dots) dependence on annealing time in graphene on SiO₂.

Fig. 1.2.8. (b) shows the dependence of strain and doping on the annealing time in a graphene sheet on an insulator. The compressive strain ϵ was equal to -0.32% in the graphene layer before annealing. This value is higher compared to the ϵ (%) obtained by performing Raman measurements of

graphene on the surface of metal contacts before annealing. ε (%) increased and was equal to -0.41 % after 4 minutes of annealing. It was observed that when $t_{\text{an.}} > 4$ min, the strain did not change in the CVD graphene layer on the SiO_2 substrate. In addition, the charge density reached $p = 0.35 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ due to contact annealing. The increase in doping in the graphene layer is associated with atmospheric oxygen and water that could be adsorbed to graphene layer, or due to interaction with the SiO_2 substrate [14], [15].

1.2.3. An equivalent model of vdW contact

The change in electrical parameters on annealing time can be explained due to modified charge transfer between the graphene layer and the metal film. The current transfer model in graphene structures includes the Joule heat and electrostatic effects, and current crowding at the metal contact edge [147]. Current crowding occurs when a charge transfer take place between graphene and a finite-length metal contact. Current crowding results in nonhomogeneous distribution of current density. The current density demonstrates the largest role at the edge of the metal contact and decreases away from the contact. In addition, the current crowding in graphene structures may depend on which metallic contacts are used [61], [39].

Due to the change in current crowding at the edge of the metal contact, the contact resistance of graphene devices may vary [148], [149]. A simplified equivalent circuit illustrating the changes in contact resistance and sheet resistance due to the annealing procedure in graphene-metal contacts is shown in Fig. 1.2.9. The current distribution is indicated by red dotted arrows in the equivalent circuit diagram. In this model, it is assumed that the contact resistance consists of two components – R_{C1} and R_{C2} . Component R_{C1} corresponds to a vdW type contact. This type of contact depends on the distance formed between the metal contact and the CVD graphene layer. Annealing can reduce the gap and thus reduce the contribution of the R_{C1} component to the contact resistance. Another component that forms the contact resistance is R_{C2} . It occurs due to the current crowding in the graphene-metal contacts. In this work, it was found that the L_C decreased after annealing, so the resistance R_{C2} should decrease as well due to annealing. In this work, a decrease in contact resistance was observed after 4 minutes of annealing. The decrease in R_C can be related to the removal of the interlayer between the metal contact and the carbon monolayer over annealing. R_{C2} may depend on the p -type doping in the graphene layer. This effect is confirmed by Raman measurements of graphene on metal contacts, where the blue-shift of pos(G) and pos(2D) , the decrease of I_{2G}/I_G , and the broadening of FWHM(2D) are

observed. These changes are associated with an increase of p -type density in graphene.

R_{Sh} in the equivalent circuit corresponds to the resistance of the CVD graphene sheet on the insulating layer. Depending on the changes in R_{Sh} , the current spreading can increase the total resistance of the sample. In addition, a strong current spreading can change the R_{Sh} on the insulating film. This may result in arise of an additional R_{Sh}^* component. Component R_{Sh}^* is the resistance of the graphene sheet on the edge of the metal contact. Serial grid of multiple R_{Sh}^* components should increase the resistance of the CTLM element. The component R_{Sh}^* define the resistance of the graphene sheet on the edge of the metal contacts. In addition, the component R_{Sh}^* should be sensitive to the removal of O_2 and PMMA due to contact annealing. These changes should be sensitive to changes in resistance to the graphene layer on the insulator layer. The changes obtained by graphene Raman measurements in the CVD graphene layer on the insulator surface could explain the change in the R_{Sh}^* component. In contrast to the graphene layer on the Au and Ni contacts, a slight narrowing of the G peak and almost no change in the FWHM(2D) after contact annealing were observed for graphene on the SiO_2 . Based on Raman analysis, a small decrease in layer resistance could be associated with an increase in the density of p -type doping in the graphene layer. However, the blue-shift of the 2D peak in the graphene layer on the insulator surface is less than that of graphene transferred to the metal contacts, where an additional doping contribution from the metal contacts could be expected. This can lead to the formation of chemical bonds between the graphene monolayer and the metals.

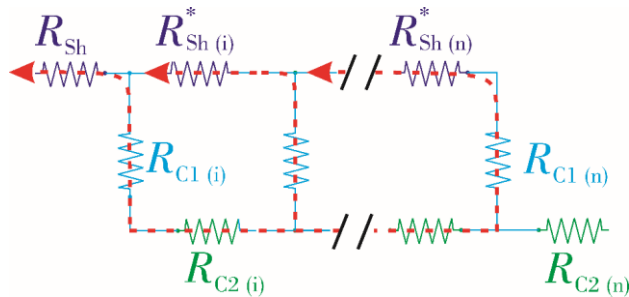


Fig. 1.2.9. Distributed resistance network used to describe the graphene–metal contact. Image adapted from [141].

Main results and conclusions

1. It was found that the electrical resistance decreased most significantly during the first annealing stage in graphene vdW structures with Au and Ni layers. This stage lasted 4 minutes. The decrease of R_C was equal to 57 % for Au CTLM samples after 4 minutes of annealing. Moreover, the reduction of the contact resistance R_C of Ni CTLM samples reached 75 % after 4 minutes of annealing. The further annealing ($t_{an.} > 4$ min) did not decrease the R_C significantly.

2. The charge transfer length L_C in CTLM samples with both Au and Ni films decreased almost twice after the 4 minutes annealing step. However, when annealing time was increased the change in L_C was not observed. The steep decrease in L_C could be associated with the decrease in current spreading and the decrease of the distance between the graphene layer and metal surface due to contact annealing.

3. Sheet resistance changed smoothly during the thermal formation of the metal-graphene contacts. However, different stages of R_{Sh} were not observed over annealing time. R_{Sh} was found to decrease slightly during the entire contact annealing process.

4. It has been shown that the contact annealing in the graphene layer on the surface of the metal contacts resulted in change of compressive strain. ε increased over the annealing time.

5. It has been found that the change in doping was dominant due to the annealing in graphene sheet on insulator surface. The density of charge carriers varied from $p \sim 0$ to $p = (0.18 - 0.5) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ in the graphene layer. Meanwhile, the strain changed slightly during the annealing from $\varepsilon = (-0.28 - -0.36) \%$ to $\varepsilon = (-0.37 - -0.43) \%$ in the graphene layer on SiO_2 .

Based on this experiment the first statement to defense was defined: the thermal formation of vdW contacts between the metal layer and two-dimensional graphene sheet that was mechanically transferred occur in two stages. These stages differ significantly in their duration and the nature of the changes. The short stage is sufficient to form the charge transfer channels. Moreover, the lowest electrical resistance is attributed to the formed charge transfer channel. The second step of thermal processing is notable only for change of doping in the graphene sheet. This final stage does not substantially change the electrical parameters of the vdW contact.

1.3. LONG RANGE DISTORTIONS IN GRAPHENE SHEET NEAR THE EDGE OF METAL CONTACT

Unintentional deformation in graphene sheet occur near the metal graphene after sample fabrication [23]. However, the minimization of devices can be influenced by deformations in graphene sheet near the edge of metal contact. In this subchapter, results were obtained after the investigation of deformation in graphene.

1.3.1. Raman measurements of graphene samples

In this experiment, graphene Raman spectra were obtained on different regions of the sample. The sample consists of metal film and insulator. Therefore, metal zone and insulating zone were characterized by Raman spectroscopy. Furthermore, Raman spectra were obtained in zone which is placed between metal and insulator regions. This area is defined as contact edge zone. In this study, the length of contact edge zone (w_c) was equal $\pm 2 \mu\text{m}$, $\pm 4 \mu\text{m}$, and $\pm 8 \mu\text{m}$. Raman spectra obtained on Au film is shown in Fig. 1.3.1. (a). In Fig. 1.3.1. (b). presented Raman spectra is typical of those obtained on contact edge zone. Raman spectra obtained on insulating film is shown in Fig. 1.3.1. (c).

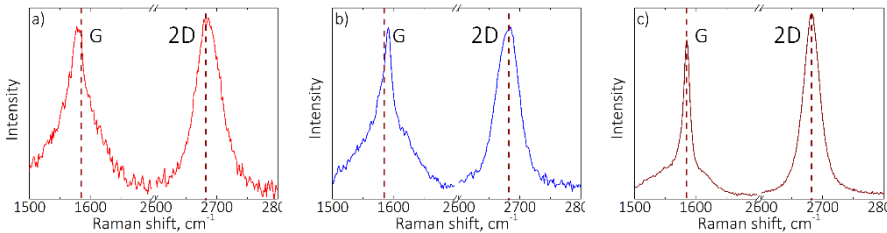


Fig. 1.3.1. Raman spectra of graphene monolayer: (a) on metal film, (b) on contact edge zone, (c) on insulator.

Raman spectra were measured in $6 \times 80 \mu\text{m}^2$ area for both CTLM samples with Au and Ni films. Raman spectra were used to build Raman maps. The constructed maps obtained by studying a graphene sample with Au contacts are presented in Fig. 1.3.2. These maps were constructed of position of G and 2D peaks. A change in the positions of the G and 2D peaks in different areas of the sample is observed.

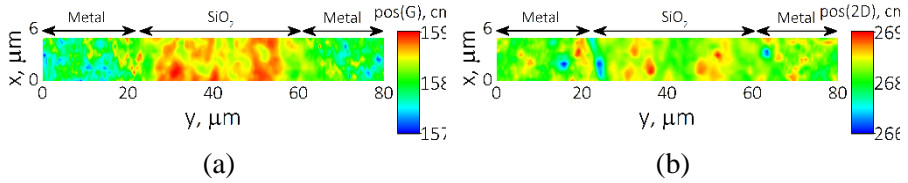


Fig. 1.3.2. Raman maps of: (a) G peak position, (b) 2D peak position. Image adapted from [150].

Raman characteristics were used to create G and 2D peak position maps. Maps include the graphene sheet located on the metal, contact step, and insulator areas. To improve the understanding of distortions in graphene monolayer, more detailed analysis of G and 2D peak positions is necessary.

1.3.2. Statistical distribution of position of G and 2D peaks

The statistical distribution of the G and 2D peak positions of the Raman spectra of graphene was investigated by analyzing Raman maps of CTLM samples. After processing the results of Raman spectroscopy, statistical distributions of G and 2D peaks were formed. Data was accomplished by examining a graphene sheet on the metal substrate, contact step, and insulator areas. This data was used to create statistical distributions. Histograms acquired from Raman data represent two types of statistical distributions. In the first case, histograms acquired of the distribution of G and 2D peaks are characterized by a single component. Such distributions are shown in Fig. 1.3.3. This component can be described by a Gaussian function that correspond to the normal distribution. This type of distribution obtained by analyzing the Raman spectra of graphene on flat SiO₂ is showed in Fig. 1.3.3. (a). The typical distribution obtained on flat Au regions is showed in Fig. 1.3.3. (b). A flat part is defined as an area that is at a particular distance from the edge of contact. The distance from the contact edge to the flat area is denoted by w_c .

The distributions of Raman peak positions showed that single maximum can be obtained. Histograms presented in Fig. 1.3.3. were approximated using a Gauss function. The cumulative Gauss function is given in each. Gauss function describe the single maximum of the distribution of G and 2D modes position. The single maximum that was observed in the distributions is attributed to the characteristic positions of the Raman G and 2D peaks in a corresponding sample zone. The corresponding sample zone is specified as flat insulating area (Fig. 1.3.3 (a)) and flat metal area (Fig. 1.3.3. (b)). The

characteristic most probable peak position was obtained after Gauss fitting. 1600 cm^{-1} is corresponding to the most probable peak position of G mode at insulating flat area. The position of maximum 2685 cm^{-1} is corresponding to the most probable peak position of 2D mode at Au flat area.

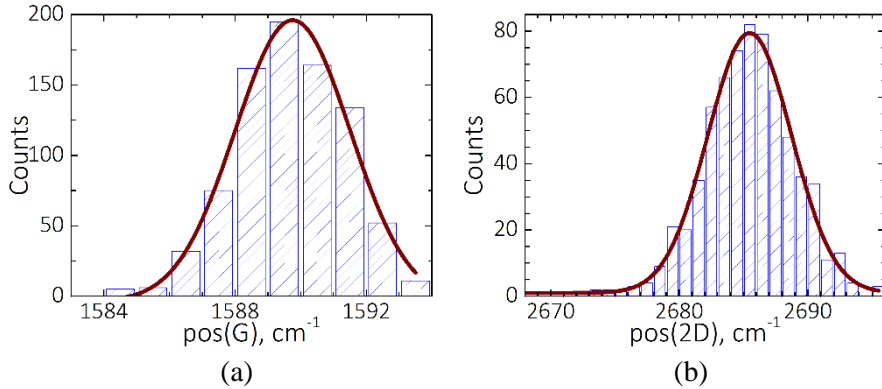


Fig. 1.3.3. Statistical distribution of Raman properties: a) statistical distribution of G peak position, b) statistical distribution of 2D peak position. Image adapted from [150].

Some distributions of Raman positions of peaks indicated more than one maximum. These distributions were obtained on contact step region. Statistical distributions of the G and 2D peak positions of the Raman spectra with several maximums are shown in Fig. 1.3.4. Statistical distributions presented in Fig. 1.3.4 (a) and Fig. 1.3.4 (b) were obtained in graphene samples with Au film. The distance from the contact edge the flat zone was equal to $\pm 2\ \mu\text{m}$. As could be seen in these pictures, two maximums were observed in histograms that were constructed of Raman maps of CTLM Au sample. 1586 cm^{-1} and 1590 cm^{-1} correspond to the most probable positions of G mode at contact step zone. Following 2684 cm^{-1} and 2685 cm^{-1} correspond to the most probable of 2D mode at contact step zone.

Statistical distribution presented in Fig. 1.3.4 (b) was obtained in graphene sample with Ni film. The distance from the contact edge the flat zone was equal to $\pm 8\ \mu\text{m}$. For CTLM Ni sample three maximums were detected. 1584 cm^{-1} , 1593 cm^{-1} , and 1599 cm^{-1} correspond to the most probable positions of G mode at contact step zone.

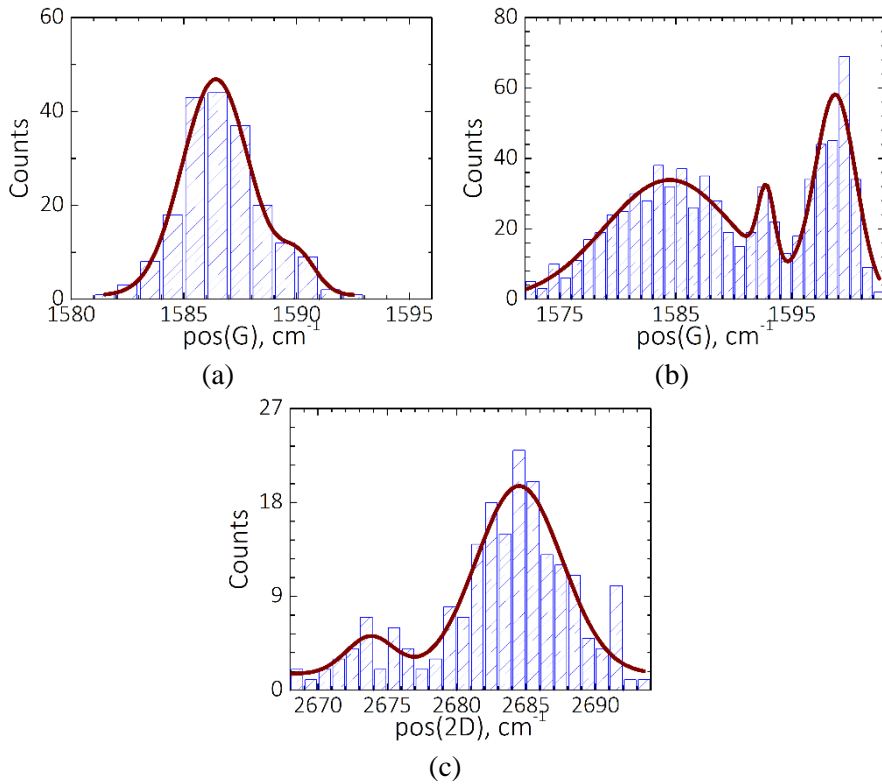


Fig. 1.3.4. Statistical distribution of Raman properties: (a)-(b) statistical distribution of G peak position, c) statistical distribution of 2D peak position. Image adapted from [150].

The positions of the histogram peak at different distances to the contact edge w_c were further examined. The positions of the peak in histograms of contact step zone were compared with the characteristic positions of the Raman G and 2D peaks obtained on the flat zone. This comparison of dependences of the maximum in graphene samples with Au films are presented in Fig. 1.3.5. These dependencies were obtained by analyzing the histograms of the contact step region. In this graph, I and II correspond to the positions of the components of the Raman 2D peak histograms obtained on the contact step. Meanwhile, III and IV represent the position of the components of obtained from the histograms of Raman G peaks on the contact step. The short horizontal lines to the right indicate the positions of the G and 2D components obtained from the statistical distribution of the peaks on the flat parts of the sample. These flat surface peaks were accepted as the asymptotic values expected for the analogous components in the edge zone maps with the increase of the length w_c . Component V corresponds to the position of the 2D peak of graphene on the flat part of the insulator, VI – the

position of the 2D peak on the flat part of the metal. Component VII indicates the position of the G peak of the flat part of the insulator and component VIII the position of the G peak of the flat metal part.

The plot presented in Fig. 1.3.5. shows that I the value approaches V when the length edge w_c is increasing in graphene samples with Au film. In addition, component III approaches VII and IV approaches VIII. On the other hand, no clear approach of component II towards the flat area characteristic was observed.

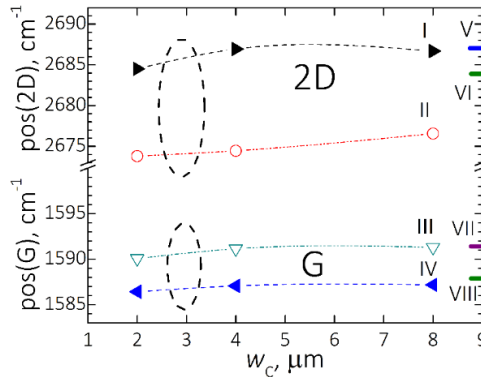


Fig. 1.3.5. The shift of characteristics G and 2D modes due to the variation of w_c in CTLM Au sample. Image adapted from [150].

Variation of the positions of the G and 2D components on w_c for CTLM Ni sample is presented in Fig. 1.3.6. This variation corresponds the positions of maximums in the contact edge zone in graphene samples with Ni film. Components 1, 2, and 3 represent the positions of the peaks obtained from the statistical distribution of the 2D modes. Meanwhile, 4, 5, and 6 correspond to the positions of the G mode distribution peaks in the contact step zone. In Fig. 1.3.6. horizontal bars on the right side of the graph correspond to the characteristic positions of the flat area Raman G and 2D modes. 7 and 9 indicate the positions of the G and 2D peaks in the graphene layer on the insulator. Notations 8 and 10 indicate the positions of the G and 2D peaks in the graphene layer on the Ni film. Component 1 can be associated with 7. Component 3 can be associated with 8. Component 4 can be associated with 9 and component 5 with 10. The pair of the components 2 and 6 were supposed being the edge specific features in the Ni based samples.

It is assumed, that at a sufficiently large distance from the contact edge the influence of the contact step area is not observed. As a result, particular maximum positions correspond to the position of Raman mode obtained on the metal zone and insulator. The values w_c corresponding to that for peak G are

VII, VIII (sample with Au layer in Fig. 1.3.5.) and 9 and 10 (sample with Ni film in Fig. 1.3.6.). Position for the 2D peak should correspond to V, VI (sample with Au layer in Fig. 1.3.5.) and 7 and 8 (sample with Ni film in Fig. 1.3.6.). Notations VI, VIII, 8, and 10 correspond to graphene on the metal. Notations V, VII, 7, and 9 are assigned to graphene on the insulator. In the case of $|w_c| \leq 2 \mu\text{m}$, the appearance of component I can be attributed to the interaction of graphene with the Au film. Component I can be associated with VI as w_c increases. Based on the analysis of Raman maps in the area of the contact step where $|w_c| \geq 4 \mu\text{m}$, it can be stated that the interaction of graphene with the insulating substrate may be most significant when the distance to the contact edge is large and therefore component I can be assigned to V.

The component IV of the G peak, as shown in Fig. 1.3.6., is related to the component VIII. This component is attributed to the flat Au region when the length $w_c \rightarrow \infty$. In addition, the nature of component III occurring from the G peak distribution could be related to the interaction of graphene with the flat part of the insulator.

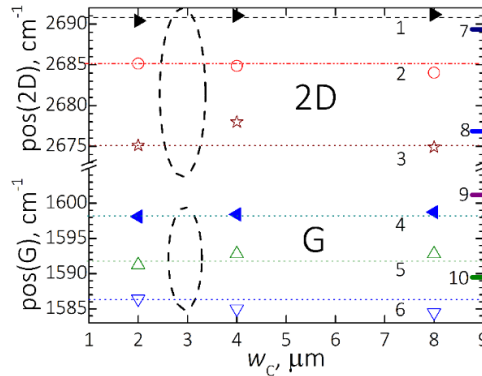


Fig. 1.3.6. The shift of characteristics G and 2D modes due to the variation of w_c in CTLM Ni sample. Image adapted from [150].

As it can be seen in Fig. 1.3.6., component 1 is almost independent to the length w_c . Moreover, the component 1 corresponds to 7. The component 4 obtained from the statistical distribution of G peak corresponds to 9. Components 3 and 6 of the Ni based edge zone were similar to the Ni flat surface peaks of the 2D (label 8) and G (label 10). The similarity of the components of the contact step to the frequencies of the flat areas was observed at a short and large distance from the edge of the contact. It is assumed that the appearance of components 1, 3 and 6 in the contact step area could be explained on the interaction between graphene and the substrate. On

the other hand, the additional components obtained from the statistical distribution of the 2D mode in the contact step region, and 2 (assigned to frequency 2D) and 5 (assigned to frequency G), were not associated with the flat region of metal or insulator. The 2D component 2 was too low compared to the flat SiO₂ surface component 7. When $|w_c| = 8 \mu\text{m}$, the G peaks are assigned component to 5. This component is blue-shifted with respect to the component that is assigned to the flat area of the metal.

The analysis of the similarity of the Raman spectra at different locations in the sample was made. This analysis was made to identify the parameters that relate the graphene layer and substrate. In Fig. 1.3.7. the dependence of a relative parameter A_{Sj} (A_{S0}) on the distance to the contact edge w_c of the contact step area at Au based sample is presented. The parameter A_{Aj} was calculated for each component of the contact step. Each component parameter A_{Aj} was normalized to the minimum value of A_{Aj} which is ($A_{S0j} = A_{Aj}/A_{\min}$). It was obtained, while $|w_c| = 2 \mu\text{m}$. In addition, the components with the highest intensities obtained were dominant and variations between the different components were compared. This comparison was performed by increasing the distance to the contact edge w_c . The parameter A_{S0j} of the other components was normalized with respect to the dominant component. In this way, the ratio between the component corresponding to the non-dominant mode position (A_{S0j}) and the component corresponding to the dominant mode position (A_{S0}) corresponding to that component was calculated. This ratio is equal to A_{Sj} (A_{S0}) = A_{S0j}/A_{S0} .

In Fig. 1.3.7. the dependence of the standardized parameter A_{Sj} (A_{S0}) = A_{S0j}/A_{S0} on the distance to the contact edge w_c is presented. This parameter was obtained in Au based samples. Parameters that indicate the dominant components are marked by solid symbols. Parameters indicating components corresponding to non-dominant mode positions are marked by unfilled symbols. In this analysis, it was found that the main components A_s that were characteristic of the G and 2D modes did not depend on the distance to the contact edge w_c .

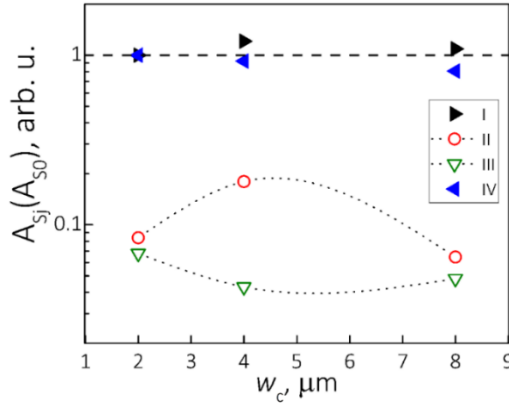


Fig. 1.3.7. The dependence of relative parameters on contact edge length. Image adapted from [150].

The dependence of parameter $A_{Sj}(A_{S0}) = A_{S0j}/A_{S0}$ on w_c for Ni based sample is demonstrated in Fig. 1.3.8. Filled symbols indicate dominant components (1 and 4). Non-dominant components are denoted as unfilled symbols. It is shown that the parameters which corresponding to the dominant components do not depend on the distance to the contact edge w_c . As a result, the ratio $A_{Sj}(A_{S0})$ was assumed to be a part of the extreme components of the histogram obtained in the individual areas of the sample. Assuming that each Raman map pixel is a single event of the histogram elements, the standard deviation σ of the Raman map pixels was estimated.

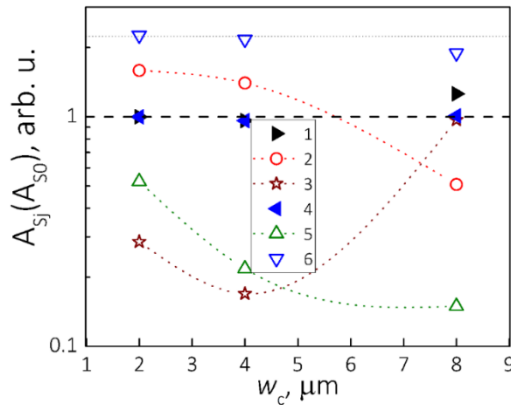


Fig. 1.3.8. The dependence of relative parameters on contact edge length. Image adapted from [150].

The standard deviation σ was used to separate the dominant components and non-dominant components. In addition, long range deformations were obtained using 1σ and 2σ intervals. Using the 1σ interval, the parameter A_{sj} of the distribution of the G and 2D modes is analyzed with a sensitivity of $0.3A_{sj}$, while applying a 2σ interval the sensitivity is $0.05A_{sj}$.

1.3.3. Analysis of statistical correlation between position of 2D and G peaks

Sets of the dependence of the 2D peak position on G peak the position were formed to estimate the charge carrier density and mechanical strain in graphene. Such diagrams of graphene sample with an Au film are presented in Fig. 1.3.9.

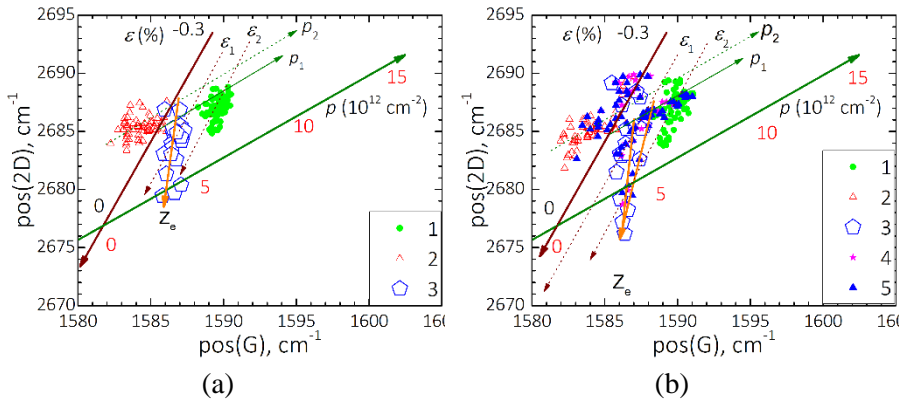


Fig. 1.3.9. The correlation between the positions of 2D and G modes in Au based sample. Image adapted from [150].

Identical diagrams were obtained by studying graphene sample with a Ni film are given in Fig. 1.3.10. 1σ and 2σ intervals were used to construct the diagrams in Figs. 1.3.9. and 1.3.10. The dependences of $\text{pos}(2D)$ on $\text{pos}(G)$ which satisfy 1σ interval are given in Fig. 1.3.9. (a) and Fig. 1.3.10. (a). The dependences demonstrated in Fig. 1.3.9. (b) and Fig. 1.3.10. (b) were obtained using 2σ interval.

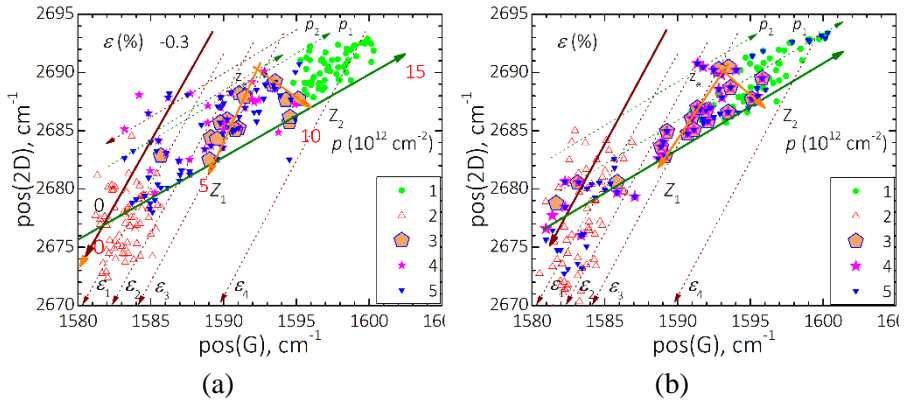


Fig. 1.3.10. The correlation between the positions of 2D and G modes in Ni based sample. Image adapted from [150].

In Figs. 1.3.9. and 1.3.10. the wine-colored vector corresponds to the axis of mechanical strain. Dotted curves of the same color that are parallel to the continuous one illustrates the overall degree of ε (%) trends in pos(2D) to pos(G) clusters obtained in different areas in CTLM sample. In Figs. 1.3.9. and 1.3.10. the axis of charge density is colored in olive. Dotted vectors that are parallel to the solid line are illustrating p (10^{12} cm^{-2}) trends.

The data obtained in graphene samples with Au films using a 1σ interval is shown in Figs. 1.3.9. (a). For this case, $w_c = 2 \mu\text{m}$. The blue pentagons correspond to the data obtained at the contact step area. The arrangement of this data is illustrated by the vector z_e . It was found that the change of strain at the contact step zone vary from -0.23% to 0 . Meanwhile, the doping at the contact step area changing from $3 \times (10^{12} \text{ cm}^{-2})$ to $4 \times (10^{12} \text{ cm}^{-2})$.

