

# Typpiseostettu grafeeni

Pro Gradu -tutkielma  
Jyväskylän yliopisto  
Kemian laitos  
Fysikaalisen kemian osasto  
7. maaliskuuta 2017  
Karoliina Karppinen

## Tiivistelmä

Tässä Pro Gradu -tutkielmassa perehdytään typpiseostetun grafeenin rakenteeseen, ominaisuuksiin, karakterisointiin, valmistukseen ja sovelluksiin. Valtaosa typpiseostetun grafeenin ominaisuuksista pohjautuu puhtaaseen grafeeniin, joten myös sitä käsitellään samalla. Typpi voi sitoutua grafeeniin eri tavoilla, joten mahdolliset konfiguraatiot ja niiden vaikutus rakenteeseen ja grafeenin ominaisuuksiin käydään läpi. Spektroskopia ja karakterisointi -kappaleessa keskitytään eniten puhtaan ja typpiseostetun grafeenin ramanspektroskopiaan ja röntgensädefluoresenssispektroskopiaan (XPS). Valmistuskeinot-kappaleessa kerrotaan lyhyesti grafeenin yleisimmistä synteesimenetelmistä ja käydään läpi esimerkkejä tutkimuksista, joissa on valmistettu typpiseostettua grafeenia. Lisäksi tarkastellaan typpiseostetun grafeenin sovelluksia sekä tulevaisuuden haasteita ja mahdollisuuksia.

## Esipuhe

Tämä Pro Gradu -tutkielma kirjoitettiin syksyn 2016 aikana Jyväskylän yliopiston fysikaalisen kemian osastolla professori Mika Petterssonin ohjauksessa. Tutkielman lähdekirjallisuus haettiin Google Scholar - ja Web of Science -hakukoneiden avulla. Hakusanoina käytettiin muun muassa *nitrogen doped graphene*, *graphene doping* ja *N-doped graphene*.

Haluan kiittää ohjaajaani Mika Petterssonia mielenkiintoisesta aiheesta ja hyvästä ohjauksesta ja avusta kirjoitusprosessin aikana. Lämpimät kiitokset myös ystäväilleni, perheelleni ja etenkin avopuolisolleni Ossille tuesta ja kannustuksesta.

# Sisältö

|   |  |    |
|---|--|----|
|   | Tiivistelmä . . . . .  | i  |
|   | Esipuhe . . . . .  | ii |
|   | Lyhenteet . . . . .  | v  |
| 1 | Johdanto . . . . .   | 1  |
| 2 | Grafeeni ja tyypiseostettu grafeeni: rakenne ja ominaisuudet . . . | 2  |
|   | 2.1 Grafeenin rakenne . . . . .                                    | 2  |
|   | 2.2 Grafeenin vyörakenne ja sähköiset ominaisuudet . . . . .       | 3  |
|   | 2.3 Grafeenin muut ominaisuudet . . . . .                          | 6  |
|   | 2.4 Grafeenin muokkaaminen . . . . .                               | 8  |
|   | 2.5 Tyypiseostetun grafeenin mahdolliset rakenteet . . . . .       | 9  |
|   | 2.5.1 Grafiittisesti sitoutunut typpi . . . . .                    | 11 |
|   | 2.5.2 Pyridiinisesti sitoutunut typpi . . . . .                    | 12 |
|   | 2.5.3 Pyrrolisesti sitoutunut typpi . . . . .                      | 14 |
|   | 2.6 Tyypiseostetun grafeenin sähköiset ominaisuudet . . . . .      | 16 |
|   | 2.6.1 Tyypiseostamisen vaikutus vyörakenteeseen . . .              | 16 |
|   | 2.6.2 Tyypiseostetun grafeenin sähkönjohtavuus . . . .             | 18 |
|   | 2.7 Tyypiseostetun grafeenin optiset ominaisuudet . . . . .        | 21 |
|   | 2.8 Tyypiseostetun grafeenin magneettiset ominaisuudet . . .       | 22 |
|   | 2.9 Substraatin ja reaktiolämpötilan vaikutus seostumiseen . .     | 25 |
|   | 2.10 Seostamisen vaikutus hilavakioon . . . . .                    | 28 |
| 3 | Spektroskopia ja karakterisointi . . . . .                         | 30 |
|   | 3.1 Optinen ja elektronimikroskopia . . . . .                      | 30 |
|   | 3.2 Puhtaan grafeenin ramanspektroskopia . . . . .                 | 32 |
|   | 3.3 Tyypiseostetun grafeenin spektroskopia . . . . .               | 37 |



|       |  |    |
|-------|--|----|
| 3.3.1 | Ramanspektroskopia . . . . .                               | 37 |
| 3.3.2 | XPS . . . . .  | 42 |
| 4     | Valmistuskeinot . . . . .                                  | 44 |
| 4.1   | Yleisimmät grafeenin synteetit . . . . .                   | 44 |
| 4.2   | Esimerkkejä tyypiseostetun grafeenin synteesistä . . . . . | 45 |
| 5     | Tyypiseostetun grafeenin sovellukset . . . . .             | 48 |
| 5.1   | Kanavatransistori . . . . .                                | 48 |
| 5.2   | Polttokennojen elektrokatalyytti . . . . .                 | 49 |
| 5.3   | Superkondensaattori . . . . .                              | 50 |
| 5.4   | Litiumioniakku . . . . .                                   | 51 |
| 5.5   | Molekyylien havaitseminen . . . . .                        | 52 |
| 6     | Tulevaisuuden haasteet ja mahdollisuudet . . . . .         | 55 |
|       | Kirjallisuusluettelo . . . . .                             | 57 |

## Lyhenteet

|        |   |
|--------|---|
| AFM    | atomivoimamikroskooppi (atomic force microscope)  |
| CVD    | kemiallinen kaasufaasipinnoitus (chemical vapor deposition)                                   |
| DFT    | tiheysfunktionaaliteoria (density functional theory)  |
| FET    | kanavatransistori (field effect transistor)   |
| MOSFET | metallioksidi-puolijohdekanavatransistori (metal-oxide-semiconductor field-effect transistor) |
| ORR    | hapen pelkistysreaktio (oxygen reduction reaction)  |
| PMMA   | polymetyylimetakrylaatti (poly(methyl methacrylate))  |
| SEM    | pyyhkäisyelektronimikroskooppi (scanning electron microscope)                                 |
| STEM   | pyyhkäisy-läpivalaisuelektronimikroskooppi (scanning transmission electron microscope)        |
| STM    | tunnelointimikroskooppi (scanning tunneling microscope)                                       |

# 1 Johdanto

Grafeeni on hunajakennomaisesti järjestäytyneistä hiiliatomeista muodostuva yhden atomikerroksen paksuinen rakenne, jota voidaan pitää täysin kaksiulotteisena.<sup>1-4</sup> Yksittäisen grafeenikerroksen ei uskottu olevan stabiili, kunnes vuonna 2004 Konstantin Novoselov ja Andre Geim onnistuivat erottamaan ja siirtämään grafeenifilmejä substraatille,<sup>5</sup> ja vuonna 2005 he onnistuivat mittaamaan yksikerroksisen grafeenin sähköisiä ominaisuuksia.<sup>6</sup> Novoselov ja Geim saivat fysiikan Nobelin palkinnon vuonna 2010 urauurtavasta tutkimuksesta grafeenin parissa.<sup>7</sup>

Grafeeni on herättänyt paljon kiinnostusta sekä akateemisen tutkimuksen että teollisen tuotannon parissa, sillä kaksiulotteisuutensa vuoksi grafeenilla on paljon uniikkeja ominaisuuksia. Vain yhden atomin paksuinen grafeenilastu on maailman vahvin materiaali. Vahvuudestaan huolimatta grafeeni on myös hyvin elastinen. Grafeenilla on yhtä korkea sähkönjohtokyky kuin kuparilla ja korkeampi lämmönjohtokyky kuin millään muulla aineella. Läpinäkyvä grafeeni ei myöskään läpäise kaasuja. Grafeeni on siis erittäin lupaava materiaali erilaisiin sovelluksiin sellaisenaan, funktionalisoituna tai yhdistettynä toisiin materiaaleihin komposiitteina.<sup>1-4,7</sup>

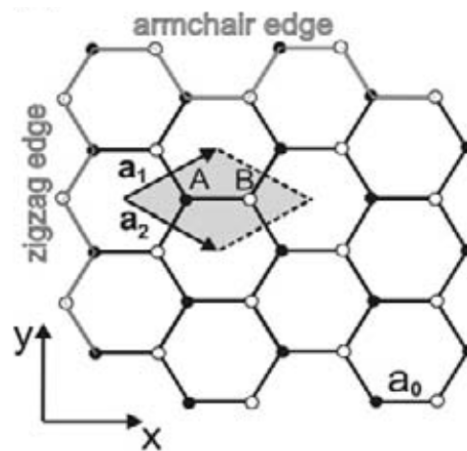
Typpiatomien lisääminen grafeenin rakenteeseen seostamalla muuttaa etenkin grafeenin sähköisiä ominaisuuksia huomattavasti. Typpi toimii hyvänä seostusaineena, sillä se on hiiliatomin kanssa samaa kokoluokkaa, mutta sillä on yksi valenssielektroni enemmän kuin hiilellä. Näin ollen typpi tuo grafeeniin ylimääräisiä elektroneja, jolloin siitä syntyy N-tyypin puolijohde. Seostaminen avaa uusia sovellusmahdollisuuksia esimerkiksi elektroniikan, sensoreiden, kondensaattoreiden, akkujen ja polttokennojen parissa. Sovellusten kannalta on kuitenkin oleellista tietää, miten typpiatomit jakautuvat grafeenihiilaan, ja millä tavalla ne sitoutuvat siihen. Erilaiset typpikonfiguraatiot vaikuttavat eri tavoilla grafeenin ominaisuuksiin. Konfiguraatioihin voi vaikuttaa synteesin aikana, ja niitä voidaan tutkia spektroskopian ja elektronimikroskopian avulla.<sup>8,9</sup>

## 2 Grafeeni ja tyypiseostettu grafeeni: rakenne ja ominaisuudet

### 2.1 Grafeenin rakenne

Tavallisesti hiiliatomi muodostaa 2s- ja 2p-orbitaaleistaan neljä  $sp^3$ -hybridorbitaalia. Grafiitin ja grafeenin tapauksessa hiili muodostaa kolme  $sp^2$ -orbitaalia, jotka ovat kohtisuorassa jäljelle jäänyttä 2p-orbitaalia vastaan. Tasossa olevat hybridorbitaalit muodostavat grafeenin lujan hunajakennomaisen rakenteen  $\sigma$ -sidosten avulla. Grafeenin C–C-sidosvahvuus tasossa on 615 kJ/mol, mikä on lujempi kuin C–C-sidokset timantissa (345 kJ/mol). Toisaalta jäljelle jäänyt 2p-orbitaali elektroneineen muodostaa heikompia  $\pi$ -sidoksia grafeenikerrosten välille, minkä vuoksi päällekkäin olevat kerrokset liukuvat helposti toisiinsa nähden. Nämä vapaat  $\pi$ -elektronit tekevät grafeenista myös sähköä johtavan.<sup>1-3</sup>

Grafeenin yksikkökoppi on vinoneliö, johon kuuluu kaksi eriarvoista hiiliatomia A ja B.<sup>3</sup> Vierekkäisten hiiliatomien etäisyys toisistaan grafeenissa on  $a_0 = 1,42 \text{ \AA}$ :ia, kun taas kerrostenvälinen etäisyys on  $3,35 \text{ \AA}$ :ia. Grafeenin hilavalkio on  $\sqrt{3}a_0 \approx 2,46 \text{ \AA}$ :ia. Kuusikulmaisen hilarakenteen vuoksi grafeenin reunat voivat muistuttaa joko nojatuolia (armchair edge) tai siksak-kuviota (zigzag edge).<sup>3</sup> Eri reunamuodoilla on erilaiset elektroniset ominaisuudet. Siksak-reuna voi esimerkiksi pitää yllä useampia erilaisia resonansseja ja energiatiloja.<sup>1</sup> Kemiallisesti reunoilla olevat atomit poikkeavat hilassa olevista atomeista, sillä niiltä puuttuu naapureita.<sup>3</sup> Reunanmuodot, hilarakenne ja yksikkökoppi näkyvät kuvassa 1.



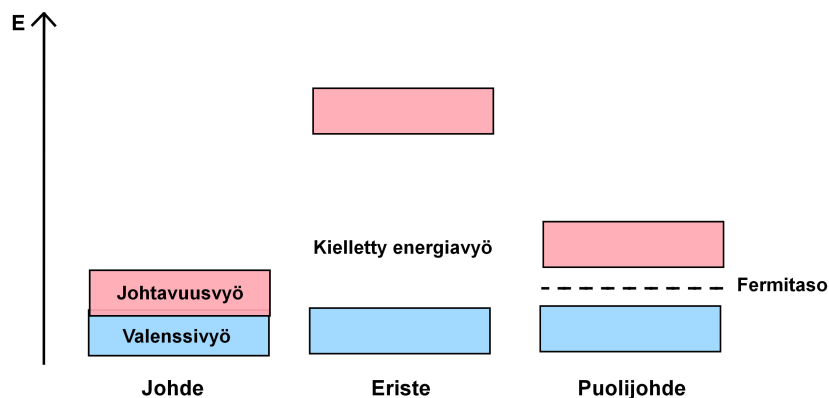
Kuva 1: Grafeenin kaksiulotteinen hilarakenne. Yksikkökoppi on merkitty harmaalla vinoneliöllä. A ja B ovat siihen kuuluvat hiiliatomit ja  $a_1$  ja  $a_2$  kantavektorit. Nojatuoli- ja siksak-reunat on merkitty myös harmaalla.<sup>3</sup>

Yksikkökopin hiiliatomit A ja B kuuluvat eri alihiloihin, jotka ovat puhtaassa grafeenissa symmetrialtaan samanarvoisia. Yhdessä alihilat muodostavat grafeenin hunajakennorakenteen.<sup>10</sup>

Nanometrien kokoluokassa van der Waals -voimat tulevat yhä tärkeämmiksi, ja grafeenin tapauksessa ne pitävät grafeenikerroksia yhdessä ja kiinnittävät grafeenin esimerkiksi substraattiin. Grafeenikerrosten määrän noustessa yli kahden se alkaa muistuttamaan ominaisuuksiltaan yhä enemmän ohutta grafiittikalvoa.<sup>3</sup>

## 2.2 Grafeenin vyörakenne ja sähköiset ominaisuudet

Grafeenin sähköisiä ominaisuuksia käsitellään usein tiiviin aineen fysiikan kautta, jossa niitä kuvataan vyörakenteen avulla. Kiinteässä aineessa orbitaalit ovat pakkautuneet niin tiiviisti, että niiden voidaan ajatella muodostavan jatkumon eli vyön.<sup>11</sup> Yksinkertaistettu kuva erilaisista vyörakenteista on nähtävissä kuvassa 2.



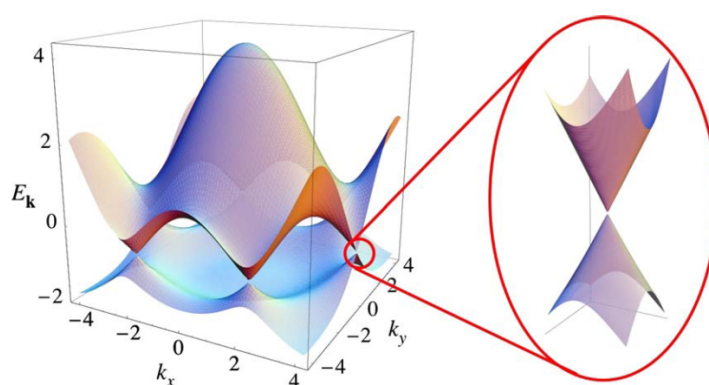
Kuva 2: Johteen, eristeen ja puolijohteen vyö rakenne. Johteessa valenssivyö (sininen) ja johtavuusvyö (punainen) ovat limittäin, kun taas eristeessä voidaan välillä on suuri energiaero.