The data obtained from wider zone (where $w_c = 8 \mu\text{m}$) is shown in Fig. 1.3.9. (b). This data is indicated by blue triangles (5). Results obtained at an intermediate distance to the contact edge (when $w_c = 4 \mu\text{m}$) of the contact step area in Fig. 1.3.9. (b). illustrated with pink stars (4). An increase in the data cluster corresponding to the contact step and an increase in overlap with flat-area clusters were observed. The part of the z_e cluster on the left that overlaps with the flat metal part z_m is denoted by the vector p_2 . When the distance to the edge of the contact is extended (when $w_c \geq 4 \mu\text{m}$), the part of the z_e cluster overlapped with the flat part of the insulator z_{SiO_2} and this overlap is denoted by the vector p_1 . Based on the analysis of the separation of ε from p , it was found that the strain corresponding to the p_1 vectors were equal to -0.14% . Meanwhile, the density of charge carriers in the graphene varied from $p = 2$ to $5 \times (10^{12} \text{ cm}^{-2})$. Doping in a graphene on a flat insulator area ranged from

$p = 2$ to $4 \times (10^{12} \text{ cm}^{-2})$. Meanwhile, the strain in the z_m region varied from -0.05% to -0.2% .

Fig. 1.3.10. present pos(2D) vs. pos(G) clusters obtained in areas of graphene samples with a Ni film at different distances to the contact edge w_c . Fig. 1.3.10. (a) show data obtained at $w_c = 2 \mu\text{m}$. This data is marked with blue pentagons. Data are indicated by pink asterisks were obtained when $w_c = 4 \mu\text{m}$. Blue triangles denote data obtained when $w_c = 8 \mu\text{m}$. In Fig. 1.3.10. (a) the presented data are obtained in graphene structures with Ni layer using a 1σ interval. It was found that p -type doping at the contact step zone varied from $p = 3 \times (10^{12} \text{ cm}^{-2})$ to $p = 10 \times (10^{12} \text{ cm}^{-2})$. Meanwhile, mechanical deformations in the same area varied from 0 to 0.15%. A 2σ interval was used for the analysis of Raman maps in graphene samples with a Ni film. The data that meet this requirement is presented in Fig. 1.3.10. (b). It was found that at the 2σ interval, the overlap of the z_c cluster with adjacent flat-area clusters at $w_c = 8 \mu\text{m}$ is negligible. Thus, the distance at which mechanical deformation is no longer observed is shorter in graphene samples with Ni film than that in samples with Au film.

Clusters specific to a particular area of the structure are found by analyzing the pos(2D) vs. pos(G) diagrams. Although the overlap of adjacent data is visible. 1σ and 2σ intervals can be used to estimate the mechanical deformation and charge density characteristics in a graphene sheet.

1.3.4. An equivalent model of long-range disorder in graphene

A circuit of electrical resistance grid is shown in Fig. 1.3.11. This grid illustrates a vdW type contact. Such an electrical circuit is proposed as suitable to explain the relationships between the mechanical deformations of graphene samples and the change in charge carrier density and the electrical characteristics of a graphene sheet with metal contacts.

vdW type contact is characteristic of two-dimensional structures such as a metal-graphene junction. Therefore, the value R_{vdW} indicates the contact resistance of the sample. The value of R_{crowd} corresponds to the resistance that occur due to the current crowding at the edge of the contact. The element R_{vdW} is parallel to the surface of the metal layer. Therefore, the resistors R_{vdW} and R_{crowd} are parallel in the equivalent diagram. The resistance component R_Q corresponds to the resistance of the layer near the edge of the metal contact. The resistance of the graphene layer on the insulator corresponds to the component R_{Sh} . Components R_Q and R_{Sh} are connected in series, which constitute R_{TT} . Since the distance of the charge carrier density from the contact

edge was several micrometers, R_{TT} may influence the R_Q component. As a result, the series resistance component R_{TT} is also sensitive to deformations that are widespread far away from the contact edge.

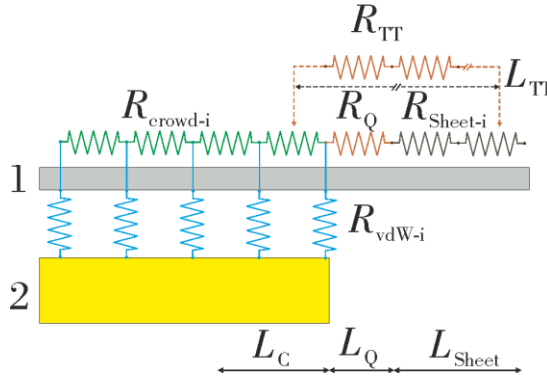


Fig. 1.3.11. A grind of resistance. 1 denote graphene sheet, 2 attribute metal film. Image adapted from [150].

Main results and conclusions

1. Investigations of deformations in graphene structures with metal films revealed different statistical distributions of Raman G and 2D peaks on the flat areas of the sample (one component of the normal distribution) and on the transition area of the contact step (several components of the normal distribution).

2. It is shown that long-distance deformations are created at the contact step area, which are widespread in the graphene layer far away from the boundary of the contact edge.

3. Compression strain was found in the transition zone from the contact edge areas to the SiO_2 zone for both Au-based and Ni-based samples. However, the strain did not reach $\varepsilon > -0.25\%$ in graphene samples with metal films.

4. The appearance of data clusters was observed in the constructed $\text{pos}(2D)$ vs. $\text{pos}(G)$ diagrams. Each cluster is assigned to a specific area of the structure surface.

5. It is shown that using different 1σ or 2σ intervals, the overlap of the z_e cluster with adjacent flat-area clusters can be estimated.

6. The study showed that the charge density p in the graphene samples with Au was the same on the SiO_2 surface and on metal. Doping was equal to $p = (2 - 4) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Meanwhile, a strong p change between metal and SiO_2 domains was observed in Ni samples.

7. The equivalent electric circuit model was proposed that incorporates ρ and ε changes in the graphene layer.

8. It has been shown that long-range deformations in a graphene sheet can affect the contact and sheet resistances.

Based on our findings of the research, the defense statements were formulated:

1. The properties of graphene sheet are determined by long-distance distortions in structures in which the different height between the surface of the insulating substrate and thin metal layers is formed by mechanical transfer of two-dimensional sheets of graphene on the elements. These distortions are detected significantly further from the edge boundary of any element. Moreover, deformations are detected significantly farther than the distance between the different height edges at which the graphene is supported. The type of deformation, the range, and the change in the graphene lattice depend on the thickness and material of the metal film. In addition, the type of deformation, the range, and the change in the graphene lattice depend on the graphene-based structure technology.

2. Statistical analysis of the surface map of Raman spectral lines allows the identification of graphene zones. These zones differ by the characteristic parameter sets of the strain and doping, even when several zones overlap in one area.

1.4. LONG TERM STABILITY OF STRUCTURE CONSISTING OF GRAPHENE SHEET AND METAL FILMS

This subsection presents results of the drift of CVD graphene-based bottom-contacting samples. The stability to environmental conditions were investigated in graphene samples. The aim of this investigation was to define the parameters that are related to environmental conditions. Therefore, results of electrical properties were obtained performing electrical measurements just after the fabrication of samples. Electrical measurements were made after 6 days, 12 days, and 134 days repeatedly. Finally, measurements of electrical parameters were made after samples were annealed at 573 K. The thermal process was used to eliminate the drift-induced changes of electrical properties.

1.4.1. The dependence of electrical characteristics on drift and annealing

Voltage-current (I - V) measurements of graphene samples were performed for different CTLM elements. The distance between the metal contacts d_s was 5 μm , 10 μm , 15 μm , 20 μm , 25 μm , and 30 μm in CTLM elements. I - V measurements were performed for both types of graphene samples, namely with Au and Ni films. I - V characteristics of graphene samples were fitted by classical Ohm's law. In this way, the resistance of individual CTLM element R_d was evaluated.

The obtained resistance R_d was normalized to the resistance of initial state ($t_{\text{drift}} = 0$ days) in the sample drift experiment. Therefore, the relative expression $R_d(t)/R_{d0}(t)$ was used. The obtained resistance in annealing experiment was normalized to the final annealing step ($t_{\text{an.}} = 124$ min). Typical relative electrical resistance dependence on drift time and annealing time is shown in Fig. 1.4.1. In Fig. 1.4.1. (a) $R_d(t)/R_{d0}(t)$ dependence on drift and annealing time is demonstrated for graphene sample with Au film. $R_d(t)/R_{d0}(t)$ dependence on drift and annealing time for graphene sample with Ni film is shown in Fig. 1.4.1 (b).

The decrease of $R_d(t)/R_{d0}(t)$ was observed for CTLM samples with Au films. $R_d(t)/R_{d0}(t)$ decreased from 1 to 0.6 during the drift period and was restored after annealing procedure. The relative resistance $R_d(t)/R_{d0}(t)$ for CTLM samples with Ni films decreased from 1 to 0.65 after the drift. The relative resistance $R_d(t)/R_{d0}(t)$ was restored after annealing.

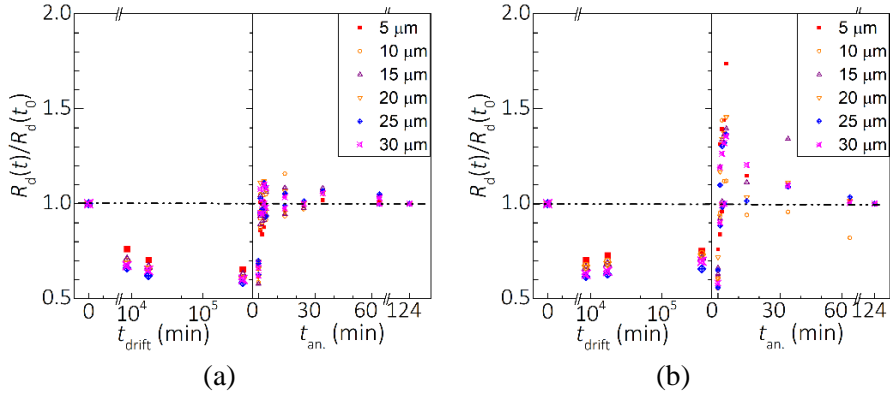


Fig. 1.4.1. Relative resistance dependence on drift time and annealing time: (a) CTLM Au sample, (b) CTLM Ni sample. Image adapted from [156].

Using the resistance R_d as a function of the distance between the contacts d_s , the contact resistance was estimated of graphene samples with Au and Ni contacts. The dependence of the contact resistance R_C of CTLM samples on the drift time and the annealing time is given in Fig. 1.4.2. The dependence of the relative contact resistance $R_C(t)/R_C(t_0)$ on drift and annealing time for graphene structures with Au film is shown in Fig. 1.4.2. (a). Meanwhile, the dependence of $R_C(t)/R_C(t_0)$ on the drift time and the annealing time for graphene structures with Ni film is demonstrated in Fig. 1.4.2. (b).

The decrease in $R_C(t)/R_C(t_0)$ of CTLM samples with Au and Ni contacts was found to be ~ 0.7 over the drift. The contact resistance increased over annealing. The R_C of Au CTLM samples reached a maximum value within 15 min that was equal to $R_C(t)/R_C(t_0) = 1$. The contact resistance did not change as annealing time was above 15 min. The contact resistance of Ni CTLM samples reached a relative maximum value after a few minutes of annealing and it was equal to $R_C(t)/R_C(t_0) = 1.45$. Contact resistance decreased after further annealing, therefore $R_C(t)/R_C(t_0)$ value approached to 1. Faster R_C recovery was obtained due to contact annealing in CTLM Ni samples. In addition, during the annealing experiment, it was found that the R_C values of the contact resistance of both Au and Ni CTLM samples after heat treatment reached the values that was observed immediately after the fabrication of the samples.

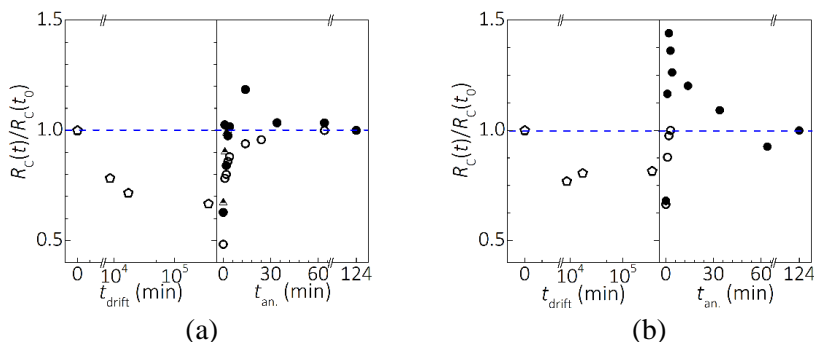


Fig. 1.4.2. Relative contact resistance dependence on drift time and annealing time: (a) CTLM Au sample, (b) CTLM Ni sample. Image adapted from [156].

The dependence of relative sheet resistance on drift time and annealing times is demonstrated in Fig. 1.4.3. R_{Sh} decreased over the drift time. The relative sheet resistance $R_{Sh}(t)/R_{Sh}(t_0)$ decreased from 1 to 0.55 for Au CTLM samples. Meanwhile, the R_{Sh} increased over annealing process. When $t_{an} = 2$ min, R_{Sh} of Au CTLM samples reached the maximum relative value 2.1. During further annealing, the relative $R_{Sh}(t)/R_{Sh}(t_0)$ value decreased until it finally reached the values that was observed just after fabrication of the sample. The decrease of relative sheet resistance was also observed of Ni CTLM samples during the drift. $R_{Sh}(t)/R_{Sh}(t_0)$ ranged from 1 to 0.57. This change in R_{Sh} due to drift was similar to that of Au CTLM samples. Meanwhile, during annealing, R_{Sh} increased until it finally reached the initial values that was obtained before the drift of the samples.

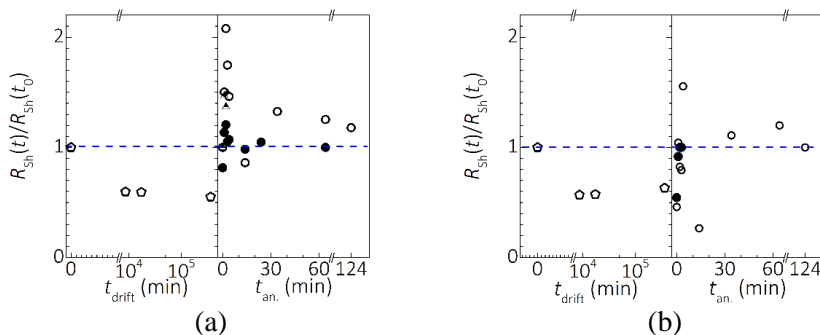


Fig. 1.4.3. Relative sheet resistance dependence on drift time and annealing time: (a) CTLM Au sample, (b) CTLM Ni sample. Image adapted from [156].

In a long-term stability study, a decrease was observed in the resistance of graphene-based samples. Moreover, the decrease of contact resistance and sheet resistance was observed over the drift time. To restore the changed

electrical characteristics an annealing procedure was performed in graphene samples in an argon atmosphere at 573 K. The increase of the resistance was observed over the annealing procedure. The parameters R_d , R_C , and R_{Sh} increased and reached the values that were characteristic after the fabrication of graphene-based samples.

1.4.2. Raman characterization of graphene resistors

Raman spectroscopy was used to characterize graphene samples. These measurements were made to extend the interpretation of drift induced changes in graphene resistors.

The excitation of 532 nm wavelength was used to characterize graphene samples. Raman spectra were measured over large areas of Au and Ni CTLM samples. Typical Raman maps of graphene G and 2D position is shown in Fig. 1.4.4. The metal region was distinguished as a lower frequency region comparing to the insulator zone in the Raman map of the G position peak. SiO₂ region specifically indicate more uniform distribution of 2D frequency than metal zone in the 2D peak position map. Red-shift of the 2D peak position is observed at the edge of the metal film.

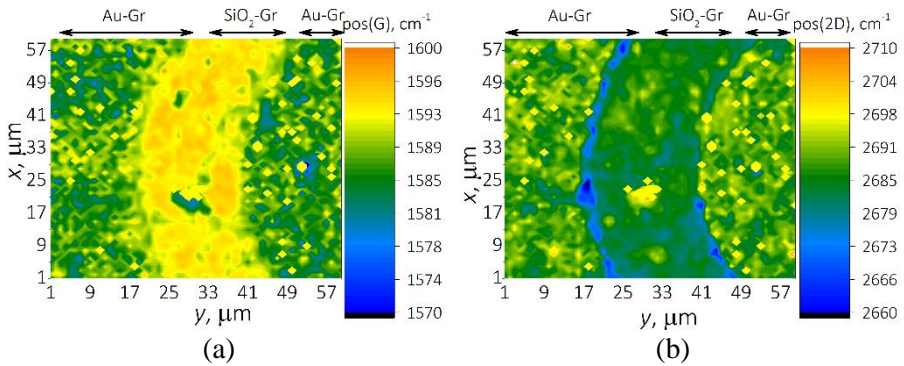


Fig. 1.4.4. Raman measurements: (a) a map of G peak position, (b) a map of 2D peak position.

The dependences of the 2D peak position on the G peak position of the graphene Raman spectra allow to estimate the changes of strain ϵ (%) and doping p (10^{13} cm^{-2}) in the graphene layer [146]. Such dependence was obtained by analyzing Raman spectra measured on metal films, SiO₂ surfaces and the contact step area.

The method which is based on the analysis of pos(2D) dependence on pos(G) was used to determine the change of doping p (10^{13} cm^{-2}) in the contact step area. Variation of charge carrier density over drift time and annealing

time for CTLM Au samples is shown in Fig. 1.4.5. (a). During the drift of the resistances of graphene sample, p -type doping p (10^{13} cm^{-2}) of Au CTLM decreased from $p = 0.55 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ to $p = 0.25 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ in the contact step zone. Due to the drift of the resistors, the reduction in carrier density was 55 %. The density of p -type carriers increased after annealing, where p varied from $p = 0.25 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ to $p = 0.8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. The doping reached its characteristic values in 4 min annealing that was observed in Au CTLM samples before sample drift. The cumulative annealing of 124 minutes did not change the doping significantly. Thus, the change in p -type doping in the graphene was restored after the annealing procedure in contact step zone.

The dependence of charge carrier density on drift time and annealing time for CTLM Ni samples is shown in the Fig. 1.4.5. (b). These results were obtained in graphene on the contact step area. The change in doping in the graphene layer decreased over sample drift in contact step zone. The same behavior of doping was observed for CTLM Au samples. The value of p varied from $p = 1.05 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ to $p = 0.6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ due to the drift of the resistance. The reduction of p -type doping in CTLM Ni was smaller to that in CTLM Au samples. The reduction of p -type doping was equal to 43 % in CTLM Ni samples. An increase in p -type doping was observed at the contact step zone during the annealing. It was found that the density of p -type carriers increased from $p = 0.6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ to $p = 0.95 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Analysis of the correlation between pos(2D) and pos(G) showed that the charge carrier density reached the values that were observed before sample drift. These values were reached in 2 minutes of annealing. Thus, the p -type doping was restored during the annealing in contact step zone of Ni CTLM samples.

The change of mechanical deformations during the sample drift in the graphene in the contact step area is shown in Fig. 1.4.5. (c). The strain varied slightly. However, the strain was similar for both CTLM samples with Au and Ni films. In mechanical deformation varied in the range from $\varepsilon = -0.14$ to 0.07 % during the drift. The change in ε was observed due to annealing from -0.12 % to 0.18 %.

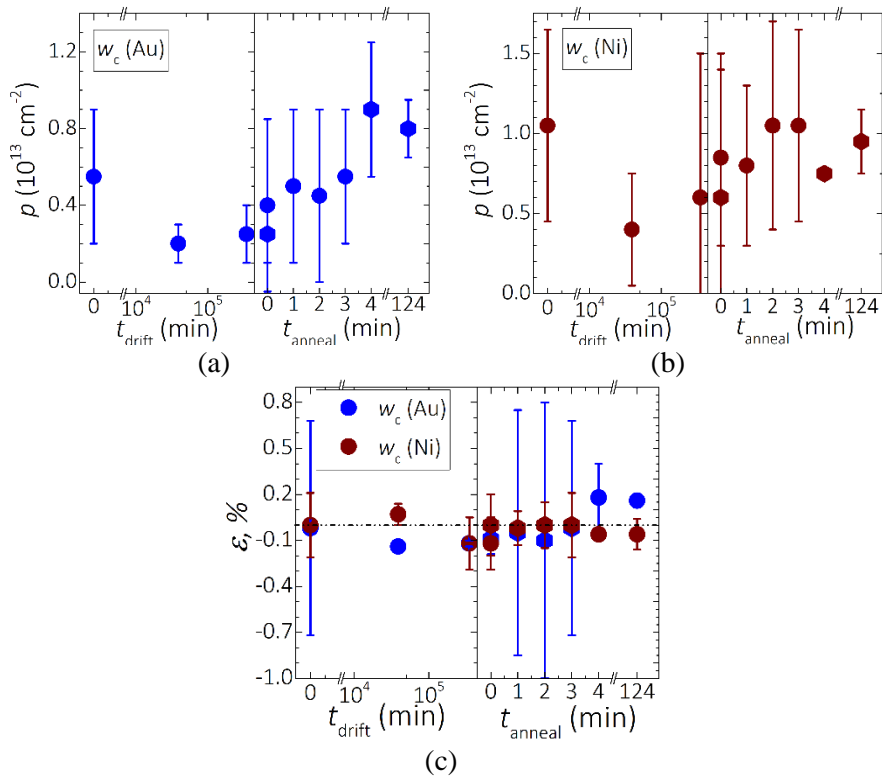


Fig. 1.4.5. Change of graphene properties over the drift and annealing: (a) the doping in CTLM Au sample, (b) the doping in CTLM Ni sample, (c) the strain in CTLM sample with Au and Ni films. Image adapted from [156].

The change in graphene Raman properties over the drift and annealing time was observed in the graphene layer transferred on the metal contacts. The dependence of p -type doping on drift and annealing time is shown in Fig. 1.4.6. An exceptionally low amount of change of impurity defects was observed due to the drift and annealing in the graphene layer on the Au film. Environmental exposure induced changes in p -type doping therefore, charge density decreased from $p = 0.05 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ to $p \sim 0$. After 4 minutes annealing the charge carrier density decreased.

The change of p -type doping was observed in the graphene layer transferred on Ni film. The dependence of doping on drift and annealing time is demonstrated in Fig. 1.4.6. (b). Density of charge carriers decreased slightly during the drift in the graphene layer covered Ni surface. The doping varied from $p = 0.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ to $p = 0.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. The charge density decreased by 25 % during the sample drift. An increase in p -type doping was observed due to contact annealing. The density of charge carriers varied from $p = 0.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ to $p = 0.47 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. The obtained results confirm the

conclusions that was presented in the literature, where a decrease in p -type doping in the graphene layer on metal surfaces was observed during the drift [154]. In addition, an increase in p -type doping was observed in the graphene layer due to thermal processing [154].

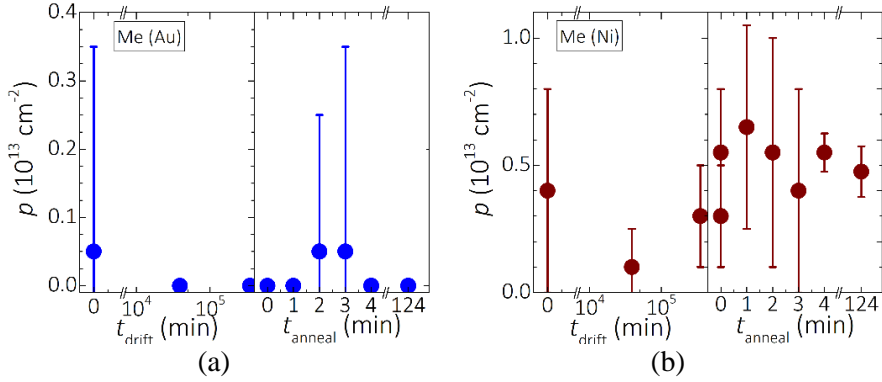


Fig. 1.4.6. The change of doping: (a) in CTLM Au sample, (b) In CTLM Ni sample. Image adapted from [156].

The change in strain ε (%) in the graphene layer on the metal contact surface during the long-term stability experiment is given in Fig. 1.4.7. The changes of strain in the CVD graphene layer that is transferred on the Au film is shown in Fig. 1.8. An analysis of the correlation between $\text{pos}(2\text{D})$ and $\text{pos}(\text{G})$ showed that compressive strain was characteristic for carbon monolayer on the Au surface. The compressive strain varied from $\varepsilon = -0.16\%$ to $\varepsilon = -0.35\%$ over sample drift. A decrease in compressive stress was observed during annealing of the samples. ε (%) was recovered in 2 minutes of annealing. Meanwhile, when the annealing time exceeded 3 minutes, an increase in mechanical deformations was observed. After 124 minutes annealing, the strain was equal to $\varepsilon = -0.15\%$.

The change of strain in the graphene layer that is transferred on Ni contacts is shown in Fig. 1.4.7. (b). The interaction between CVD graphene and Ni film induced tensile strain in graphene lattice. A significant decrease in mechanical deformation was observed due to the sample drift, which ranged from $\varepsilon = 0.6\%$ to $\varepsilon = 0.1\%$. Finally, contact annealing resulted in a slight increase in tensile strain in the graphene sheet, where ε (%) varied from $\varepsilon = 0.1\%$ to $\varepsilon = 0.15\%$. When $t_{\text{an.}} = 3$ min, an increase of the tensile stress ε in graphene was observed. The tensile strain decreased after 3 minutes annealing.

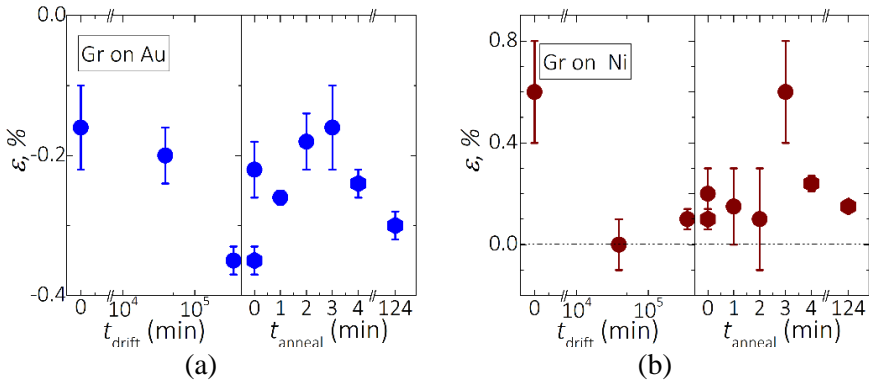


Fig. 1.4.7. The change of strain: (a) in CTLM Au sample, (b) CTLM Ni sample. Image adapted from [156].

Thus, Raman analysis of graphene in different areas helped to identify the changes of mechanisms in the graphene sheet due to sample drift and contact annealing. The most significant changes in doping due to sample drift occurred in the graphene layer that was laid down on contact step zone. Meanwhile, changes in mechanical deformations due to drift in graphene resistors occurred in the graphene sheet on the metal films. The annealing of graphene samples can lead to the removal of precipitated water from the graphene surface. Changes in charge carrier density during sample drift in the contact step area can be related to changes in contact resistance as samples face the drift. It is known that the vdW force has a significant effect on the chemical reactivity of the graphene [158]. In addition, the absorption of compounds at the graphene surface and reduction from it strongly determines the change in charge carrier density [159], [160]. This could be one of the physical reasons leading to the changes in doping and mechanical deformation that occurred in the graphene sheet in the flat metal region after annealing.

1.4.3. SPM measurements

Graphene samples were characterized by scanning probe microscopy (SPM) measurements. Measurements were performed after the sample drift and after annealing of the graphene samples.

The contact potential difference (CPD) of graphene samples with Au and Ni films was measured using the scanning probe microscopy SKPFM (Scanning Kelvin Force Probe Microscopy) mode. CPD profiles obtained by measurements on metal contacts and insulator are shown in Fig. 1.4.8. (a) and (b). The CPD profile of the CTLM sample with Au film is demonstrated in Fig. 1.4.8. (a). In the graphene samples with the Au film, the contact potential

difference was similar in both the metal and insulator regions. However, a decrease in CPD was observed at the edge of the metal contact. The contact potential difference profile of the CTLM sample with Ni layer is shown in Fig. 1.4.8. (b). An increase in potential in the metal part of the sample was observed in the CPD profile. The difference between the CPD value on the metal and the insulator was ~ 0.05 V.

$60 \times 60 \mu\text{m}^2$ area CPD maps were obtained by scanning the graphene samples by Kelvin force probe microscopy. These maps are shown in Fig. 1.4.8. (c) fig. and Fig. 1.4.8. (d). CPD map of a graphene sample with Au films obtained by Kelvin force probe microscopy is presented in Fig. 1.4.8. (c). CTLM Au samples show a similar CPD in the graphene layer on the metal zone or insulator zone. The CPD map of the graphene sample with Ni films is given in Fig. 1.4.8. (b). The map shows that the CPD measured on the insulator differs from the CPD measured on the Ni zone.

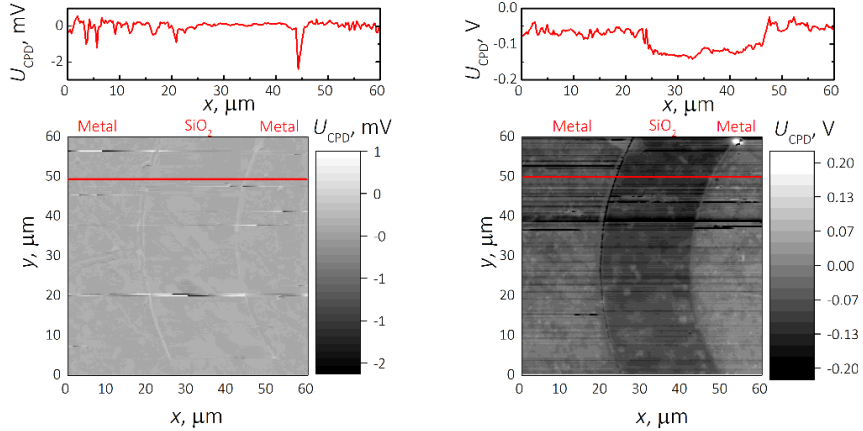


Fig. 1.4.8. SPM measurements: (a) CPD profile of CTLM Au sample, (b) CPD profile of CTLM Ni sample, (c) CPD map of CTLM Au sample, (d) CPD map of CTLM Ni sample.

The W_{Gr} of undoped graphene is equal to 4.53 eV [161]. *n*-type doping in graphene occur when $W_{\text{Gr}} < 4.53$ eV. *p*-type doping is attributed to graphene if $W_{\text{Gr}} > 4.53$ eV. Using CPD measurements of graphene samples, the work function W_{Gr} in graphene layer before the annealing procedure and after it was determined. This dependency is given in Fig. 1.4.9. The dependence of the work function on the duration of annealing was obtained in different areas of CTLM samples. These zones consist of a metal film, a contact step, and an insulating zone.

Almost identical work function of graphene sheet was observed in the areas of metal, contact step, and insulator for Au CTLM sample before annealing.

The value of W_{Gr} ranged from 4.78 eV to 4.80 eV in these zones. The work function decreased in graphene samples with Au film after annealing. The largest change in W_{Gr} Gr occurred in the graphene layer on the flat metal and contact step areas. The W_{Gr} of the graphene sheet on the Au contacts decreased by 0.19 eV, while W_{Gr} in the contact step area reduced by 0.18 eV. The change in W_{Gr} in the graphene layer on the insulator was almost twice less than that in the other parts and reached 0.11 eV.

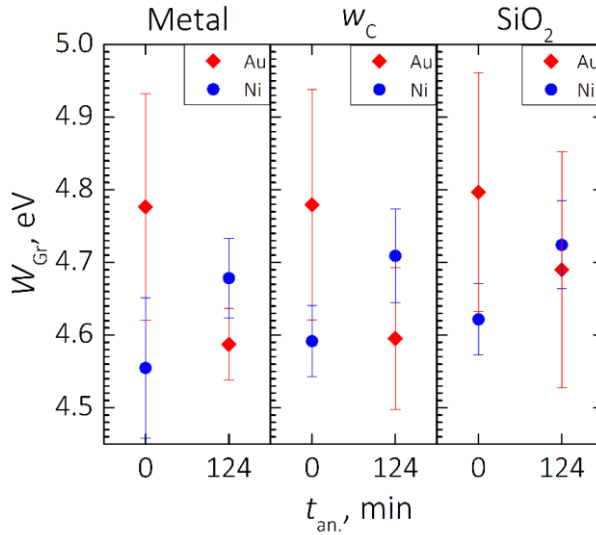


Fig. 1.4.9. Work function dependence on annealing time of graphene in metal zone, contact step zone, and in insulator zone. Image adapted from [156].

W_{Gr} in graphene samples with Ni films was lower than that in graphene sample with Au film. The work function in graphene samples with Ni films was different in different zones of the sample. The W_{Gr} of the graphene sheet in the flat areas of metal, insulator, and contact step ranged from 4.55 eV to 4.62 eV. After annealing of Ni CTLM samples, the work function increased. The largest changes in W_{Gr} occurred in the flat areas of the metal and contact step, where W_{Gr} increased by ~ 0.12 eV. A slightly less change in W_{Gr} due to annealing occurred in the graphene layer on the insulator, where W_{Gr} increased by 0.1 eV. Thus, the largest changes in W_{Gr} after annealing of the graphene samples was obtained in the graphene sheet on the metal surfaces and on the contact step area. The changes in W_{Gr} in the insulator region due to the annealing of the graphene samples were smaller than in the other zones.

1.4.4. An equivalent model of graphene resistor

Fig. 1.4.10. shows an equivalent circuit model that illustrate the electrical contact between a graphene sheet (1) and a metal layer (2). This model is part of an equivalent resistance scheme that was presented in the dissertation section on long-range deformations in planar graphene structures.

Next to the edges of the metal films equivalent circuit consist of components R_{crowd} and R_Q . The drift of the graphene samples and recovery due to annealing induced the largest changes in charge carrier density and mechanical strain. These changes can be related to the variation of R_{crowd} and R_Q . This assumption is since the dominant changes in p (10^{13} cm^{-2}) and ε (%) in long-term stability tests were observed in contact step zone near the metal contact edge.

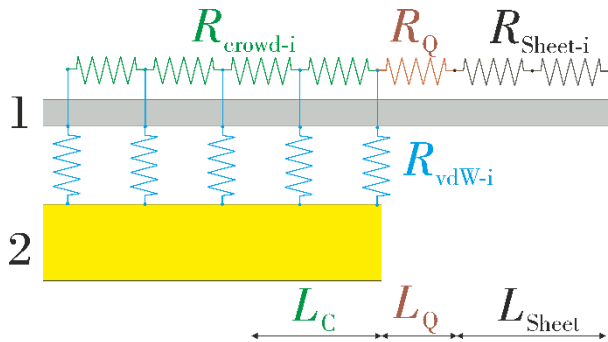


Fig. 1.4.10. An equivalent model of structure consisting graphene sheet and metal film.

Main results and conclusions

1. Using long-term stability studies it was showed that changes of electrical characteristics in graphene-based structures are caused by environmental conditions. It was shown that after the production of resistive structures, the electrical characteristics have changed over the time. However, the annealing helped to restore the resistance of the samples.

2. The drift of the graphene samples was attributed to the change of density of the charge carriers in the graphene sheet on the contact step zone. The change of density of the charge carriers in this region was the largest compared to other regions. The thermal processing increased the p -type doping in the graphene layer.

3. The analysis of strain in graphene lattice showed that the largest change occurred in the graphene layer on the flat metal area. These changes were

dependent on the metal. During the drift of graphene samples an increase in compressive strain was obtained the samples with Au films. Meanwhile, for samples with Ni films a decrease in tensile strain was observed.

4. The work function in graphene samples with Au and Ni samples changed differently. The largest change in W_{Gr} was found to occur in the graphene layer on the flat Au and Ni zones and on the contact step region.

5. The contact step zone has been found to be the most sensitive regions to drift and annealing. Meanwhile, the charge density, mechanical deformation, and the work function in the graphene layer on the insulator changed the least.

6. An equivalent circuit model was presented which should relate the changes in the density of the charge carriers and the work function in the graphene sheet at the contact step zone with the change of the resistance R_{crowd} and R_Q components.

Based on findings of our research, the defense statement was formulated: the changes in graphene deformations in the contact area and the changes in doping in the conductive graphene channel between contacts in a normal environment determine the long-term aging of the electrical characteristics of the 3D surface structure with a two-dimensional graphene sheet on the top. The strain in contact region and doping in the zone of inter-contact channels can be restored to the initial state after the short (< 10 minutes) annealing in an inert gas atmosphere at 575 K.

1.5. RESISTANCE DEPENDENCE ON TEMPERATURE IN GRAPHENE-BASED STRUCTURES

This section presents the results obtained by studying the variation of electrical parameters of graphene resistance samples at different temperatures. The samples were heated in a compressed dry air atmosphere in order to stabilize the heating atmosphere. I - V measurements were performed on several matrices of CTLM samples with Au and Ni contacts and at different temperatures ($T = 293$ K, 323 K, 373 K, 423 K, and 523 K).

1.5.1. Dependence of electrical properties on temperature

I - V were measured at different contact spacing d_s . Finally, I - V was fitted by classical Ohm's law. Based on fitting, the temperature dependence of the resistance R_d was evaluated for graphene samples.

The temperature dependence of the resistance of graphene samples with Au film is shown in Fig. 1.5.1. (a). The resistance values during the experiment, depending on the distance between the contact d_s , varied in the range from 40 Ω to 145 Ω . An increase in the resistance of all CTLM matrix elements was observed with increasing temperature. R_d of graphene samples with a metal layer almost doubled when the temperature was raised from 293 K to 523 K.

The temperature dependence of the resistance of the samples with Ni metal layer is shown in Fig. 1.5.1. (b). A slightly higher resistance was detected in samples with Ni film. Therefore, the resistance varies in the range from 60 Ω to 165 Ω , as can be seen in Fig. 1.5.1. (b). Increasing the temperature from 293 K to 523 K almost doubled R_d of all CTLM matrix elements with Ni layer.

The change in electrical conductivity due to the variable temperature in graphene may depend on the concentration of charge carriers in the graphene sheet [162]. However, the electrical conductivity of graphene is more influenced by electron scattering by acoustic and optical phonons [163]. This could be one of the reasons for the increase in resistance of graphene samples with increasing temperature.

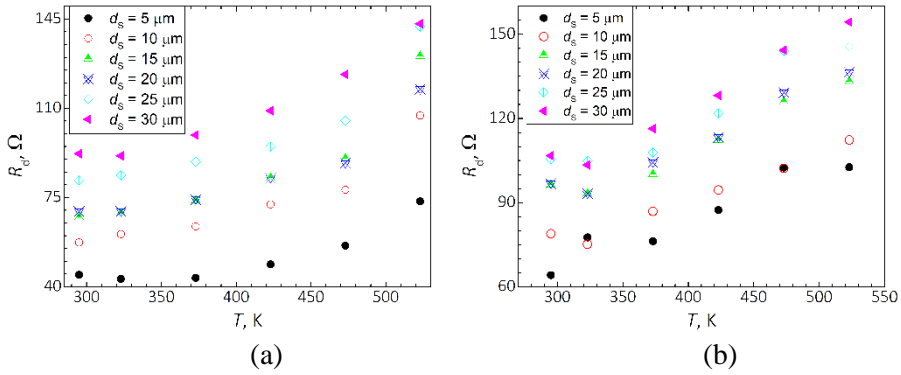


Fig. 1.5.1. Resistance dependence on temperature on a) Au based samples, b) Ni based samples.

Graphical assessment of the temperature coefficient of resistance (TCR) of graphene samples with an Au film is provided in Fig. 1.5.2. (a). The mean TCR value was found to be $\alpha = 0.003 \text{ K}^{-1}$ for all matrix elements in a CTLM sample. The graphical assessment of the TCR of the samples with the Ni film is shown in Fig. 1.5.2. (b). The mean TCR value was equal to $\alpha = 0.002 \text{ K}^{-1}$ in graphene sample with the Ni layer. Thus, regardless of metal, it was obtained that the value of TCR was quite similar in the resistive structures with the Au or Ni films. The TCR value is known to be 10^{-3} K^{-1} [164] in resistive temperature detectors. A higher TCR value could influence the temperature sensitivity of the detector.

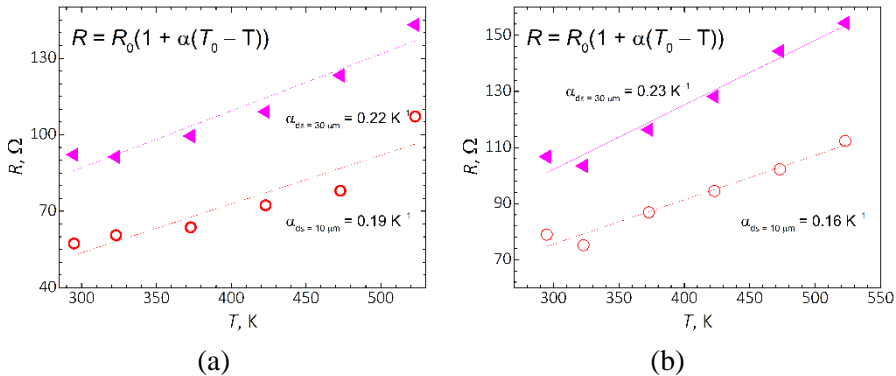


Fig. 1.5.2. Resistance dependence on temperature: a) samples with Au film, b) samples with Ni film.

The relative sheet resistance R_{Sh0}/R_{Sh} dependence on temperature is shown in Fig. 1.5.3. (a). An increase in the temperature from 293 K to 523 K was observed to increase resistance of slightly more than 30 %. The relative

contact resistance R_{C0}/R_C dependence on temperature is demonstrated in Fig. 1.5.3. (b). It was found that by changing the temperature from 293 K to 523 K, R_{C0}/R_C for graphene with the Au film increased from 1 to 2.1. Meanwhile, R_{C0}/R_C for graphene sample with the Ni film varied from 1 to 1.5 by increasing the temperature from 293 K to 523 K. The temperature variation in contact resistance obtained in this experiment (in the range 293 K to 523 K) was similar to that given at work [165].

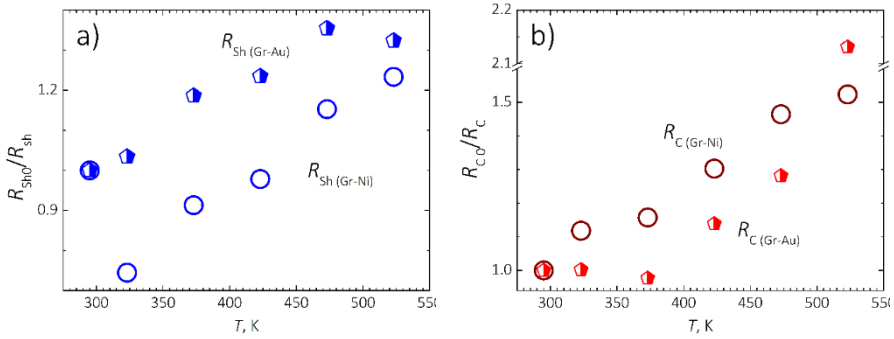


Fig. 1.5.3. Electrical parameters dependence on temperature: (a) relative sheet resistance dependence on temperature and (b) relative contact resistance dependence on temperature.

In the study the change of electrical parameters was observed by increasing the temperature of graphene resistive structures. The resistance of the graphene samples R_d increased similar independently of the metal film. The R_d almost doubled at temperature range from 293 K to 523 K. By increasing the temperature, the R_{Sh} slightly increased. Meanwhile, the change in contact resistance was larger than sheet resistance.

Main results and conclusions

The following key results and conclusions have been obtained from the analysis of temperature dependence of electrical parameters of graphene resistive formations:

1. The decrease in the electrical conductivity of graphene resistive structure with Au and Ni layers was observed a varying the temperature from 293 K to 523 K.

2. TCR in graphene structures with the Au film was found to be $\alpha = 0.003 \text{ K}^{-1}$, while in structures with the Ni film $\alpha = 0.002 \text{ K}^{-1}$.

3. The growing of temperature increased the contact resistance R_C . The contact resistance response to the temperature was found to be more sensitive than the layer resistance.

4. It was found that the relative value of the charge transfer length L_C increased differently depending on the metal layer used for construction of graphene structures.

1.6. CONCLUSIONS

1. It was found that the electrical resistance decreased most significantly during the first annealing stage in graphene vdW structures with Au and Ni layers. This stage lasted 4 minutes. The decrease of R_C was equal to 57 % for Au CTLM samples after 4 minutes of annealing. Moreover, the reduction of the contact resistance R_C of Ni CTLM samples reached 75 % after 4 minutes of annealing. The further annealing ($t_{an.} > 4$ min) did not decrease the R_C significantly.

2. The charge transfer length L_C in CTLM samples with both Au and Ni films decreased almost twice after the 4 minutes annealing step. However, when annealing time was increased the change in L_C was not observed. The steep decrease in L_C could be associated with the decrease in current spreading and the decrease of the distance between the graphene layer and metal surface due to contact annealing.

3. Sheet resistance changed smoothly during the thermal formation of the metal-graphene contacts. However, different stages of R_{Sh} were not observed over annealing time. R_{Sh} was found to decrease slightly during the entire contact annealing process.

4. It has been shown that the contact annealing in the graphene layer on the surface of the metal contacts resulted in change of compressive strain. ε increased over the annealing time.

5. It has been found that the change in doping was dominant due to the annealing in graphene sheet on insulator surface. The density of charge carriers varied from $p \sim 0$ to $p = (0.18 - 0.5) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ in the graphene layer. Meanwhile, the strain changed slightly during the annealing from $\varepsilon = (-0.28 - -0.36) \%$ to $\varepsilon = (-0.37 - -0.43) \%$ in the graphene layer on SiO_2 .

6. Investigations of deformations in graphene structures with metal films revealed different statistical distributions of Raman G and 2D peaks on the flat areas of the sample (one component of the normal distribution) and on the transition area of the contact step (several components of the normal distribution).

7. It is shown that long-distance deformations are created at the contact step area, which are widespread in the graphene layer far away from the boundary of the contact edge.

8. Compressive strain was found in the transition zone from the contact edge areas to the SiO₂ zone for both Au-based and Ni-based samples. However, the stresses in the graphene did not reach $\varepsilon > -0.25\%$ in graphene samples with metal films.

9. The appearance of data clusters was observed in the constructed pos(2D) from pos(G) diagrams. Each cluster is assigned to a specific area of the structure surface.

10. It is shown that using different (1σ or 2σ) intervals, the overlap of the z_e cluster with adjacent flat-area clusters can be estimated.

11. The study showed that the charge density p in the graphene samples with Au was the same on the SiO₂ surface and on metal. Doping was equal to $p = (2 - 4) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Meanwhile, a strong p change between metal and SiO₂ domains was observed in Ni samples.

12. The equivalent electric circuit model was proposed that incorporates p and ε changes in the graphene layer.

13. It has been shown that long-range deformations in a graphene sheet can affect the contact and sheet resistances.

14. Long-term stability study showed that changes of electrical characteristics in graphene-based structures are caused by environmental conditions. It was shown that after the production of resistive structures, the electrical characteristics have changed over the time. However, the annealing helped to restore the resistance of the samples.

15. The drift of the samples was attributed to the change of density of the charge carriers in the graphene sheet on the contact step zone. The change of density of the charge carriers in this region was the largest compared to other regions. The temperature process increased the p -type doping in the graphene layer.

16. The analysis of strain in graphene lattice showed that the largest change occurred in the graphene layer on the flat metal area. These changes were dependent on the metal. During the drift of graphene samples an increase in compressive strain was obtained the samples with Au films. Meanwhile, for samples with Ni films a decrease in tensile strain was observed.

17. The work function in graphene samples with Au and Ni samples changed differently. The largest change in W_{Gr} was found to occur in the graphene layer on the flat Au and Ni zones and on the contact step region.

18. The contact step zone has been found to be the most sensitive regions to drift and annealing. Meanwhile, the charge density, mechanical

deformation, and the work function in the graphene layer on the insulator changed the least.

19. An equivalent circuit model was presented which should relate the changes in the density of the charge carriers and the work function in the graphene sheet at the contact step zone with the change of the resistance R_{crowd} and R_Q components.

20. The decrease in the electrical conductivity of graphene resistive structure with Au and Ni layers was observed a varying the temperature from 293 K to 523 K.

21. TCR in graphene structures with the Au film was found to be $\alpha = 0.003 \text{ K}^{-1}$, while in structures with the Ni film $\alpha = 0.002 \text{ K}^{-1}$.

22. The growing of temperature increased the contact resistance R_C . The contact resistance response to the changing temperature was found to be more sensitive than the layer resistance.

23. It was found that the relative value of the charge transfer length L_C increased differently depending on the metal layer used for construction of graphene structures.

Literatūros sąrašas (List of References)

- [1] M. Tamagnone, J. S. Gómez-Díaz, J. R. Mosig, and J. Perruisseau-Carrier, “Analysis and design of terahertz antennas based on plasmonic resonant graphene sheets,” *J. Appl. Phys.*, 2012, doi: 10.1063/1.4768840.
- [2] B. Mehta and M. E. Zaghoul, “Tuning the scattering response of the optical nano antennas using graphene,” *IEEE Photonics J.*, 2014, doi: 10.1109/JPHOT.2014.2300501.
- [3] A. Cabellos-Aparicio, I. Llatser, E. Alarcón, A. Hsu, and T. Palacios, “Use of Terahertz Photoconductive Sources to Characterize Tunable Graphene RF Plasmonic Antennas,” *IEEE Trans. Nanotechnol.*, 2015, doi: 10.1109/TNANO.2015.2398931.
- [4] A. D. Smith *et al.*, “Resistive graphene humidity sensors with rapid and direct electrical readout,” *Nanoscale*, 2015, doi: 10.1039/c5nr06038a.
- [5] A. Quellmalz *et al.*, “Influence of Humidity on Contact Resistance in Graphene Devices,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, doi: 10.1021/acsami.8b10033.
- [6] X. Gan *et al.*, “Chip-integrated ultrafast graphene photodetector with high responsivity,” *Nat. Photonics*, vol. 7, no. 11, pp. 883–887, 2013, doi: 10.1038/nphoton.2013.253.
- [7] Y. Yao *et al.*, “High-responsivity mid-infrared graphene detectors with antenna-enhanced photocarrier generation and collection,” *Nano Lett.*, vol. 14, no. 7, pp. 3749–3754, Jul. 2014, doi: 10.1021/nl500602n.
- [8] A. D. Smith, S. Vaziri, S. Rodriguez, M. Östling, and M. C. Lemme, “Large scale integration of graphene transistors for potential applications in the back end of the line,” *Solid. State. Electron.*, vol. 108, pp. 61–66, 2015, doi: 10.1016/j.sse.2014.12.014.
- [9] A. D. Smith *et al.*, “Electromechanical piezoresistive sensing in suspended graphene membranes,” *Nano Lett.*, vol. 13, no. 7, pp. 3237–3242, 2013, doi: 10.1021/nl401352k.
- [10] M. Liu, X. Yin, and X. Zhang, “Double-layer graphene optical modulator,” *Nano Lett.*, 2012, doi: 10.1021/nl204202k.
- [11] W. Li *et al.*, “Ultrafast all-optical graphene modulator,” *Nano Lett.*, 2014, doi: 10.1021/nl404356t.
- [12] W. S. Leong, C. T. Nai, and J. T. L. Thong, “What does annealing do to metal-graphene contacts?,” *Nano Lett.*, vol. 14, no. 7, pp. 3840–3847, 2014, doi: 10.1021/nl500999r.
- [13] B. Liu, I. S. Chiu, and C. S. Lai, “Reprint of: Improvements on thermal stability of graphene and top gate graphene transistors by Ar annealing,” *Vacuum*, vol. 140, pp. 149–154, 2017, doi: 10.1016/j.vacuum.2017.04.010.
- [14] Y. C. Lin, C. C. Lu, C. H. Yeh, C. Jin, K. Suenaga, and P. W. Chiu,

- “Graphene annealing: How clean can it be?,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 1, pp. 414–419, 2012, doi: 10.1021/nl203733r.
- [15] J. E. Lee, G. Ahn, J. Shim, Y. S. Lee, and S. Ryu, “Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene,” *Nat. Commun.*, vol. 3, 2012, doi: 10.1038/ncomms2022.
- [16] A. Gahoi, S. Wagner, A. Bablich, S. Kataria, V. Passi, and M. C. Lemme, “Contact resistance study of various metal electrodes with CVD graphene,” *Solid. State. Electron.*, 2016, doi: 10.1016/j.sse.2016.07.008.
- [17] R. Frisenda *et al.*, “Recent progress in the assembly of nanodevices and van der Waals heterostructures by deterministic placement of 2D materials,” *Chemical Society Reviews*. 2018, doi: 10.1039/c7cs00556c.
- [18] T. Cusati *et al.*, “Electrical properties of graphene-metal contacts,” *Sci. Rep.*, 2017, doi: 10.1038/s41598-017-05069-7.
- [19] F. Giubileo and A. Di Bartolomeo, “The role of contact resistance in graphene field-effect devices,” *Prog. Surf. Sci.*, vol. 92, no. 3, pp. 143–175, 2017, doi: 10.1016/j.progsurf.2017.05.002.
- [20] G. Iannaccone, F. Bonaccorso, L. Colombo, and G. Fiori, “Quantum engineering of transistors based on 2D materials heterostructures,” *Nat. Nanotechnol.*, 2018, doi: 10.1038/s41565-018-0082-6.
- [21] S. Venica, F. Driussi, A. Gahoi, P. Palestri, M. C. Lemme, and L. Selmi, “On the Adequacy of the Transmission Line Model to Describe the Graphene-Metal Contact Resistance,” *IEEE Trans. Electron Devices*, 2018, doi: 10.1109/TED.2018.2802946.
- [22] F. Driussi *et al.*, “Improved understanding of metal–graphene contacts,” *Microelectron. Eng.*, 2019, doi: 10.1016/j.mee.2019.111035.
- [23] F. Liu, W. T. Navaraj, N. Yogeswaran, D. H. Gregory, and R. Dahiya, “van der Waals Contact Engineering of Graphene Field-Effect Transistors for Large-Area Flexible Electronics,” *ACS Nano*, 2019, doi: 10.1021/acsnano.8b09019.
- [24] A. D. Smith, S. Vaziri, S. Rodriguez, M. Östling, and M. C. Lemme, “Large scale integration of graphene transistors for potential applications in the back end of the line,” *Solid. State. Electron.*, 2015, doi: 10.1016/j.sse.2014.12.014.
- [25] M. Liu *et al.*, “A graphene-based broadband optical modulator,” *Nature*, vol. 474, no. 7349, pp. 64–67, 2011, doi: 10.1038/nature10067.
- [26] A. D. Smith *et al.*, “Electromechanical piezoresistive sensing in suspended graphene membranes,” *Nano Lett.*, 2013, doi: 10.1021/nl401352k.
- [27] F. Schedin *et al.*, “Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene,” *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 9, pp. 652–655, 2007, doi: 10.1038/nmat1967.

- [28] S. Chen *et al.*, “Raman measurements of thermal transport in suspended monolayer graphene of variable sizes in vacuum and gaseous environments,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 1, pp. 321–328, 2011, doi: 10.1021/nn102915x.
- [29] U. Lee *et al.*, “Time Evolution Studies on Strain and Doping of Graphene Grown on a Copper Substrate Using Raman Spectroscopy,” *ACS Nano*, vol. 14, no. 1, pp. 919–926, 2020, doi: 10.1021/acsnano.9b08205.
- [30] S. Ryu *et al.*, “Atmospheric oxygen binding and hole doping in deformed graphene on a SiO₂ substrate,” *Nano Lett.*, 2010, doi: 10.1021/nl1029607.
- [31] A. Piazza *et al.*, “Substrate and atmosphere influence on oxygen p-doped graphene,” *Carbon N. Y.*, vol. 107, pp. 696–704, 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2016.06.077.
- [32] E. V. Castro *et al.*, “Limits on charge carrier mobility in suspended graphene due to flexural phonons,” *Phys. Rev. Lett.*, 2010, doi: 10.1103/PhysRevLett.105.266601.
- [33] A. S. Mayorov *et al.*, “Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 6, pp. 2396–2399, 2011, doi: 10.1021/nl200758b.
- [34] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, “Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene,” *Science (80-.)*, 2008, doi: 10.1126/science.1157996.
- [35] A. A. Balandin, “Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials,” *Nature Materials*. 2011, doi: 10.1038/nmat3064.
- [36] R. R. Nair *et al.*, “Fine structure constant defines visual transparency of graphene,” *Science (80-.)*, 2008, doi: 10.1126/science.1156965.
- [37] J. H. Warner *et al.*, “Graphene Fundamentals and emergent applications,” *Graphene*. 2013.
- [38] S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, and P. Ordejo, “Tight-binding description of graphene,” pp. 1–5, 2002, doi: 10.1103/PhysRevB.66.035412.
- [39] K. Nagashio and A. Toriumi, “Density-of-states limited contact resistance in graphene field-effect transistors,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 7 PART 1, 2011, doi: 10.1143/JJAP.50.070108.
- [40] “Principles of Electron Tunneling Spectroscopy– Second Edition - E. L. Wolf - Google knygos.” .
- [41] A. D. Franklin, S. J. Han, A. A. Bol, and V. Perebeinos, “Double contacts for improved performance of graphene transistors,” *IEEE Electron Device Lett.*, 2012, doi: 10.1109/LED.2011.2173154.
- [42] *Frontiers of Graphene and Carbon Nanotubes*. 2015.
- [43] J. Tersoff, “Contact resistance of carbon nanotubes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 15, pp. 2122–2124, 1999, doi: 10.1063/1.123776.
- [44] R. B. Floyd and D. G. Walmsley, “Tunnelling conductance of clean and doped Al-I-Pb junctions,” *J. Phys. C Solid State Phys.*, 1978, doi:

- 10.1088/0022-3719/11/22/017.
- [45] V. Heine, “Theory of surface states,” *Phys. Rev.*, 1965, doi: 10.1103/PhysRev.138.A1689.
 - [46] “Solid State Physics - 1st Edition.” .
 - [47] H. Miyazaki *et al.*, “Inter-layer screening length to electric field in thin graphite film,” *Appl. Phys. Express*, 2008, doi: 10.1143/APEX.1.034007.
 - [48] G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, V. M. Karpan, J. Van Den Brink, and P. J. Kelly, “Doping graphene with metal contacts,” *Phys. Rev. Lett.*, 2008, doi: 10.1103/PhysRevLett.101.026803.
 - [49] E. Watanabe, A. Conwill, D. Tsuya, and Y. Koide, “Low contact resistance metals for graphene based devices,” *Diam. Relat. Mater.*, 2012, doi: 10.1016/j.diamond.2012.01.019.
 - [50] M. Liu *et al.*, “A graphene-based broadband optical modulator,” *Nature*, 2011, doi: 10.1038/nature10067.
 - [51] Y. M. Lin, K. A. Jenkins, V. G. Alberto, J. P. Small, D. B. Farmer, and P. Avouris, “Operation of graphene transistors at gigahertz frequencies,” *Nano Lett.*, 2009, doi: 10.1021/nl803316h.
 - [52] R. Cheng *et al.*, “High-frequency self-aligned graphene transistors with transferred gate stacks,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2012, doi: 10.1073/pnas.1205696109.
 - [53] F. A. Chaves *et al.*, “A physics-based model of gate-tunable metal-graphene contact resistance benchmarked against experimental data,” *2D Mater.*, 2015, doi: 10.1088/2053-1583/2/2/025006.
 - [54] T. O. Wehling *et al.*, “Molecular doping of graphene,” *Nano Lett.*, 2008, doi: 10.1021/nl072364w.
 - [55] A. Lherbier, X. Blase, Y. M. Niquet, F. Triozon, and S. Roche, “Charge transport in chemically doped 2D graphene,” *Phys. Rev. Lett.*, 2008, doi: 10.1103/PhysRevLett.101.036808.
 - [56] K. Yuge, “Phase stability of boron carbon nitride in a heterographene structure: A first-principles study,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.79.144109.
 - [57] P. A. Khomyakov, G. Giovannetti, P. C. Rusu, G. Brocks, J. Van Den Brink, and P. J. Kelly, “First-principles study of the interaction and charge transfer between graphene and metals,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.79.195425.
 - [58] M. Vanin, J. J. Mortensen, A. K. Kelkkanen, J. M. Garcia-Lastra, K. S. Thygesen, and K. W. Jacobsen, “Graphene on metals: A Van Der Waals density functional study,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.81.081408.
 - [59] H. Liu, Y. Liu, and D. Zhu, “Chemical doping of graphene,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 10, pp. 3335–3345, 2011, doi: 10.1039/c0jm02922j.
 - [60] H. Lee, K. Paeng, and I. S. Kim, “A review of doping modulation in graphene,” *Synth. Met.*, vol. 244, no. March, pp. 36–47, 2018, doi:

- 10.1016/j.synthmet.2018.07.001.
- [61] K. Nagashio, T. Nishimura, K. Kita, and A. Toriumi, "Contact resistivity and current flow path at metal/graphene contact," *Appl. Phys. Lett.*, 2010, doi: 10.1063/1.3491804.
- [62] A. Gahoi, S. Wagner, A. Bablich, S. Kataria, V. Passi, and M. C. Lemme, "Contact resistance study of various metal electrodes with CVD graphene," *Solid. State. Electron.*, vol. 125, pp. 234–239, 2016, doi: 10.1016/j.sse.2016.07.008.
- [63] K. Nagashio and A. Toriumi, "Density-of-states limited contact resistance in graphene field-effect transistors," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2011, doi: 10.1143/JJAP.50.070108.
- [64] F. Giubileo and A. Di Bartolomeo, "The role of contact resistance in graphene field-effect devices," *Progress in Surface Science*, vol. 92, no. 3. Elsevier Ltd, pp. 143–175, Aug. 01, 2017, doi: 10.1016/j.progsurf.2017.05.002.
- [65] T. Cusati *et al.*, "Electrical properties of graphene-metal contacts /639/301/1005/1007 /639/925/927/1007 /119 /119/118 /120 /128 article," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–11, 2017, doi: 10.1038/s41598-017-05069-7.
- [66] H. Murrmann and D. Widmann, "Current Crowding on Metal Contacts to Planar Devices," *IEEE Trans. Electron Devices*, 1969, doi: 10.1109/T-ED.1969.16904.
- [67] K. Nagashio, T. Nishimura, K. Kita, and A. Toriumi, "Contact resistivity and current flow path at metal/graphene contact," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 14, pp. 8–11, 2010, doi: 10.1063/1.3491804.
- [68] H. Xu, S. Wang, Z. Zhang, Z. Wang, H. Xu, and L. M. Peng, "Contact length scaling in graphene field-effect transistors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 10, pp. 1–6, 2012, doi: 10.1063/1.3691629.
- [69] G. D'Arrigo *et al.*, "Mechanical and electrical characterization of CVD-grown graphene transferred on chalcogenide Ge₂Sb₂Te₅ layers," *Carbon N. Y.*, 2018, doi: 10.1016/j.carbon.2018.02.046.
- [70] F. Tuinstra and J. L. Koenig, "Raman Spectrum of Graphite," *J. Chem. Phys.*, vol. 53, no. 3, pp. 1126–1130, 1970, doi: 10.1063/1.1674108.
- [71] A. C. Ferrari *et al.*, "Raman spectrum of graphene and graphene layers," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 18, pp. 1–4, 2006, doi: 10.1103/PhysRevLett.97.187401.
- [72] M. Kalbac, A. Reina-Cecco, H. Farhat, J. Kong, L. Kavan, and M. S. Dresselhaus, "The influence of strong electron and hole doping on the Raman intensity of chemical vapor-deposition graphene," *ACS Nano*, 2010, doi: 10.1021/nn1010914.
- [73] C. F. Chen *et al.*, "Controlling inelastic light scattering quantum pathways in graphene," *Nature*, 2011, doi: 10.1038/nature09866.
- [74] C. Casiraghi, S. Pisana, K. S. Novoselov, A. K. Geim, and A. C. Ferrari, "Raman fingerprint of charged impurities in graphene," *Appl. Phys. Lett.*, 2007, doi: 10.1063/1.2818692.