Valenssivyön elektronitilat ovat miehitettyjä, kun taas johtavuusvyön tilat ovat miehittämättömiä. Valenssi- ja johtavuusvyön välisen energiaeron eli kielletyn energiavyön suuruus riippuu siitä, onko kyseessä johde, puolijohde vai eriste. Johteissa, esimerkiksi metalleissa, kiellettyä energiavyötä ei ole, vaan valenssi- ja johtavuusvyöt ovat limittäin, ja elektronit pääsevät liikkumaan voiden välillä. Eristeessä energiaero on puolestaan niin suuri, etteivät elektronit pääse kulkemaan johtavuusvyölle, eikä sähkövirtakaan näin ollen synny. Puolijohdeissa energiaero estää elektronien liikkumisen voiden välillä 0 K:ssä, mutta normaaleissa lämpötiloissa osa elektroneista pystyy ylittämään kielletyn energiavyön. Miehitettyssä vyössä olevat tyhjät orbitaalit eli aukot toimivat myös varauksenkuljettajina, sillä niillä on positiivinen varaus ympäristöönsä nähden.<sup>11</sup>

Korkeinta mahdollista miehitettyä elektronin energiatilaa absoluuttisessa nol-lapisteessä kutsutaan fermitasoksi. Tilat sen yläpuolella ovat tyhjiä. Fermitason ja johtavuusvyön suhteellinen etäisyys vaikuttaa suuresti aineen sähköisiin ominaisuuksiin. Puolijohdeiden seostaminen epäpuhtauksilla mahdollistaa fermitason siirtämisen, jolloin niiden sähkönjohtokykyä voidaan muokata halutunlaiseksi. Tämän vuoksi puolijohdeet ovat tärkeitä elektroniikassa. Jos seostetun puolijohdeiden varauksenkuljettajat ovat ylimääräisiä elektroneja, sitä kutsutaan N-tyyppin puolijohdeeksi. Jos taas varauksenkuljettajina toimivat

elektroniaukot, kyseessä on P-tyypin puolijohde.<sup>11</sup>

Grafeeni on puolijohde, jolla ei ole kiellettyä energiavyötä. Valenssi- ja johtavuusvyön muodostuvat sitovista ja hajottavista  $\pi$ -orbitaaleista. Vyöt koskettavat toisiaan Dirac-pisteissä Brillouin-alueella.<sup>1,3,6,12</sup> Tätä on havainnollistettu kuvassa 3. Brillouin-alue on käänteishilasta valittu yksikkökoppi, jota hyödynnetään esimerkiksi kristallografiassa.<sup>11</sup>



Kuva 3: Grafeenin vyörakenne. Fermitaso sijaitsee puhtaassa grafeenissa vyöden välissä. Lähemmässä tarkastelussa on yksi kuudesta Dirac-pisteestä, jossa valenssi- ja johtavuusvyöt koskettavat toisiaan.<sup>1</sup>

Grafeenin varauksenkuljettajat (elektronit tai aukot) käyttäytyvät matalilla energiatiloilla eli Dirac-pisteissä normaaleista elektroneista poikkeavalla tavalla, jolloin niitä kutsutaan Diracin fermioneiksi.<sup>1,3,6,12</sup> Diracin fermionit ovat massattomia, käyttäytyvät suhteellisuusteorian mukaisesti ja liikkuvat nopeudella  $10^6$  m/s. Tavallisesti kiinteiden aineiden elektroneja ominaisuuksia voidaan kuvata Schrödingerin yhtälöllä, mutta grafeenin varauksenkuljettajat noudattavat paremmin Diracin yhtälöä, jossa suhteellisuusteoria on otettu huomioon. Massattomuuden ansiosta varauksenkuljettajat voivat liikkua erittäin nopeasti, mutta puhtaassa grafeenissa tilojen tiheys on nolla Dirac-pisteissä ja sähkönjohtokyky siten huono. Seostamalla grafeeniin epäpuhtauksia, kuten typpeä, johtavuutta voidaan kuitenkin parantaa huomattavasti.<sup>1,3,6,12</sup> Varauksenkuljettajien nopeudeksi huoneenlämpötilassa on mitattu

$1,5 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ja niiden kulkemaksi keskimääräiseksi vapaaksi matkaksi jopa mikrometri.<sup>13</sup>

Diracin fermionien ansiosta grafeenissa voidaan havaita kvantti-Hall-ilmiö.<sup>14</sup> Hall-ilmiössä johtimessa kulkevien elektronien suunta muuttuu, jos johdin asetetaan sähkövirran suuntaan kohtisuorassa olevaan ulkoiseen magneettikenttään.<sup>15</sup> Kvantti-Hall-ilmiössä syntyy kvantittuneita energiatasoja, joita kutsutaan Landau-tasoiksi.<sup>2</sup> Kvantti-Hall-ilmiö esiintyy kaksiulotteisissa materiaaleissa jopa makroskooppisessa mittakaavassa, mutta yleensä se voidaan havaita vasta erittäin matalissa lämpötiloissa.<sup>14</sup> Grafeenissa ilmiö on kuitenkin havaittu myös huoneenlämpötilassa, mikä todistaa grafeenin olevan kaksiulotteinen myös normaaleissa olosuhteissa.<sup>3,14</sup> Lisäksi grafeenilla on nollaenergian Landau-taso, jota ei havaita muissa kaksiulotteisissa materiaaleissa. Tämä todistaa elektronien käyttäytyvän grafeenissa Diracin fermionien lailla.<sup>3,14</sup>

### 2.3 Grafeenin muut ominaisuudet

Mekaanisesti grafeeni on erittäin vahva materiaali myös korkeissa lämpötiloissa.<sup>3</sup> Puhtaan ja virheettömän grafeenin Youngin moduuliksi on mitattu on 1 TPa:ia ja vetolujuudeksi  $42 \text{ N m}^{-1}$ :iä.<sup>16</sup> Esimerkiksi piin Youngin moduuli on korkeimmillaan 190 GPa:ia.<sup>17</sup> Lujuudestaan huolimatta grafeeni on taipuisaa ja palautuu mekaanisesta rasituksesta elastisesti.<sup>16</sup> Hilan virheet ja epäpuhtaudet kuitenkin heikentävät grafeenin kestävyyttä.<sup>3</sup>

Grafeenin taipuisuuden mahdollistavat fononit eli kiinteän aineen värähtelyenergian kvantit ja grafeenin hilarakenne.<sup>1</sup> Kaksiulotteisuuden ansiosta sen kiderakenteessa esiintyy värähtelytiloja, joita ei voi havaita tavallisissa, kolmiulotteisissa kiinteissä aineissa. Grafeenissa on kaksi akustista ja kaksi optista fononimoodia, jotka johtuvat hilan venymisestä ja translaatiosta kaksiulotteisessa tasossa. Lisäksi atomit voivat oskilloida tasosta poispäin, luoden yhden akustisen ja yhden optisen moodin lisää.<sup>1</sup> Akustiset moodit muistuttavat ääniaaltoja, sillä atomit liikkuvat hilassa koherentisti.<sup>3</sup> Optiset värähtelymoodit värähtelevät epätahdissa, ja ne saadaan virittymään infrapunavalolla.<sup>3</sup> Optiset moodit



voidaan myös havaita Ramanspektroskopialla.<sup>1</sup>

Lämpö johtuu grafeenissa pääosin fononien avulla, sillä  $sp^2$ -sidokset välittävät tehokkaasti energiaa hilavärähtelyjen kautta.<sup>18</sup> Lämpö voi kulkeutua diffuusion avulla tai ballistisesti, jos fononien kulkema vapaa matka on pidempi kuin itse näyte. Grafeenin lämmönjohtokyvyksi on mitattu jopa  $5000 \text{ W m K}^{-1}$ , ja sitä voidaan muokata lisäämällä epäjärjestyttä tekemällä esimerkiksi reunoista karkeammat.<sup>18</sup>

Grafeenin optiset ominaisuudet vaikuttavat myös lupaavilta. Yhden atomin paksuinen grafeenilastu absorboi aallonpituudesta riippumatta 2,3% valkosta valosta, ja uusi grafeenikerros lisää absorptiota aina 2,3%.<sup>19</sup> Käytännössä yksikerroksinen grafeeni on siis läpinäkyvää. Yksikerroksinen grafeenifilmi ei myöskään läpäise kevyitäkään kaasuja, kuten heliumia, ja se kestää yli yhden ilmakehän paine-eron.<sup>20</sup>

Grafeenin magneettisista ominaisuuksista on saatu ristiriitaisia tutkimustuloksia. Matte *et al.*<sup>21</sup> ovat tutkineet eri tavoin valmistettuja grafeeninäytteitä ja huomanneet niissä ferromagneettisia ominaisuuksia. Toisaalta Sepioni *et al.*<sup>22</sup> eivät havainneet ferromagnetismia missään lämpötilassa aina kahteen Kelviniin asti. Nair *et al.*<sup>23</sup> tutkivat pistemäisiä virheitä, kuten ylimääräisiä heteroatomeja tai atomivajauksia sisältävää grafeenia, ja huomasivat virheiden aiheuttavan paramagneettisuutta. Toisistaan poikkeavista tutkimustuloksista huolimatta yleinen käsitys on, että juuri hilan ja sen reunojen virheet sekä epäpuhtaudet voimistavat grafeenin magneettisuutta.<sup>21-23</sup>

Erinomainen sähkön- ja lämmönjohtokyky, lujuus, elastisuus ja läpinäkyvyys tekevät grafeenista houkuttelevan materiaalin esimerkiksi taipuisaan elektroniiikkaan ja fotoniiikkaan. Kaasuja läpäisemätön, läpinäkyvä ja taipuisa grafeenikerros voisi myös toimia erilaisissa pinnoitteissa. Grafeenin erinomaiset ominaisuudet ovat kuitenkin pääosin havaittavissa vain puhtaassa, yksikerroksisessa grafeenissa. Valmistusmenetelmien onkin kehityttävä, ennen kuin grafeeni pääsee kunnolla oikeuksiinsa. Toisaalta myös epäpuhtaalle grafeenille löytyy sovelluksia.<sup>4</sup>

## 2.4 Grafeenin muokkaaminen

Nanomateriaalien funktionalisointi ja seostaminen mahdollistavat niiden fysi-  
kaalisten ja kemiallisten ominaisuuksien monipuolisen muokkaamisen.<sup>24</sup> Gra-  
feeni on kohtalaisen inertti materiaali, mutta sitä voidaan funktionalisoida ko-  
valenttisesti tai ei-kovalenttisesti funktionaalisia ryhmiä sisältävillä molekyy-  
leillä.<sup>3,24</sup> Kovalenttisten sidosten muodostumista varten grafeenin hilaraken-  
ne on ensin hajotettava, kun taas ei-kovalenttisesti sitoutuvat molekyylit muo-  
dostavat vain  $\pi - \pi$ - ja van der Waals -vuorovaikutuksia molekyylin ja grafee-  
nipinnan välille.<sup>3</sup> Näin ollen kovalenttisellä funktionalisoinnilla on suurempi  
vaikutus grafeenin ominaisuuksiin, sillä molekyylien ja grafeenin välillä on voi-  
makkaampi vuorovaikutus.<sup>24</sup> Funktionalisoinnin tarkoitus on usein parantaa  
grafeenin liukoisuutta ja käsiteltävyyttä eri liuottimissa. Tarkoitukseen sopivat  
monet orgaaniset reaktiot, kuten polymerisaatio, esteröinti ja nukleofiilinen  
renkaan avaaminen.<sup>24</sup>

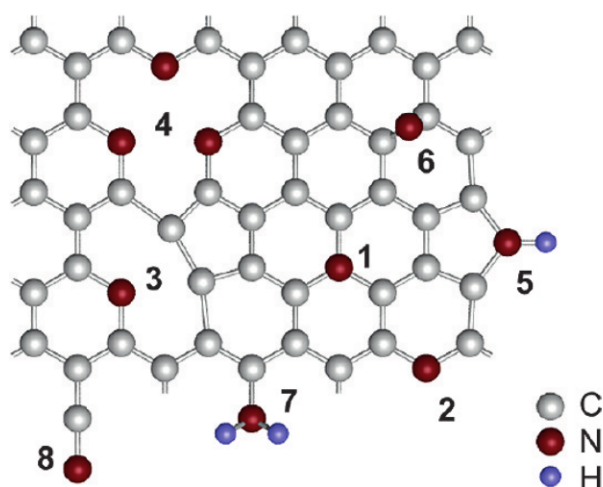
Seostaminen on toinen tapa muokata etenkin grafeenin elektronisia ominai-  
suuksia, sillä seostaminen saa aikaan kielletyn energiavyön syntymisen.<sup>8,9</sup> Yk-  
sinkertaistetusti seostaminen tapahtuu tuomalla grafeenin läheisyyteen ha-  
luttua seostusainetta ja tarjoamalla prosessille energiaa esimerkiksi lämmön  
muodossa. Seostamisen vaikutus riippuu seostusaineen tyypistä, konsentraa-  
tiosta ja sijainnista grafeenihilassa.<sup>25</sup> Grafeeni seostuu helposti joutuessaan  
kosketuksiin ilman, kosteuden tai hiilivetyjen kanssa, jolloin siitä yleensä muo-  
dostuu P-tyypin puolijohde.<sup>3,24</sup> Elektroniikkasovellusten, kuten kanavatransis-  
torien, kannalta on kuitenkin oleellista saada aikaan myös N-tyypin puolijoh-  
de.<sup>24</sup> Koska grafeeni koostuu hiiliatomeista, parhaimmat seostusaineet ovat  
boori ja typpi. Booriatomilla on yksi valenssielektroni vähemmän kuin hiilel-  
lä. Boorilla seostaessa hilarakenteeseen jää siis elektronivajauksia, jolloin syn-  
tyy P-tyypin puolijohde. Typpellä on puolestaan yksi valenssielektroni enemmän  
kuin hiilellä, ja ylimääräiset elektronit saavat aikaan N-tyypin puolijohteen.

Seostaminen voidaan jakaa sähköiseen ja kemialliseen seostamiseen. Sähköi-  
nen seostaminen ei muuta grafeenin hilarakennetta tai koostumusta.<sup>25</sup> Säh-  
köisesti grafeenia voidaan seostaa esimerkiksi transistorin hilajännitteen avul-

la.<sup>25,26</sup> Jännite-ero grafeenin ja hilaelektrodin välillä saa aikaan ylimääräisten varauksenkuljettajien siirtymisen grafeeniin, jolloin grafeenin fermitaso siirtyy, ja kielletty energiavyö syntyy valenssi- ja johtavuusvyön välille. Ylä- ja alahilajännitettä säätämällä voidaan päättää sekä kielletyn energiavyön suuruus että varaustenkuljettajien konsentraatio.<sup>25,26</sup> Kemiallisessa seostamisessa grafeenin hilarakenne muuttuu esimerkiksi substituution kautta, jolloin seostusaine ottaa hiiliatomien paikan hilassa.<sup>25</sup> Tällöin  $sp^2$ -hybridiorbitaalien muodostama hila rikkoutuu, mikä vaikuttaa suuresti grafeenin elektronisiin ominaisuuksiin. Seostaminen esimerkiksi boorilla tai tyypellä voi johtaa hiiliatomien substituution. Seostusatomit ja seostamisen aikana syntyneet hilan virheet tuovat grafeeniin lisää sirontakeskuksia, joiden takia varaustenkuljettajien liike hidastuu huomattavasti.<sup>25</sup> Seostusaineen sijainnilla grafeenihilassa on myös tärkeä merkitys, sillä sama seostusatomi voi jossakin konfiguraatiossa aiheuttaa P-tyypin seostusta ja toisessa konfiguraatiossa taas N-tyypin seostusta.<sup>27</sup> Orgaaniset tai epäorgaaniset molekyylit voivat myös adsorboitua grafeenin pinnalle, jolloin niiden ja hiiliatomien välillä voi tapahtua varauksen siirtoa.<sup>25</sup>

## 2.5 Tyypiseostetun grafeenin mahdolliset rakenteet

Typpi-atomi voi sijoittua grafeenihilassa erilaisiin asemiin, joista tavallisimmat ovat grafiittinen, pyridiininen ja pyrrolinen.<sup>8,9,28</sup> Nämä ja muut mahdolliset konfiguraatiot ovat nähtävissä kuvassa 4.