- [75] A. Das *et al.*, “Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor,” *Nat. Nanotechnol.*, 2008, doi: 10.1038/nnano.2008.67.
- [76] W. Zhao, P. H. Tan, J. Liu, and A. C. Ferrari, “Intercalation of few-layer graphite flakes with FeCl₃: Raman determination of Fermi level, layer by layer decoupling, and stability,” *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, doi: 10.1021/ja110939a.
- [77] A. Das, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. Pisana, A. K. Sood, and A. C. Ferrari, “Phonon renormalization in doped bilayer graphene,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.79.155417.
- [78] S. Pisana *et al.*, “Breakdown of the adiabatic Born-Oppenheimer approximation in graphene,” *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 3, pp. 198–201, 2007, doi: 10.1038/nmat1846.
- [79] J. Yan, Y. Zhang, P. Kim, and A. Pinczuk, “Electric field effect tuning of electron-phonon coupling in graphene,” *Phys. Rev. Lett.*, 2007, doi: 10.1103/PhysRevLett.98.166802.
- [80] J. Yan, E. A. Henriksen, P. Kim, and A. Pinczuk, “Observation of anomalous phonon softening in bilayer graphene,” *Phys. Rev. Lett.*, 2008, doi: 10.1103/PhysRevLett.101.136804.
- [81] D. M. Basko, “Boundary problems for Dirac electrons and edge-assisted Raman scattering in graphene,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.79.205428.
- [82] Y. You, Z. Ni, T. Yu, and Z. Shen, “Edge chirality determination of graphene by Raman spectroscopy,” *Appl. Phys. Lett.*, 2008, doi: 10.1063/1.3005599.
- [83] A. K. Gupta, T. J. Russin, H. R. Gutiérrez, and P. C. Eklund, “Probing graphene edges via raman scattering,” *ACS Nano*, 2009, doi: 10.1021/nn8003636.
- [84] C. Casiraghi *et al.*, “Raman spectroscopy of graphene edges,” *Nano Lett.*, 2009, doi: 10.1021/nl8032697.
- [85] S. Ryu, J. Maultzsch, M. Y. Han, P. Kim, and L. E. Brus, “Raman spectroscopy of lithographically patterned graphene nanoribbons,” *ACS Nano*, 2011, doi: 10.1021/nn200799y.
- [86] M. Huang, H. Yan, T. F. Heinz, and J. Hone, “Probing strain-induced electronic structure change in graphene by Raman spectroscopy,” *Nano Lett.*, 2010, doi: 10.1021/nl102123c.
- [87] M. Mohr, J. Maultzsch, and C. Thomsen, “Splitting of the Raman 2D band of graphene subjected to strain,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.82.201409.
- [88] D. Yoon, Y. W. Son, and H. Cheong, “Strain-dependent splitting of the double-resonance raman scattering band in graphene,” *Phys. Rev. Lett.*, 2011, doi: 10.1103/PhysRevLett.106.155502.
- [89] T. M. G. Mohiuddin *et al.*, “Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample

- orientation,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.79.205433.
- [90] Z. H. Ni, T. Yu, Y. H. Lu, Y. Y. Wang, Y. P. Feng, and Z. X. Shen, “Uniaxial strain on graphene: Raman spectroscopy study and band-gap opening,” *ACS Nano*, 2008, doi: 10.1021/nn800459e.
- [91] J. E. Proctor, E. Gregoryanz, K. S. Novoselov, M. Lotya, J. N. Coleman, and M. P. Halsall, “Graphene under hydrostatic pressure,” *Phys. Rev. B*, 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.80.073408.
- [92] M. Huang, H. Yan, C. Chen, D. Song, T. F. Heinz, and J. Hone, “Phonon softening and crystallographic orientation of strained graphene studied by Raman spectroscopy,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2009, doi: 10.1073/pnas.0811754106.
- [93] A. C. Ferrari, “Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects,” *Solid State Commun.*, vol. 143, no. 1–2, pp. 47–57, 2007, doi: 10.1016/j.ssc.2007.03.052.
- [94] P. Venezuela, M. Lazzeri, and F. Mauri, “Theory of double-resonant Raman spectra in graphene: Intensity and line shape of defect-induced and two-phonon bands,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.84.035433.
- [95] T. Gokus *et al.*, “Making graphene luminescent by oxygen plasma treatment,” *ACS Nano*, 2009, doi: 10.1021/nn9012753.
- [96] D. C. Elias *et al.*, “Control of graphene’s properties by reversible hydrogenation: Evidence for graphane,” *Science (80-.)*, 2009, doi: 10.1126/science.1167130.
- [97] R. R. Nair *et al.*, “Fluorographene: mechanically strong and thermally stable two-dimensional wide-gap semiconductor,” *arXiv.org, e-Print Arch., Condens. Matter*, 2010.
- [98] Z. H. Ni *et al.*, “On resonant scatterers as a factor limiting carrier mobility in graphene,” *Nano Lett.*, 2010, doi: 10.1021/nl101399r.
- [99] J. H. Chen, W. G. Cullen, C. Jang, M. S. Fuhrer, and E. D. Williams, “Defect scattering in graphene,” *Phys. Rev. Lett.*, 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.102.236805.
- [100] A. A. Balandin *et al.*, “Superior thermal conductivity of single-layer graphene,” *Nano Lett.*, 2008, doi: 10.1021/nl0731872.
- [101] N. Bonini, M. Lazzeri, N. Marzari, and F. Mauri, “Phonon anharmonicities in graphite and graphene,” *Phys. Rev. Lett.*, 2007, doi: 10.1103/PhysRevLett.99.176802.
- [102] D. M. Basko and I. L. Aleiner, “Interplay of Coulomb and electron-phonon interactions in graphene,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.77.041409.
- [103] D. M. Basko, “Calculation of the raman g peak intensity in monolayer graphene: role of ward identities,” *New J. Phys.*, 2009, doi: 10.1088/1367-2630/11/9/095011.
- [104] D. M. Basko, “Theory of resonant multiphonon Raman scattering in

- graphene,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.78.125418.
- [105] A. Grüneis *et al.*, “Phonon surface mapping of graphite: Disentangling quasi-degenerate phonon dispersions,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.80.085423.
- [106] P. May *et al.*, “Signature of the two-dimensional phonon dispersion in graphene probed by double-resonant Raman scattering,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2013, doi: 10.1103/PhysRevB.87.075402.
- [107] M. Lazzeri, C. Attaccalite, L. Wirtz, and F. Mauri, “Impact of the electron-electron correlation on phonon dispersion: Failure of LDA and GGA DFT functionals in graphene and graphite,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.78.081406.
- [108] M. Lazzeri and F. Mauri, “Nonadiabatic Kohn anomaly in a doped graphene monolayer,” *Phys. Rev. Lett.*, 2006, doi: 10.1103/PhysRevLett.97.266407.
- [109] C. Faugeras *et al.*, “Tuning the electron-phonon coupling in multilayer graphene with magnetic fields,” *Phys. Rev. Lett.*, 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.103.186803.
- [110] P. H. Tan *et al.*, “The shear mode of multilayer graphene,” *Nat. Mater.*, 2012, doi: 10.1038/nmat3245.
- [111] R. J. Nemanich, G. Lucovsky, and S. A. Solin, “Infrared active optical vibrations of graphite,” *Solid State Commun.*, vol. 23, no. 2, pp. 117–120, 1977, doi: 10.1016/0038-1098(77)90663-9.
- [112] S. Reich and C. Thomsen, “Raman spectroscopy of graphite,” *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 362, no. 1824, pp. 2271–2288, 2004, doi: 10.1098/rsta.2004.1454.
- [113] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*. 1999.
- [114] A. C. Ferrari and J. Robertson, “Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 64, no. 7, pp. 1–13, 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.64.075414.
- [115] A. C. Ferrari and D. M. Basko, “Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 4, pp. 235–246, 2013, doi: 10.1038/nnano.2013.46.
- [116] A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*. 2011.
- [117] T. M. G. Mohiuddin *et al.*, “Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 79, no. 20, pp. 1–8, 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.79.205433.
- [118] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization: Third Edition*. 2005.
- [119] A. J. Willis and A. P. Botha, “Investigation of ring structures for metal-

- semiconductor contact resistance determination,” *Thin Solid Films*, 1987, doi: 10.1016/0040-6090(87)90335-X.
- [120] S. S. Cohen and G. S. Gildenblat, *METAL-SEMICONDUCTOR CONTACTS AND DEVICES*. 1986.
- [121] J. H. Klootwijk and C. E. Timmering, “Merits and limitations of circular TLM structures for contact resistance determination for novel III-V HBTs,” 2004, doi: 10.1109/icmts.2004.1309489.
- [122] C. Lamberti and G. Agostini, *Characterization of semiconductor heterostructures and nanostructures*. 2013.
- [123] R. Berger, H. J. Butt, M. B. Retschke, and S. A. L. Weber, “Electrical modes in scanning probe microscopy,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 30, no. 14, pp. 1167–1178, 2009, doi: 10.1002/marc.200900220.
- [124] M. Nonnenmacher, M. P. O’Boyle, and H. K. Wickramasinghe, “Kelvin probe force microscopy,” *Appl. Phys. Lett.*, 1991, doi: 10.1063/1.105227.
- [125] R. Ifuku, K. Nagashio, T. Nishimura, and A. Toriumi, “The density of states of graphene underneath a metal electrode and its correlation with the contact resistivity,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 3, 2013, doi: 10.1063/1.4815990.
- [126] C. Gong *et al.*, “Rapid selective etching of PMMA residues from transferred graphene by carbon dioxide,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 44, pp. 23000–23008, 2013, doi: 10.1021/jp408429v.
- [127] J. Chan *et al.*, “Reducing extrinsic performance-limiting factors in graphene grown by chemical vapor deposition,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 4, pp. 3224–3229, 2012, doi: 10.1021/nn300107f.
- [128] J. A. Robinson *et al.*, “Contacting graphene,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 5, pp. 96–99, 2011, doi: 10.1063/1.3549183.
- [129] O. Balci and C. Kocabas, “Rapid thermal annealing of graphene-metal contact,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 24, 2012, doi: 10.1063/1.4769817.
- [130] C. E. Malec, B. Elkus, and D. Davidovi, “Vacuum-annealed Cu contacts for graphene electronics,” *Solid State Commun.*, vol. 151, no. 23, pp. 1791–1793, 2011, doi: 10.1016/j.ssc.2011.08.025.
- [131] T. Kaplas *et al.*, “Effect of High-Temperature Annealing on Graphene with Nickel Contacts,” *Condens. Matter*, vol. 4, no. 1, p. 21, 2019, doi: 10.3390/condmat4010021.
- [132] S. A. Peng *et al.*, “Effect of source-gate spacing on direct current and radio frequency characteristic of graphene field effect transistor,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 3, 2015, doi: 10.1063/1.4906350.
- [133] K. Jia *et al.*, “Effects of defects and thermal treatment on the properties of graphene,” *Vacuum*, vol. 116, pp. 90–95, 2015, doi: 10.1016/j.vacuum.2015.03.003.
- [134] H. Wu *et al.*, “Gas sensing performance of graphene-metal contact after thermal annealing,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 282, no. December 2017, pp. 408–416, 2019, doi: 10.1016/j.snb.2018.11.066.

- [135] S. Wang *et al.*, “Characterization of the quality of metal–graphene contact with contact end resistance measurement,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 122, no. 7, pp. 1–7, 2016, doi: 10.1007/s00339-016-0152-2.
- [136] S. Min Song, T. Yong Kim, O. Jae Sul, W. Cheol Shin, and B. Jin Cho, “Improvement of graphene-metal contact resistance by introducing edge contacts at graphene under metal,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 18, 2014, doi: 10.1063/1.4875709.
- [137] Z. H. Ni *et al.*, “The effect of vacuum annealing on graphene,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 41, no. 5, pp. 479–483, 2010, doi: 10.1002/jrs.2485.
- [138] Z. Cheng, Q. Zhou, C. Wang, Q. Li, C. Wang, and Y. Fang, “Toward intrinsic graphene surfaces: A systematic study on thermal annealing and wet-chemical treatment of SiO₂-supported graphene devices,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 2, pp. 767–771, 2011, doi: 10.1021/nl103977d.
- [139] J. Hong, M. K. Park, E. J. Lee, D. Lee, D. S. Hwang, and S. Ryu, “Origin of new broad raman D and G Peaks in annealed graphene,” *Sci. Rep.*, vol. 3, pp. 1–5, 2013, doi: 10.1038/srep02700.
- [140] J. Kang, D. Shin, S. Bae, and B. H. Hong, “Graphene transfer: Key for applications,” *Nanoscale*, vol. 4, no. 18, pp. 5527–5537, 2012, doi: 10.1039/c2nr31317k.
- [141] A. Sakavičius *et al.*, “Annealing Time Effect on Metal Graphene Contact Properties,” *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 7, no. 5, pp. M77–M81, 2018, doi: 10.1149/2.0201805jss.
- [142] W. X. Wang, S. H. Liang, T. Yu, D. H. Li, Y. B. Li, and X. F. Han, “The study of interaction between graphene and metals by Raman spectroscopy,” 2011, doi: 10.1063/1.3536670.
- [143] D. M. Basko, S. Piscanec, and A. C. Ferrari, “Electron-electron interactions and doping dependence of the two-phonon Raman intensity in graphene,” *Phys. Rev. B*, 2009, doi: 10.1103/physrevb.80.165413.
- [144] A. C. Ferrari, S. E. Rodil, J. Robertson, S. E. Rodil, and J. Robertson, “Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2003, doi: 10.1103/PhysRevB.67.155306.
- [145] A. C. Ferrari, S. E. Rodil, J. Robertson, S. E. Rodil, and J. Robertson, “Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 67, no. 15, pp. 1–20, 2003, doi: 10.1103/PhysRevB.67.155306.
- [146] J. E. Lee, G. Ahn, J. Shim, Y. S. Lee, and S. Ryu, “Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene,” *Nat. Commun.*, vol. 3, no. May, pp. 1024–1028, 2012, doi: 10.1038/ncomms2022.
- [147] K. L. Grosse, M. H. Bae, F. Lian, E. Pop, and W. P. King, “Nanoscale Joule heating, Peltier cooling and current crowding at graphene-metal contacts,” *Nat. Nanotechnol.*, 2011, doi: 10.1038/nnano.2011.39.

- [148] A. D. Franklin, S. J. Han, A. A. Bol, and W. Haensch, “Effects of nanoscale contacts to graphene,” *IEEE Electron Device Lett.*, 2011, doi: 10.1109/LED.2011.2158058.
- [149] S. M. Song and B. J. Cho, “Contact resistance in graphene channel transistors,” *Carbon Lett.*, vol. 14, no. 3, pp. 162–170, 2013, doi: 10.5714/cl.2013.14.3.162.
- [150] A. Sakavičius *et al.*, “Long distance distortions in the graphene near the edge of planar metal contacts,” *Thin Solid Films*, vol. 698, 2020, doi: 10.1016/j.tsf.2020.137850.
- [151] K. Gajewski *et al.*, “Raman Spectroscopy and Kelvin Probe Force Microscopy characteristics of the CVD suspended graphene,” *Diam. Relat. Mater.*, 2016, doi: 10.1016/j.diamond.2016.01.008.
- [152] K. Elibol, B. C. Bayer, S. Hummel, J. Kotakoski, G. Argentero, and J. C. Meyer, “Visualising the strain distribution in suspended two-dimensional materials under local deformation,” *Sci. Rep.*, 2016, doi: 10.1038/srep28485.
- [153] D. Y. Usachov *et al.*, “Raman Spectroscopy of Lattice-Matched Graphene on Strongly Interacting Metal Surfaces,” *ACS Nano*, 2017, doi: 10.1021/acsnano.7b02686.
- [154] A. Armano *et al.*, “Monolayer graphene doping and strain dynamics induced by thermal treatments in controlled atmosphere,” *Carbon N. Y.*, vol. 127, pp. 270–279, 2018, doi: 10.1016/j.carbon.2017.11.008.
- [155] J. Bartolomé *et al.*, “Grain selective Cu oxidation and anomalous shift of graphene 2D Raman peak in the graphene-Cu system,” *2D Mater.*, 2019, doi: 10.1088/2053-1583/aaef48.
- [156] A. Sakavičius *et al.*, “LONG-TIME DRIFT INDUCED CHANGES IN ELECTRICAL CHARACTERISTICS OF GRAPHENE – METAL CONTACTS,” vol. 60, no. 4, pp. 235–246, 2020.
- [157] A. Sakavičius *et al.*, “Long distance distortions in the graphene near the edge of planar metal contacts,” *Thin Solid Films*, vol. 698, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.tsf.2020.137850.
- [158] J. H. Lee *et al.*, “Van der Waals force: A dominant factor for reactivity of graphene,” *Nano Lett.*, 2015, doi: 10.1021/nl5036012.
- [159] S. Schumacher *et al.*, “The backside of graphene: Manipulating adsorption by intercalation,” *Nano Lett.*, 2013, doi: 10.1021/nl402797j.
- [160] P. L. Levesque *et al.*, “Probing charge transfer at surfaces using graphene transistors,” *Nano Lett.*, 2011, doi: 10.1021/nl103015w.
- [161] M. M. Giangregorio *et al.*, “Insights into the effects of metal nanostructuring and oxidation on the work function and charge transfer of metal/graphene hybrids,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 30, pp. 12868–12877, 2015, doi: 10.1039/c5nr02610e.
- [162] E. H. Hwang and S. Das Sarma, “Acoustic phonon scattering limited carrier mobility in two-dimensional extrinsic graphene,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2008, doi:

10.1103/PhysRevB.77.115449.

- [163] J. H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, and M. S. Fuhrer, “Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂,” *Nat. Nanotechnol.*, 2008, doi: 10.1038/nnano.2008.58.
- [164] B. Davaji *et al.*, “A patterned single layer graphene resistance temperature sensor,” *Sci. Rep.*, 2017, doi: 10.1038/s41598-017-08967-y.
- [165] F. Xia, V. Perebeinos, Y. M. Lin, Y. Wu, and P. Avouris, “The origins and limits of metal-graphene junction resistance,” *Nat. Nanotechnol.*, 2011, doi: 10.1038/nnano.2011.6.
- [166] “© The Electrochemical Society. Reproduced with permission. All right reserved.”
- [167] “© Thin Solid Films. Reproduced with permission. All right reserved.”
- [168] “© Lithuanian Journal of Physics. Reproduced with permission. All right reserved.”

Curriculum vitae

Gimimo data ir vieta 1989 gegužės 27, Valkininkai, Varėna, Lietuva
Kontaktinis paštas andrius.sakavicius@ftmc.lt
Telefono numeris +37066263800
ORCID 0000-0002-5131-3328

Išsilavinimas:

Valkininkų vidurinė mokykla 2008
Vilniaus universitetas 2012 Bakalauras, Telekomunikacijų fizika ir elektronika
Vilniaus universitetas 2014 Magistras, Medžiagotyra ir puslaidininkių fizika

Darbo patirtis:

Technikas, VU 2011-2012
Inžinierius, Jaunesnysis mokslo darbuotojas, FTMC 2014-2021

Publikacijos: 14 mokslinių darbų, cituojamų Clarivate Analytics's Web of Science (WoS) duomenų bazėse, bendraautorius.

Konferencijų pranešimai: asmeniškai pristatė (arba buvo bendraautorių sąrašė) 20 nacionalinių bei tarptautinių konferencijų pranešimų.

Projektai: dalyvavo vykdant 3 mokslinius projektus.

Stažuotė: 2013 metų vasarą dirbo Singulus AG (Vokietija). 2013 metų rudens semestro metu studijavo Université d'Angers, Prancūzija.

Curriculum vitae

Date and place of birth May 27, 1989, Valkininkai, Varėna
Lithuania
Contacts e-mail andrius.sakavicius@ftmc.lt
Mobile number +37066263800
ORCID 0000-0002-5131-3328

Education

Valkininkai school 2008
Vilnius University 2012 bachelor's degree in
Telecommunications Physics and
Electronics
Vilnius University 2014 master's degree in Materials
Science and Semiconductors Physics

Work experience

Technician, Vilnius University 2011 – 2012
Engineer, Junior Researcher, 2014 – 2021
Center for Physical Sciences
and Technology

Scientific publications: author or coauthor of 14 publications indexed by Clarivate Analytics's Web of Science (WoS).

Conference publications: presented or was a coauthor of 20 thesis in national and international scientific conferences.

Projects: participated in 3 scientific projects.

Internship: Singulus AG (Germany) as a technician in the summer of 2013. Studied in Université d'Angers (France) in the autumn of 2013.

Publikacijų sąrašas ir jų kopijos (List of publications)

1. Sakavičius A., Astromskas G., Lukša, A., Bukauskas V., Nargelienė V., Matulaitienė I., Šetkus A. Annealing Time Effect on Metal Graphene Contact Properties. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, **7(5)**, M77, 2018.

2. Sakavičius A., Astromskas G., Bukauskas V., Kamarauskas M., Lukša A., Nargelienė V., Niaura G., Ignatjev I., Treideris M., Šetkus A. Long distance distortions in the graphene near the edge of planar metal contacts. *Thin Solid Films*, **698**, 137850, 2020.

3. Sakavičius A., Agafonov V., Bukauskas V., Daugalas T., Kamarauskas M., Lukša A., Nargelienė V., Niaura G., Treideris M., Šetkus A. Long-time drift induced changes in electrical characteristics of graphene-metal contacts. *Lithuanian Journal of Physics*, **60(4)** 205–216, 2020.

1 publikacija/1st publication

Annealing Time Effect on Metal Graphene Contact Properties

Andrius Sakavičius, Gvidas Astromskas, Algimantas Lukša, Virginijus Bukauskas, Viktorija Nargelienė, Ieva Matulaitienė, and Arūnas Šetkus

ECS Journal of Solid State Science and Technology **7(5)** (2018) M77-
M81

DOI: 10.1149/2.0201805jss

Atspausdinta su leidimu/Reprinted with permission from Electrochemical
Society [166].



Annealing Time Effect on Metal Graphene Contact Properties

Andrius Sakavičius,[✉] Gvidas Astromskas, Algimantas Lukša, Virginijus Bukauskas, Viktorija Nargelienė, Ieva Matulaitienė, and Arūnas Šetkus

Center for Physical Sciences and Technology, LT-10257 Vilnius, Lithuania

Annealing is well known technique to improve metal contacts. In order to anneal metal/graphene contacts information of suitable time of thermal treatment process is required, otherwise in a long annealing process undesired deformation in graphene layer or electronic device can be induced. In this article we introduce the investigation of the annealing time of metal/graphene structure. Electrical properties of contact between CVD grown graphene and metal (Au and Ni), using circular transmission line model (CTLM) contact geometry is observed. Raman spectroscopy is applied for characterization aiming to clarify surface and interface properties. It is found that the effective contact formation occur after 4 min annealing. The increase of thermal treatment time leads to unwished effects in graphene layers.

© 2018 The Electrochemical Society. [DOI: 10.1149/2.0201805jss]

Manuscript submitted March 26, 2018; revised manuscript received May 4, 2018. Published May 16, 2018.

In the last few years, various electronic applications for graphene monolayers, exploiting their electrical,¹ optical^{2,3} and wide functional properties, were proposed.⁴ Chemical vapor deposition (CVD) grown graphene remains material of choice for device fabrication due to promising electrical properties and scalability for industrial fabrication,^{5,6} with the special interest of using graphene in combination with III/V materials. However, these materials allow only for very limited thermal budget, therefore low temperature and short exposures are allowed for contact processing. Additionally, graphene synthesis remains a high temperature process with long exposure times, therefore Van-der-Waals type integration is required. Metal-graphene contact is annealed in inert atmosphere to lower contact resistance to avoid additional doping to graphene layer.⁷ This could affect doping from the surface of substrate to graphene layer as well as change in strain.^{8,9} It is known that annealing could remove residual resist with effective temperature of 300 °C^{7,10} and.¹¹ Typically metal contacts are patterned on the top of graphene layer. However, graphene should be uncovered by the layer of metal to investigate dependency of changes of metal/graphene interface on annealing. Therefore we investigate effective anneal process time of metal/graphene contact, using a graphene on metal approach. This strategy also allows Raman measurements of graphene in contact to metal without the need of etch or other processes to remove metal layer. For metal contact we choose Au and Ni which are shown to form physisorbed and chemisorbed type contact with graphene.¹² To explain the nature of change of electrical properties we investigate contact structures with Raman spectroscopy.

Materials and Methods

Samples and manufacturing.—In our investigations several series of samples containing a graphene sheet and the metal contacts were manufactured and investigated. For this, thin film metal contacts were formed on a substrate at the beginning. The arrangement of the contacts was made to be acceptable for the circular transmission model (CTLM). Typical image of a group of the sample contacts is illustrated in Fig. 1a. Any sample from the group contained the central contact shaped as a disk 100 μm in diameter and a gap between the disk and the continuous metal film. The gap that can be seen as a dark ring in Fig. 1a was individual in the adjacent samples in the group. In all tested series there was a large number of the groups composed of the similar sets of the CTLM samples with the individual gaps and, consequently, individual distances d between the electrical contacts, namely 5, 10, 15, 20, 25 and 30 μm. On the top of these contacts a graphene sheet was laid flat to cover a large area of the substrate with a number of the samples. The cross section of a CTLM sample is illustrated by the scheme in Fig. 1b. In this figure, the central contact represent the disk-like contact whereas the two side contacts are an illustration of the large area continuous outer contact. As a result a

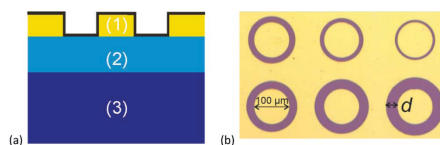


Figure 1. (a) A cross-section of a sample based on the metal-graphene, where (1) layer is metal contacts (yellow), (2) - insulating SiO₂ layer (light blue) and (3) p-silicon wafer (dark blue). Graphene layer transferred on metal contacts is depicted in black. (b) Optical top-view image of CTLM structure, graphene is already transferred on the top of metal contacts. The diameter of the inner circular contact is 100 μm, d - individual distances between the electrical contacts.

large area homogeneous thin metal film with the separated disk like holes of an individual diameter was made to be a common outer contact for a large number of the samples. An individual CTLM sample of the specific length equal to the corresponding distance d between the contacts was each defined and distinguished by an individual code number of the corresponding central disk-like contact. There were 6 CTLMS samples with the individual length (d), namely 5, 10, 15, 20, 25 and 30 μm, that were arranged as a group in a compact surface area (see Fig. 1a). Typically, there were about 20 groups of the samples on a separated substrate used in the individual sequences of the manufacturing and test procedures.

For the contacts, thin metal films were deposited by a dc-magnetron sputtering. Pure metal targets were used for the sputtering in an argon atmosphere. The metal films were deposited on a silicon wafer with an insulating SiO₂ layer of thickness about 250 nm. The thickness of the metal films was about 80–100 nm. The standard photolithography procedures were used to form the electrical contacts in the metal films. Depending on the metal, the well-known solutions were used to etch the gaps between the contacts in the metal films. The metals, namely Ni and Au, were used to deposit the films and, consequently, the two types of the CTLM sample series were manufactured in this study.

In our study, we used the commercial graphene obtained from Graphenea. These large area sheets of graphene were grown by a chemical vapor deposition (CVD) method on a copper foil substrate. From the Cu foil to our substrates, the graphene was transferred by a commonly known technique using the poly(methyl methacrylate) (PMMA) as a polymer supporting film.¹³ In the first step, the PMMA was spin coated on the surface of the as received graphene/Cu foil substrate. After drying at 425 K for about 30 minutes, the copper foil was etched in a solution HCl:H₂O₂:H₂O = 5:2:30 at the room temperature for about 20 minutes. After that, the PMMA film with the graphene was rinsed in deionized water (3 times for about 20 minutes each). With the PMMA faced up, the graphene/PMMA films were laid flat on the CTLM contacts on the SiO₂/Si substrate. In the final stage,

[✉]E-mail: andrius.sakavicius@tmc.lt

the PMMA was dissolved in chloroform within about 15 hours. The residues were removed by careful rinsing in isopropyl alcohol (IPA). After drying, the CTLM samples with the graphene sheet adhered to the surfaces of the metal contacts were ready for the annealing studies.

Annealing.—The annealing experiments were performed in a rapid thermal annealing furnace (Unitemp RTP 100 HW, UniTemp GmbH) with a constant flow of pure argon equal to 2 liters per minute. The substrates with the CTLM samples were annealed at 575 K and then investigated experimentally. The same routine was used for the annealing. The temperature was constantly increased by 10 deg per second from the room temperature up to 575 K and was kept constant for the annealing period. After the end of the annealing the furnace was switched off and the substrates were cooled down to room temperature in the Ar flow at the cooling rate about 50 deg per minute. These conditions of annealing were chosen to avoid oxidation of metals during annealing. The cooled down substrates were extracted into the atmosphere and the properties were experimentally characterized. Several annealing-testing cycles were accomplished in this study. The duration of the annealing was the only parameter that was intentionally changed in these cycles and an influence of the annealing time on the properties of the graphene samples was described.