Kuva 4: Typpiatomien mahdolliset paikat grafeenihilassa. (1) Grafiittinen typpi, (2) pyridiininen typpi, (3) tyhjä tila yhdellä ja (4) kolmella pyridiinisellä tyypellä, (5) pyrrolinen typpi, (6) hiiliatomien välissä oleva typpi ylimääräisenä atomina, (7) amiini, (8) nitrili.<sup>29</sup>

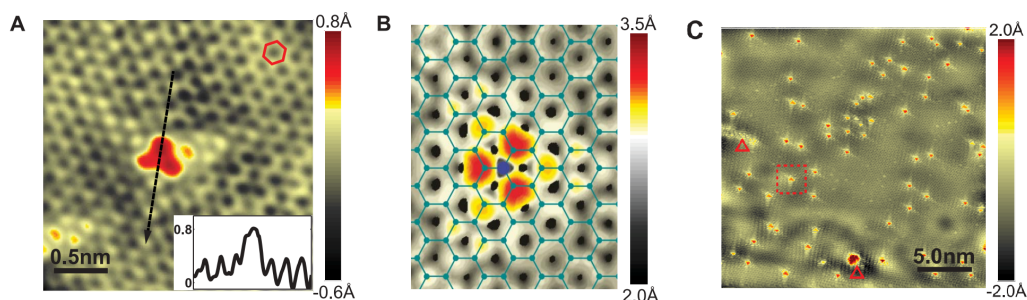
Typpiatomit vaikuttavat viereisten hiiliatomien spinttiheyteen ja varauksen jakautumiseen, mikä aktivoi hiiliatomit erilaisille kemiallisille reaktioille. Samansuuruisten sidospituuksien ja  $sp^2$ -hybridirakenteen vuoksi grafiittinen ja pyridiininen typpi eivät juuri vaikuta hilan rakenteeseen, kun taas  $sp^3$ -sitoutunut pyrrolinen typpi hajottaa grafeenin tasomaisen rakenteen ja luovuttaa kaksi elektronia  $\pi$ -systeemiin valenssivyölle. Pyridiininen typpi sitoutuu kahdella  $\sigma$ -sidoksella ja yhdellä  $\pi$ -sidoksella viereisiin hiiliatomeihin. Grafiittinen typpi korvaa yhden hiiliatomin kuusikulmiossa. Se sitoutuu kolmella  $\sigma$ -sidoksella hiiliatomeihin, ja yksi elektroni täyttää  $\pi$ -tilat valenssivyöllä. Ylimääräisen elektronin se lahjoittaa tyhjille  $\pi^*$ -tiloille johtavuusvyölle.<sup>8,9,29</sup>

Grafeenihilan virheet vaikuttavat typpiatomien konfiguraatioihin ja seostamalla saatujen ylimääräisten elektronien määrään.<sup>28,30</sup> Tiheysfunktionaalilaskujen (DFT-laskujen) mukaan pyridiininen sitoutuminen on stabiilein, jos grafeenihilassa on yhden atomin vajaus.<sup>30</sup> Substituutiassa eli grafiittisessa sitoutumisessa typpiatomit suosivat hiiliatomeja, jotka sijaitsevat hilan virheiden lähetyvillä ja paikoissa, joissa C–C-sidospituus on lyhentynyt virheen aiheut-

taman kuormituksen vuoksi. Virheettömässä grafeenissa seostuminen on endotermistä, kun taas virheitä sisältävässä hilassa seostuminen on eksotermistä. Näin ollen hilan mahdollisilla virheillä on suuri vaikutus typen konfiguraatioihin. Sen lisäksi, että typpiatomit löytyvät usein hilavirheiden läheisyydestä, ne saattavat myös itse aiheuttaa lisää virheitä hilaan. Paljon virheitä sisältävän grafeenin ramanspektrissä havaittavissa oleva vahvistunut D-vyö vahvistuu myös typpiseostamisen seurauksena. Hilavirheet saattavat siis lisätä typpiatomien pitoisuutta seostetussa grafeenissa ja aiheuttaa useamman typpiatomien sijoittumisen samaan paikkaan hilassa.<sup>30</sup> Jos grafeenihilassa on yhden atomin vajoaus, se vaikuttaa samalla tavalla kuin P-typin seostusaine.<sup>28</sup> Vaikutuksen kumoamiseen tarvitaan kaksi grafiittisesti sitoutunutta typpiatomia tai yksi pyridiniumin eli pyridiinin konjugaattihapon tapaan sitoutunut typpi. Kahden vierekkäisen hiiliatomin puuttuessa yksi typpi atomi ottaa poikkeuksellisesti vastaan elektronitiheyttä.<sup>28</sup>

### **2.5.1 Grafiittisesti sitoutunut typpi**

Grafiittisesti sitoutuneesta tyypestä grafeenissa on onnistuttu ottamaan kuvia tunnelointimikroskoopilla (STM, scanning tunneling microscope). STM-kuvat yksittäisestä seostusatomista, simuloidusta rakenteesta ja laajemmalla alueella ovat nähtävissä kuvassa 5.

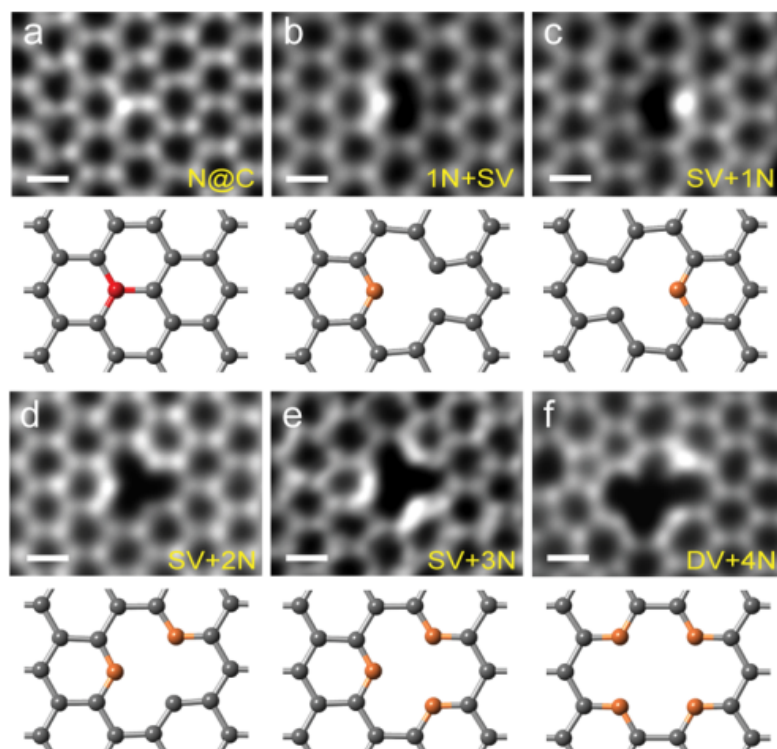


Kuva 5: Tunnelointimikroskoopilla kuvattuja grafiittisesti sitoutuneita typpi-atomeja grafeenihilassa. (A) STM-kuva yksittäisestä grafiittisesti sitoutuneesta typpiatomista kuparikalvon päällä olevassa grafeenissa. Pieni kuvaaja: korkeusprofiili kuvan nuolta pitkin, josta nähdään atomien aaltoilu ja seostusaineen näennäinen korkeus. (B) DFT-laskujen avulla simuloitu STM-kuva grafiittisesti sitoutuneesta typpiatomista. (C) STM-kuva typpiseostetusta grafeenista kuparikalvon päällä. Kuvassa nähdään yksittäisiä seostusatomeja (neliö) sekä seostusatomiryypäitä (kolmio).<sup>31</sup>

Kuvassa 5 (A) seostusatomi on aiheuttanut kolme kirkasta pistettä, jotka muodostavat kolmion. Pisteiden välinen etäisyys on 2,5 Å:ia, mikä on lähellä grafeenin hilavakiota. Kuvan 5 (A) korkeusprofiilin mukaan suurin poikkeama tasosta on  $(0,6 \pm 0,2)$  Å, mikä sopii hyvin typpiatomiin grafeenihilassa. Simuloidusta kuvassa 5 (B) nähdään, että kolme kirkasta pistettä löytyvät lähimpänä typpiatomia olevista hiiliatomeista. Laskettu tulos muistuttaa selvästi kokeellista tulosta.<sup>31</sup>

### 2.5.2 Pyridiinisesti sitoutunut typpi

Pyridiinisesti sitoutuneet typpiatomit saattavat asettua saman atomivajauksen ympärille,<sup>32</sup> mikä voidaan nähdä pyyhkäisy-läpivalaisuelektronimikroskoopilla (STEM, Scanning Transmission Electron Microscope) otetuissa kuvissa 6 a–f.

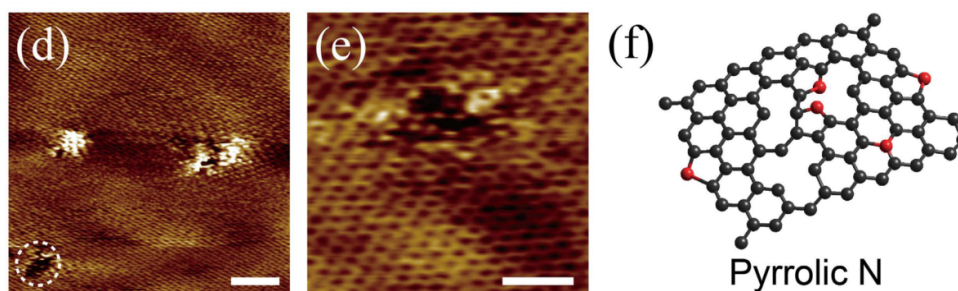


Kuva 6: STEM-kuvia tyypiseostetusta grafeenista. (a) Grafiittisesti sitoutunut typpi, (b) pyridiininen typpi paikassa, jossa myös yhden hiiliatomin vajoaus ja (c) ekvivalentti tapaus, (d) kaksi ja (e) kolme pyridiinistä tyyppeä paikassa, jossa yhden hiiliatomin vajoaus, (d) neljä pyridiinistä tyyppeä paikassa, jossa kahden hiiliatomin vajoaus. Kaikissa kuvissa mittakaava on 2 Å.<sup>32</sup>

Pyridiinisellä tyypellä on vapaa elektronipari, minkä vuoksi tyypiatomi on varautunut negatiivisesti ja toimii heikkona P-tyypin seostusaineena.<sup>32</sup> Vaikka pyridiininen typpi ei toimi N-tyypin seostusaineena, se on reaktiivinen ja voi sitoa grafeenihilaan siirtymämetalleja vapaan elektroniparin avulla, mitä grafiittisen typen ei ole havaittu tekevän.<sup>32</sup> Osassa tutkimuksista pyridiinisen typen on myös havaittu toimivan tehokkaana elektrokatalyyttinä hapen pelkistysreaktiossa (ORR, oxygen reduction reaction),<sup>33–35</sup> mutta myös päinvastaisia tuloksia on saatu.<sup>36</sup>

### 2.5.3 Pyrrolisesti sitoutunut typpi

Tunnelointimikroskoopilla kuvattu pyrrolisesti sitoutunut typpi on nähtävissä kuvassa 7.

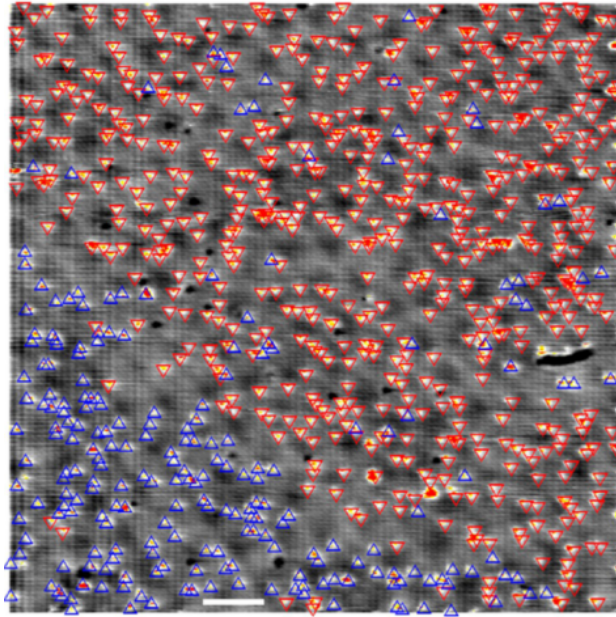


Kuva 7: STM-kuva pyrrolisesta typestä grafeenihilassa. (d) Suuren mittakaavan kuva, mittakaava 2 nm. (e) Tarkan resoluution kuva ympyröidystä alueesta kuvassa (d), mittakaava 1 nm. (f) Hilan malli.<sup>37</sup>

Pyrrolinen typpi aiheuttaa heikon N-typin seostusvaikutuksen.<sup>37</sup> Se myös hajottaa delokalisoidun  $\pi$ -systemin muodostaessaan viisikulmioita grafeenihilan.<sup>38</sup> Pyrrolisen typen on havaittu voimistavan seostetun grafeenin ferromagneettisuutta.<sup>38</sup>

Typen konfiguraatioon voi vaikuttaa reaktiolämpötilan ja synteesitavan kautta.<sup>37</sup> Esimerkiksi vapaiden radikaalien avulla tapahtuva synteysi 230–300 °C:ssa saa aikaan grafiittisen sitoutumisen, mutta lämpötilassa 400–600 °C sitoutuminen on pyrrolista.<sup>37</sup> Kemiallisessa kaasufaasipinnoituksessa (CVD, chemical vapor deposition) pyrrolisen ja pyridiinisen typen osuus puolestaan kasvaa reaktiolämpötilaa laskemalla.<sup>39</sup> Lisäksi typen lisäämisvaihe vaikuttaa typpiatomien järjestäytymiseen.<sup>10</sup> Jos typpiyhdiste on mukana grafeenin synteesissä, seostusatomit järjestäytyvät grafeenihilassa samaan alihilaan jopa yli sadan nanometrin pituisella alueella. Jos taas typpiatomit seostetaan grafeenin synteesin jälkeen, esimerkiksi typpi-ionipommituksella tai reaktiolla ammoniakkin kanssa, järjestäytyminen alihiloihin on satunnaista.<sup>10</sup> Kuvassa 8 on esimerkki CVD:lla kuparipinnalle valmistetusta typpiseostetusta grafeenista, jossa seostusatomit ovat jakautuneet kahteen eri alihilaan.





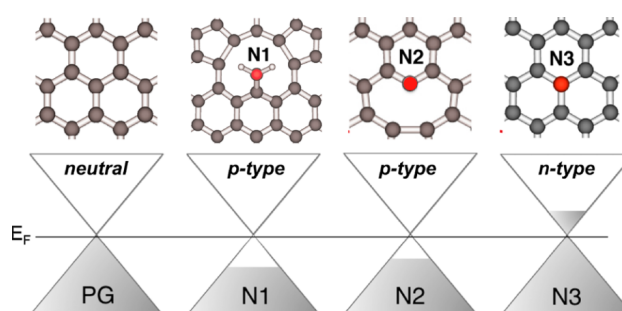
Kuva 8: CVD:lla kasvatettu typpiseostettu grafeeni STM:lla kuvattuna. Seostusatomit ovat selkeästi jakautuneet kahteen eri alihilaan (punainen ja sininen). Mittakaava 10 nm.<sup>10</sup>

Typpiatomien etäisyys kuvan 8 tapauksessa on 2–3 nm:iä, mikä on pidempi kuin typpiatomien välisen hylkivän vuorovaikutuksen kantomatka.<sup>10</sup> Alihiloihin järjestäytyminen ei siis johdu elektronisista vuorovaikutuksista typpiatomien välillä. Kuparipinnalle tehtävän grafeenisynteesin aikana hiilidimeerit ovat pääasiallisia välituotteita. Dimeerin ja typpiatomien asettuessa grafeenihiilaan jompi kumpi alihiloista on energettisesti parempi vaihtoehto. Jos grafeenin ja kuparipinnan atomien asemat pysyvät toistensa suhteen samoina, typpi asettuu todennäköisemmin aina samalle alihilalle. Kuvassa 8 nähtävän äkillinen muutos suositummassa alihilassa saattaa johtua esimerkiksi alla olevan kuparirakenteen vaihtelusta.<sup>10</sup>

## 2.6 Tyypiseostetun grafeenin sähköiset ominaisuudet

### 2.6.1 Tyypiseostamisen vaikutus vyörakenteeseen

Grafeenin seostaminen tyypellä ei aina johda N-tyyppin puolijohteen syntymiseen, vaan tyypiatomien konfiguraatio vaikuttaa seostamisen aiheuttamiin muutoksiin.<sup>27,40</sup> Vyörakenteen muutokset amiinisessa, pyridiinissä ja grafiittisessä sitoutumisessa voidaan nähdä kuvassa 9.

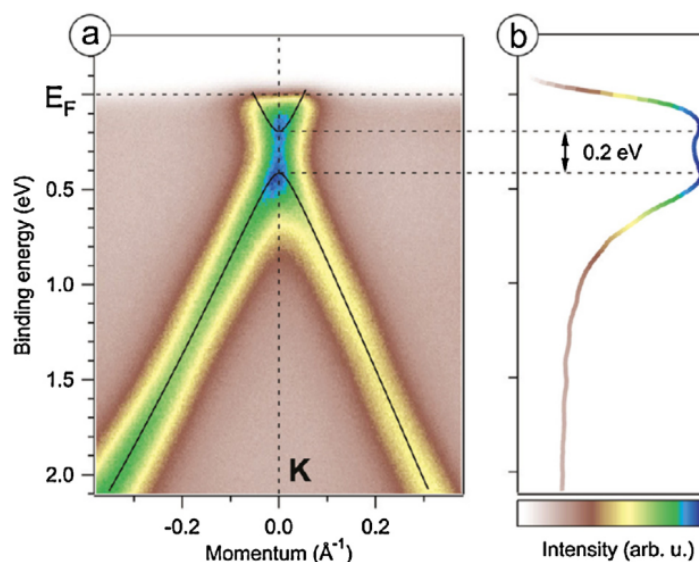


Kuva 9: Eri tavoin sitoutuneiden tyypiatomien vaikutus grafeenin vyörakenteeseen matalassa typpipitoisuudessa (alle 1%).  $E_F$  on fermitaso ja PG on puhdas grafeeni, joka on neutraali. N1 on amiinisesti sitoutunut ja N2 pyridiinisesti sitoutunut tyyppi, jotka aiheuttavat P-tyyppin seostumisen. N3 on grafiittisesti sitoutunut tyyppi, joka aiheuttaa N-tyyppin seostumisen.<sup>27</sup>

Kuvasta 9 nähdään, että amiininen ja pyridiininen tyyppi vetävät elektronitiheyttä pois grafeenihilasta ja aiheuttavat P-tyyppin seostusefektin, kun taas grafiittinen tyyppi toimii päinvastoin.<sup>27,40</sup> Myös kuvasta 9 puuttuva pyrrolininen tyyppi aiheuttaa P-tyyppin seostusefektin.<sup>37</sup> Pyridiininen tyyppi muuttaa grafeenin valenssivyön rakennetta kasvattamalla  $\pi$ -tilojen tiheyttä fermitason lähellä.<sup>36</sup> Samalla grafeenin työfunktio pienenee, eli elektronit irtoavat siitä helpommin.<sup>36</sup> Pyrrolininen tyyppi puolestaan kasvattaa grafeenin elektronikonsentraatiota  $sp^3$ -hybridisaation ja muodostuvien viisikulmioiden kautta.<sup>38</sup>

Vaikka grafiittisesti sitoutuneen tyypin tapauksessa tyypellä jää yksi elektroni käyttämättä, seostusatomi lahjoittaa todellisuudessa vain noin 0,5 elektronia  $\pi$ -systeemiin, sillä osa varauksesta säilyy positiivisesti varautuneessa epäpuhtauskeskuksessa.<sup>27,40</sup> Grafiittisesti sitoutuneen tyypin lahjoittamien elektronien

vuoksi seostetun grafeenin fermitaso siirtyy johtavuusvyölle, mikä aiheuttaa N-tyypin seostumisen.<sup>28</sup> Tarkempi esimerkki tyypiseostetun grafeenin vyö raken- teesta grafiittisesti sitoutuneen typen tapauksessa on nähtävissä kuvassa 10.