Raman spectroscopy.—The graphene based samples were analyzed by Raman spectroscopy at room temperature in the laboratory atmosphere. The Raman spectra were obtained by an inVia spectrometer (Renishaw) with a CCD camera that was thermo-electrically cooled down to -70°C and a microscope. The excitation was produced by a 633 nm laser and the beam was focused into the spot with the diameter of 1 μm on the samples surface. The 50x/0.75NA objective was used during the measurements. The excitation power at the sample surface did not exceed 0.79 mW. The Raman scattering wavenumber axis was calibrated by the silicon peak at 520.7 cm^{-1} . The parameters of the bands in the Raman spectra were deduced by fitting the experimental spectra with the Gaussian-Lorentzian shape components.

Electrical measurements.—The electrical resistance R_S was obtained for each individual CTLM sample by the standard two probes method in a direct current (dc) mode. A dependence of the dc-electrical current through the sample I_S on the voltage drop across the sample V_S was measured for each CTLM sample. The resistance R_S was calculated by fitting the classical Ohms law with the linear voltamperic characteristics obtained from the two probe measurements. During these measurements, the voltage V_S was swept through the interval from -1 V to +1 V. The sweeping rate typically was about 0.1 V per second and there were no traceable changes in the voltamperic characteristics if the sweeping rate was diminished down to about 0.01 V per second and increased up to about 1 V per second. The electrical measurements were performed by a 4200-SCS Parameter Analyzer (Keithley Instruments, Inc.) in a Summit Probe Station 11000/12000 (Cascade Microtech, Inc.). Since a number of groups (typically about 20) of the CTLM samples were tested on the same substrate, the resistances R_S of separated CTLM samples with the same gap distance d were used to calculate an average resistance R_{Sd} and the experimental errors for the batch of the CTLM samples of the corresponding length d . As a result, the dependences of R_{Sd} versus sample length d were obtained after the series of the measurements of the voltamperic characteristics for the collection of the CTLM samples on the same substrate. From the experimental dependences of R_{Sd} on d , the contact resistance R_C , the graphene sheet resistance R_{Sh} and the charge transfer length L_T were calculated for the graphene-metal structure by the commonly known methodology of the CTLM tests.¹⁴ The same series of the electrical measurements were performed and the same set of the parameters were calculated after each thermal treatment of the graphene based samples and for each type of the graphene-metal structures.

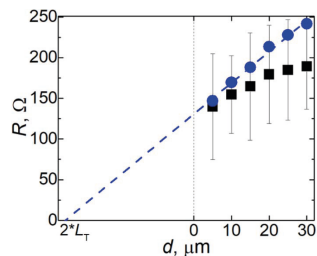


Figure 2. Dependence of the resistance on the ring widths d . Experimental points are plotted by black squares, blue dots—after CTLM geometry correction which was described in¹⁵ work. R_{Sh} is derived from the slope of R plot. The intercept at $d = 0$ is $R = 2^*R_C$ giving the contact resistance.

Results

Electrical measurements.—Electric measurements were performed to investigate the effect of annealing time to metal/graphene contacts. Both Au/graphene and Ni/graphene structures were investigated. Dependence of the resistance on the ring widths d is shown at Figure 2. Experimental points are plotted by black squares, while blue dots illustrate data after CTLM geometry correction. CTLM geometry correction was introduced in¹⁵ work. Measured contact and sheet resistances were extracted from the plot of R versus d . The intercept at $d = 0$ is $R = 2^*R_C$ giving the contact resistance. R_{Sh} is derived from the slope of R plot.

The most contact resistance decreases within 4 minutes annealing was observed both Au/graphene and Ni/graphene contacts, as shown in Figure 3. Au/graphene contact changes from 20.5 $\text{k}\Omega^*\mu\text{m}$ to 6.1 $\text{k}\Omega^*\mu\text{m}$ due to total 124 minutes annealing. The R_C of Ni/graphene contact decreases from 114.9 $\text{k}\Omega^*\mu\text{m}$ to 13.3 $\text{k}\Omega^*\mu\text{m}$ within the same thermal budget time. However, the main reduction of contact resistance for both contacts occur after the first 4 minutes of annealing. Au/graphene contact R_C is reduced by 81%, while Ni/graphene contact R_C is reduced by 85% within the 4 min duration. After subsequent annealings of 60 minutes R_C remained almost unchanged. Interestingly, the contact resistance of metal/graphene Van-der-Waals type structure is reduced by a similar amount despite that graphene is on top of either physisorbed or chemisorbed metal.

The distinct situation occurred when sheet resistance (R_{Sh}) was measured. The small reduction of R_{Sh} after annealing was observed (Figure 3b). However, higher than usual R_{Sh} values were measured as annealing time was lower than 4 minutes.

Raman analysis.—Raman spectra were measured to investigate annealing time effect to graphene contact structures the both metal/graphene contact and SiO_2 /graphene ring area. Figure 4 shows Raman spectra of graphene on metal for both structures before and after annealing. NiC related peaks (two broad characteristic peaks at $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ and $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$) are not observed in Raman spectra of Ni/graphene structure. Figure 5 shows Raman spectra of SiO_2 /graphene ring, with two characteristic graphene peaks G and 2D bands and a flat background on SiO_2 as well as Ni and Au contacts. Raman peak positions and Full Width at Half Maximum (FWHM) were extracted from fitted Lorentzian shape components, and the graphs show the fitted spectra for ease of comparison between the different structures.

Before annealing G peak position of Raman spectra of Ni/graphene structure were redshifted comparing to Raman spectra of Au/graphene by 2 cm^{-1} . When structures were annealed, both G and 2D peaks blueshifted in comparison to non-annealed spectra. G peak position of Raman spectra of Au/graphene structure upshifted from by ΔG 1 cm^{-1} as a result of 124 minutes annealing. G peak position of

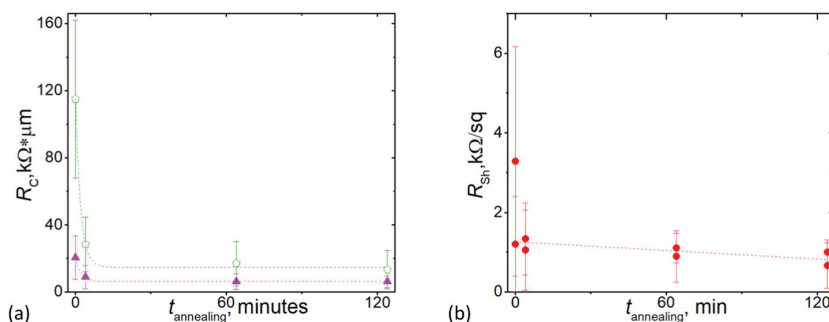


Figure 3. The change of contact resistance (a) on annealing time (green pentagons depicted Ni/graphene contact resistance and magenta triangles depicted Au/graphene contact resistance) and sheet resistance (b) (red dots) on annealing time. Error bars depict propagation of uncertainties of R_C (a) and R_{Sb} (b).

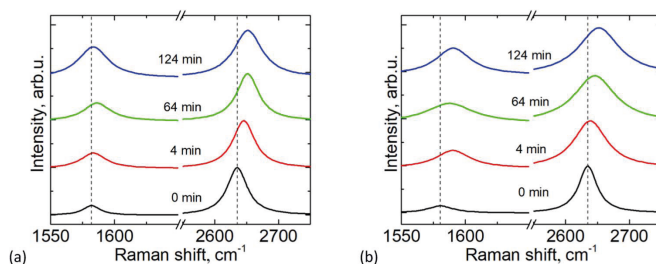


Figure 4. Change of Raman shift on anneal time of graphene on (a) Au and (b) Ni metal.

Ni/graphene upshifted by ΔG 11 cm^{-1} after 124 minutes annealing. Before annealing 2D peak position of Raman spectra of Au/graphene and Ni/graphene structures were almost identical. 2D peak position of Au/graphene contacts upshifted from by $\Delta 2D$ 12 cm^{-1} after 124 minutes annealing, while for Ni/graphene contacts it upshifted from by ΔG 17 cm^{-1} . G peak position of Raman spectra of graphene on SiO_2 /graphene ring blueshifted from by ΔG 9 cm^{-1} after 124 minutes annealing. 2D peak position of Raman spectra of graphene on SiO_2 substrate blueshift by 8 cm^{-1} after 124 minutes annealing. Comparing the blueshift of 2D peak after 124 minutes annealing, the shift of this

mode of metal/graphene is around two times larger than the shift of 2D spectra on SiO_2 /graphene ring area.

The trend of 2D versus G peaks positions indicated different behavior in Au/graphene and Ni/graphene structures as samples were annealed. Different slope of variations in 2D peak positions dependency on G peak positions on successive annealing define whether doping or strain process is dominating in graphene.⁹ We observed that slope (solid black line in Figure 6) of Au/graphene structure was 3.3

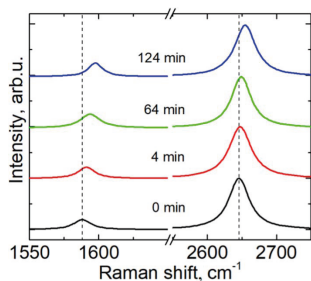


Figure 5. Change of Raman shift on anneal time of graphene on SiO_2 /graphene ring.

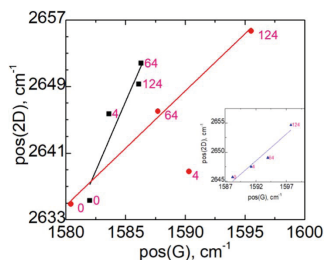


Figure 6. Thermally induced variations in $pos(2D)$ dependency on $pos(G)$ on successive annealing for Au/graphene contact (black squares) and Ni/Graphene contact (red dots). Variations in $pos(2D)$ dependency on $pos(G)$ on successive annealing for SiO_2 /graphene structures depicted in inset. Solid lines represented linear fitting of data.

Table I. The change of Raman shift peaks position and FWHM of metal/graphene structures before and after 4, 64 and 124 minutes annealing.

$t_{\text{annealing}}$, minutes	pos(G), cm^{-1}		pos(2D), cm^{-1}		FWHM(G), cm^{-1}		FWHM(2D), cm^{-1}	
	Au-Gr	Ni-Gr	Au-Gr	Ni-Gr	Au-Gr	Ni-Gr	Au-Gr	Ni-Gr
	0	1582	1580	2635	2635	18	25	38
4	1584	1590	2646	2639	24	33	42	63
64	1586	1588	2652	2646	26	45	42	79
124	1586	1596	2649	2656	29	33	44	78

observed. This value is higher than 1.9 which is referred as a minimal strain value. Therefore, that could lead to strong strain effect as Au samples were annealed. The slope of Ni/graphene structure was 1.4 which fell out of the graphical zone of strain. This lower value indicated that doping is dominant while Ni contact were annealed. Moreover, the slope of SiO_2 /graphene structures was 0.9, therefore, doping effect is expected in graphene on SiO_2 substrate while samples were annealed.

There are few mechanisms raised from contact and chemical doping which could result shift of G and 2D peaks. The blueshift of Raman spectra G and 2D peaks is attributed to doping.¹⁶ The blueshift of 2D peak, as well as broadening of this mode, is attributed to p-type doping.¹⁷ We assume that graphene on both metals is doped by p-type carriers. Moreover, the upshift of G and 2D Raman modes can be caused by compressive strain¹⁸ and.¹⁹ The same type of doping is observed for graphene on SiO_2 /graphene ring, however the magnitude of the doping is lower competing with graphene on metal. If the upshift of 2D mode is much larger than upshift of G mode strain effect is dominant.¹⁸ We observe, that strain effect is dominant on metal/graphene contact, while doping effect is dominant on SiO_2 /graphene ring. Moreover, Au/graphene contact showed larger strain effect than Ni/graphene contact.

FWHM(G) and FWHM(2D) of Raman spectra of metal/graphene increased after annealing. The FWHM(G) of Au/graphene structure increased from by $\Delta\text{FWHM(G)}$ 4 cm^{-1} after 124 minutes annealing, while FWHM(G) of Ni/graphene structure increased from by $\Delta\text{FWHM(G)}$ 9 cm^{-1} after 124 minutes annealing. The changes of FWHM(2D) of Au/graphene and Ni/graphene structures are $\Delta\text{FWHM(2D)}$ 13 cm^{-1} and $\Delta\text{FWHM(2D)}$ 54 cm^{-1} respectively. Whereas FWHM(G) and FWHM(2D) of Raman spectra of SiO_2 /graphene ring changed very slightly – from by $\Delta\text{FWHM(G)}$ -3 cm^{-1} and from by $\Delta\text{FWHM(2D)}$ 1 cm^{-1} after 124 minutes annealing.

Tables I and II indicate the changes of G and 2D peaks position and FWHM before and after annealing. Interestingly, the most significant broadening of G and 2D modes of graphene on metal for both structures is observed after 4 minutes annealing. However, the broadening of both Raman modes of graphene on SiO_2 is not observed. The increase of FWHM(G) can be related to disorder in graphene layer.²⁰ The defect related D peak was not detected in the Raman spectra in this study. However, the increase of FWHM(G) of metal/graphene structures as samples were annealed could be associated to reduced quality of graphene. The broadening in 2D mode of the annealed graphene

mainly attributed to the hole doping.²¹ Besides, the hole doping can be induce by atmospheric oxygen²² or water.²³

Discussion

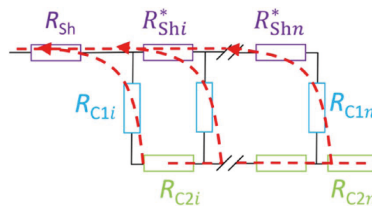
The simplified equivalent circuit was introduced (see Figure 7) to illustrate the changes of contact resistance and sheet resistance on annealing. We assume that contact resistance consist of two components – R_{C1} and R_{C2} . R_{C1} define the Van-der-Waals type contact. The contact should depend on the interface, which describe the gap between the metal contact and graphene layer. The gap could occur after wet transfer of graphene, therefore elimination of the interface could be expected as samples were annealed. This process could lead to reduced R_{C1} component. R_{C2} is another component which occur due to current crowding. The other component represented in the equivalent circuit is R_{Sh} which is regarding to the sheet resistance of SiO_2 /graphene ring.

The situation when current spreading occurs in metal/graphene contacts is described in²⁴ work. Schematically current spreading could be illustrated at Figure 7 (red dashed arrows). Regarding to R_{Sh} measurements we expect that current spreading could increase total resistance of sample. Moreover, large current spreading effects the sheet resistance while long charge transfer length incorporate an addition R_{Sh}^* component to R_{Sh} . Series of R_{Sh}^* components increase the total sheet resistance of the structure. When samples are annealed the interface between graphene layer and the metal is reduced. Therefore, more effective current crowding is expected as samples were annealed.

We observed that 4 minutes annealing significantly improved metal/graphene contact reducing R_C . The reduction of R_C could be attributed to removal of the interface between metal contact and graphene. R_{C2} is another component of the contact resistance. R_{C2} could be dependent on doping of graphene layer confirmed by blueshift and G and 2D modes and broadening of 2D mode. Other component which define the metal/graphene contact is R_{Sh}^* . This component represent graphene layer on the metal contact. Also, R_{Sh}^* should be sensitive on O_2 or PMMA removal as well as graphene layer on SiO_2 substrate. Therefore, changes of graphene on SiO_2 substrate should explain the significance of R_{Sh}^* to contact resistance. R_{Sh} is other component which describe sheet resistance of graphene on SiO_2 substrate. Oppositely to metal/graphene contact we observe slight narrowing of G mode of SiO_2 /graphene ring, while FWHM(2D) of

Table II. The change of Raman shift peaks position and FWHM of SiO_2 /graphene structure before and after 4, 64 and 124 minutes annealing.

$t_{\text{annealing}}$, minutes	pos(G, 2D), cm^{-1}		FWHM(G, 2D), cm^{-1}	
	G	2D	G	2D
	0	1587	2647	17
4	1589	2649	17	37
64	1594	2650	15	34
124	1596	2655	15	36

**Figure 7.** Current flow from metal contact to graphene layer in metal/graphene contact.

SiO₂/graphene ring remained almost unchanged. According Raman analysis, the small reduction of sheet resistance can be attributed to p-type doping of graphene layer. This type of doping is confirmed by blueshift of G and 2D modes. However, the blueshift of 2D mode of SiO₂/graphene ring is lower than in metal/graphene case, where addition contact doping is expected. According Raman analysis doping in metal/graphene interface induced by annealing is observed, therefore formation of chemical bonds between graphene layer and metal is expected.

Conclusions

We conclude that in contact anneal process the largest reduction of contact resistance is observed after 4 min annealing. The subsequent annealing does not improve considerably the contact resistance, only increases the p-type doping in the graphene layer. The metal induced doping is observed for both Ni and Au contacts. Raman spectroscopy allows to associate doping to graphene with the change in electrical measurements on annealing process. We observe much larger doping from nickel contact to graphene layer. However, strain effect is dominant in Au/graphene structure as contacts are annealing. The small decrease of R_{Sh} can be explained by atmospheric oxygen or water doping to graphene layer.

Acknowledgments

The part of this work was supported by the Research Council of Lithuania project LAT 11/2016.

ORCID

Andrius Sakavičius  <https://orcid.org/0000-0002-5131-3328>

References

1. F. Xia, V. Perebeinos, Y. M. Lin et al., *Nat. Nanotechnol.*, **6**, 179, (2011).
2. M. Liu, X. Yin, E. Ulin-Avila et al., *Nature*, **474**, 64, (2011).
3. X. Gan, R. J. Shiue, Y. Gao et al., *Nat. Photonics*, **7**, 883, (2013).
4. Y. D. Kim, H. Kim, Y. Cho et al., *Nat. Nanotechnol.*, **10**, 676, (2015).
5. S. Song, T. Y. Kim, O. J. Sul et al., *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 1183506 (2014).
6. M. Lukosius, J. Dabrowski, J. Kitzmann et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 33786, (2016).
7. B. Liu, I. S. Chiu, and C. S. Lai, *Vacuum*, **137**, 8, (2017).
8. Y. C. Lin, C. C. Lu, C. H. Yeh et al., *Nano Lett.*, **12**, 414, (2012).
9. J. E. Lee, G. Ahn, J. Shim, T. S. Lee, and S. Ryu, *Nat. Commun.*, **3**, 1024 (2012).
10. W. S. Leong, C. T. Nai, and J. T. Thong, *Nano Lett.*, **15**, 3840, (2014).
11. Z. Cheng, Q. Zhou, C. Wang et al., *Nano Lett.*, **11**, 767, (2011).
12. P. A. Khomyakov, G. Giovannetti, P. C. Rusu et al., *Phys. Rev. B*, **79**, 1, (2009).
13. J. Kang, D. Shin, S. Bae et al., *Nanoscale*, **4**, 5527, (2012).
14. A. J. Willis and A. P. Botha, *Thin Solid Films*, **146**, 15, (1987).
15. J. Klootwijk and C. E. Timmering, *ICMST Proc. Int. Conf. Microelectron. Test Struct.*, **17**, 247 (2004).
16. A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty et al., *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 210, (2008).
17. W. X. Wang, S. H. Liang, T. Yu et al., *J. Appl. Phys.*, **109**, 07C501 (2011).
18. T. M. G. Mohiuddin, A. Lombardo, R. R. Nair et al., *Phys. Rev. B*, **79**, 205433 (2009).
19. M. Huang, H. Yan, C. Chen, D. Song, T. F. Heinz, and J. Hone, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **106**, 7304, (2009).
20. A. C. Ferrari, S. E. Rodil, and J. Robertson, *Phys. Rev. B*, **67**, 155306 (2003).
21. D. M. Basko, S. Piscanec, and A. C. Ferrari, *Phys. Rev. B*, **80**, 165413 (2009).
22. J. Shim, C. H. Lui, T. Y. Ko, Y. J. Yu, P. Kim, T. R. Heinz, and S. Ryu, *Nano Lett.*, **12**, 648, (2012).
23. S. Ryu, L. Liu, S. Berciaud et al., *Nano Lett.*, **10**, 4944, (2010).
24. K. Nagashio and A. Toriumi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 070108 (2011).

2 publikacija/2st publication

Long distance distortions in the graphene near the edge of planar metal contacts

A. Sakavičius, G. Astromskas, V. Bukauskas, M. Kamarauskas, A. Lukša, V. Nargelienė, G. Niaura, I. Ignatjev, M. Treideris, A. Šetkus

Thin Solid Films **698** (2020) 137850

DOI: 10.1016/j.tsf.2020.137850

Atspausdinta su leidimu/Reprinted with permission from Thin Solid Films [167].



Long distance distortions in the graphene near the edge of planar metal contacts

A. Sakavičius^{*}, G. Astromskas, V. Bukauskas, M. Kamarauskas, A. Lukša, V. Nargelienė, G. Niaura, I. Ignatjev, M. Treideris, A. Šetkus

Center for Physical Sciences and Technology, Saulėtekio av. 3, 10257 Vilnius, Lithuania

ARTICLE INFO

Keywords:

Compressive strain
Contact transition zone
Circular transmission line method
Graphene
Metal-graphene contacts
Raman spectroscopy

ABSTRACT

The properties of the planar junction between graphene layer and thin film metal structures are important for formation of the electronic devices integrating the structures of the two-dimensional materials. However, the properties of the graphene-metal contacts are still weakly controlled in the large area device fabrication. In this report we demonstrated an approach acceptable to characterize the long distance distortion area produced by the metal contact edges in the graphene monolayer. The systematic analysis of the Raman maps of the graphene is performed aiming to describe the changes in the graphene monolayer produced by the technology dependent parameters in the planar structures used for the measurements by the circular transmission line method. It was proved that Au contacts produce the compressive strain in the graphene layer in the distances up to about 2–4 μm from the contact edges. The transition between the *n*- and *p*-type of the doping is combined with the compression strain in the long distance graphene distortion area close to the Ni-contact edges. An equivalent electrical circuit is proposed for description of the graphene distortion area near the contact edges.

1. Introduction

Minimization of the contact resistance typically is one of the priorities in the development of electronic devices. The task requires an optimization of the conditions for a contact technology. Solution is dependent on the fundamental understanding of the interaction between the materials and the related changes in the vicinity of the boundary areas of the contacts. In the graphene based structures, an integration technology of the electronic devices is significantly complicated by the remarkable changes in the graphene mono-layers after connection with the other components of the system. The practical results are frequently much more complicated because the technological methods result in the changes of the properties that can hardly be predicted from the theoretical models based only on the fundamental understanding of the material structure and basic mechanisms of the interactions. Nevertheless, the fundamental models of the devices with the two-dimensional materials explained specific characteristics of these devices. Theoretical and experimental study had proved a significant dependence of the charge transport on the graphene-metal interaction in the graphene monolayer with the top metal contacts [1]. It was demonstrated by the extensive investigations reviewed in [2] that this interaction plays an essential role in the functioning of the

graphene based field effect transistors. The functioning were typically dependent on the contact resistance that frequently was a result of the specific properties of the junctions produced by the integration of the two-dimensional (2D) layers with the three dimensional (3D) materials [3]. As device engineering strategies, vertical stacking and lateral connection of the layers, have resulted in the demonstration of a large variety of the electronic devices with unique properties [4]. The most promising results were obtained by the methods acceptable to fabricate the van der Waals heterostructures with the 2D materials. In spite of sufficiently well-developed numerous methods that were critically compared in the recent review [5], there is still a lack of clear understanding of the fundamental restrictions on the technological methods in the device engineering, considering that the task can be accomplished in two diverse constructions namely top-metal on graphene and bottom-metal under graphene. Clear understanding of the problem is highly important for a development of the technologies acceptable to produce the devices on a large scale substrates.

Significant discrepancies between theory and experiment can be revealed in the interpretation of an influence of metals on the sheet resistance of a graphene monolayer with two side contacts. It is commonly proved that the Fermi energy shift ΔE_F is dependent on the graphene-metal interaction in the van der Waals type contact [1–3]. An

^{*} Corresponding author.

E-mail address: andrius.sakavicius@fmc.lt (A. Sakavičius).

<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.137850>

Received 12 August 2019; Received in revised form 5 February 2020; Accepted 6 February 2020

Available online 08 February 2020

0040-6090/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

influence of individual metals on ΔE_F was demonstrated for graphene on metal by the first-principles calculations [6]. In a planar structure, a transition region was commonly obtained between the joined and free-standing regions in the graphene sheet [7]. In spite of a dependence on the theoretical approach and material parameters, the length of the transition zone was typically between about 5 Å [7] and about 60 nm [8]. The calculations demonstrated that it is difficult to separate the transition zone input from the contact resistance measured in the graphene layer with the side contacts by the transmission line method (TLM) [1]. Recently it was demonstrated that the transition zone can be quantitatively described by a special junction resistance after thorough comparative analysis of the experimental results obtained by the diverse methods [9,10]. However, the explanation of the results was quite general and an influence of the technology on the quality of the tested structures was omitted. The investigations of the technology of graphene field effect transistors for a large-area flexible electronics clearly demonstrated that the fabrication processes can produce large-scale zones of strained graphene along the contact lines in the planar structures [11]. Significantly high strain was detected at the distances of about 2–3 μm from the contact line in the graphene layers [11]. Moreover, the presence of sufficiently large areas of graphene possibly affected by the metal was experimentally detected by Raman spectroscopy in the planar TLM samples fabricated by the methods of the electron-beam lithography [12]. However, it follows from the previous reports that the present state of the model description is insufficient to separate the unintentional modification of the graphene produced by the technology from that of the fundamental origin and an additional information is highly required.

In this report we present the results that were acceptable to distinguish the charge doping from the mechanical deformation of the graphene in the vicinity of the planar junctions in the graphene layers with the side metal contacts. The results were obtained in the samples fabricated by the photolithography methods combined with the wet process transfer of the graphene layers on the substrates with the circular transmission line method (CTLM) contacts. The strong bonding (Ni) and weak bonding (Au) metals were used for the CTLM contacts. The samples were characterized by the electrical parameters, Raman spectroscopy, and the methods of the scanning probe microscopy (SPM).

2. Experiments and approaches

2.1. Materials and preparation

In this study, the samples were arranged as a graphene layer with the side metal contacts on the bottom of the structure and were adapted for the investigations of the metal – graphene contacts by the CTLM method. Therefore, the standard photolithography was used to form the CTLM electrical contacts in the metal films. The films were deposited by a dc-magnetron sputtering from the pure Au and Ni metal targets in an argon atmosphere. The metal films were deposited on a silicon substrate with an insulating SiO_2 layer of thickness about 250 nm. The thickness was equal to about 80 nm for the Ni films and about 160 nm for Au. A wet chemical method was used to transfer a graphene layer from the growth substrates on the top of the CTLM contacts. Typically metal contacts are patterned on the top of graphene layer. However, graphene should be uncovered by the layer of metal in order to observe changes of metal/graphene interface. The commercially available monolayer graphene from Graphenea (Spain) was used in our experiments. The graphene was transferred by a commonly known technique using poly(methyl methacrylate) as it was described in [13]. The residues were removed from the CTLM samples by careful rinsing in chloroform. After this samples were washed in isopropyl alcohol. The arrangement of a sample group is schematically illustrated in Fig. 1. In the figure, the metal film contacts were shown by yellow layer. The gap between the contacts was formed by wet chemical etching and was

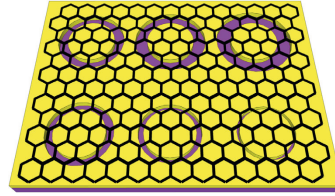


Fig. 1. Schematic image of a CTLM structure. Si/SiO₂ substrate is depicted by the purple rings. Metal contacts are illustrated by the yellow layer covered with black honeycombs representing graphene sheet (not to scale). More details provided in the text.

represented by the purple rings in Fig. 1. The diameter of inner circular contact was constant and equal to 100 μm . The distance between the outer and inner electrical contacts were individual to each element in the sample group and was equal to 5, 10, 15, 20, 25 and 30 μm , respectively. The gap with individual distance was visualized by the purple rings of individual width illustrating the Si/SiO₂ substrate area in the gap bottom. In Fig. 1, the top layer of the graphene sheet was represented by the layer of black honeycombs (not to scale).

2.2. Characterizations

The surface morphology and surface potential of the samples were characterized by the atomic force microscopy and Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM), respectively. Measurements were performed by the SPM D3100 / Nanoscope IVa (Veeco) under the ambient conditions. The topography was obtained in the tapping mode. The contact potential difference (CPD) was measured by the KPFM with the constant probe lift height = 20 nm and the controlled amplitude modulation. The frequency of the modulation was matched to the eigenfrequency of the cantilever. The obtained surface potential was calibrated on highly oriented pyrolytic graphite substrate and the work function was calculated.

The Raman spectra were measured on the surfaces of the CTLM samples. We obtained the maps of the Raman spectra over large areas of the samples at room temperature in the laboratory atmosphere. In the experiment, Raman spectra were obtained by an inVia spectrometer (Renishaw, UK) with a CCD camera that was thermo-electrically cooled down to $-70\text{ }^\circ\text{C}$ and a microscope. The excitation was produced by a 532 nm laser and the beam was focused into the spot with the diameter of 1 μm on the samples surface. The 50x/0.75NA objective was used during the measurements. The excitation power at the sample surface did not exceed 5 mW. The Raman scattering wavenumber axis was calibrated by the silicon peak at 520.7 cm^{-1} . For Raman map measurements 0.5 μm scan step was used. The parameters of the bands in the Raman spectra were deduced by fitting the experimental spectra with the Gaussian-Lorentzian shape components.

In the CTLM samples, the voltamperic characteristics (VACH) were measured by a 4200-SCS Parameter Analyzer (Keithley Instruments, Inc.) in a Summit Probe Station 11,000/12,000 (Cascade Microtech, Inc.). Based on the VACH, the electrical resistance R_L was calculated for each individual sample. Typical dependence of the sample resistance on the distance between the contacts L_C is illustrated for a group of the CTLM samples in Fig. 2.

The dependence of the sample resistance on the distance between the contacts was used for calculations of the contact resistance R_C and the graphene sheet resistance R_{sh} . Accepting the current crowding effect, the transfer length L_C was obtained from the dependence R_C versus L_S . The parameters were obtained for all the groups of the CTLM samples with Au and Ni contacts. The scattering of the measured resistances was quite large and the uncertainties in the quantitative

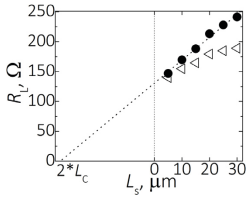


Fig. 2. Dependence of the sample resistance R_s on the distance between the contacts L_s in a series of the CTLM samples. Experimental points are presented by unfilled black triangles, solids black dots represent calculations according to the CTLM geometry correction in [14]. R_{sh} is obtained from the slope of R_s vs. L_s . The intercept of resistance at $d = 0$ is the contact resistance $R_c = R_s/2$.

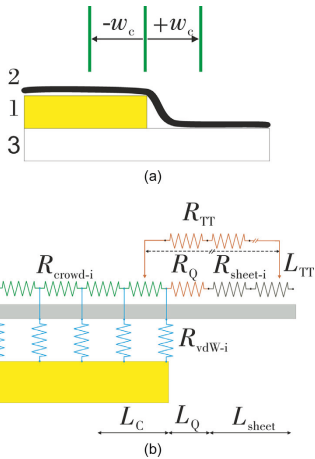


Fig. 3. Schematic representation of an arrangement of the contact zone (a) and an equivalent electrical circuit (b) in the samples with a planar construction obtained by a mechanical transfer of a graphene sheet (2) onto thin film metallic contact (1). Detailed explanation is given in the text.

description of R_c and R_{sh} were noticeable. Assuming that the graphene defects were distributed evenly in the layer, we accepted the working model of the CTLM samples that schematically had split the samples into the contact zone and the flat surfaces zones. The model of the samples was illustrated in Fig. 3.

As it can be seen in Fig. 3a, the graphene layer was accepted being homogeneously attached to the surface of metal contact and the SiO_2/Si substrate if the zone was sufficiently far from the boundary of the contacts. In contrast to this, the graphene sheet was accepted being highly distorted in the vicinity of the contact boundary. The zone in the vicinity of the contact boundary was described by the contact edge distance w_c . In this study the distance w_c was accepted being the same on the both sides from the contact boundary. We used this model for an identification of the specific features in the experimental results obtained in this study. In Fig. 3b, an equivalent electrical circuit model is illustrated for the CTLM samples arrangement of that schematically was represented in Fig. 3a. In the circuit, the R_{vdW} denote contact resistance. R_{crowd} corresponding to current crowding effect. Both these resistances are in parallel resistor network. Total sheet resistance R_{TT} consist of series resistor. The first resistor represents the edge effect resistance R_Q .

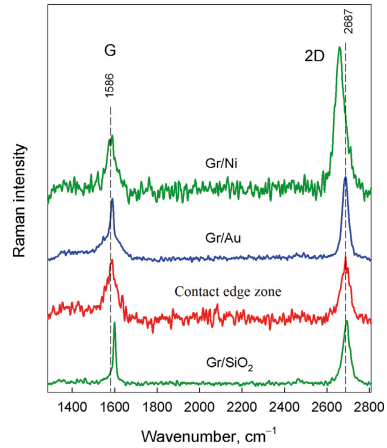


Fig. 4. Resonance Raman spectra of graphene at different sample places. Excitation wavelength is 532 nm.

The second resistor depicts graphene sheet resistance R_{sheet} . This equivalent circuit model was used in our study for an interpretation of a relationship between the properties of the samples and the electrical characteristics of the graphene layer with the metal side contacts.

3. Results and discussions

The Raman spectra were obtained over a large area in all our CTLM samples. The Raman spectra were used to build up the Raman maps for the tested samples. In all the maps, the lines commonly known as the G and 2D lines in the Raman spectra were used to characterize the graphene monolayer.

Resonance Raman spectroscopy is extremely sensitive technique for molecular level characterization of structure of graphene-related materials [15–19]. Fig. 4 shows typical resonance Raman spectra from graphene layer at different studied sample places.

Two features located near 1586 and 2687 cm^{-1} correspond to characteristic graphene-type structure G and 2D band, respectively. The G band belongs to E_{2g} symmetry and is associated with in-plane stretching vibrations of sp^2 -hybridised carbon atom pairs. The 2D band is an overtone of D mode. Contrary to G and 2D bands, the D mode (A_{1g} symmetry) is forbidden in Raman spectra of idealized graphene-type structure, and it becomes active in the presence of any disorder. This mode is expected to be visible in the vicinity of 1350 cm^{-1} [20]. On can see from Fig. 4 that this mode is very weak or absent in our graphene spectra, indicating high structural quality of the studied coatings. Comparison of graphene spectra obtained from different places reveals changes in peak positions and relative intensities. Analysis of parameters (peak position, relative intensity, and width) of G and 2D bands provides detailed information on structure of graphene layers [15–20].

The intensities and the peak positions over the surface area were visualized in the maps. Typical one sample set of the Raman maps were graphically presented in Fig. 5 for the sample with Au contacts.

The color rings can be easily seen in the line intensity maps in Fig. 5a and b. These rings were associated with the sample surfaces that were clear from the metallic films because of well-known enhancement of the Raman spectra in the three-layer stack air – 2D material – SiO_2 on the Si substrate [1,2]. This constructive enhancement of the Raman intensities were thoroughly analyzed in [1,2] for the samples with SiO_2

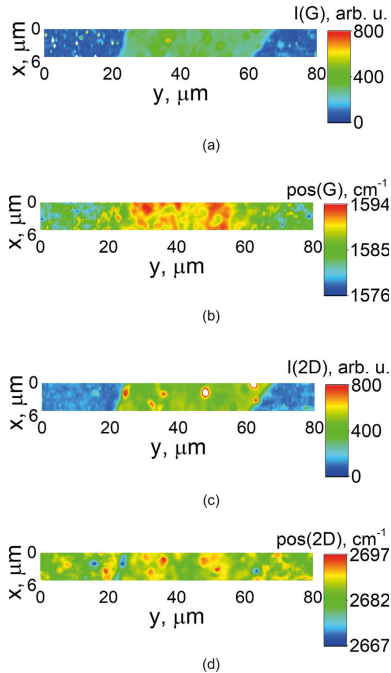


Fig. 5. Maps of the Raman spectra measured for the graphene-on-metal CTLM structures with Au contacts. Intensity (a, c) and peak (b, d) position maps are presented for the G (a, b) and 2D (c, d) lines. Designations x and y are describing the width (x) and the length (y) of Raman scan area.

thickness about 250–300 nm. The areas outside the rings in Fig. 5a and b were characterized by the extremely suppressed Raman intensities. These areas were identified as the graphene on the metallic contacts in our CTLM samples. It must be noted here that we detected the changes in the Raman intensities in some parts inside the rings as e.g. in Fig. 5b. In spite of lack of clear understanding about these spots inside the rings, we were able to identify the edges of the metallic contacts with sufficient accuracy for our study. The geometric shape and corresponding dimensions were identified by the approach in each of the maps similar to that shown in Fig. 5.

Accepting the contact edge description, we described the transition zones between the metal contact and the SiO₂ surfaces in the CTLM samples. As a result, we have split the CTLM structures into three zones representing the surfaces of the graphene monolayer with the individual interface, namely (i) on the metal film, (ii) on the SiO₂/Si substrate and (iii) on the technologically produced step of the metallic film. The step zone also included limited areas of the surfaces extending to one side from the edge equally to that to the opposite side from the edge. The extent of this area in the vicinity of the metallic film step-like edge was quantitatively limited by the distance w_c from the contact edge (see Fig. 3a). In our experiments, we analyzed the zones with w_c equal to ± 2 , ± 4 and ± 8 μm representing three zones with individual dimensions. It must be noted here, that the width of all the zones was the same and equal to 6 μm , while the length of scan zone was equal to w_c μm .

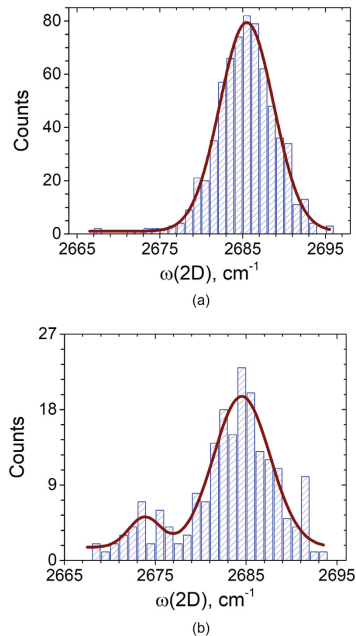


Fig. 6. Distribution of the 2D peak position over the surface area on (a) Gr/Au and (b) the step Gr/Au-Gr/SiO₂ zone ± 2 μm .

We analyzed the statistical variation of the peaks positions of the Raman lines 2D and G in the Raman maps in all the identified zones in the CTLM samples. For each of the zones in the maps in Fig. 5, we obtained the statistical distributions of the detected peak positions of the 2D and G lines. Typical results are illustrated in Fig. 6 by the 2D peak positions and in Fig. 7 by the G lines positions.

It followed from our analysis that there were two major types of the distributions. In the one type, a single maximum histogram was obtained as it is illustrated in Fig. 6a and Fig. 7a and b. These distributions can be approximated by a single Gauss function similar to the commonly known normal distribution. This type of normal distributions was typically obtained for the graphene on the flat surfaces on both the metal films and the SiO₂ substrates. It must be noted here, that the analyzed areas were sufficiently far from the contact edges.

Another type of the histograms were complex in the shape so that a few maximums can be detected in these histograms. A multi-component distribution was illustrated in Figs. 6b and 7c by typical histograms obtained for the 2D and G peaks positions for the Au and Ni based CTLM samples respectively. The multi-component distributions were frequently obtained for the zones in the vicinity of the contact edges as it is for the histograms in Figs. 6b and 7c. These histograms were approximated by a sum of a few Gaussian functions fitted to the corresponding maximums. Accepting each Gaussian function as an individual component for the most probable peak positions of the corresponding Raman modes, the features of the flat zones can be separated from the characteristics of the modified surfaces in the multi-component histograms. Based on this, the components 2685 cm^{-1} (Fig. 6), 1583 cm^{-1} and 1599 cm^{-1} (Fig. 7) were accepted as the flat zone features because only these peaks were present in the pure flat

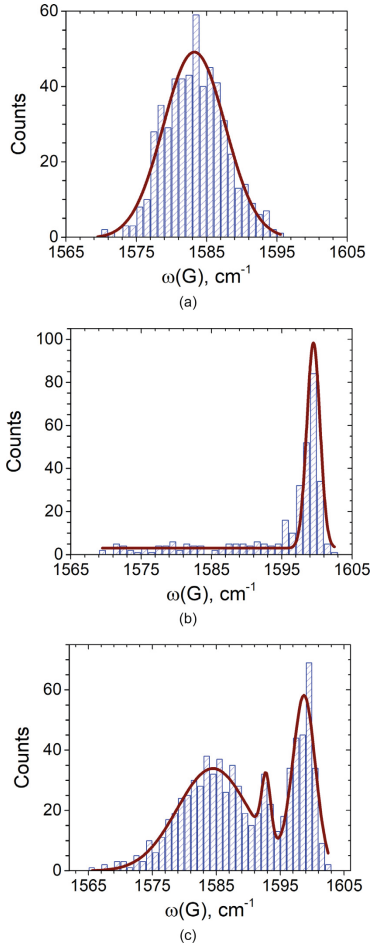


Fig. 7. Distribution of the G peak position over the surface area on (a) Gr/Ni and (b) Gr/SiO₂ and (c) the step Gr/Ni - Gr/SiO₂ zone +/- 8 μm.

zone spectra. The other peaks were associated with the modified surface components detected at 2674 cm⁻¹ in Fig. 6b and 1593 cm⁻¹ in Fig. 7c. Using this approach we had analyzed the histograms obtained from the Raman maps of all the zones in our CTLM samples. The obtained peak positions were graphically summarized as the dependence of the obtained peaks positions versus the distance w_c in Fig. 8.

The results in Fig. 8a and b graphically disclosed a relationship between the Raman maps of the edge zones and the flat surfaces in the Au and Ni based samples respectively. Based on the relationship the edge specific components of the Raman maps were distinguished from the flat zone analogous components. For this the edge zone length w_c dependent components (I, II, III, IV in Fig. 8a and 1, 2, 3, 4, 5, 6 in

Fig. 8b) were compared with the positions of the peaks of the 2D and G modes for the purely flat surfaces. These flat surface peaks were accepted as the asymptotic values expected for the analogous components in the edge zone maps with the length $w_c \rightarrow \infty$. The short horizontal bars at the right hand axis depicted these asymptotic values V, VI, VII, VIII in Fig. 8a and 7, 8, 9, 10 in Fig. 8b. It can be seen that, with increasing w_c , the component I approached the asymptotic value V as well as III \rightarrow VII and IV \rightarrow VIII for the Au based samples in Fig. 8a. Only the component II was quite far from the asymptotic value VI in Fig. 8a. For the Ni based samples the component 1 was associated with 7, 3 with 8, 4 with 9 and 5 with 10 in Fig. 8b. The pair of the components 2 and 6 were supposed being the edge specific features in the Ni based samples. On the basis of the asymptotic relationship between the components in Fig. 8a and b the flat surface components can be identified in the Raman maps of the edge zones.

For the purely flat surfaces, the asymptotic values represented the peak positions of the 2D (V, VI in Fig. 8a and 7, 8 in Fig. 8b) and G (VII, VIII in Fig. 8a and 9, 10 in Fig. 8b) modes of graphene on the metal contacts (VI, VIII for the Au film in Fig. 8a and 8, 10 for the Ni film in Fig. 8b) and the SiO₂/Si substrate (V, VII in Fig. 8a and 7, 9 in Fig. 8b). Accepting these flat zone parameters as the asymptotic parameters, the component I (Fig. 8a) of the 2D Raman mode was related to the Au-graphene interaction only in the close vicinity of the contact edge ($|w_c| \leq 2 \mu\text{m}$) because it seemed reasonable to accept I \rightarrow VI for $w_c \rightarrow 0$. Based on I \rightarrow V for $w_c \rightarrow \infty$ the interaction between the SiO₂ and graphene was accepted being dominant in the Raman maps of the edge zone with $|w_c| \geq 4 \mu\text{m}$.

The component IV of the G mode in Fig. 8a was associated with the pure flat Au surface component VIII for $w_c \rightarrow \infty$. We think that the component III of the G mode in Fig. 8a was mostly related to the graphene properties on the flat SiO₂ surfaces (VII in Fig. 8a).

As it can be seen in Fig. 8b, the component 1 of the Raman 2D mode was practically independent of the edge zone length w_c and was equal to the component 7 obtained as the asymptotic characteristic of the flat SiO₂ surface. The edge area component 4 was similar to the flat SiO₂ zone G peak position 9. In the Raman maps, the components 3 and 6 of the Ni-based edge zones (Fig. 8b) were similar to the Ni-flat surface peaks of the 2D (label 8) and G (label 10) respectively. The similarity based association between the edge zone and flat surface components was equally justified for the short edge zones with $|w_c| = 2 \mu\text{m}$ as well as for the long zones with $|w_c| = 8 \mu\text{m}$. We think that these edge zone components can be originated from the same interaction between graphene and the surface as in the case of the flat surface area. It is worthy of note here, that the additional components of the 2D (label 2) and G (label 5) modes were also detected in the Raman maps of the Ni contact edge zones and these additional components were not associated with the flat surface components. The 2D component 2 was too low compared to the flat SiO₂ surface component 7. The G component 5 was obviously blue shifted with respect to the flat Ni surface component 10 in the maps far from the contact edge ($|w_c| = 8 \mu\text{m}$) where the purely flat surface characteristics were expected to be the dominant factor originating the Raman spectra. Aiming to better understand the relationship between the edge zone and flat surface components in the description of the graphene layer we analyzed the line intensities of the Raman spectra.

The component intensities versus the contact edge zone distance w_c were illustrated for the Au and Ni CTLM samples in Fig. 8c and d respectively. The results in Fig. 8c and d graphically represented the partial amounts of the components in the histograms obtained from the edge zones in the Raman maps. In these calculations, the sum of the counts under the fitted normal distribution was obtained for each component in each of the analyzed histograms. Then, the sum was divided by the segment area. As a result, a density of the aggregated amount A_{Aj} was obtained for the individual component in the histogram. The graphics in Fig. 8c and d represented the normalized amounts A_{Soj} ($A_{Soj} = A_{Aj}/A_{min}$) with the weighing parameter A_{min}

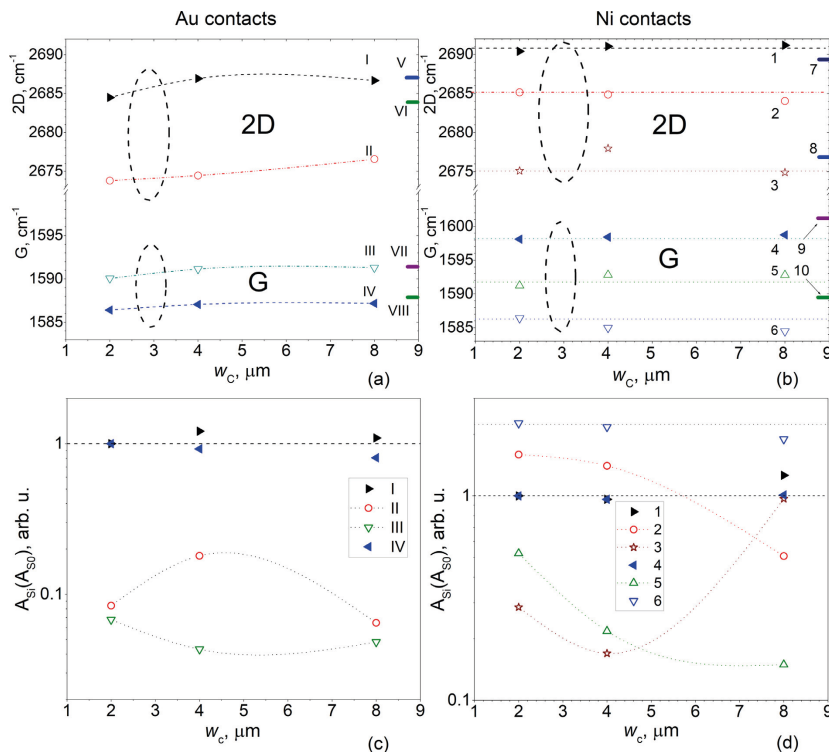


Fig. 8. Relationship between the statistical parameters describing the distribution of the 2D and G modes over the Raman maps and the dimensions (distance w_c) of the analyzed area adjacent to the contact edge in the CTLM samples. The multi-component probabilistic distributions of the 2D and G modes are represented by the component mean peak positions 2D and G (a and b) and the total area under distribution curve of individual component (A_{sj} in c and d). The parameters were obtained for the CTLM samples with Au (a and c) and Ni (b and d) metal contacts. The parameters for the dominant components were presented by full points whereas the secondary components were presented by open points in Fig. 8c (labels I and IV) and 8d (labels 1 and 4). An extension of the graphene distortion zone into the flat surface regions was quantitatively evaluated from the dependence of $A_{sj}(A_{s0})$ on the distance w_c for the other components. In this evaluation the ratio $A_{sj}(A_{s0})$ was accepted being the partial amount of an individual component in the histogram obtained for each individual zone. Assuming each pixel in the Raman map as a single event in the histogram of all the counts, we used the standard deviation σ of the amount of the detected components as the limiting criteria acceptable to separate the dominant components from the other ones. As a result, we compared the distortion zones for values of the limiting criteria, namely one σ (1σ) interval and two σ (2σ) intervals. Accepting 1σ for the criteria, the lowest detectable level for an individual component was set equal to $0.3A_{sj}$ whereas it was about $0.05A_{sj}$ for 2σ .

equal to A_{Aj} of smallest segment with $|w_c| = 2 \mu\text{m}$. In addition in Fig. 8c and d, the components with the highest intensity were accepted being the dominant components used as the reference data for the comparison of the changes in the proportions between the components with an increase in the edge zone distance. The intensities of the other components A_{s0j} were renormalized with respect to the dominant ones. For this, the ratio between of each of the secondary components (A_{s0j}) and that of the corresponding dominant component (A_{s0}) was calculated $A_{sj}(A_{s0}) = A_{s0j}/A_{s0}$. These amounts $A_{sj}(A_{s0})$ were graphically plotted as the dependence versus w_c for the Au and Ni samples in Fig. 8c and d respectively. The parameters for the dominant components were presented by full points whereas the secondary components were presented by open points in Fig. 8c (labels I and IV) and 8d (labels 1 and 4).

It followed from the analysis of the intensities that the dominant components A_{s0} were practically independent of the segment area (w_c) for both 2D and G Raman modes ($A_{s0} = 1$). Similar results were obtained for all the samples as shown in Fig. 8c (labels I and IV) and 8d (labels 1 and 4). An extension of the graphene distortion zone into the

flat surface regions was quantitatively evaluated from the dependence of $A_{sj}(A_{s0})$ on the distance w_c for the other components. In this evaluation the ratio $A_{sj}(A_{s0})$ was accepted being the partial amount of an individual component in the histogram obtained for each individual zone. Assuming each pixel in the Raman map as a single event in the histogram of all the counts, we used the standard deviation σ of the amount of the detected components as the limiting criteria acceptable to separate the dominant components from the other ones. As a result, we compared the distortion zones for values of the limiting criteria, namely one σ (1σ) interval and two σ (2σ) intervals. Accepting 1σ for the criteria, the lowest detectable level for an individual component was set equal to $0.3A_{sj}$ whereas it was about $0.05A_{sj}$ for 2σ .

Accepting the 1σ criteria, in Fig. 8c, only the dominant components were above $0.3A_{sj}$ in all the contact edge zones ($w_c \geq 2 \mu\text{m}$). For the criteria of the 2σ interval (above $0.05A_{sj}$), the components specific to the edge zones can be trace even in the areas with $w_c = 4-8 \mu\text{m}$ in the Au-samples. Compared to that the graphene distortion zones were significantly larger in the Ni-CTLM samples. It followed from the results in Fig. 8d that all the components were detected in all the tested edge

zones of the Ni contacts if the criteria of the 2σ interval was accepted. For the criteria of the 1σ interval, the edge specific components were clearly detected (labels 2 and 5 in Fig. 8d) in the distances up to about 2–4 μm from the Ni contact edge. Part of the unique components assigned to the edge properties (labels 2 in Fig. 8d) were detectable in the largest edge zones even for the criteria of the 1σ interval. These components were accepted as the fingerprints for the graphene distortion zone in the vicinity of the metal contact edge in the planar CTLM samples.

The long distance distortion of graphene was explained by two effects, namely the deformations in the structure and the doping of graphene. The two effects were separated analyzing the correlations between the peak positions of the Raman modes 2D and G. The changes in the peaks positions of the 2D and G Raman modes depend on the two mechanisms originated from the changes in the doping and strain in the graphene monolayer. Graphical visualization of a relationship between the 2D and G peaks positions by a statistical correlation map 2D versus G is acceptable to detect both of the mechanisms without an explicit analysis of the modes even if the changes are small. The approach was demonstrated for a graphene monolayer in [21] and extended for diverse tasks in a series of studies [21–27]. According to this method, the Raman maps of all the zones were transformed to the graphical representation of 2D vs. G for all the Au and Ni based CTLM samples. These graphical plots were illustrated in Fig. 9. There were two general principles in this 2D vs. G study. First, we selected the same three zones of the sample surfaces as in the histograms analysis and used individual symbols in the graphics in Fig. 9. Second, the component reduction filters based on the criteria of the 1σ and 2σ were used for the two sensitivity levels of the 2D-G maps. As a result, the 2D and G peaks were collected from the data that satisfied the confident interval of the 1σ standard deviation. These results were shown for the Au and Ni CTLM samples in Fig. 9a and b respectively. The 2D and G peak positions that satisfied the 2σ confident interval were presented in Fig. 9c and d for the Au and Ni contacts respectively. Therefore, two versions (1σ and 2σ) of each 2D-G correlation diagram were constructed and graphically illustrated by the 2D-G maps in Fig. 9.

In the 2D-G correlation diagrams, it was unexpected that the data points had obviously formed a few clusters in Fig. 9. Typically, three clusters were identified in these 2D-G maps. The clusters were clearly related to the specific zones in the CTLM samples. As it can be understood from Fig. 9, the contact edge zones were typically represented by the 2D-G clusters (z_e) that were located between the two flat zone clusters. The clusters of the metal flat surface (z_m) were typically detected at the lowest peak positions of the Raman G mode. In Fig. 9a and b that were obtained under the criteria of the 1σ interval, the boundary between the metal zone cluster z_m and the contact edge cluster z_e was at the position G equal to about $\sim 1585\text{--}1586\text{ cm}^{-1}$. In contrast to the metal, the flat SiO_2 surface cluster z_{SiO_2} was typically detected at the highest peak positions of the Raman G mode. As it followed from the results, the boundary between the SiO_2 cluster z_{SiO_2} and the edge cluster z_e was obviously dependent on the contact metal in this study. It must be noted here, that there was some overlap between the adjacent clusters in the 2D-G maps for all the CTLM samples. The overlap between the adjacent clusters was obvious in the 2D-G maps satisfying the data selection criteria for the 2σ interval. In addition, the overlap between the clusters was much higher for the Ni-samples than for the Au structures.

The arrangement of the clusters in the 2D-G correlation maps was understood on the basis of the vector decomposition method that was systematically introduced in [13] and significantly developed in [25,26]. This approach was used to separate the strain and doping effects from each other in the contact edge zones. Based to this method, the strain and charge doping vectors were represented by two additional axes in the 2D-G correlation maps in Fig. 9. The solid arrow ϵ (%) represented the strain-free axis whereas the arrow p (10^{12} cm^{-2}) represented the charge doping neutral axis. It is important to note here,

that all the 2D-G clusters were located below the ϵ -axis except that for the graphene on the Au flat surfaces. The Au-cluster was in so called forbidden interval and will be discussed below in this section. Based on the combination of the strain and doping parameters, the clusters were assigned to three sections, namely the short range strain section, the transition section and the graphene relaxation section.

The short range strain sections were typically detected in the closest vicinity of the contact edge. This section was illustrated in Fig. 9a by the typical 1σ 2D-G map obtained for the Au contact edge zone with the length $|w_c| = 2\ \mu\text{m}$. In Fig. 9a, the vector z_e identified this short range section. It followed from the distribution of the cluster that the compression strain varied significantly along the cluster and was from about -0.23% to about 0. In this cluster, the changes in the p -doping were practically negligible because were within the narrow interval $(3\text{--}4) \cdot 10^{12}\text{ cm}^{-2}$. An increase in the zone distance $|w_c|$ up to 8 μm was followed by simultaneous changes in ϵ and p . These changes can be seen in the 2σ 2D-G map in Fig. 9c. Based on the overlapping degree we introduced the transition section and the relaxation section. The transition section is characterized by narrow areas of overlapping between the adjacent clusters. The transition section can be traced to the right and left from vector z_e in the 2σ 2D-G map in Fig. 9c. The relaxation section was characterized by the large degree of overlap when it was not possible to identify the boundaries between the adjacent clusters. In Fig. 9c, the cluster corresponding to the vector p_2 was overlapping with the flat Au-contact surface zone z_m that can be seen to the left of the z_e in the 2D-G maps. The distribution of the 2D-G points in the relaxation section on the Au faces were practically indistinguishable from that on the flat Au-surface zone z_m for the zone lengths $|w_c| > 2\ \mu\text{m}$. In addition, the contact edge cluster was considerably large so that it was very close to the vector p_1 on the other side. It can be seen that the data points of the edge cluster penetrated the SiO_2 flat surface zone (z_{SiO_2}) in the 2D-G map (Fig. 9c) if $|w_c| \geq 4\ \mu\text{m}$. According to the vector decomposition method, the compressive strain was constant and equal to about -0.14% in the p_1 relaxation section. The charge doping was varying from about $p = 2\text{ to }5 \cdot 10^{12}\text{ cm}^{-2}$. It is important to note here, that, according to the 2D-G maps, the graphene on the flat SiO_2 surface was doped up to about $p = (2\text{--}4) \cdot 10^{12}\text{ cm}^{-2}$. The compression strain ϵ varied from about -0.05% to -0.2% in this zone of graphene.

Compared to Au, the Ni contact edge zones were obviously wider as it followed from the 2D-G maps in Fig. 9b and d. In addition, the Ni-edge 2D-G maps were practically independent of the edge zone length $|w_c|$. For all $|w_c|$, there was practically negligible overlap between the zones of the contact edge z_e and the flat surfaces z_m and z_{SiO_2} . Since there were no mixing between the parameters of the edge zone and the flat surfaces in Fig. 9b and d, we accepted that the Raman maps proved the long distance distortion of the graphene monolayer. According to the 1σ 2D-G map in Fig. 9b, in the Ni-contact edge zone, the p -doping of the graphene monolayer increased from about $p \sim (3\text{--}4) \cdot 10^{12}\text{ cm}^{-2}$ to about $(9\text{--}10) \cdot 10^{12}\text{ cm}^{-2}$. In this zone, the compression strain varied in the interval between 0 and about -0.15% . Only in the 2σ 2D-G maps in Fig. 9d, a minor overlap was detected between the contact edges and the flat surfaces especially for the large edge zones with $|w_c| = 8\ \mu\text{m}$. Based on this fact it was supposed that the length of relaxed graphene section was significantly shorter in the Ni samples than in the Au ones.

Compared to the SiO_2 surfaces, there were obtained some highly specific aspects in the 2D-G maps of the graphene on the metal surfaces in our CTLM samples. The most noteworthy fact was that the part of the edge zone cluster and the complete cluster of the flat Au contact surface were obtained in so called forbidden area of the strain-doping representation [21,27]. These our 2D-G maps supported the analogous results in [26,27]. It is interesting to note here, that our results demonstrated a smooth transition from the contact edge zone that was in agreement with the strain-doping model to the flat Au surface that was completely in the forbidden zone of this model. We investigated this transition by the SPM methods.