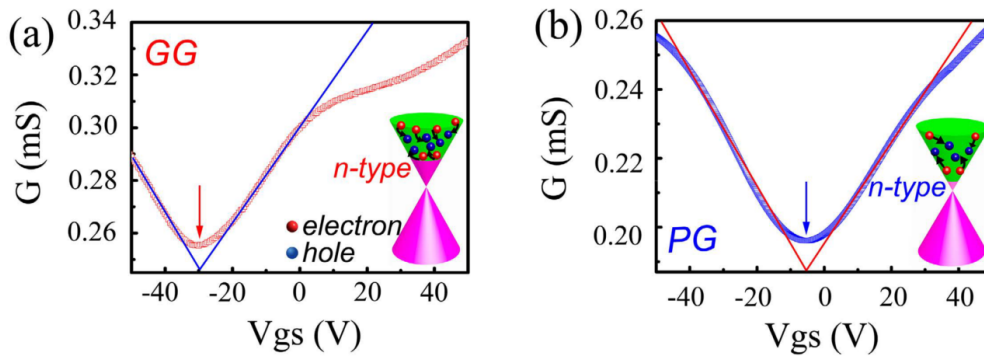


Kuva 10: Tyypiseostetun grafeenin vyö rakenne kulmaerottelevan fotoemissiospektroskopian (ARPES, angle-resolved photoemission spectroscopy) avulla kuvattuna. Typpi on sitoutunut grafiittisesti. (a) Fermitaso on siirtynyt johtavuusvyölle, mikä viittaa N-tyypin seostumiseen. (b) Noin 0,2 eV:n suuruinen kielletty energiavyö on selkeästi nähtävissä fotoemissiospektristä.<sup>29</sup>

Grafiittisesti sitoutunut typpi ei riko grafeenin hilarakennetta, joten varaustenkuljettajien nopeus säilyy korkeana.<sup>29</sup> Lisäksi sen aiheuttama seostusvaikutus on N-tyyppistä ja voimakkaampaa kuin pyridiinisellä tai pyrrolisella sitoutumisella.<sup>29</sup> Yksi grafiittinen seostusatomi lahjoittaa noin  $(0,42 \pm 0,07)$  varaustenkuljettajaa grafeenihilaan, ja varaustenkuljettajien määrä kasvaa seostusatomien konsentraation mukana.<sup>31</sup> Grafiittista sitoutumista voidaankin pitää parhaimpina elektroniikkasovelluksia ajatellen.<sup>29</sup> Jos seostetussa grafeenissa on sekä pyridiinisesti että grafiittisesti sitoutunutta typpeä, pyridiininen typpi heikentää grafiittisen typen aiheuttamaa N-tyypin seostusvaikutusta.<sup>40</sup> Näin ollen on tärkeää pystyä kontrolloimaan, miten seostusatomit sijoittuvat grafeenihilaan.

## 2.6.2 Tyypiseostetun grafeenin sähkönjohtavuus

Varaustenkuljettajien liikkumiseen vaikuttavat lyhyen kantaman sironakeskukset, kuten sidosvirheet ja atomivajaukset hilassa, sekä pitkän kantaman sironakeskukset, kuten ionisoituneet tyypiepäpuhtaudet.<sup>37,39</sup> Hilavirheet ja epäpuhtaudet ovat puolestaan yhteydessä tyypen sitoutumistyyppiin, joten konfiguraatiot vaikuttavat grafeenin sähkönjohtokykyyn. Zhang *et al.*<sup>37</sup> ovat verranneet grafiittisesti ja pyrrolisesti seostettujen grafeeninäytteiden sähkönjohtavuutta transistorin hilajännitteen funktiona. Kuvaajat ovat nähtävissä kuvassa 11.



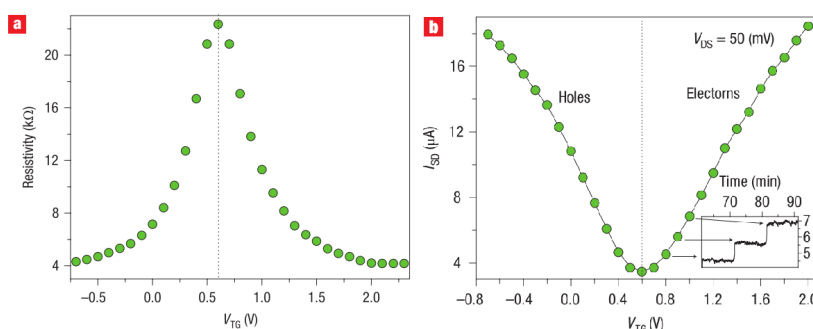
Kuva 11: Konduktanssi  $G$  hilajännitteen  $V_{gs}$  funktiona ja vyörakenteet. (a) Grafiittisella tyypellä seostettu grafeeni (GG). Punainen nuoli osoittaa konduktanssin minimin, joka on  $-30$  V:n kohdalla. (b) Pyrrolisella tyypellä seostettu grafeeni (PG). Sininen nuoli osoittaa konduktanssin minimin, joka on  $-5.2$  V:n kohdalla.<sup>37</sup>

Grafiittisessa tapauksessa (kuva 11 (a)) hilajännitteen ja konduktanssin minimiarvojen lähetyvillä konduktanssi riippuu hilajännitteestä lineaarisesti sekä elektronien että elektroniaukkojen tapauksessa.<sup>37</sup> Sähkönjohtokyvyn minimi sijaitsee negatiiviselta hilajännitteeltä, mikä kertoo voimakkaasta N-tyyppin seostusefektistä. Pyrrolisessa tapauksessa (kuva 11 (b)) konduktanssin minimi sijaitsee muista tutkimuksista poiketen myös hieman negatiivisella hilajännitteellä, mikä viittaa heikkoon N-tyyppin seostukseen. Poikkeavaa tulosta on selitetty tyypen sitoutumisella pyrrolisessa konfiguraatiossa. Jos tyypelle ei jää vapaita elektronipareja, ylimääräinen varaus voi siirtyä tyypiatomista johtavuus-

vyölle. Lisäksi grafeenihilassa on luultavasti ollut mukana myös grafiittisesti sitoutunutta tyyppiä, mikä on aiheuttanut N-tyyppin seostusvaikutusta. Joka tapauksessa elektronien ja elektroniaukkojen liikkuvuus on tutkimuksen mukaan nopeampaa grafiittisessä tapauksessa, sillä pyrrolinen sitoutuminen aiheuttaa enemmän sironnapisteinä toimivia virheitä ja aukkoja grafeenihilaan.<sup>37</sup>

Zhang *et al.*<sup>37</sup> ovat tutkineet myös konduktanssin eli sähkönjohtavuuden lämpötilariippuvuutta grafiittisessä ja pyrrolisessä tapauksessa. Varaustenkuljettajat saatiin virittymään termisesti, eli sähkönjohtokyky kasvoi lämpötilaa nostamalla kummassakin tapauksessa. Pyrrolisella grafeenilla havaittiin korkeampi aktivoitumisenergia, mikä johtuu hilavirheiden ja epäpuhtauksien suuremmasta määrästä. Alle 50 K:n lämpötiloissa grafeenin sähkönjohtokyvyn havaittiin vastaavan pelkistetyn grafeenioksidin ja grafiitin sähkönjohtokykyä. Pyrrolisen sitoutumisen aiheuttaman epäjärjestyksen takia varaustenkuljettajat lokalisoituvat, ja mittausten perusteella niiden pääteltiin liikkuvan paikasta toiseen hyppimällä (variable-range hopping transport).

Grafeenitransistorissa sähkönjohtuminen on ambipolaarista, eli se voi tapahtua sekä elektronien että aukkojen avulla.<sup>26</sup> Ambipolaarisen johtumisen mahdollistaa grafeenin vyörakenne, sillä fermitasoa siirtämällä voidaan valita, mitä varauksenkuljettajina käytetään. Tavallisessa kanavatransistorissa johtuminen on unipolaarista, jolloin vain joko elektronit tai aukot voivat toimia varauksenkuljettajina.<sup>26</sup> Kuvassa 12 nähdään grafeenitransistorin resistiivisyys ja virta hilajännitteen funktiona.



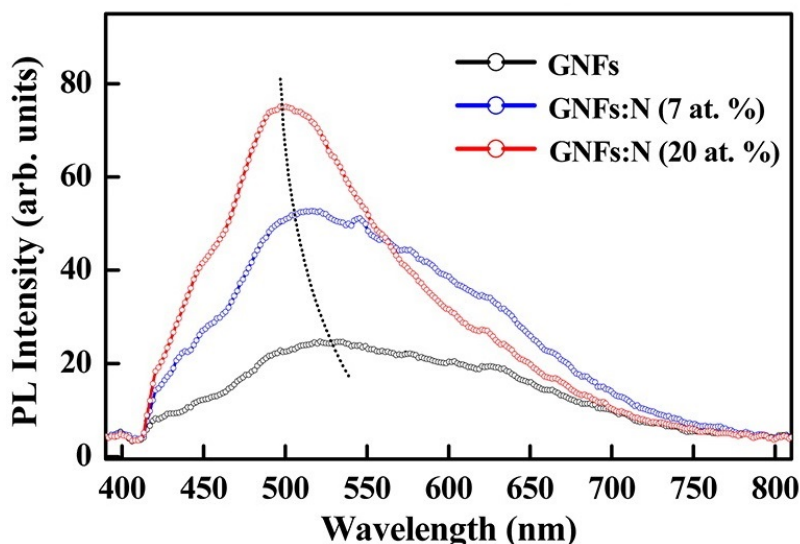
Kuva 12: (a) Resistiivisyys hilajännitteen  $V_{TG}$  funktiona. Katkoviiva kuvaa Dirac-pistettä. (b) Grafeenitransistorin virta  $I_{SD}$  lähteen ja nielun välillä hilajännitteen  $V_{TG}$  funktiona. Pienessä kuvaajassa virran aikariippuvuus hilajännitteen ollessa vakio. Katkoviiva kuvaa Dirac-pistettä.<sup>26</sup>

Kuvasta 12 (a) ja (b) nähdään, että resistiivisyys on suurin ja virta pienin Dirac-pisteessä. Kuvassa 12 (b) nähtävä ambipolaarinen käyttäytyminen on lähes symmetrinen sekä elektroneille että aukkoille.<sup>26</sup> Resisttiivisyydelle saadaan maksimiarvo silloin, kun grafeenin fermitaso on Dirac-pisteessä, mikä on yleensä noin  $4e^2/h$ .<sup>6,26</sup> Typpiseostetun grafeenin neliövastus kasvaa eksponentiaalisesti lämpötilan noustessa, mikä on tyypillistä puolijohteille.<sup>41</sup> Resistanssin lämpötilariippuvuus myös voimistuu seostusatomikonsentraation kasvaessa, sillä suurempi konsentraatio aiheuttaa suurempaa epäjärjestystä.<sup>39</sup>

Seostusatomien lisääminen voi nostaa varaustenkuljettajien konsentraatiota jopa kuusinkertaiseksi, mutta silti seostaminen yleensä heikentää niiden liikkuvuutta. Lisätyt typpiatomit tuovat lisää elektroneja (tai aukkoja P-tyyppin seostumisen tapauksessa) grafeenihilaan, jolloin varaustenkuljettajien konsentraatio kasvaa, mutta toisaalta seostuneet atomit toimivat sirontakeskuksina ja aiheuttavat virheitä hilaan, mikä puolestaan hidastaa varaustenkuljettajien etenemistä.<sup>41</sup>

## 2.7 Tyypiseostetun grafeenin optiset ominaisuudet

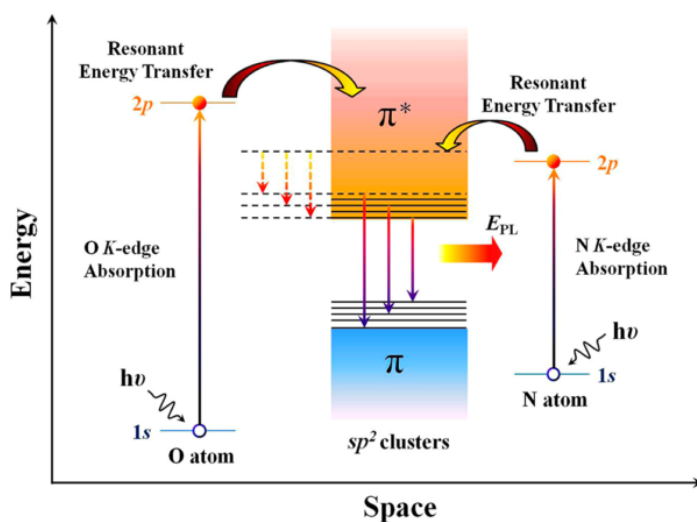
Chiou *et al.*<sup>42</sup> ovat tutkineet tyypellä seostettujen grafeenilastujen luminesenssia virittämällä lastuja valon ja röntgensäteiden avulla. Lastut olivat yli 1250 nm:n paksuisia, joten ne sisälsivät useita grafeenikerroksia. Lastut eivät myöskään olleet kokonaan  $sp^2$ -hybridisoituneita, vaan niistä löydettiin  $sp^2$ -klustereita. Tyypiseostamisen havaittiin vahvistavan grafeenin fotoluminesenssia, ja emission havaittiin kasvavan tyypipitoisuuden kasvaessa. Typen vaikutus fotoluminesenssiin voidaan nähdä kuvassa 13.



Kuva 13: Puhtaan grafeenin (musta) ja tyypiseostettujen grafeenilastujen (7% typpeä sisältävä kuvattu sinisellä ja 20% typpeä sisältävä punaisella) fotoluminesenssispektrit. Viritysaallonpituus 400 nm.<sup>42</sup>

Kuvasta 13 nähdään, että fotoluminesenssi vahvistuu ja siirtyy lyhyemmille aallonpituuksille tyypiseostetussa grafeenissa. Luminesenssin vahvistuminen tyypiseostetussa grafeenissa johtuu suuremmasta  $\pi$ -tilojen tiheydestä ja syntyneestä kielletystä energiavyöstä.<sup>42</sup> Chiou *et al.*<sup>42</sup> havaitsivat, että fotoluminesenssiemissiota voidaan muokata säätämällä grafeenin typpi- tai happipitoisuutta. Typen ja hapen lisäksi epoksidi- ja karboksyyli-ryhmien havaittiin vahvistavan fotoluminesenssia, mutta niiden aiheuttamat luminesenssispektrit olivat leveitä ja intensiteetiltään matalia. Happi- ja typpi-atomien puolestaan

uskotaan toimivan energialoukkuina, joista resonanssienergia relaxoituu säteilevästi  $sp^2$ -klustereihin.<sup>42</sup> Mekanismi on esitetty kuvassa 14.



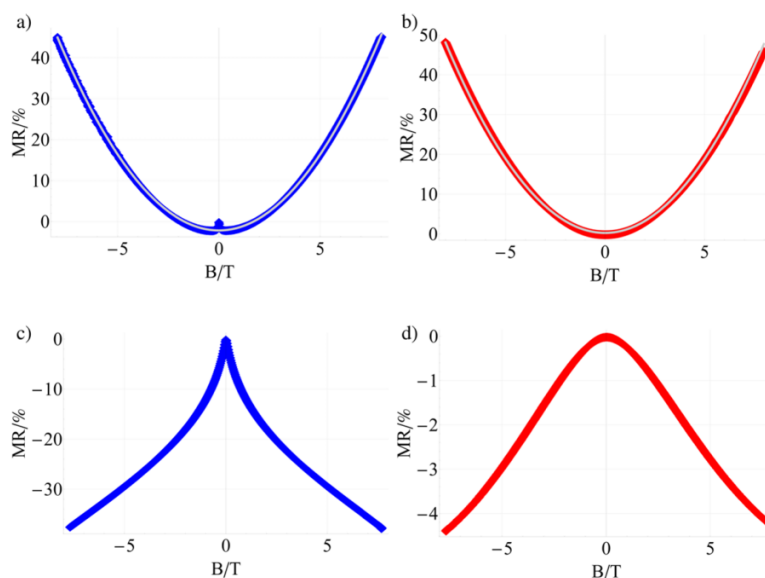
Kuva 14: Mahdollinen fotoluminesenssin mekanismi happi- tai typpiatomien kautta.  $E_{PL}$ : tehostettu fotoluminesenssi. Kiinteät nuolet kuvaavat säteilevää relaxaatiota ja katkoviivalliset nuolet säteilemätöntä relaxaatiota.<sup>42</sup>

Kuvassa 14 happi- tai typpiatomi absorboi fotonin ja virittyy 1s-tilalta 2p-tilalle. Viritystilalta tapahtuu resonoiva energiansiirto  $sp^2$ -klusterin johtavuusvyölle ( $\pi^*$ ), josta energia vapautuu säteilevästi fotoluminesenssinä.<sup>42</sup>

## 2.8 Tyypiseostetun grafeenin magneettiset ominaisuudet

Seostaminen vaikuttaa myös grafeenin magneettisiin ominaisuuksiin.<sup>9</sup> Typpi-seostetun grafeenin magneto-resistanssin, eli resistanssin muutoksen ulkoisessa magneettikentässä, on havaittu poikkeavan suuresti puhtaan grafeenin magneto-resistanssista.<sup>41</sup> Eroavaisuudet ovat nähtävissä kuvassa 15.



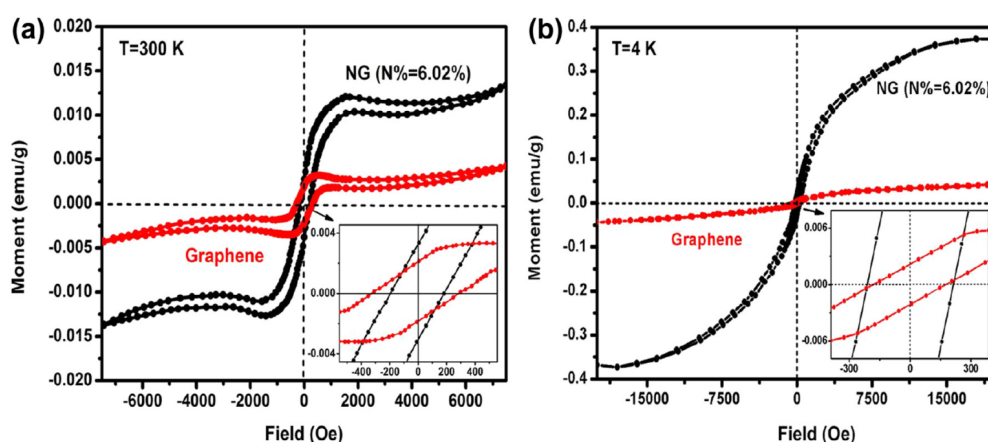


Kuva 15: Magneto-resistanssin kuvaajat puhtaalle ja tyypiseostetulle grafeenille kahdessa eri lämpötilassa. Ulkoinen magneettikenttä on kohtisuorassa näyttöä vasten. (a) Puhdas grafeeni 2,3 K:ssä ja (b) 279 K:ssä. (c) Tyypiseostettu grafeeni 2,3 K:ssä ja (d) 279 K:ssä.<sup>41</sup>

Kuten kuvasta 15 nähdään, magneto-resistanssi vaihtaa etumerkkiään tyypiseostetussa grafeenissa. Lisäksi käyrän muoto muuttuu, ja magneto-resistanssi on erilainen eri lämpötiloissa, toisin kuin puhtaalla grafeenilla. Matalassa lämpötilassa (kuva 15 c) magneto-resistanssin voimakkuus ja kuvaajan jyrkkyys kasvavat. Rein *et al.*<sup>41</sup> ovat etsineet mahdollisia selityksiä havaitsemalleen ilmiölle, mutta olemassa olevat teoriat eivät yksinään pystyneet täysin selittämään lineaarista ja negatiivista magneto-resistanssia. Esimerkiksi magneettinen polaronimalli ennustaa päinvastaisen lämpötilariippuvuuden. Toisessa mallissa tyypiatomit toimivat diffuusiivina sirontakeskuksina, ja kohtisuora ulkoinen magneettikenttä saa varaustenkuljettajat liikkumaan syklotroni-liikeradalla. Suuri magneettikenttä aiheuttaa pienemmän liikeradan säteen. Tästä puolestaan seuraa vähemmän sirontaa eli pienempi resistanssi, mikä sopii kokeellisiin havaintoihin. Malli kuitenkin ennustaa magneto-resistanssin riippuvan magneettikentän neliöstä, kun taas kokeellisissa tuloksissa riippuvuus oli lähes lineaarista. Matalan lämpötilan tulokset pystyttiin selittämään eri teorioiden super-

positiolla (heikko lokalisatio, mikä tarkoittaa erityisesti kaksiulotteisiin systeemeihin vaikuttavaa elektronien kvantti-interferenssiä, ja sironta hilavirheiden rajapinnoilta), mutta kaikki lämpötilat kattavaa teoriaa ei vielä ole saatu selville.<sup>41</sup>

Li *et al.*<sup>38</sup> ovat havainneet pyrrolisen typen voimistavan grafeenin ferromagnetismia 75% verrattuna puhtaaseen grafeeniin. Seostetun ja puhtaan grafeenin magnetisaatiokäyrät ovat nähtävissä kuvassa 16.



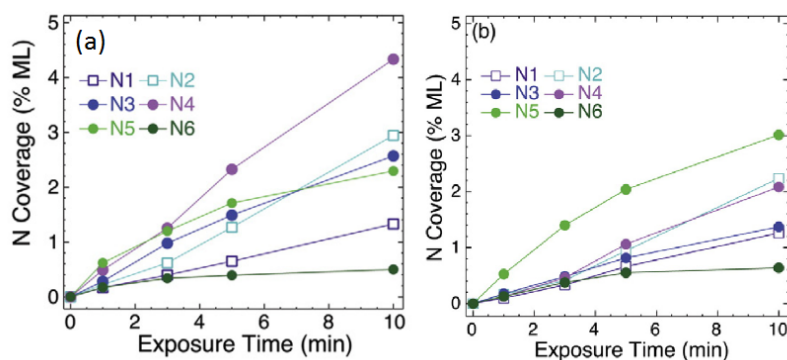
Kuva 16: Magnetisaatio magneettikentän voimakkuuden funktiona (a) huoneenlämpötilassa ja (b) 4 K:ssä. Punainen käyrä kuvaa puhtaasta grafeenia ja musta typpiseostettua grafeenia, jossa typen osuus on 6,02%. Typpi on sitoutunut pyrrolisesti. Pienissä kuvaajissa tarkemmat kuvat hystereesisilmukoista.<sup>38</sup>

Li *et al.*<sup>38</sup> laskivat kuvan 16 hystereesisilmukoiden avulla, että ferromagneettisen typpiseostetun grafeenin koersiivisuus  $H_C$  on pieni, eli se on magneettisesti pehmeää. Sen magnetoituma saadaan siten helposti nollattua. Magneettisesti kovalla aineella koersiivisuus on yli 1000 Oe, ja pyrrolisella tyypellä seostetulla grafeenilla sen mitattiin olevan vain 181,04 Oe. Tutkimuksessa havaittiin myös, että pyrrolisella tyypellä seostetulla grafeenilla magneettinen saturoitumispiste on kaksi kertaa suurempi kuin muilla tavoin muokatulla grafeenilla. Pyrrolisesti sitoutuneen typen ajatellaan voimistavan grafeenin magnetismia sen aiheuttamien vapaiden elektroniparien ja lokalisoituneiden magneettisten momenttien ansiosta. Lisäksi lokalisoituneiden magneettisten momenttien kytkeytymi-

nen toisiinsa voi voimistaa ferromagnetismia. Pyrrolinen sitoutuminen hajottaa  $\pi$ -sidokset, joten lokalisoituneita magneettisia momenteja on runsaasti tarpeeksi lähellä toisiaan kytkeytymisen aikaansaamiseksi. Myös vapaat elektroniparit voimistavat kytkeytymistä. Kokeellisten tulosten tueksi suoritettiin myös spin-polaroituneita DFT-laskelmia, joiden mukaan fermitason lähellä spinit ovat jakautuneet epätasaisesti pyrrolisen sitoutumisen vuoksi. Spinin polarisoituneet  $\pi$ -orbitaalien tiloilla, ja näiden tilojen jakautuminen spin ylös - ja spin alas -tiloihin saa aikaan magnetismin pyrrolisessa grafeenissa. Pyrroliset typpiatomit saattavat myös toimia elektroniloukkuina, ja ulkoisessa magneettikentässä elektronit polarisoituisivat ja aiheuttaisivat ferromagnetismia.<sup>38</sup>

## 2.9 Substraatin ja reaktiolämpötilan vaikutus seostumiseen

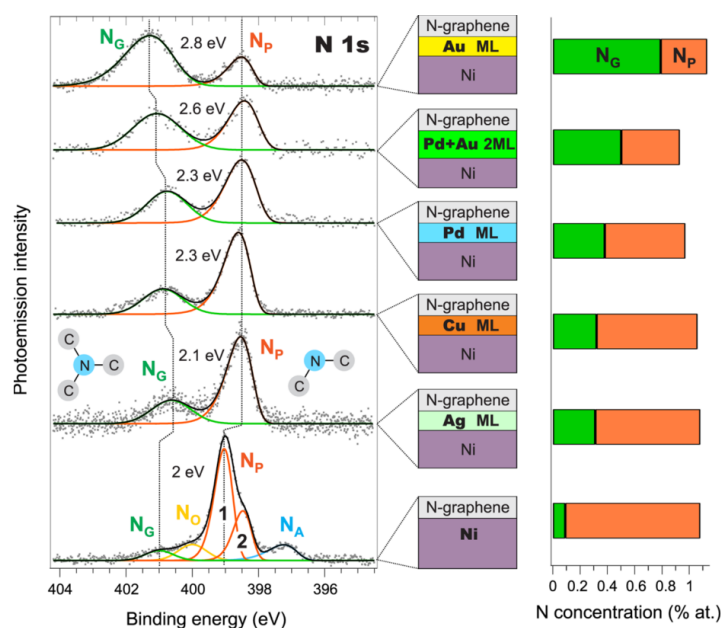
Substraatin ja typpiseostetun grafeenin vuorovaikutus sekä kasvulämpötila ja -aika vaikuttavat myös typen konfiguraatioihin.<sup>39,40,43</sup> Orlandon *et al.*<sup>43</sup> tekemässä tutkimuksessa Ir(111)-pinnalla olevaa grafeenia funktionalisoitiin typpiplasman avulla. Plasman syöttöajan pidentyessä pyrrolisen typen osuus kasvoi suhteessa muihin konfiguraatioihin. Kuva 17 (a) havainnollistaa röntgensäde-fotoelektronispektroskopian (XPS, X-ray photoelectron spectroscopy) avulla saatuja tuloksia.



Kuva 17: (a) XPS-spektreistä saatu typpikonfiguraatioiden osuus Ir(111)-substraatin päällä olevassa grafeenissa plasma-altistusajan funktiona. (b) Typpikonfiguraatioiden osuus substraatista erotetussa grafeenissa. N1: Ir(100)-substraatin pinnalle adsorboitunut typpi, N2 ja N3: pyridiininen, N4: pyrrolinen, N5: grafiittinen typpi ja N6: grafiittinen typpi hilavirheen vieressä.<sup>43</sup>

Kuvasta 17 (a) nähdään, että grafiittisesti sitoutuneet tyypet (N5 ja N6) käyttäytyvät samalla tavalla.<sup>43</sup> Kummankin pitoisuuden kasvu tasoittuu kymmenen minuutin kohdalla, kun taas muiden konfiguraatioiden osuudet kasvavat lähes lineaarisesti plasma-altistusajan kanssa. Selvittääkseen substraatin vaikutuksen funktionalisointiin Orlando *et al.*<sup>43</sup> lisäsivät happiatomikerroksen substraatin ja grafeenin väliin. Tulokset ovat nähtävissä kuvassa 17 (b). Typpipitoisuus kaiken kaikkiaan pieneni muutoksen seurauksena, mutta grafiittisen tyypin osuus kasvoi ja pyrrolisen ja pyridiinin tyypin osuudet pienenivät jopa puolella. Substraattiin adsorboituneen tyypin osuus säilyi ennallaan.<sup>43</sup>

Usachov *et al.*<sup>40</sup> ovat tutkineet substraatin vaikutusta tyypin konfiguraatioihin. He havaitsivat, että pyridiininen typpi on mahdollista muuntaa grafiittiseksi tuomalla nikkelisubstraatin ja grafeenin väliin yhden kerroksen muita atomeja, kuten kultaa. Eri metallien lisäämisen vaikutukset N1s XPS-spektreihin ovat nähtävissä kuvassa 18.



Kuva 18: N1s XPS-spektrit eri metallikerrosten lisäämisen ja viiden tunnin kuumentamisen 580 °C:ssa jälkeen. Oikealla grafiittisen typen ( $N_G$ ) ja pyridiinisen typen ( $N_P$ ) osuudet kussakin näytteessä. Alimmassa spektrissä eli grafeenin ollessa suoraan nikkelisubstraatin päällä pyridiinisellä tyypellä on kaksi signaalia (merkitty kuvassa 1 ja 2), jotka johtuvat erilaisista kemiallisista ympäristöistä.  $N_A$  viittaa substraattiin sitoutuneeseen tyyppiin ja  $N_O$  typen muihin mahdollisiin muotoihin. ML: monolayer.<sup>40</sup>

Kuvasta 18 nähdään, että grafeenin ollessa suoraan nikkelisubstraatin päällä muutosta grafiittiseksi typeksi ei tapahdu, minkä arvellaan johtuvan hiili- ja typpiatomien vuorovaikutuksesta substraatin kanssa.<sup>40</sup> Metalliatomikerroksen tyypillä on suuri vaikutus typen konfiguraatioon. Typpiseostettu grafeeni sitoutuu vain heikosti kultakerrokseen, ja lämpökäsittelyn avulla pyridiininen tyyppi saadaan suurelta osin muutettua grafiittiseksi. Muutos alkaa tapahtua vasta 400 °C:n jälkeen, eli reaktiolla on suuri aktivoitumisenergia.<sup>40</sup>

Typpiseostetun grafeenin stabiiliutta lämpötilaa nostettaessa voidaan tutkia XPS-spektrin avulla. Orlando *et al.*<sup>43</sup> nostivat Ir(111)-substraatin pinnalla olevan typpiseostetun grafeeninäytteen lämpötilaa 1040 K:iin asti, jolloin typen kokonaispitoisuus vähentyi alle puoleen, ja konfiguraatioiden suhteelliset osuudet muuttuivat. Muiden typpikonfiguraatioiden havaittiin muuttuvan

grafiittiseksi muodoksi 400 ja 900 K:n välillä, sillä grafiittisten typpimuotojen intensiteetit kasvoivat muiden pienentyessä. Substraatin pinnalle adsorboituneen typen signaali hävisi kokonaan lämpötilan noustessa yli 800 K:n. Muiden konfiguraatioiden signaalit joko pienentyvät lineaarisesti tai tasaantuvat tietylle tasolle. Vahva korrelaatio grafiittisen typen lisääntymisen ja pyridiinisen typen vähentymisen välillä tarkoittaa, että suuri osa pyridiinisestä typestä muuttui korkeassa lämpötilassa stabiilimpaan grafiittiseen muotoon.<sup>43</sup> Substraatilla ja reaktiolämpötilalla on siis suuri vaikutus typen konfiguraatioihin grafeenissa.<sup>40,43</sup>

## 2.10 Seostamisen vaikutus hilavakioon

Fermitason siirtyminen aiheuttaa joko foninien jäykistymisen tai pehmentymisen, mikä puolestaan vaikuttaa hilaparametrin arvoon tasapainotilassa.<sup>26</sup> Ylimääräinen varaus saa hilan laajentumaan. Panchakarla *et al.*<sup>44</sup> ovat simuloineet boorilla ja tyellä seostettuja yksikerroksisia grafeeninäytteitä. Hilavakion havaittiin kasvavan 0,32% boorisubstituution ollessa 2%. Tyellä hilavakion huomattiin taas pienenevän hieman, mikä nostaa fononien taajuutta. Esimerkiksi simuloitussa ramanspektrissä G-piikki oli 2% tyellä seostetussa yksikerroksisessa grafeenissa siirtynyt  $3,7 \text{ cm}^{-1}$  korkeammalle aaltoluvulle kuin puhtaana, yksikerroksisen grafeenin spektrissä. Toisaalta kaksikerroksisessa, 3,125% seostetussa grafeenissa D-piikki oli siirtynyt  $4 \text{ cm}^{-1}$  ja 2D-piikki  $8,2 \text{ cm}^{-1}$  pienemmälle aaltoluvulle kuin vastaavanlaisessa puhtaassa grafeenissa.