Typical SPM results were illustrated in Fig. 10. It was concluded

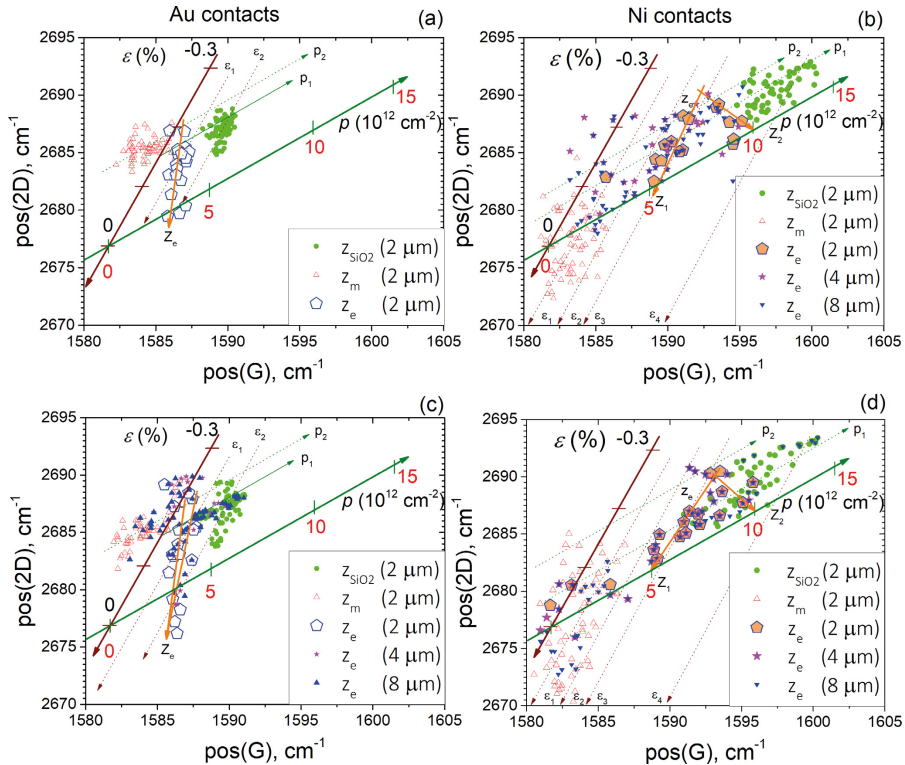


Fig. 9. Correlation diagrams for the Raman modes 2D versus G obtained from the Raman maps of the CTLM samples with Au (a, c) and Ni (b, d) contacts. The experimental points were collected from the confidence intervals of 1σ (a, b) and 2σ (c, d). Solid arrows are the strain-free ε (%) and charge doping neutral p (10^{12} cm^{-2}) axes according to the method [21]. More details are presented in the text.

from the SPM topography images (Fig. 10a for Au and Fig. 10c for Ni) that the contact edges were accurately shaped and the flat surfaces were sufficiently smooth in the CTLM samples. The images of the contact potential differences (CPD) obtained by the KPFM were demonstrated in Fig. 10b (for Au) and Fig. 10d (for Ni). In spite of the defects, there were no obvious correlation between the contact edges and the CPD distributions over the surfaces. The work function was about $W_{G, \text{Au}} = 4.57 \text{ eV}$ for the graphene on the Au-surface. According to literature [6], $W_{G, \text{Au}}$ corresponded to the p -type doped graphene monolayer. It followed from the contrast of the image in Fig. 10b that the CPD was lower for the graphene on SiO_2 surfaces. The graphene work function W_{G, SiO_2} also corresponded to the p -type doping of the monolayer. These results supported the physical meaning of the 2D-G maps in Fig. 9a and b. Considering the CPD distribution, there were no clear explanation for the 2D-G map of the graphene on the Au visualization in the forbidden area of the strain-doping model.

For the Ni based CTLM samples, the results of the SPM measurements were crucial in understanding the changes in the graphene properties in the vicinity of the contact edge. It was obtained from the CPD measurements that, for the graphene on the flat surface of the Ni contacts, the work function was $W_{G, \text{Ni}} = 4.4 \text{ eV}$. According to the data

in literature [6], the graphene on the Ni contact flat surfaces was the n -type doped monolayer. Typical CPD image was illustrated for a Ni CTLM sample in Fig. 10d. The most unexpected feature of this picture was significant change in the CPD in the vicinity of the edges of the Ni contacts. The changes were visualized by the darker rings in Fig. 10d (the arrows are indicating the rings). Analysis of the CPD data proved that the rings had visualized the p -type doped and almost undoped graphene. Since the p -type graphene was also detected on the SiO_2 surface, the long distance graphene distortion area can be associated with a large horizontal p - n junction in the graphene monolayer on the Ni surface in the vicinity of the contact edge. Consequently, the Ni contact cluster of the 2D-G map z_m represented the n -type graphene monolayer. The transition and relaxation sections of the 2D-G maps visualize the changes in the graphene monolayer on the Ni surface in the close vicinity of the contact edge. It can be proposed that the deformation were produced by a variation between the stretching strain and the compressive one that was followed by a change in the doping type from the p -type to the n -type.

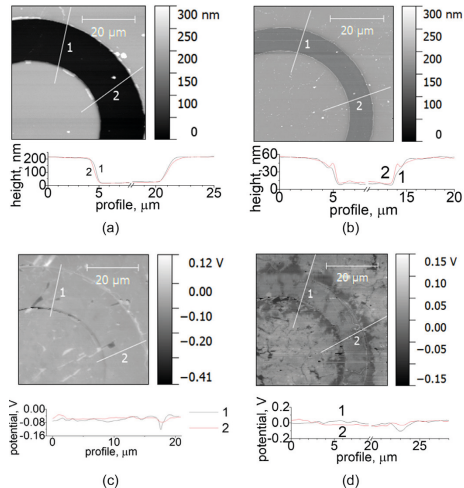


Fig. 10. The SPM images of the surfaces in the CTLM samples with Au (a, c) and Ni (b, d) contacts. The images were obtained in the topography (a, b) and KPFM (c, d) modes.

4. Conclusions

In our present study we adapted the strain-doping method of the 2D-G Raman maps for investigation of the planar structures based on graphene monolayers with the side metal contacts. The method was applied to the samples with the graphene monolayer placed on the top of the CTLM contacts. The low binding metal Au and high binding metal Ni were used for the contacts in this study. Based on the principles of the method it was demonstrated that the metal contact edges produce the changes in the properties of the graphene monolayer at sufficiently large distances from the edges. The distortion of the graphene can be identified at the distances from 2 μm to more than 8 μm . The compressive strain was detected for all the samples in the close vicinity of the contact edges. The strain did not exceed the maximum about 0.25% from the both metal contacts. However, it is noteworthy to notice here that the strain was comparatively lower in the significantly higher Au-based construction than in the lower Ni-based construction. This effect can be attributed to the stronger interaction between the Ni metal and graphene layer. In addition, we think that the combination of the technology produced distortion and the metal-graphene interaction have to be carefully considered in the working device model aiming to understand the specific doping of the graphene layer at the contact edges in the bottom-metal arrangement of the graphene based devices. The charge doping in the edge zone was almost constant and equal to that of the graphene on the flat surfaces in the samples with the Au – CTLM contacts. The work function measurements proved that the graphene was the p-doped monolayer in the Au based samples. In contrast to this, the Ni-contacts produced significant variations in the charge doping of the graphene layer over the large distances from the contact edges. In addition, the long distance distortion of the graphene at the Ni-contact edges was associated with the transition from the n-type doping on the Ni-surface to the p-type doping on the SiO₂/Si surfaces. Based on the results of the study we have justified the equivalent electrical circuit that included the special resistive element for representation of the properties of the long distance distortion area in the

graphene monolayer attached to the top of the thin metal film contacts. The study demonstrated the approach acceptable to distinguish between the electrical properties originating from the edge distortion of the graphene and that related to the fundamental models of the interaction between the materials.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

- [1] T. Cusati, G. Fiori, A. Gahoi, V. Passi, M.C. Lemme, A. Fortunelli, G. Iannaccone, Electrical properties of graphene-metal contacts, *Sci. Rep.* 7 (1) (2017) 5109 <https://doi.org/10.1038/s41598-017-05069-7>.
- [2] F. Giubileo, A. Di Bartolomeo, The role of contact resistance in graphene field-effect devices, *Progr. Surf. Sci.* 92 (3) (2017) 143–175 <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2017.05.002>.
- [3] Y. Xu, C. Cheng, S. Du, J. Yang, B. Yu, J. Luo, W. Yin, E. Li, S. Dong, P. Ye, X. Duan, Contacts between two-and three-dimensional materials: ohmic, Schottky, and p-n heterojunctions, *ACS Nano* 10 (5) (2016) 4895–4919 <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b01842>.
- [4] G. Iannaccone, F. Bonaccorso, L. Colombo, G. Fiori, Quantum engineering of transistors based on 2D materials heterostructures, *Nat. Nanotechnol.* 13 (3) (2018) 183 <https://doi.org/10.1038/s41565-018-0082-6>.
- [5] R. Frisenda, E. Navarro-Moratalla, P. Gant, D.P. De Lara, P. Jarillo-Herrero, R.V. Gorbachev, A. Castellanos-Gomez, Recent progress in the assembly of nano-devices and van der Waals heterostructures by deterministic placement of 2D materials, *Chem. Soc. Rev.* 47 (1) (2018) 53–68 <https://doi.org/10.1039/C7CS00566C>.
- [6] P.A. Khomyakov, G. Giovannetti, P.C. Rusu, G.V. 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 (19) (2009) 195425 <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.195425>.
- [7] J. Shen, C. Liu, N. Jiao, C.X. Zhang, H. Xiao, R.Z. Wang, L.Z. Sun, Transport properties of graphene/metal planar junction, *Phys. Lett.* 378 (18–19) (2014) 1321–1325 <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2014.03.008>.
- [8] P.A. Khomyakov, A.A. Starikov, G. Brocks, P.J. Kelly, Nonlinear screening of charges induced in graphene by metal contacts, *Phys. Rev. B* 82 (11) (2010) 115437 <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.115437>.
- [9] S. Venica, F. Driussi, A. Gahoi, P. Palestri, M.C. Lemme, L. Selmi, On the adequacy of the transmission line model to describe the graphene-metal contact resistance, *IEEE Trans. Electron Devices* 65 (4) (2018) 1589–1596 <https://doi.org/10.1109/TED.2018.2802946>.
- [10] F. Driussi, S. Venica, A. Gahoi, A. Gambi, P. Giannozzi, S. Kataria, M.C. Lemme, P. Palestri, D. Essena, Improved understanding of metal–graphene contacts, *Microelectron. Eng.* 216 (15) (2019) 111035 <https://doi.org/10.1016/j.mee.2019.111035>.
- [11] F. Liu, W.T. Navaraj, N. Yogeswaran, D.H. Gregory, R. Dahiya, van der Waals contact engineering of graphene field-effect transistors for large-area flexible electronics, *ACS Nano* 13 (3) (2019) 3257–3268 <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b09019>.
- [12] H. Xu, X. Wu, X. Li, C. Luo, F. Liang, E. Origane, J. Zhang, J. Chu, Properties of graphene-metal contacts probed by Raman spectroscopy, *Carbon* 127 (2018) 491–497 <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.11.035>.
- [13] J. Kang, D. Shin, S. Bae, B.H. Hong, Graphene transfer: key for applications, *Nanoscale* 4 (18) (2012) 5527–5537 <https://doi.org/10.1039/C2NR31317K>.
- [14] J.H. Klootwijk, C.E. Timmering, Merits and limitations of circular TLM structures for contact resistance determination for novel III-V HBTs, Proceedings of the 2004 International Conference on Microelectronic Test Structures, 2004, pp. 247–252 (IEEE Cat. No. 04CH37516), <https://doi.org/10.1109/ICMTS.2004.1309489>.
- [15] J.B. Wu, M.I. Lin, X. Cong, H.N. Liu, P.H. Tan, Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 1822–1873 <https://doi.org/10.1039/C6CS00915H>.
- [16] A.C. Ferrari, J. Robertson, Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon, *Phys. Rev. B* 64 (2011) 75414 <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.075414>.
- [17] A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron-phonon coupling, doping and non-adiabatic effects, *Solid State Commun.* 143 (2007) 47–57 <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>.
- [18] J. Ribeiro-Soares, M.E. Oliveros, C. Garrin, M.V. David, L.G.P. Martins, C.A. Almeida, E.H. Martins-Ferreira, K. Takai, T. Enoki, R. Magalhães-Paniago, A. Malachias, A. Jorio, B.S. Archunjo, G.A. Achete, L.G. Cançado, Structural analysis of polycrystalline graphene systems by Raman spectroscopy, *Carbon* 95 (2015) 646–652 <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.08.020>.
- [19] R. Trusovas, G. Raciukaitis, G. Niaura, J. Barkauskas, G. Valusis, R. Pauliukaite, Recent advances in laser utilization in the chemical modification of graphene oxide and its applications, *Adv. Opt. Mater.* 4 (2016) 37–65 <https://doi.org/10.1002/>

- adom.201500469.
- [20] L.G. Cançado, A. Jorio, F.E.H. Martins, F. Stavale, C.A. Achete, R.B. Capaz, M.V.O. Moutinho, A. Lombardo, T.S. Kulmala, A.C. Ferrari, Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies, *Nano Lett.* 11 (2011) 3190–3196 <https://doi.org/10.1021/nl201432g>.
- [21] J.E. Lee, G. Ahn, J. Shim, Y.S. Lee, S. Ryu, Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene, *Nat. Commun.* 3 (2012) 1024 <https://doi.org/10.1038/ncomms2022>.
- [22] K. Gajewski, S. Goniszewski, A. Szumska, M. Moczaf, P. Kunicki, J. Gallop, N. Klein, L. Hao, T. Gotszalk, Raman spectroscopy and kelvin probe force microscopy characteristics of the CVD suspended graphene, *Diam. Relat. Mater.* 64 (2016) 27–33 <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.01.008>.
- [23] K. Elibol, B.C. Bayer, S. Hummel, J. Kotakoski, G. Argentero, J.C. Meyer, Visualising the strain distribution in suspended two-dimensional materials under local deformation, *Sci. Rep.* 6 (2016) 28485 <https://doi.org/10.1038/srep28485>.
- [24] D.Y. Usachov, V.Y. Davydov, V.S. Levitskii, V.O. Shevelev, S. Marchenko, B.V. Senkovskiy, O.Y. Vilkov, A.G. Rybkin, L.V. Yashina, E.V. Chulkov, I.Y. Sklyadneva, R. Heid, K.P. Bohnen, C. Laubschat, D.V. Vyalikh, Raman spectroscopy of lattice-matched graphene on strongly interacting metal surfaces, *ACS Nano* 11 (6) (2017) 6336–6345 <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b02686>.
- [25] N.S. Mueller, S. Heeg, M.P. Alvarez, P. Kusch, S. Wasseroth, N. Clark, F. Schedin, J. Parthenios, K. Papagelis, C. Galotis, M. Kalbád, A. Vijayaraghavan, U. Huebner, R. Gorbachev, O. Frank, S. Reich, Evaluating arbitrary strain configurations and doping in graphene with Raman spectroscopy, *2D materials* 5(1) (2017) 015016. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aa90b3>.
- [26] A. Armiano, G. Buscarino, M. Cannas, F.M. Gelardi, F. Giannazzo, E. Schilirò, S. Agnello, Monolayer graphene doping and strain dynamics induced by thermal treatments in controlled atmosphere, *Carbon* 127 (2018) 270–279 <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.11.008>.
- [27] J. Bartolomé, L. Álvarez-Fraga, M.X. Aguilar-Pujol, S. Cortijo, A. Cremades, C. Prieto, A. de Andrés, Grain selective Cu oxidation and anomalous shift of graphene 2D Raman peak in the graphene–Cu system, *2D materials* 6(1) (2018) 015023. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aaef48>.

3 publikacija/3st publication

Long-time drift induced changes in electrical characteristics of graphene-metal contacts

A. Sakavičius, V. Agafonov, V. Bukauskas, T. Daugalas, M. Kamarauskas, Lukša A., Nargelienė V., Niaura G., Treideris M., Šetkus A
Lithuanian Journal of Physics, 60(4) 205–216, 2020.

DOI: 10.3952/physics.v60i4.4359

Atspausdinta su leidimu/Reprinted with permission from Lithuanian Journal of Physics [168].

LONG-TIME DRIFT INDUCED CHANGES IN ELECTRICAL CHARACTERISTICS OF GRAPHENE–METAL CONTACTS

A. Sakavičius, V. Agafonov, V. Bukauskas, T. Daugalas, M. Kamarauskas, A. Lukša,

V. Nargelienė, G. Niaura, M. Treideris, and A. Šetkus

State Research Institute Center for Physical Sciences and Technology, Savanorių 231, 02300 Vilnius, Lithuania

Email: andrius.sakavicius@ftmc.lt

Received 3 May 2020; revised 3 July 2020; accepted 1 September 2020

Chemical vapour deposition (CVD) graphene is commonly recognized as promising 2D material for development of electronic devices. However, the long-term drift of electrical parameters still requires deeper understanding before the technological means can be selected for an individual type of the devices. In this work, the changes in the electrical resistance were investigated over long time in the planar samples based on the CVD graphene with Au and Ni contacts. The samples were arranged as arrays of the resistors on a silicon substrate covered with a 250 nm layer of thermally grown silicon dioxide. The annealing in pure argon gas flow at 573 K was used to return the electrical properties of samples to the initial state. The effects of drift and annealing were compared for the three parts of structures, namely the electrical contact, the graphene sheet and the edge of the metal film with a hanging graphene sheet. For these parts, the resistance changes were related to the strain and doping of supported and hanged parts of the graphene sheet. Raman spectroscopy and Kelvin force probe microscopy were used to characterize charge doping, strain and work function in the graphene. The drift was explained in terms of the most prominent changes in the doping, strain and work function detected within the edge zone of the contact. It was proved that the annealing significantly changed the *p*-type doping and work function in the graphene layer in this edge zone. The properties were almost independent of test conditions in the SiO₂ supported graphene. The changes in the contact parameters produced by drift mechanisms were proved being reversible under proper annealing conditions.

Keywords: long-time drift, graphene, graphene–metal contacts, Raman spectroscopy, scanning probe microscopy, strain and doping in CVD graphene

PACS: 72.80.Vp, 68.65.Pq

1. Introduction

Due to its exclusive electrical, optical and mechanical properties the chemical vapour deposition (CVD) graphene is a very attractive material for development of photonic and gas sensing devices. This carbon monolayer material has no band gap; however, graphene attracts scientific interest for its high electron mobility, optical properties, mechanical strength and flexibility, and highly promising modification ways in combination with other 2D materials.

In order to improve the electrical properties of graphene-based devices, various methods were developed for the contact formation and optimiza-

tion. Typically, the metal electrodes to graphene sheets are formed in two ways producing diverse constructions, namely as edge and vertical arrangement structures. Both of the arrangements can lead to highly promising applications; however, the vertical arrangement of the structures appears to be a more attractive choice for a layer by layer approach in the device fabrication. The vertical structure can be obtained as top-contacting and bottom-contacting versions. The bottom-contacting approach has advantages in comparison with the top-contacting, because quite complicated technological steps can be omitted. This simplification reduces the possibility to create additional defects in the graphene sheet.

Usually graphene in bottom-contacting devices is used for development of photodetectors, spintronic and electronic devices, modulators, optical systems and humidity sensors [1–5]. In this work, the bottom-contacting way was employed for fabrication of the circular transmission line method (CTLM) samples which were used to investigate the long-term stability.

Graphene-based devices have some breakthrough limiting factors including a high contact resistance and a drift in the electrical characteristics over long time of functioning. The long-term drift of electrical parameters was typically obtained in the graphene based electronic devices without a proper insulation after the fabrication [6–5]. The changes were known being more significant for the graphene structures exposed to gases such as NH_3 , CO , H_2O and NO_2 [6]. There were reported attempts in literature [9–11] focused on understanding of the long-time stability problems. In [9], the changes in properties over time were described for the graphene sheets grown on the Cu substrate. An influence of the atmosphere was explained for the graphene sheets in Refs. [10, 11]. The detected changes were explained by the changes in the doping and strain that resulted in the drift of electrical parameters in the graphene sheets. More detailed results about the drift in the contact and sheet resistances of the graphene sample were reported in Ref. [12].

However, understanding of the mechanisms that control the changes in the parameters of graphene devices exposed to the atmosphere does not reveal the complete picture of the problems related to the long-term drift of device parameters. In addition, there is no reliable information about whether reversible or not are the changes in the device parameters after a long-time exposure to the atmosphere. A detailed analysis of the combined results of electrical and Raman measurements can provide much deeper understanding about possibilities to restore the initial state in the graphene based devices after the long-term drift. Therefore, such an approach is highly demanded to improve the development and performance of graphene devices.

In this work, we presented the results of investigations on the drift of CVD graphene based bottom-contacting resistors. The effects of drift and annealing were studied in the sample structures that included the parts of the same graphene monolayer

in diverse regions of the device, namely on the SiO_2 substrate, on the metal electrodes and at the edges of metal film contacts. The results of electrical, Raman and scanning probe microscopy (SPM) measurements were used to compare the changes in the characteristics of graphene samples after the long-time drift and annealing. Our results proved that the largest changes in the doping occurred in the graphene at the edges of metal film contacts and on the metal electrodes. The drift and restoration in tensile strain was observed in the graphene on the Au electrodes. In addition, the drift and restoration in compressive strain was observed in the graphene on the Ni film. Based on the SPM experiments, it was proved that the annealing had changed the work function in the graphene in diverse regions of the samples.

2. Materials and preparation

A simplified version of the model devices was fabricated and investigated in this work. Samples were arranged as an array of resistors, each with two metallic electrodes and a graphene sheet as a resistance layer. The resistors in the array were shaped as concentric circular elements, each including a large outside electrode and a disk-like inside electrode. The diameter of the inside electrode was $100\ \mu\text{m}$. The gap between the outside and the inside electrodes was individual for each resistor and ranged from 5 to $30\ \mu\text{m}$. These resistors were included in the samples in a way acceptable to use the CTLM approach for calculations of the contact and the layer resistances that quantitatively separated the integral parts of the total resistance of resistors. The arrangement of the samples is illustrated by a scheme in Fig. 1(a). Metallic films of Au and Ni were used for the electrodes. The films were deposited by a magnetron sputtering machine (AMOD, *Angstrom Engineering*) from pure metal targets in 5N Ar atmosphere. The thickness of Au and Ni films was 160 and 80 nm, respectively. The CTLM samples were patterned by photolithography. The lift-off method was used for shaping of the electrodes. A cross-section of the contact area is illustrated in Fig. 1(b).

The monolayer graphene was obtained from *Graphenea* (Spain). The monolayer was mechanically transferred from the growth substrates (Cu foil) on the silicon plate with CTLM electrodes. We have used the technique proposed by Kang et al. [13]. The conditions of the wet chemical processes and

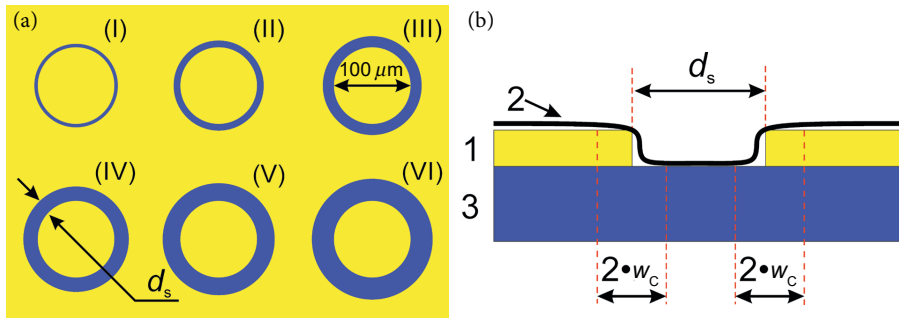


Fig. 1. (a) Layout of the samples with the array of CTLM resistors. Diameter of the inner disk-shape contact is $100 \mu\text{m}$. Distance d_s between the inner and the outer electrodes: $5 \mu\text{m}$ (I), $10 \mu\text{m}$ (II), $15 \mu\text{m}$ (III), $20 \mu\text{m}$ (IV), $25 \mu\text{m}$ (V) and $30 \mu\text{m}$ (VI). (b) Drawing of the cross-section of a resistor with a thin metal film electrode (1), graphene sheet (2) and solid substrate (3). w_c is the distance of the contact edge zone.

poly(methyl methacrylate) (PMMA) transfer on substrate were adapted to the fabrication process of the samples in our previous work [14].

3. Characterizations and processing

The graphene based samples were annealed in a rapid thermal annealing furnace (Unitemp RTP 100 HW, *UniTemp GmbH*). The rate of pure Ar gas flow was 2 l/min . The rate of the temperature increase was 10 deg/s . The samples were annealed at 573 K constant temperature during diverse periods from 1 to 124 min.

The surfaces of CTLM samples were characterized by Raman spectroscopy. The Raman maps were obtained from the Raman spectra measured at room temperature in the laboratory atmosphere. The Raman spectra were obtained by an inVia spectrometer (*Renishaw, UK*) with a CCD camera that was thermo-electrically cooled down to -70°C . The excitation was produced by 532 nm wavelength radiation of a solid state laser and the beam was focused into the spot with a diameter of about $1 \mu\text{m}$ on the sample surface. A $50\times/0.75\text{NA}$ objective was used during the measurements. The excitation power at the sample surface did not exceed 5 mW . The Raman scattering wavenumber axis was calibrated by the silicon peak at 520.7 cm^{-1} . For the Raman mapping measurements a $1 \mu\text{m}$ scan step was used while the $60 \times 60 \mu\text{m}^2$ area of CTLM contacts was scanned. The parameters of bands in the Raman spectra were calculated by fitting the experimental spectra with Lorentzian shape components.

Measurements of the voltage–current (I – V) characteristics were performed by a 4200-SCS parameter analyzer (*Keithley Instruments, Inc.*) in a Summit probe station 11000/12000 (*Cascade Microtech, Inc.*). The electrical resistance R_d of the CTLM samples was obtained from the I – V characteristics. All electrical measurements were made under the ambient conditions.

The surface morphology and the contact potential difference (CPD) were obtained for the CTLM samples by atomic force microscopy (AFM) and Kelvin probe force microscopy (KPFM), respectively. Measurements were performed by a SPM D3100/nanoscope IVa (*Veeco*) instrument under the ambient conditions. The AFM topography images were obtained in the tapping mode. The CPD was measured by KPFM with a constant probe lift of 20 nm above the surface. The controlled amplitude modulation was used in these measurements. The frequency of the modulation was equal to the eigen-frequency of the cantilever. The obtained surface potential was calibrated on a highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) substrate and the work function was calculated. The CTLM samples were scanned over the square area with dimensions of about $60 \times 60 \mu\text{m}^2$.

4. Electric measurements

It was demonstrated in our previous work [14] that graphene based resistors must be annealed after the formation of electronic devices. The results demonstrating changes in the total resistance, contact

resistance and sheet resistance over a long period of staying under the ambient conditions were obtained for the CTLM samples in this work. The electrical characteristics were measured without a noticeable influence on the parameters of the resistors during a long period of staying under the ambient conditions. The long period of staying under the ambient conditions is defined as drift t_{drift} time in our experiment. Based on the experiments, the total R_d , contact R_C and graphene sheet R_{sh} resistances were obtained for the samples with Au and Ni contacts. An attempt to restore the initial magnitudes of the parameters was quantitatively described by a dependence of the resistances on the annealing time at $T_{\text{an}} = 573$ K in pure Ar atmosphere. The experimental results were summarized for the CTLM samples with the Au and Ni electrodes in Fig. 2. In the graphical representation, it was shown how the resistances drifted away and returned back with time.

The results of the long-time tests demonstrated that R_d decreased over time. R_d typically decreased by a factor of two over a single cycle of the drift away experiment. The change of resistance R_d was expressed as a relative parameter $R_d(t)/R_d(t_0)$. The results of R_d over the drift were normalized to the initial value $R_d(t_0)$. It is assumed that the resistance is constant until the beginning of resistance drift. The resistance $R_d(t)$ measured during the annealing time was normalized with respect to the resistance $R_d(t_0)$ that was obtained after the final annealing step when the annealing time is equal to 124 min. The total resistance R_d of the samples with Au contacts decreased from $R_d(t)/R_d(t_0) = 1$ to 0.6

whereas, for the samples with Ni contacts, the $R_d(t)/R_d(t_0)$ ratio decreased from 1 to 0.65.

The annealing at 573 K was acceptable to restore the electrical parameters of the CTLM samples. The experimental results confirmed an increase in the total sample resistance R_d during the annealing. The relative total resistance for the Au contacts (Fig. 2(a)) and Ni contacts (Fig. 2(b)) was restored to its initial magnitudes. Both the Au and Ni samples demonstrated steep growth in the total resistance after the contacts were annealed for a few minutes. The total resistance of the Au samples reached the initial value $R_d(t)/R_d(t_0) = 1$ after the 3 min annealing. When the annealing time was increased, the resistance of the Au contacts remained almost unchanged. In contrast to the Au contacts, R_d of the Ni contacts rapidly increased up to about 1.4 and decreased during the short annealing for about 4 min. When the annealing duration was above 4 min, the total resistance began to reduce slowly and approached the initial magnitude about $R_d(t)/R_d(t_0) = 1$.

Figure 3(a, b) shows relative changes in the contact resistance of the Au and Ni CTLM samples, respectively. The contact resistances of both the Au and Ni samples decreased over the entire period of the drift tests. Individual symbols in Fig. 3 represented the results that were obtained for an individual sample with a similar CTLM array. Compared to the initial magnitudes, the decrease in the Au and Ni contact resistances was very similar in both types of the samples. The contact resistance of each of the samples reached the value $R_C(t)/R_C(t_0) = 0.7$. The contact resistance

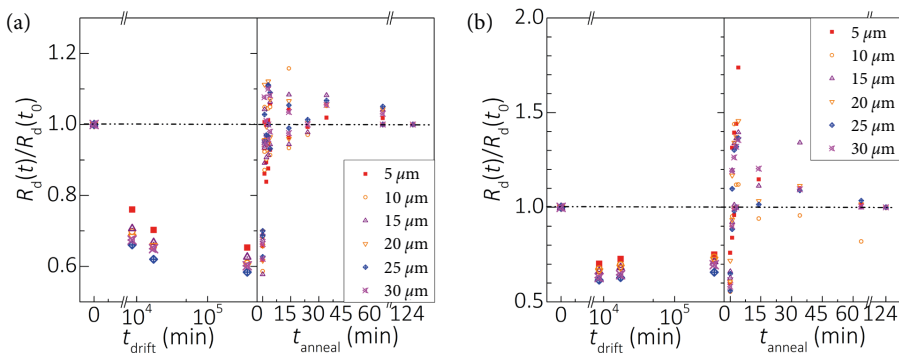


Fig. 2. Resistance of different elements of the CTLM array. Relative resistance dependence on the drift time (t_{drift}) and annealing time (t_{anneal}) of Au (a) and Ni (b) contacts.

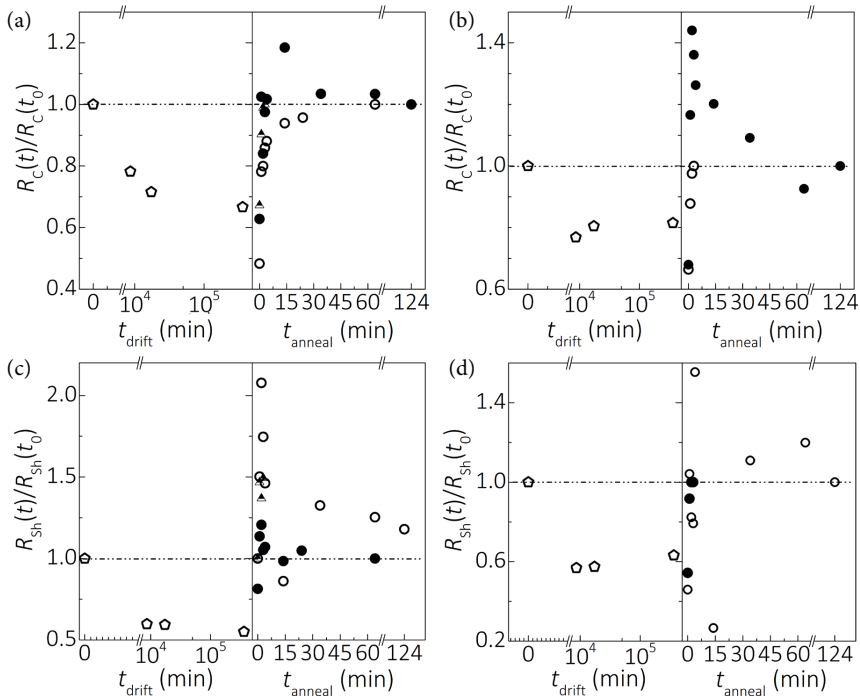


Fig. 3. Relative changes of the resistances with the experiment time t_{drift} and the annealing period t_{anneal} in long-term tests. Contact resistances R_C for Au (a) and Ni (b) and the graphene sheet resistances R_{Sh} for the CTLM samples with Au (c) and Ni (d). Reference resistances $R_x(t_0)$ were equal to the initial resistances after the fabrication.

has rapidly increased during annealing. R_C of the Au CTLM samples reached the maximum quantitative value in 15 min and after that $R_C(t)/R_C(t_0)$ was equal to 1. When the annealing time was above 15 min, the relative contact resistance remained unchanged. R_C of the Ni CTLM samples approached the maximum relative value in a few minutes of the annealing. The maximum resistance was higher than the initial magnitude. R_C reached the value equal to $R_C(t)/R_C(t_0) = 1.45$. R_C of the Ni contacts reduced after the following annealing and was approaching a relative value of 1. Compared with R_C of the Au contacts, the contact resistance of the Ni samples demonstrated a faster restoration of R_C due to annealing. Moreover, the complete restoration of R_C was obtained over the annealing procedure for both the Au and Ni CTLM samples.