Pozzo *et al.*<sup>45</sup> ovat simuloineet substraatin päällä olevan ja vapaasti roikkuvan grafeenin hiiliatomien välisiä etäisyyksiä ja hilavakion arvoa eri lämpötiloissa. Lämpötilan noustessa C–C-sidospituus kasvoi kaikissa laskuissa käytetyissä erikokoisissa yksikkökopeissa, mutta vaikutus hilavakioon vaihteli riippuen yksikkökopin koosta. Vapaasti roikkuvalla grafeenilla alle 1000 K:n lämpötiloissa hilavakion havaittiin pienenevän kaikissa yksikkökopeissa. Yli 1000 K:n lämpötiloissa hilavakio suureni hieman pienemmissä yksikkökopeissa ( $8 \times 8$ ,  $10 \times 10$ ), mutta pieneni suurimmassa yksikkökopissa ( $16 \times 16$ ). Havaintoa selitettiin sillä, että suuremmassa mittakaavassa rakenne voi poimuttua. Substraatin pääl-

lä olevan grafeenin hilavakio puolestaan kasvoi lämpötilan noustessa kaikissa yksikkökopeissa.<sup>45</sup>

Tyypiseostaminen kasvattaa varaustenkuljettajien tiheyttä, luo kielletyn energiavyön grafeenin vyörakenteeseen, vahvistaa fotoluminesenssia, muuttaa magnetoresistanssin negatiiviseksi ja pienentää sirona- ja koherenssiaikaa monta suuruusluokkaa.<sup>41</sup> Tyypiseostuksella on siis erittäin suuri vaikutus varausten kuljetukseen ja liikkuvuuteen grafeenissa. Reaktio-olosuhteet, kuten lämpötila ja reaktioaika sekä valittu substraatti vaikuttavat voimakkaasti typpiatomien konfiguraatioihin grafeenissa. Reaktio-olosuhteiden vaikutuksesta ja hilavakion muutoksesta seostamisen yhteydessä ei ole vielä selkeitä, yksimielisiä tuloksia, joten lisää tutkimusta tarvitaan.

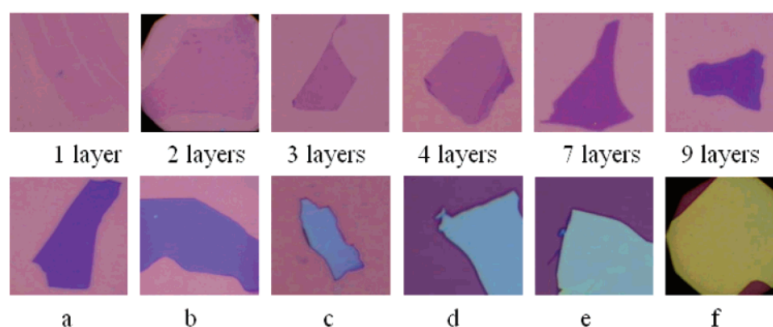
### 3 Spektroskopia ja karakterisointi

Grafeenia ja seostettua grafeenia voidaan tutkia spektroskopian ja elektronimikroskopian avulla. Menetelmien avulla voidaan selvittää esimerkiksi grafeenikerrosten lukumäärä, morfologia ja seostusatomien jakautuminen ja konfiguraatiot.<sup>3</sup> Ramanspektroskopia on tehokas työkalu elektronien ja fononien vuorovaikutusten tutkimiseen grafeenissa. Puhtaalla grafeenilla esiintyy vain muutama selkeä moodi aaltolukujen  $1000\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$  välillä, mikä tekee epäpuhtauksien, kuten seostusatomien, havaitsemisesta helppoa. Lisäksi ramanspektroskopian avulla voidaan saada tietoa grafeenikerrosten lukumäärästä.<sup>3</sup> Röntgensädefotoelektronispektroskopiassa (XPS) matalaenergisiä röntgensäteitä käytetään irrottamaan sisimmän orbitaalin elektroneja, jotka erotellaan joko kineettisen tai ionisaatioenergian perusteella.<sup>46</sup> XPS:n avulla voidaan selvittää typen eri konfiguraatioiden osuudet grafeeninäyttessä.<sup>8</sup> Mikroskopia mahdollistaa näytteiden muodon, koon ja laadun tarkkailun myös visuaalisesti.

#### 3.1 Optinen ja elektronimikroskopia

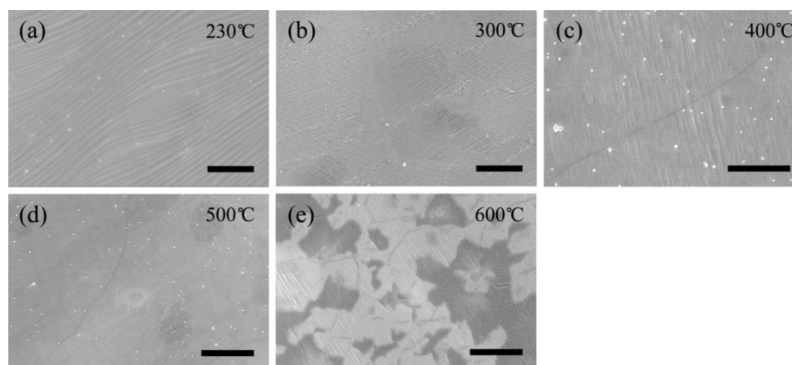
Optisella mikroskoopilla voidaan helposti ja nopeasti arvioida esimerkiksi grafeenikerrosten määrä ennen tarkempiin tekniikkoihin siirtymistä.<sup>3</sup> Esimerkki optisella mikroskoopilla grafeenista otetuista kuvista on nähtävissä kuvassa 19.





Kuva 19: Optisella mikroskoopilla kuvattuja eripaksuisia grafeeninäytteitä. Kuvissa a–f on enemmän kuin kymmenen grafeenikerrosta, ja kerrosten määrä kasvaa kuva kuralta.<sup>47</sup>

Pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM, scanning electron microscope) voidaan tutkia grafeeninäytteen kokoa, morfologiaa, kasvunopeutta ja grafeenisynteesin eri vaiheita.<sup>3</sup> Kuvassa 20 on nähtävissä eri lämpötiloissa syntetisoituja ja typpiseostettuja grafeeninäytteitä SEM:lla kuvattuna.

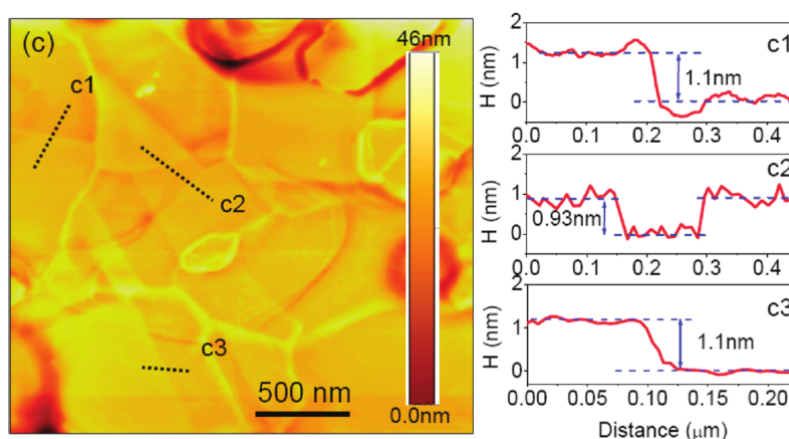


Kuva 20: SEM-kuvia eri lämpötiloissa kasvatetuista typpiseostetuista grafeeninäytteistä kuparifilmin pinnalla. Mittakaava 20  $\mu\text{m}$ .<sup>37</sup>

Läpivalaisuelektronimikroskoopilla (TEM, transmission electron microscope) ja tunnelointimikroskoopilla saadaan kuvattua grafeenia atomien tarkkuudella, ja niitä käytetäänkin grafeenikerrosten laskemiseen, reunamuotojen selvittämiseen ja hilavirheiden ja epäpuhtauksien, kuten seostusatomien, tutkimiseen.<sup>3</sup> Tunnelointimikroskoopilla kuvattuja kuvia typpiseostetusta grafeenista

on nähtävissä esimerkiksi kuvassa 5 (A) ja (C), joista (A):ssa on mahdollista nähdä myös grafeenihilan atomit. STEM-kuvia typpiseostetusta grafeenista löytyy kuvasta 6. Hilan atomit ovat tässäkin tapauksessa erotettavissa.

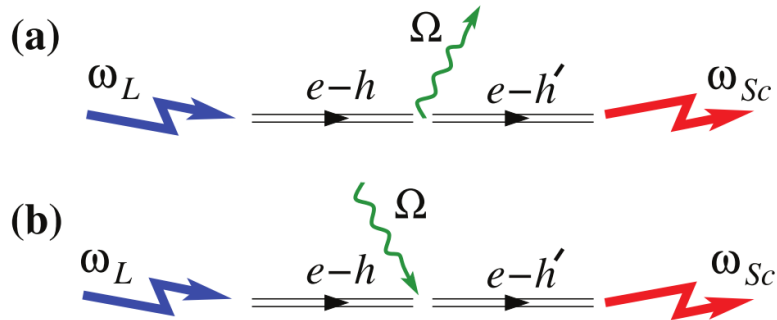
Atomivoimamikroskoopin avulla voidaan pinnan morfologian lisäksi tutkia esimerkiksi grafeenin kestävyyttä ja laskea Youngin moduuli ja vetolujuus.<sup>3,16</sup> Kuvassa 21 on AFM:lla otettu kuva typpiseostetusta grafeenista.



Kuva 21: AFM-kuva typpiseostetusta grafeenista ja korkeusanalyysit merkittyjen viivojen c1, c2 ja c3 kohdalta.<sup>34</sup>

### 3.2 Puhtaan grafeenin ramanspektroskopia

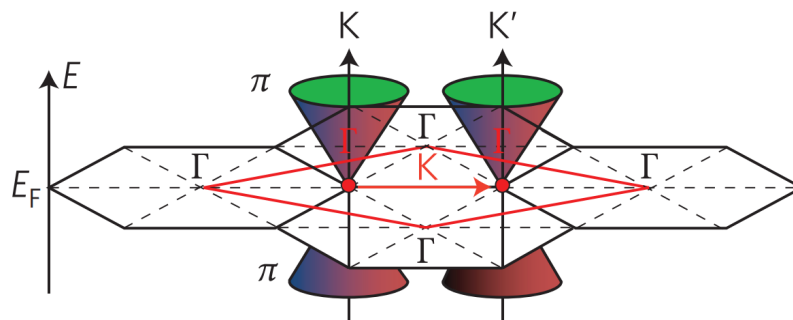
Ramanspektroskopia on kaikenlaisille grafeeninäytteille toimiva nopea ja tarkka menetelmä, joka ei tuhoa näytettä.<sup>48,49</sup> Aaltolukujen  $1000\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$  välillä esiintyvien signaalien paikat, muoto ja intensiteetti kertovat grafeenin puhtaudesta ja kerrosten lukumäärästä. Muutokset johtuvat elektronisten ominaisuuksien vaihtelusta eri tilanteissa.<sup>48,49</sup> Kuvassa 22 kuvataan Stokes- ja anti-Stokes-ramansirontaprosesseja grafeenissa.



Kuva 22: Ramansironta grafeenissa. (a) Stokes-sironta. Fotoni  $\omega_L$  virittää elektroni-aukko -parin  $e-h$ , joka hajoaa fononiksi  $\Omega$  ja toiseksi  $e-h'$ -pariksi, joka lopulta emittoi energialtaan matalamman fotonin  $\omega_{Sc}$ . (b) Anti-Stokes-prosessi, jossa emittoidulla fotonilla on korkeampi energia  $e-h'$ -parin absorboiman fononin vuoksi.<sup>48</sup>

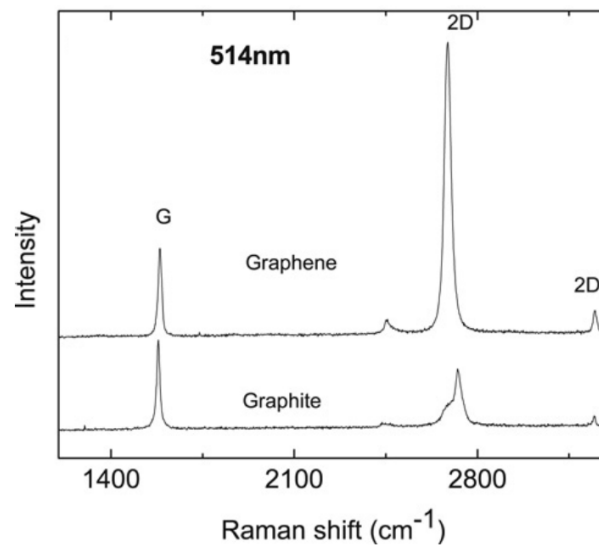
Fotoni virittää elektroni-aukko -parin yleensä epästabiilille virtuaalitalle, ja Stokes-prosessissa fotoni menettää energiaa poistuessaan näytteestä. Jotta näyte voisi palata stationaariselle tilalle, fotonin tuoman ylimääräisen energian on vastattava fononin energiaa:  $\hbar\omega_L - \hbar\omega_{Sc} = \hbar\Omega$ . Vastaavasti anti-Stokes-prosessissa systeemin palatessa viritystilalta perustilalle emittoidun fotonin energia on absorboidun fotonin ja fononin energia yhdessä:  $\hbar\omega_{Sc} = \hbar\omega_L + \hbar\Omega$ .<sup>48</sup>

Yksikerroksisessa grafeenissa esiintyy kolme akustista ja kolme optista fononimoodia.<sup>48</sup> Kuvassa 23 näkyvässä Brillouin-alueen keskipisteessä  $\Gamma$  grafeenilla on kuusi normaalimoodia  $A_{2u} + B_{2g} + E_{1u} + E_{2g}$ , joista  $E_{1u}$  ja  $E_{2g}$  ovat kahdesti degeneroituneita. Optisia fononimooodeja ovat  $E_{2g}$ , jossa liike tapahtuu grafeenin tasossa, ja  $B_{2g}$ , jossa liike on kohtisuorassa tasoa vasten.<sup>48</sup>



Kuva 23: Elektroniset Brillouin-alueet (mustat kuusikulmiot) ja ensimmäinen fononi-Brillouin -alue (punainen vinoneliö).  $E_F$  on fermitaso, joka kulkee Dirac-pisteiden läpi.  $\pi$ -elektronien jakaumaa kuvataan Dirac-kartioilla. Punainen nuoli kuvaavaa fononin aaltovektoria, joka yhdistää kaksi eri tilaa.<sup>48</sup>

Puhtaan grafeenin ja grafiitin tyypilliset ramanspektrit ovat nähtävissä kuvassa 24. Puhtaassa grafeenissa havaittavat piikit ovat nimeltään G, 2D ja 2D'.<sup>48,49</sup>

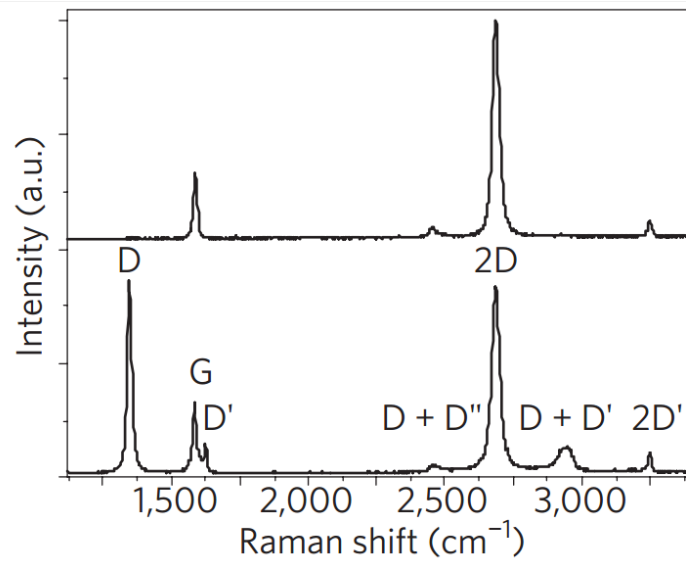


Kuva 24: Grafeenin ja grafiitin ramanspektrit.<sup>49</sup>

Korkean taajuuden  $E_{2g}$ -fononit ovat ramanaktiivisia, ja ne aiheuttavat ramanspektriin G-piikiksi kutsutun signaalin aaltoluvulla  $1580 \text{ cm}^{-1}$ . G-piikki johtuu sidosten venymisestä  $sp^2$ -systeemissä. Kirjain G viittaa grafiittiin, sillä piikki havaitaan myös grafiitissa. Matalan taajuuden  $E_{2g}$ -piikki aaltoluvun

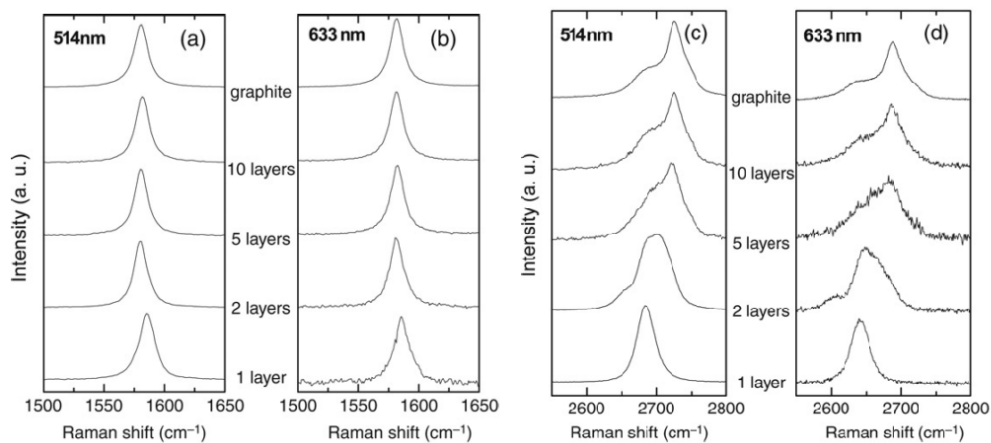
$40\text{ cm}^{-1}$  ympäristössä yleensä puuttuu yksikerroksisen grafeenin spektristä, sillä se on herkkä kerrosten väliselle kytkeytymiselle. Kerrosten lukumäärän kasvaessa tämä C-piikiksi kutsuttu signaali siirtyy korkeammille taajuuksille.<sup>48,49</sup>

D-piikin havaitsemiseksi grafeenissa täytyy olla epäpuhtauksia tai virheitä, ja kirjain D viittaakin sanaan "disorder" eli epäjärjestys.<sup>48,49</sup> D-piikin aiheuttavat poikittaiset optiset fononit Brillouin-alueen nurkassa, jota on merkitty kuvassa 23 K:lla. D-piikki syntyy kuuden atomin renkaan hengitysmoodeista. Lisäksi on olemassa D'-piikki, joka aktivoituu hieman eri kohdassa kuin D-piikki. D- ja D'-piikit voidaan nähdä epäpuhtaan grafeenin spektrissä kuvassa 25. 2D- ja 2D'-piikit ovat D- ja D'-piikkien ylivärahdyksiä, joiden havaitsemiseen ei tarvita epäpuhtauksia. Ne siis löytyvät aina grafeenin spektristä ja ovat nähtävissä myös kuvassa 24. 2D-piikki on lähtöisin toisen kertaluvun kaksoisresonanssisi-ronnasta, mikä tarkoittaa kahden fononin virittymistä. 2D-piikki sijaitsee aallonpituudelta  $2700\text{ cm}^{-1}$  ja 2D' aallonpituudelta  $3250\text{ cm}^{-1}$ . 2D-piikki on grafeenissa suunnilleen neljä kertaa intensiivisempi kuin G-piikki. Tämä on nähtävissä myös kuvissa 24 ja 25. D + D' ja D + D'' ovat yhdistelmävärähdyksiä, jotka voidaan havaita epäpuhtaan grafeenin spektrissä kuvassa 25. D + D' löytyy aallonpituudelta  $2950\text{ cm}^{-1}$ . Yhdistelmävärähdyksen komponenteista ei olla vielä täysin varmoja, joten tulkinta saattaa muuttua tulevaisuudessa.<sup>48,49</sup>



Kuva 25: Esimerkki puhtaan (ylhällä) ja epäpuhtaan (alhaalla) grafeenin ramanspektristä.<sup>48</sup>

Grafeenikerrosten lisääntyessä elektroninen rakenne ja elektronien ja fononien väliset vuorovaikutukset muuttuvat, jolloin G- ja 2D-piikit muuttavat muotoaan, sijaintiaan ja intensiteettiään.<sup>49</sup> Tätä on havainnollisestettu kuvassa 26.



Kuva 26: Grafeenin ramansignaalien kehitys kerrosten lukumäärän kasvaessa viritysaallonpituuksilla 514 nm ja 633 nm. (a) ja (b): grafeenin G-piikki, (c) ja (d): grafeenin 2D-piikki.<sup>49</sup>

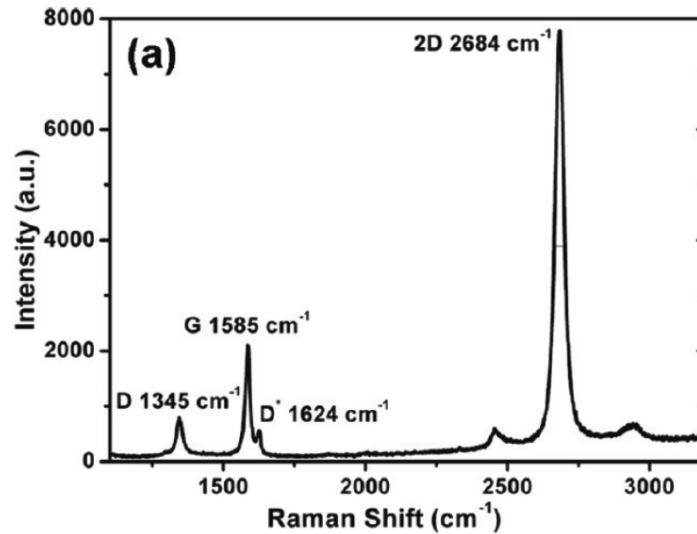
Suurin muutos on nähtävissä 2D-piikissä kuvassa 26 (c) ja (d). Kaksikerroksisen grafeenin 2D-piikki on leveämpi kuin yksikerroksisen, koska signaali on jakautunut neljään eri komponenttiin. Se on myös siirtynyt korkeammalle aaltoluvulle verrattuna yksikerroksiseen grafeeniin. Signaali eroaa myös selvästi viisikerroksisen ja sitä paksumpien näytteiden signaalista. Grafiitissa signaali on jakautunut vain enää kahteen osaan.<sup>49</sup>

Sekä elektronien että aukkojen tuominen grafeeniin seostamalla voimistaa ja siirtää grafeenin G-piikkiä korkeammille aaltoluvuille.<sup>49</sup> Alle 0,6 eV:n seostustaso vaikuttaa ainoastaan epäsymmetrisesti G-piikin voimistumiseen, mutta sitä korkeammat seostustasot vaikuttavat myös 2D-piikkiin, joka reagoi eri tavalla elektroneihin ja aukkoihin. G- ja 2D-piikkejä seuraamalla voidaan siis päätellä, kuinka seostunut näyte on. Voimakas aukkoseostus tekee fononeista jäykempiä, kun taas voimakas elektroniseostus tekee niistä pehmeämpiä. Seostaminen aiheuttaa myös piikkien intensiteettien suhteen  $I(2D)/I(G)$  pienenemisen. Epäjärjestyksen takia eri kohdista samasta grafeeninäytteestä mitatut ramanspektrit voivat hieman poiketa toisistaan piikkien paikkojen suhteen.<sup>49</sup>

### 3.3 Tyypiseostetun grafeenin spektroskopia

#### 3.3.1 Ramanspektroskopia

Tyypiseostetun grafeenin ramanspektrissä nähtävät piikit ovat G, D, 2D ja joskus D'.<sup>8</sup> G-piikki löytyy aaltolukujen  $1570\text{--}1585\text{ cm}^{-1}$  välistä, D-piikki  $1320\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ , 2D-piikki  $2640\text{--}2680\text{ cm}^{-1}$  ja D'-piikki  $1602\text{--}1625\text{ cm}^{-1}$  välistä.<sup>8</sup> Esimerkki tyypiseostetun grafeenin ramanspektristä on nähtävissä kuvassa 27.



Kuva 27: Yksikerroksisen typpiseostetun grafeenin ramanspektri  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -substraatin päällä. Viritysaallonpituus 514,5 nm.<sup>50</sup>

Kuvassa 27 G-piikki on sinisiirtynyt suuremmalle energialle verrattuna puhtaan grafeeniin, mikä viittaa vieraisiin atomeihin hilassa.<sup>49</sup> 2D-piikki on terävä, mikä vahvistaa grafeenin olevan yksikerroksinen. Useamman kerroksen tapauksessa 2D-piikki on leveämpi ja sinisiirtynyt, kuten kuvasta 26 (c) ja (d) voidaan nähdä. Vaikka grafeenikerrosten lukumäärä vaikuttaa myös ramanspektin G-piikkiin, varmin tapa tarkistaa näytteen kerrosten lukumäärä on 2D-piikin muoto, sillä G-piikki voi siirtyä ja sen puoliarvoleveys muuttua myös seostustason muuttuessa.<sup>26</sup>

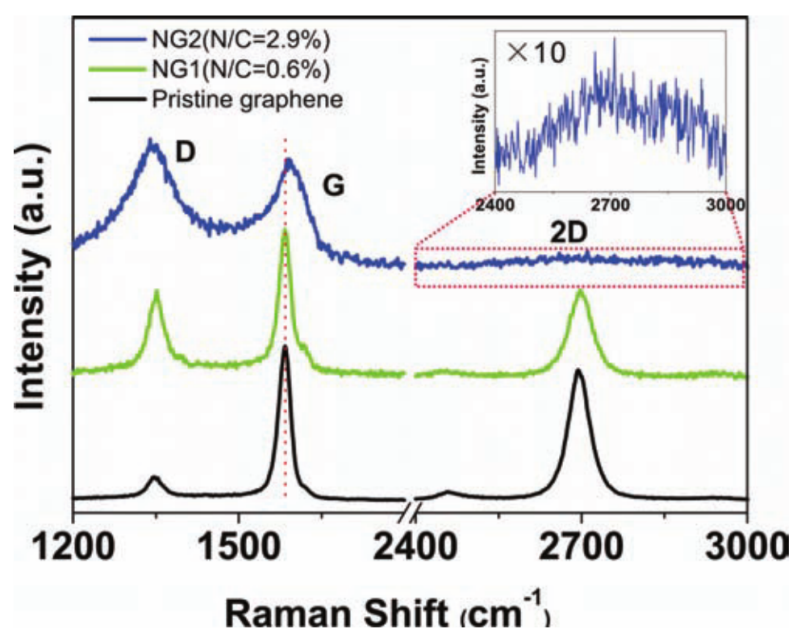
Tuinstra ja Koenig<sup>51</sup> havaitsivat 1970-luvulla, että D- ja G-vöiden intensiteettien suhde grafiitissa on kääntäen verrannollinen kristallin kokoon  $L_a$  tasossa. Piikkien suhde riippuu voimakkaasti käytetyn laserin energiasta.<sup>52</sup> Integroiduista intensiteeteistä voidaan laskea kristallin koko nanometreinä seuraavasti:<sup>52</sup>

$$L_a = (2,4 \cdot 10^{-10}) \lambda^4 \left( \frac{I_D}{I_G} \right)^{-1}. \quad (1)$$

Yhtälössä (1)  $\lambda$  on laserin aallonpituus nanometreinä. Kristallin koon voidaan ajatella kuvaavan keskimääräistä hilan virheiden välistä etäisyyttä.<sup>8</sup> Seostami-



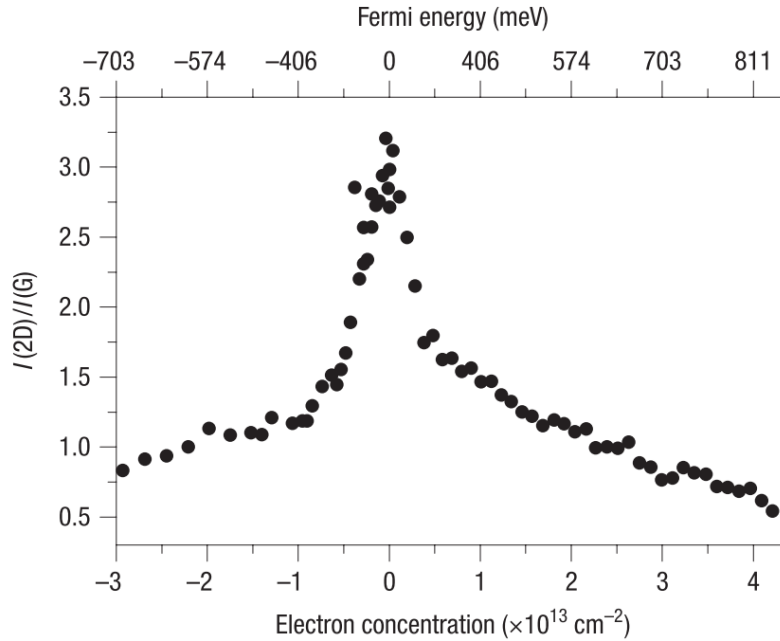
nen kasvattaa hilavirheiden määrää, mikä johtaa pienempään kristallin kokoon. Typpiseostetun grafeenin kristallin koko on siis pienempi kuin puhtaan grafeenin, ja kokoero suurenee voimakkaasti, mitä suurempi pitoisuus typpiä on. Zhang *et al.*<sup>53</sup> ovat tutkineet eri typpipitoisuuksien vaikutusta grafeenin ramanpektriin ja kristallin kokoon. Puhtaalla grafeenilla  $I_D/I_G$  oli 0,26 ja kristallin koko 65 nm. Matalan pitoisuuden (0,6%) typpiseostetulla grafeenilla  $I_D/I_G$  oli 0,8 ja kristallin koko 21 nm, kun taas korkean pitoisuuden (2,9%) typpiseostetulla grafeenilla vastaavat luvut olivat 2,1 ja 8 nm. Mitatut spektrit ovat nähtävissä kuvassa 28.



Kuva 28: Puhtaan grafeenin (pristine graphene, musta) ja typpiseostettujen grafeeninäytteiden (NG1 0,6% ja NG2 2,9% typpipitoisuudet) ramanspektrit. Lähi-kuvassa NG2-näytteen 2D-vyö. Viritysaallonpituus 514,5 nm.<sup>53</sup>

Kuvasta 28 nähdään, että typen lisääminen vahvistaa G- ja D--piikkiä voimakkaasti, kun taas 2D-piikin intensiteetti laskee suhteessa G-piikkiin.<sup>53</sup> Vahvasti seostetun NG2-näytteen G-piikki on sinisiirtynyt  $7 \text{ cm}^{-1}$ . Typpiseostettujen näytteiden spektrivyöt ovat leveämpiä kuin puhtaan grafeenin, mikä johtuu seostamisen aiheuttamista hilavirheistä ja uusista sidostyypeistä.<sup>53</sup>

2D- ja G-piikkien suhdetta voidaan käyttää seostustason ja -tyypin selvittämiseen, sillä 2D-piikki reagoi eri tavoilla ylimääräisiin elektroneihin ja aukkoihin, kun taas G-piikki voimistuu kummassakin tapauksessa.<sup>8,26</sup> Kuvan 29 avulla voidaan selvittää typpiatomien konsentraatio, kun  $I_D/I_G$  tiedetään.

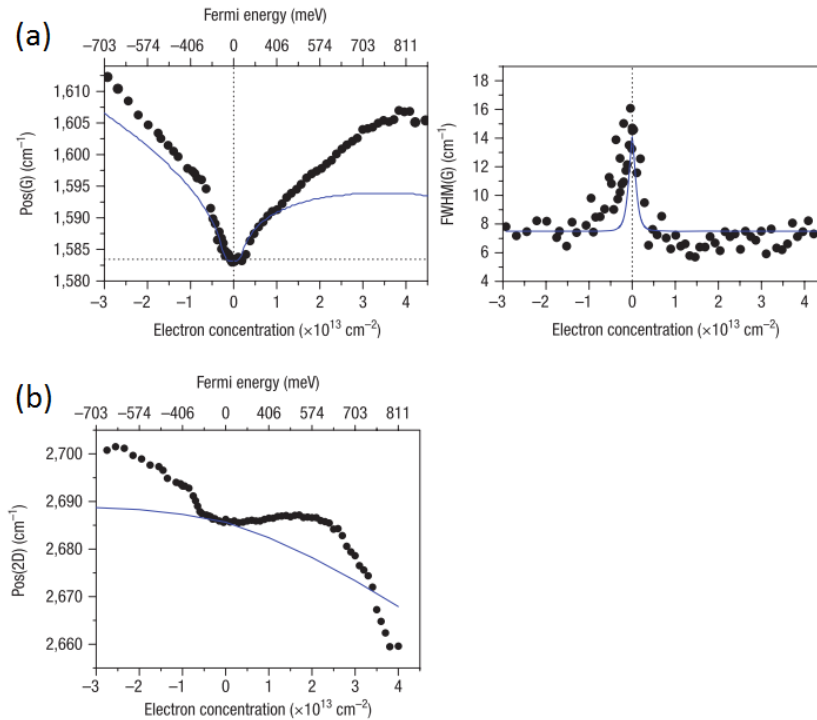


Kuva 29: Elektroni- ja aukkoseostamisen vaikutus  $I_{2D}/I_G$ -suhteeseen.<sup>26</sup>

Esimerkiksi Zhang *et al.*<sup>53</sup> saivat  $I_D/I_G$ -arvoksi NG2-näytteelleen alle 0,6, joka vastaa kuvan 29 perusteella noin  $4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  elektronikonsentraatiota eli N-tyypin seostustasoa.  $I_D/I_G$ -suhde toimii kuitenkin vain homogeenisten näytteen kanssa, sillä G-piikki muuttuu myös näytteen paksuuden kasvaessa.<sup>8</sup> Tällöin  $I_D/I_G$  ei enää kerro seostusatomien pitoisuutta.<sup>8</sup>

On myös muistettava, että tietyistä kohdasta mitattu  $I_D/I_G$ -suhde ei välttämättä kuvaa koko näytettä, jos seostaminen ei ole tapahtunut homogeenisesti. Raman-kartoituksella voidaan kuitenkin tutkia näytteen homogeenisuutta esimerkiksi  $100 \times 100 \mu\text{m}$ :n kokoiselta alueelta. Tällöin esimerkiksi  $I_D/I_G$ -suhde alueen kaikissa paikoissa kartoitetaan ja esitetään värigradientin avulla. Mitä homogeenisempi näyte, sitä vähemmän värivaihtelua esiintyy.<sup>8</sup>

Osassa tutkimuksista<sup>26,31,53</sup> on havaittu G-piikin siirtyvän korkeammille energioille seostamisen vuoksi. Das *et al.*<sup>26</sup> ovat tutkineet seostustason vaikutusta grafeenin ramanspektreihin kanavatransistorin avulla. Transistorin jännitettä säätämällä grafeenia seostettiin joko elektroneilla tai aukoilla. Tulokset ovat nähtävissä kuvassa 30.