The dependence of relative sheet resistance on the drift and annealing time for the Au and Ni

samples is demonstrated in Figs. 3(c, d). Different symbols represented the results that were obtained for the individual CTLM array on similar samples. As a result of the drift, the relative sheet resistance decreased from $R_{\text{Sh}}(t)/R_{\text{Sh}}(t_0) = 1$ to $R_{\text{Sh}}(t)/R_{\text{Sh}}(t_0) = 0.55$ for the Au CTLM samples. R_{Sh} of the Au samples was increased by the annealing. R_{Sh} reached the maximum relative value equal to 2.1 in 2 min of the annealing. When the annealing duration was above 2 min, the sheet resistance decreased within the annealing time $t_{\text{annealing}}$. Finally, R_{Sh} of the Au sample reached the initial magnitude of sheet resistance after the whole annealing period. The relative sheet resistance of the Ni CTLM samples decreased from $R_{\text{Sh}}(t)/R_{\text{Sh}}(t_0) = 1$ to $R_{\text{Sh}}(t)/R_{\text{Sh}}(t_0) = 0.57$ as a result of the drift. R_{Sh} of the Ni samples increased during the annealing and R_{Sh} was restored to the initial magnitude after the annealing.

5. Raman measurements

Raman spectra were obtained for a series of the points on the CTLM samples over large areas of the sample surfaces. Graphene specific features in the Raman spectra were used to build up Raman maps for the tested samples. In all the maps, the bands commonly known as G and 2D modes in the Raman spectra were used to characterize the graphene monolayer. Typical Raman spectra of graphene on the SiO₂ substrate, the edge zone of the contact and metal surfaces were shown in Fig. 4(a). The method to distinguish the edge zone of contacts was introduced in our previous work [15]. It was proved that long-distance distortions can be detected in the graphene monolayers at the edges of thin film contacts. These distortions were obviously higher than that produced by technological processes in the supported graphene on the flat zones including metal contact surfaces and the SiO₂ substrate. In this work, we studied the changes in the distortion of graphene in various areas of our samples over the long-time tests. Based on that, it was possible to separate the mechanical strain from the charge doping in the graphene layers. As in the previous work [15], here we also used the method proposed by Lee et al. [16]. Dependences between the parameters of 2D and G modes of the graphene in different parts of the CTLM samples are presented in Fig. 4(b). A steep solid (wine online) line indicates the degree of strain ϵ (%)

which represents the tensile strain for ϵ (%) > 0 and the compressive strain for ϵ (%) < 0. A more sloping solid (olive online) line represents the degree of doping p (10^{13} cm^{-2}) in the graphene layer.

Changes in the strain ϵ (%) and charge doping p (10^{13} cm^{-2}) in the Au and Ni graphene samples were observed during the resistance drift and annealing. Raman data was acquired from the scans of large surface areas therefore non-homogeneity in the graphene monolayer, especially in the graphene on metal films, could result in large error bars. Figure 5(a, b) shows the dependence of charge doping on the drift and annealing in the graphene on the edge zone of the contact for the CTLM samples. Different shapes of symbols represented the results that were obtained on the individual CTLM array on similar samples. The decrease of charge doping was observed over the drift period. The p -type doping of the Au sample decreased from 0.55×10^{13} to $0.25 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ during the resistance drift. The p -type doping was restored after the annealing. It increased from 0.25×10^{13} to $0.8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. The degree of charge doping $p = 1.05 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ was obtained before the resistance drift in the Ni CTLM samples. The decrease of p -type doping was observed during the resistance drift. In terms of the resistance drift, the decrease of charge doping was measured and it was equal to about $0.6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. The charge density varied from 0.6×10^{13} to $0.95 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ in the Ni CTLM samples over the annealing. It was found that the annealing procedure restored the p -type doping

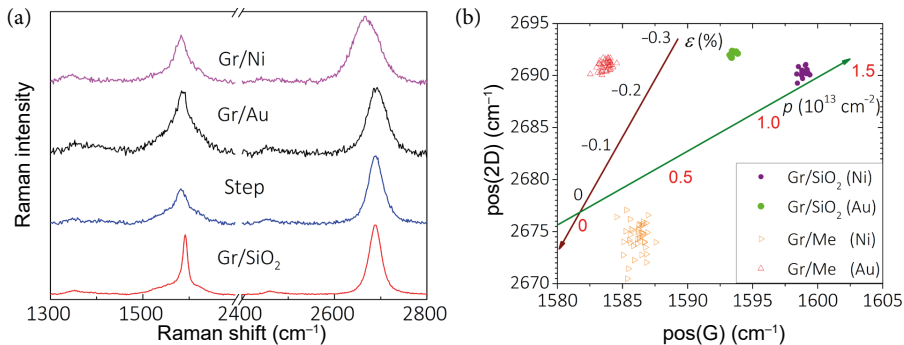


Fig. 4. (a) Raman spectra for graphene on SiO₂ (red online), the edge zone of contact (blue online), Au (black) and Ni (purple online) substrates and (b) the dependence between the positions of 2D and G modes of graphene on Au (red (online) triangles) and Ni (orange (online) triangles) metal films and on SiO₂ in the samples with Au (green (online) closed circles) and Ni (purple (online) closed circles) contacts. Green and purple (online) lines were adapted from [16].

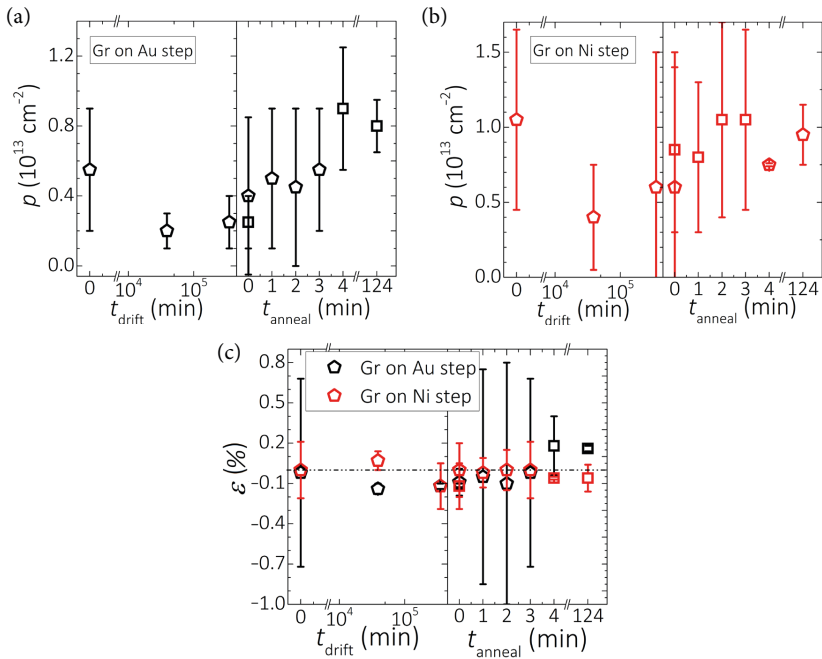


Fig. 5. Dependence of doping (a, b) and strain (c) on the drift t_{drift} and annealing t_{anneal} time of graphene on the edge zone of contact.

to its initial magnitudes that was characteristic before the resistance drift of both the Au and Ni CTLM samples. Figure 5(c) shows the dependence of strain in the drift and the annealing time in the graphene in the edge zone of the contact. The strain of graphene in the edge zones of contacts changed approximately from -0.1 to 0.1% over the drift period and from

-0.1 to 0.2% during the annealing. Hence, variations in the strain were minor in the graphene in the edge zones of contacts over the long-time tests.

The dependence of doping over the entire drift and annealing tests was obtained for the graphene on the flat metal surfaces. These results are shown in Fig. 6(a) for the Au samples and 6(b) for the Ni

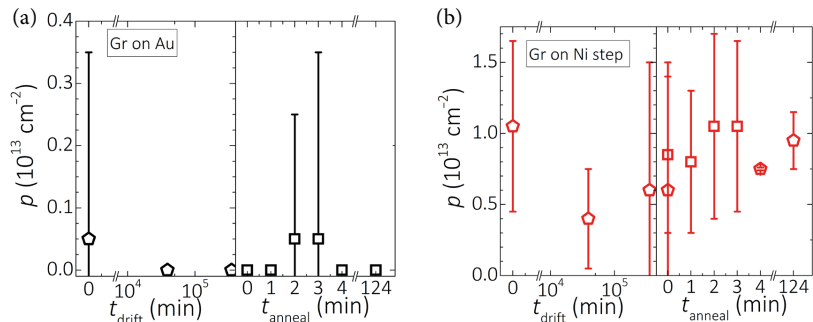


Fig. 6. Dependence of doping on the drift t_{drift} and annealing t_{anneal} time of graphene on (a) Au and (b) Ni metal films.

samples. Different shapes of symbols represented the results that were obtained on the individual CTLM array on similar samples. This experiment revealed a low charge density in the graphene on the Au contact. The charge impurity concentration decreased from $p = 0.05 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ to $p \sim 0$ over the resistance drift. A low concentration of carriers in the graphene can be attributed to the Fermi level that is situated in the Dirac point in the graphene. The charge density was returned to its initial magnitudes in 2 min of the annealing. A slight increase of the charge density was introduced after the annealing time reached 2 and 3 min. These results confirmed a very low charge impurity doping for the graphene that was placed on the Au surface. The decrease in charge density was detected being from 0.4×10^{13} to $0.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ for the graphene on the Ni electrodes after the drift. However, the doping increased from 0.3×10^{13} to $0.47 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ after the annealing. The values of charge doping in the graphene on the flat Ni surfaces was attributed to the p -type doping. The reduction of p -type doping over the long drift was also observed in Ref. [17]. Furthermore, the authors perceived that p -type doping increased over the annealing time [17]. This dependence was observed using different gas in the annealing chamber. Moreover, the charge density for the samples with a high binding metal Ni contact was higher than that for the samples with low binding metal Au contacts.

The dependence of strain over the drift and annealing in the graphene on the Au and Ni elec-

trodes is presented in Fig. 7(a, b). The increase in the compressive strain was obtained for the Au samples during the resistance drift. The compressive strain $\varepsilon = -0.16\%$ was observed before the drift. However, the compressive strain was increased to -0.35% after the resistance drift. The increase of compressive strain was also noticed in the graphene sheet in Ref. [17]. The strain was restored to its initial magnitudes after the annealing period. The compressive strain decreased to -0.16% for the annealing duration about 3 min. The compressive strain increased to -0.3% when the annealing was over 3 min. Considering the fact that the charge density was very low in the graphene on the Au surfaces over the long-term tests, we supposed that changes in the strain might be more important in the graphene on the Au film. A decrease in the tensile strain was observed in the graphene on the Ni electrodes over the resistance drift as it is shown in Fig. 7(b). The strain decreased from 0.6 to 0.1% after the drift. The annealing induced the increase of tensile strain from 0.1 to 0.15%. However, the rise was observed in the ε (%) after 3 min of the annealing. The increase of compressive strain in the graphene on the metal surface over the resistance drift could be associated with the diffusion of atmospheric water through the graphene sheet. The annealing may cause the removal of water, therefore the decrease of compressive strain was observed in the graphene on the Au surface in our experiment. Van-der-Waals force is a crucial factor for the chemical reactivity of graphene [18]. Therefore, adsorption and redox to the graphene layer are mainly responsible for

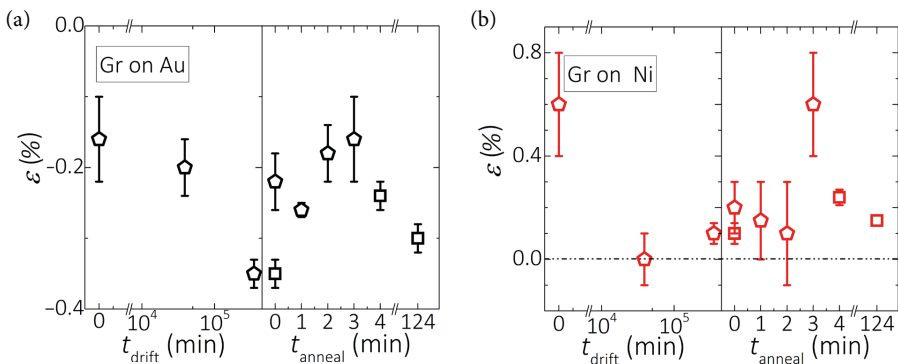


Fig. 7. Dependence of strain on the drift t_{drift} and annealing t_{anneal} time of graphene on (a) Au and (b) Ni metal films.

the variation of charge density [19, 20]. These processes could be reasonable for the variation of doping and the strain in the graphene monolayer during the long-term stability tests.

Figure 8 shows the changes of doping (a) and strain (b) in the graphene sheet on the flat surfaces of SiO₂ substrate for the Au and Ni samples. The charge doping of graphene on the SiO₂ substrate was obtained being from 0.4×10^{13} to $1.55 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ over the drift test period. The results are demonstrated in Fig. 8(a). The charge density changed between 0.6 and $1.5 (\times 10^{13} \text{ cm}^{-2})$ during the annealing. The strain of graphene on the SiO₂ substrate changed from -0.16 to 0.04% over the drift period. The ε (%) varied in the -0.16 to 0.02% range over the annealing period. The relative variation of carrier concentrations on the resistance drift and annealing was lower compared to that in the graphene in the edge zones of contacts. In addition, the changes of ε (%) in the graphene on SiO₂ were less detectable than those on

the flat surfaces of metal during the resistance drift and annealing.

6. KPFM measurements

The CTLM samples were characterized by SPM aiming to build up a map of the work function of the graphene on the CTLM samples. Typical SPM images of the morphology and the contact potential difference (CPD) are presented in Fig. 9.

The work function is related to the Fermi level in the graphene sheet. The work function W_{Gr} of undoped CVD graphene was known being equal

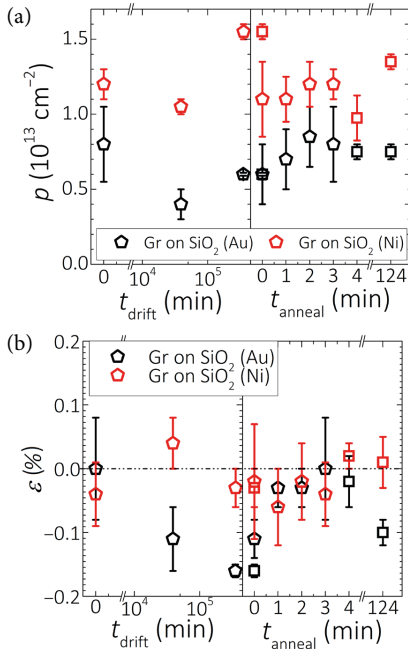


Fig. 8. Dependence of p -type doping (a) and strain (b) on the t_{drift} and t_{anneal} for the graphene on the SiO₂ substrate.

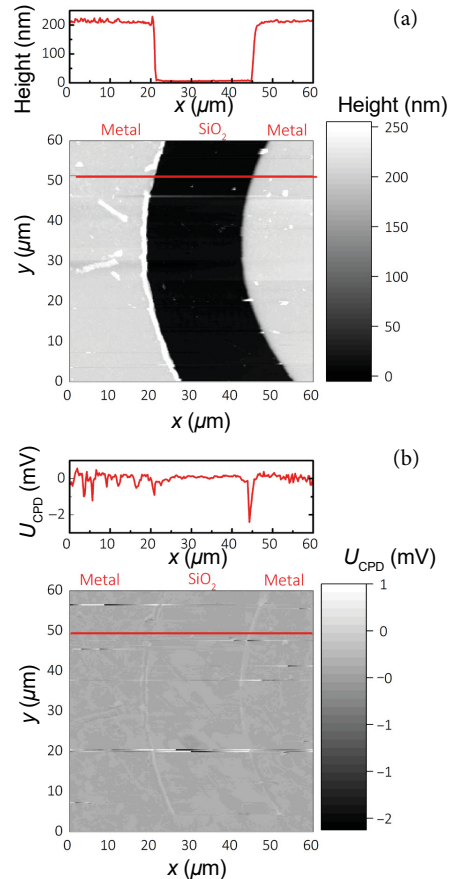


Fig. 9. SPM images of the surfaces in the CTLM samples. The images were obtained in the topography (a) and KPFM (b) modes.

to 4.53 eV [21]. The p -type of the doping of graphene was accepted correspondent to the work function W_{Gr} higher than 4.53 eV. The n -type of the doping in graphene was related to the work function $W_{\text{Gr}} < 4.53$ eV. In our work, SPM measurements were made after the resistance drift and annealing. The dependence of the work function on the annealing time is shown in Fig. 10. W_{Gr} of the graphene was obtained on the metal electrodes, the edge zone of the contact and on the SiO_2 substrate. Measurements of W_{Gr} were performed for the both Au and Ni samples.

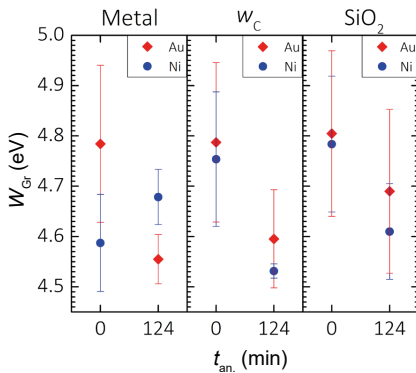


Fig. 10. Changes in the work function W_{Gr} before and after annealing of graphene. W_{Gr} was obtained at different zones of the sample, namely on metal, on the contact edge zone and on SiO_2 .

The work function for the graphene on the Au surfaces was equal to 4.78 eV after the resistance drift. This confirms the p -type doping of the graphene on the Au electrodes. However, the work function decreased after the annealing and it was equal to 4.56 eV. The work function of the graphene on the Ni flat surfaces was equal to 4.59 eV after the drift. W_{Gr} of the graphene on the Ni electrodes slightly increased after the annealing and was equal to 4.68 eV. The p -type doping was observed in the graphene on the Ni film after the resistance drift and annealing experiment.

The work function of the graphene in the edge zones of contacts for the Au samples changed from 4.79 to 4.60 eV on annealing. The work function of the graphene in the edge zones of contacts for the Ni samples decreased from 4.75 to 4.53 eV.

The dependence of work function on the annealing of graphene on the SiO_2 substrate is shown in Fig. 10. The reduction of work function of the graphene on SiO_2 was observed for both the Au and Ni CTLM samples.

7. Conclusions

We have investigated the drift of the electrical characteristics, namely the total resistance R_p , contact resistance R_C and sheet resistance R_{sh} for the CVD graphene based Au and Ni contacts. The decrease of the total resistance R_d was observed for both the Au and Ni CTLM samples during the drift. Furthermore, the reduction of contact resistance and sheet resistance was perceived on the drift of CVD graphene based resistors. The change of resistance could be attributed to the variations of charge doping and the change of deformation in the graphene on metal contact. The Raman analysis revealed the decrease in p -type doping in the graphene in the edge zones of contacts for the Au and Ni samples over the resistance drift. A notable decrease in the p -type doping was observed in the graphene on the flat Au and Ni surfaces. The strain mechanism was dominant in the graphene on the Au surfaces over the long stability tests because only a low charge density was obtained in the graphene on the Au films. The resistance drift was related to the increase in compressive strain in the graphene on the Au contacts, whereas tensile strain was obtained for the Ni samples. The electrical characteristics were restored to the initial magnitudes by annealing at 573 K. At this step of the long-term tests, the increase in the doping was observed in the graphene in the edge zones of contacts for the both the Au and Ni samples. Moreover, the annealing induced the increase in p -type doping ($< 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) in the graphene on the flat surfaces of Ni. The low p -type doping was produced in the graphene on the Au electrodes by annealing. The decrease in compressive strain was confirmed in the graphene on the flat Au surfaces in the annealing tests. However, the increase of tensile strain was observed in the graphene sheet on the Ni films. The SPM experiments revealed the change of work function in the annealing experiments. The largest change of W_{Gr} was observed in the graphene on the flat surfaces of Au films and in the graphene at the edge zones of contacts for the Ni samples. The changes in work function during the annealing

proved that the type of doping in the graphene in the Au and Ni samples remained the same as it was before the annealing procedures. This study demonstrated that the edge zones of the CVD graphene based metal contacts were the most sensitive part to long-term stability.

References

- [1] X. Gan, R.-J. Shiue, Y. Gao, I. Meric, T.F. Heinz, K. Shepard, J. Hone, S. Assefa, and D. Englund, Chip-integrated ultrafast graphene photodetector with high responsivity, *Nat. Photonics* **7**, 883–887 (2013), <https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.253>
- [2] A.D. Smith, S. Vaziri, S. Rodriguez, M. Östling, and M.C. Lemme, Large scale integration of graphene transistors for potential applications in the back end of the line, *Solid State Electron.* **108**, 61–66 (2015), <https://doi.org/10.1016/j.sse.2014.12.014>
- [3] M. Liu, X. Yin, E. Ulin-Avila, B. Geng, T. Zentgraf, L. Ju, F. Wang, and X. Zhang, A graphene-based broadband optical modulator, *Nature* **474**(7349), 64–67 (2011), <https://doi.org/10.1038/nature10067>
- [4] A.D. Smith, F. Niklaus, A. Paussa, S. Vaziri, A.C. Fischer, M. Sterner, F. Forsberg, A. Delin, D. Esseni, P. Palestri, M. Östling, and M.C. Lemme, Electromechanical piezoresistive sensing in suspended graphene membranes, *Nano Lett.* **13**(7), 3237–3242 (2013), <https://doi.org/10.1021/nl401352k>
- [5] A.D. Smith, K. Elgammal, F. Niklaus, A. Delin, A.C. Fischer, S. Vaziri, F. Forsberg, M. Råsander, H. Hugosson, L. Bergqvist, S. Schröder, S. Kataria, M. Östling, and S. Schröder, Resistive graphene humidity sensors with rapid and direct electrical readout, *Nanoscale* **7**(45), 19099–19109 (2015), <https://doi.org/10.1039/C5NR06038A>
- [6] A. Gahoi, S. Wagner, A. Bablich, S. Kataria, V. Passi, and M.C. Lemme, Contact resistance study of various metal electrodes with CVD graphene, *Solid State Electron.* **125**, 234–239 (2016), <https://doi.org/10.1016/j.sse.2016.07.008>
- [7] J.W. Suk, W.H. Lee, J. Lee, H. Chou, R.D. Piner, Y. Hao, D. Akinwande, and R.S. Ruoff, Enhancement of the electrical properties of graphene grown by chemical vapor deposition via controlling the effects of polymer residue, *Nano Lett.* **13**(4), 1462–1467 (2013), <https://doi.org/10.1021/nl304420b>
- [8] A. Avsar, I.J. Vera-Marun, J.Y. Tan, K. Watanabe, T. Taniguchi, A.H. Castro Neto, and B. Özyilmaz, Air-stable transport in graphene-contacted, fully encapsulated ultrathin black phosphorus-based field-effect transistors, *ACS Nano* **9**(4), 4138–4145 (2015), <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b00289>
- [9] U. Lee, Y. Han, S. Lee, J.S. Kim, Y.H. Lee, U.J. Kim, and H. Son, Time evolutionary studies on strain and doping of graphene grown on a copper substrate using Raman spectroscopy, *ACS Nano* **14**(1), 919–926 (2020), <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b08205>
- [10] S. Ryu, L. Liu, S. Berciaud, Y.J. Yu, H. Liu, P. Kim, G.W. Flynn, and E.B. Louis, Atmospheric oxygen binding and hole doping in deformed graphene on a SiO₂ substrate, *Nano Lett.* **10**(12), 4944–4951 (2010), <https://doi.org/10.1021/nl1029607>
- [11] A. Piazza, F. Giannazzo, G. Buscarino, G. Fischella, A. La Magna, F. Roccaforte, M. Cannas, F.M. Gelardi, B. Pignataro, M. Scopelliti, and S. Agnello, Substrate and atmosphere influence on oxygen p-doped graphene, *Carbon* **107**, 696–704 (2016), <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.06.077>
- [12] A. Quellmalz, A.D. Smith, K. Elgamma, X. Fan, A. Delin, M. Östling, M. Lemme, K.B. Gylfason, and F. Niklaus, Influence of humidity on contact resistance in graphene devices, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**(48), 41738–41746 (2018), <https://doi.org/10.1021/acsmi.8b10033>
- [13] J. Kang, D. Shin, S. Bae, and B.H. Hong, Graphene transfer: key for applications, *Nanoscale* **4**(18), 5527–5537 (2012), <https://doi.org/10.1039/C2NR31317K>
- [14] A. Sakavičius, G. Astromskas, A. Lukša, V. Bukauskas, V. Nargelienė, I. Matulaitienė, and A. Šetkus, Annealing time effect on metal graphene contact properties, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **7**(5), M77–M81 (2018), <https://doi.org/10.1149/2.0201805jss>
- [15] A. Sakavičius, G. Astromskas, V. Bukauskas, M. Kamarauskas, A. Lukša, V. Nargelienė, G. Niaura,

- I. Ignatjev, M. Treideris, and A. Šetkus, Long distance distortions in the graphene near the edge of planar metal contacts, *Thin Solid Films* **698**, 137850 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.137850>
- [16] J.E. Lee, G. Ahn, J. Shim, Y.S. Lee, and S. Ryu, Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene, *Nat. Commun.* **3**, 1024 (2012), <https://doi.org/10.1038/ncomms2022>
- [17] A. Armano, C. Buscarino, M. Cannas, F.M. Gellardi, F. Giannazzo, E. Schilirò, and S. Agnello, Monolayer graphene doping and strain dynamics induced by thermal treatments in controlled atmosphere, *Carbon* **127**, 270–279 (2018), <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.11.008>
- [18] J.H. Lee, A. Avsar, J. Jung, J.Y. Tan, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Natarajan, G. Eda, S. Adam, A.H. Castro Neto, and B. Özyilmaz, Van der Waals force: a dominant factor for reactivity of graphene, *Nano Lett.* **15**(1), 319–325 (2015), <https://doi.org/10.1021/nl5036012>
- [19] S. Schumacher, T.O. Wehling, P. Lazić, S. Runte, D.F. Förster, C. Busse, M. Petrović, M. Kralj, S. Blügel, N. Atodiresi, V. Caciuc, and T. Michely, The backside of graphene: manipulating adsorption by intercalation, *Nano Lett.* **13**(11), 5013–5019 (2013), <https://doi.org/10.1021/nl402797j>
- [20] P.L. Levesque, S.S. Sabri, C.M. Aguirre, J. Guillemette, M. Siaz, P. Desjardins, T. Szkopek, and R. Martel, Probing charge transfer at surfaces using graphene transistors, *Nano Lett.* **11**(1), 132–137 (2011), <https://doi.org/10.1021/nl103015w>
- [21] M.M. Giangregorio, W. Jiao, G.V. Bianco, P. Capuzzo, A.S. Brown, G. Bruno, and M. Losurdo, Insights into the effects of metal nanostructuring and oxidation on the work function and charge transfer of metal/graphene hybrids, *Nanoscale* **7**(30), 12868–12877 (2015), <https://doi.org/10.1039/c5nr02610e>

GRAFENO IR METALO KONTAKTŲ ELEKTRINIŲ CHARAKTERISTIŲ KITIMAS DĖL ILGALAIKIO DREIFO

A. Sakavičius, V. Agafonov, V. Bukauskas, T. Daugalas, M. Kamaraukas, A. Lukša, V. Nargelienė, G. Niaura, M. Treideris, A. Šetkus

Fizinių ir technologijos mokslų centras, Vilnius, Lietuva

Santrauka

Darbe pristatomas tyrimas, kuriame buvo analizuotos CVD (cheminio garų nusodinimo) grafeno pagrindu pagamintų Au ir Ni CTLM (apskritiminės perdavimo linijos metodo) varžinių darinių elektrinių charakteristikų ilgalaikio stabilumo priežastys. Kontaktų iškaitinimas buvo naudojamas elektrines varžas atstatant į pradines vertes, būdingas tik ką pagamintiems grafeno bandiniams. Iškaitinimas buvo atliekamas Ar sraute, 573 K temperatūroje. Dėl parametrų kitimo bėgant laikui pasikeitusių grafeno bandinių elektrinė varža, kontaktinės ir sluoksnio varžos buvo atstatytos į pradines vertes.

Ramano spektroskopija buvo tirtas grafeno, esančio ant bandinių paviršiaus, legiravimo ir įtempimų kitimas bėgant laikui ir atstatymo metu. Analizuotos trys grafeno CTLM bandinių sritys: grafenas, esantis ant metalinių kontaktų, grafenas, esantis ant kontaktinio laiptelio srities, ir grafenas, esantis ant SiO₂ padėklo. Nustatyta, kad

dėl bandinių kitimo bėgant laikui ir atstatymo didžiausi legiravimo kitimai įvyko grafeno sluoksnyje, esančiame ant kontaktinio laiptelio srities, o didžiausi įtempimų pokyčiai – grafeno sluoksnyje, esančiame ant metalinių kontaktų.

Kelvino jėgos spektroskopijos mikroskopija išmatuotos grafeno išlaisvinimo darbo vertės prieš CTLM bandinių iškaitinimą ir po. Nustatyta, kad išlaisvinimo darbo vertė sumažėjo grafeno sluoksnyje, esančiame ant Au kontaktų; po iškaitinimo ji padidėjo grafeno sluoksnyje, esančiame ant Ni kontaktų, ir W_{Gr} sumažėjo grafeno sluoksnyje, esančiame ant kontaktinio laiptelio srities bei SiO₂ padėklo. Išlaisvinimo darbo pokytis grafeno sluoksnyje, esančiame ant metalinių kontaktų, buvo didžiausias Au CTLM bandiniams, o W_{Gr} pokytis grafeno sluoksnyje, esančiame ant kontaktinio laiptelio srities, – Ni CTLM bandiniams.

NOTES

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