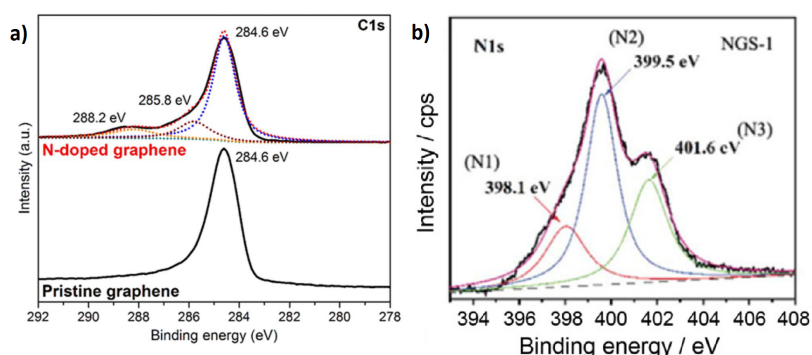
Kuva 30: Eri hilajännitteillä  $V_{\text{TG}} -2, 2-4, 0 \text{ V}$ :n välillä mitatuista ramanspektreistä piirretyt kuvaajat G- ja 2D-piikeille. (a) G-piikin asema (vasen kuvaaja) ja puoliarvoveveys (oikea kuvaaja) elektroni- ja aukkoseostuksen funktiona. (b) 2D-piikin asema seostuksen funktiona. Siniset viivat kuvissa (a) ja (b) kuvaavat laskennallisia tuloksia.<sup>26</sup>

Kuvasta 30 (a) nähdään, että G-piikki sijaitsee pienimmällä aaltoluvulla Dirac-pisteessä, ja sekä elektroni- että aukkoseostus siirtää piikkiä korkeammalle energialle.<sup>26</sup> Lisäksi G-piikin puoliarvoveveys kapenee seostustason noustessa. 2D-piikki puolestaan reagoi hyvin eri tavalla seostukseen, kuten kuvasta 30 (b) voidaan nähdä. Hilajännitettä nostettaessa 2D-piikin asema muuttuu merkittävästi vasta  $+3 \text{ V}$ :n kohdalla, jolloin piikki siirtyy pienemmille aal-

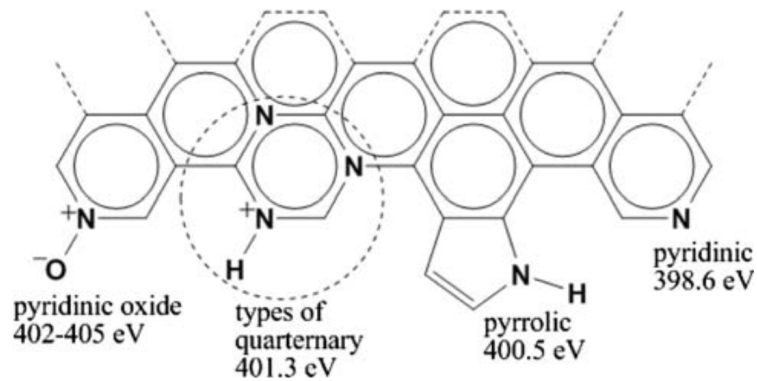
toluville. Aukkoseostuksen tapauksessa eli negatiivisella hilajännitteellä piikki siirtyy korkeammille aaltoluville. Poikkeavuudet laskennallisiin tuloksiin voivat johtua elektrostaattisista eroista DFT-mallin ja tehtyjen mittausten välillä ja vuorovaikutuksista kvasipartikkeleiden kanssa, joita DFT-malli ei ottanut huomioon.<sup>26</sup> G-piikin siirtyminen voi kuitenkin johtua myös monikerroksisuudesta ja epähomogeenisuudesta näytteessä, joten kokonaiskuva on otettava huomioon johtopäätöksiä tehdessä.<sup>8</sup>

### 3.3.2 XPS

Typpiseostetussa grafeenissa N1s-piikki havaitaan yleensä 400 eV:n kohdalla ja C1s-piikki puolestaan 284 eV:n kohdalla.<sup>8</sup> Piikkien välisestä suhteesta voidaan päätellä näytteen typipitoisuus. N1s-spektri voidaan yleensä jakaa useampiin piikkeihin, jotka vastaavat puolestaan typen eri konfiguraatioita näytteessä.<sup>8</sup> Eri tutkimuksissa on saatu hieman toisistaan poikkeavia arvoja, mutta yleensä pyridiininen typpi sijaitsee 398,1–400,0 eV:n välillä, pyrroliininen typpi 399,8–401,2 eV:n ja grafiittinen typpi puolestaan 401,1–402,7 eV:n välillä.<sup>54–57</sup> Esimerkiksi C1s ja N1s XPS-spektreistä ovat nähtävissä kuvassa 31, ja yhteenveto eri konfiguraatioiden energioista N1s-spektrissä kuvassa 32.



Kuva 31: Typpiseostetun grafeenin XPS-spektrit. (a) Typpiseostetun (yläosa) ja puhtaan grafeenin (alaosa) C1s XPS-spektri. Pääpiikki 284,6 eV:n kohdalla vastaa  $sp^2$ -hybridisoituneita hiiliatomeja, eli suurin osa hiilestä on sitoutuneena grafeenihilassa. Kaksi pienempää piikkiä vastaavat C–N-sidoksia ja hapettuneita rakenteita. (b) N1s XPS-spektri. N1 on pyridiininen typpi, N2 pyrroliininen ja N3 grafiittinen typpi. ML: "monolayer", yksittäinen atomikerros.<sup>59</sup>



Kuva 32: Eri typpiatomikonfiguraatioiden XPS-sidosenergiat. Vasemmalta oikealle: pyridiininen oksidi, grafiittinen typpi, pyrroliininen typpi ja pyridiininen typpi.<sup>60</sup>

Vaihtelevat N1s-piikkien arvot saattavat johtua typen erilaisista kemiallisista ympäristöistä eri näytteissä.<sup>8</sup> Puhtaassa grafeenissa N1s-piikkiä ei havaita, joten se on todiste siitä, että typpiseostaminen on tapahtunut.<sup>58</sup> N1s XPS-spektrin piikkien pinta-alat kertovat eri konfiguraatioiden suhteelliset osuudet näytteessä.<sup>40</sup> Esimerkiksi kuvassa 31 (b) pyrroliinista typpiä on näytteessä eniten. XPS:n avulla voidaan siis myös tutkia konfiguraatioiden muutoksia eri reaktioolosuhteissa.

## 4 Valmistuskeinot

### 4.1 Yleisimmät grafeenin synteetit

Virheettömän grafeenin valmistaminen suuressa mittakaavassa on erittäin hankalaa.<sup>3</sup> Täysin puhtaasta grafeenia ei kuitenkaan vaadita kaikissa sovelluksissa, ja esimerkiksi elektroniikassa vaaditut pinta-alat ovat pieniä. Helpoin ja halvin tapa valmistaa grafeenia on sen mekaaninen erottaminen grafiitista.<sup>3</sup> Erottaminen voidaan tehdä muun muassa tavallisen teipin avulla, kuten grafeenin löytäjät Novoselov *et al.*,<sup>5</sup> tai mikromekaanisesti esimerkiksi AFM-neulan avulla.<sup>3</sup> Myös ultraääntä voidaan käyttää grafeenin erottamiseen liuoksessa. Mekaanisesti erottamalla ei kuitenkaan saada tarpeeksi grafeenia oikeita sovelluksia ajatellen, ja grafeeniin jää helposti epäpuhtauksia erottamisen yhteydessä. Erottaminen voidaan tehdä myös kemiallisesti liuottimien avulla.<sup>3</sup>

Kemiallinen kaasufaasipinnoitus (CVD) on yleinen tapa valmistaa grafeenia, sillä menetelmä on laajalti käytössä sekä teollisuudessa että tutkimuksessa.<sup>3</sup> CVD:n avulla grafeenia saadaan laaja tasainen kerros jonkin substraatin päälle, toisin kuin mekaanisella erottamisella, jossa yleensä syntyy vain erikokoisia grafeenilastuja.<sup>3</sup> CVD:ssa kemialliset reaktiot muuttavat kaasun tai höyryn ohueksi kalvoksi substraatin pinnalle.<sup>17</sup> Kaasua tai höyryä kutsutaan esiasteeksi, ja se sisältää kalvoon tarvittavat rakennusosat yleensä laimennettuna kuljetuskaasuun. Esiastekaasu syötetään CVD-reaktoriin (tavallisesti kvartsiputki), jossa se kulkeutuu diffuusion avulla substraatin pinnalle. Kalvo alkaa kasvaa diffuusion ja nukleaation kautta, ja helposti substraatista haihtuvat sivutuotteet kuljetetaan pois reaktorista. CVD voidaan toteuttaa matalassa paineessa (LPCVD, low pressure CVD) tai ilmakehän paineessa (APCVD, atmospheric pressure CVD). LPCVD:n ja APCVD:n kanssa käytetään termisesti aktivoitua menetelmää, jossa kalvon muodostumiseen tarvittava energia tuodaan lämpönä. Plasmapohjaisessa CVD:ssa (PECVD, plasma enhanced CVD) reaktio käynnistetään plasman avulla.<sup>17</sup> Grafeenia voidaan valmistaa CVD:n avulla joko katalyyttisesti metallin päälle tai ilman katalyyttiä suoraan puolijohtavan tai eristävän substraatin päälle.<sup>61</sup> Hiililähteenä käytetään usein metaania  $\text{CH}_4$ , jon-

ka pyrolyysireaktiossa syntyy  $\text{CH}_x$  fragmentteja. Grafeenihila alkaa muodostua näistä fragmenteista metallin tai substraatin pinnalle. Siirtymämetallit alentavat grafeenin muodostumisreaktion aktivoitumisenergiaa, eli hiiltä sisältävän esiasteen dehydraus ja nukleaatio substraatin pinnalle helpottuvat. Metallin päälle kasvatettu grafeeni on kuitenkin siirrettävä vielä substraatin päälle tarkempaa analysointia tai sovelluksia varten, mikä aiheuttaa helposti rypyjä, epäpuhtauksia tai jopa näytteen hajoamisen. Suoraan substraatin päälle kasvattaminen on sen vuoksi houkuttelevampi vaihtoehto, vaikka tarkkaa tietoa varsinaisesta kasvumekanismista ei vielä ole.<sup>61</sup>

Solvotermisessä ja hydrotermisessä synteesissä esiasteet reagoivat autoklaavissa liuotimessa tai vedessä paineen ja lämpötilan vaikutuksessa.<sup>3,62</sup> Grafeenia voidaan myös kasvattaa epitaksiaalisesti piikarbidin SiC päälle.<sup>3</sup> Epitaksiaalinen kasvu tarkoittaa, että yksittäinen atomikerros kasvaa seuraten alla olevan kerroksen kristallirakennetta. Valokaaripurkaussynteesissä kaksi grafeenitankoa asetetaan reaktiokammioon, jossa ne toimivat elektrodeina.<sup>63</sup> Kun elektrodit tuodaan lähelle toisiaan, syntyy niiden välille valokaari sähkövirran purkautuessa ilman läpi. Plasma saa aikaan grafeenin muodostumisen kammion seinämille, josta se voidaan synteesin jälkeen kerätä talteen.<sup>63</sup>

## 4.2 Esimerkkejä typpiseostetun grafeenin synteesistä

Typpiseostettua grafeenia valmistetaan grafeenin tapaan, mutta synteesin jossakin vaiheessa, tai sen jälkeen, mukaan lisätään typpeä sisältävä esiaste. Suorassa synteesissä, kuten CVD:ssä, valokaaripurkauksessa ja solvotermisessä synteesissä typpi lisätään yhtä aikaa hiiltä sisältävän esiasteen kanssa, joten grafeenihila seostuu typpellä synteesin aikana. Synteesin jälkeisessä käsittelyssä typpi puolestaan seostetaan vasta lopuksi grafeenihilaan esimerkiksi lämmön tai plasman avulla.<sup>8</sup>

Wei *et al.*<sup>57</sup> ovat valmistaneet typpiseostettua grafeenia CVD:n avulla käyttäen katalyyttinä 25 nm paksua kuparikalvoa piisubstraatin päällä. Hiilen ja typen lähteinä toimivat metaani  $\text{CH}_4$  ja ammoniakki  $\text{NH}_3$ . Substraatti asetet-

tiin kvartsiputkeen, johon syötettiin vetyä ja argonkaasua. Reaktio tapahtui 800 °C:ssa. Metaania ja ammoniakkaa syötettiin 10 minuutin ajan, jonka jälkeen näyte jäädytettiin huoneenlämpötilaan vetykaasun avulla. Suurimmassa osassa tuotettua typpiseostettua grafeenia oli 2–6 kerrosta, ja kerrokset olivat ryppyisiä ja vääntyneitä. XPS-mittausten mukaan tyypeä oli grafeenissa 8,9%, josta suurin osa oli sitoutunut grafiittisesti. Sähköiset mittaukset yli viidestäkymmenestä typpiseostetusta grafeenista valmistetusta kanavatransistorista todensivat, että seostettu grafeeni käyttäytyi kuin N-tyyppin puolijohde.

Jin *et al.*<sup>50</sup> ovat valmistaneet CVD:n avulla yksikerroksista typpiseostettua grafeenia senttimetrien kokoluokassa. Pyridiini toimi sekä hiilen että typen lähteenä. Substraattina käytettiin 25 µm paksua kuparikalvoa, joka asetettiin kvartsiputken keskelle. Putki lämmitettiin 1000 °C:een vetykaasuvirtauksessa 20 minuutiksi, jonka jälkeen pyridiinihöyryä kuljetettiin putkeen kuplittamalla argonia nestemäisen pyridiinin läpi. Argonkuplituksen avulla pyridiinin määrää pystyttiin säätämään tarkasti. Reaktion annettiin jatkua 10 minuuttia 7 Torr'in paineessa. Lopuksi näyte jäädytettiin huoneenlämpötilaan vetykaasun avulla. Kasvuprosessin jälkeen lähes läpinäkyvät grafeenilastut siirrettiin PMMA-filmiin (polymetyylimetakrylaatti eli akryyli) avulla piisubstraattien päälle muita mittauksia ja analysointeja varten. Kuparikalvo päällystettiin aluksi PMMA:lla, ja kupari etsattiin irti PMMA/grafeenikerroksesta. PMMA/grafeeni siirrettiin SiO<sub>2</sub>/Si-substraatin päälle, ja sen annettiin kuivua. Lopuksi PMMA liuotettiin pois asetonin avulla, jolloin jäljelle jäi vain typpiseostetut grafeenilastut. HRTEM- ja elektronidiffraktiokuvien perusteella saadut grafeeninäytteet olivat yksikerroksisia ja koostuivat yhdestä kristallirakenteesta kuvatuilla alueilla. AFM-kuvat paljastivat joitakin ryppejä, jotka olivat saattaneet syntyä grafeenin siirtämisoperaation yhteydessä. Rypyt saattoivat myös olla eri kristallirakenteiden reunakohtia. XPS-datasta laskettu typpipitoisuus oli 2,4%, josta suurin osa oli pyridiinisesti sitoutunutta. Sähköisten mittausten perusteella grafeeni oli seostunut N-tyyppisesti.

Lu *et al.*<sup>39</sup> käyttivät CVD:ssa 1,3,5-triatsiinia 25 µm paksun kuparikalvon kanssa ja saivat typpipitoisuuksia väliltä 2,1–5,6%. Laskemalla reaktiolämpötilaa typpipitoisuuden, etenkin pyridiinisen ja pyrrolisen konfiguraatioiden osuuksien,



havaittiin kasvavan. Reddy *et al.*<sup>55</sup> käyttivät CVD:ssä heksaania ja asetonitriliä kuparifilmin kanssa ja saivat typpipitoisuudeksi noin 9%, josta suurin osa oli sitoutunut pyridiinisesti.

Wei *et al.*<sup>64</sup> ovat kasvattaneet grafeenia plasmapohjaisen CVD:n avulla suoraan substraatin päälle ilman metallikatalyyttiä. He huomasivat, että typpiseostettu grafeeni alkaa kasvaa korkealaatuisena, yksikerroksisena kristallina vain tietyissä tasapaino-olosuhteissa. Kriittisiä parametreja olivat lämpötila, ammoniakkin konsentraatiosta ja hiiltä sisältävän esiasteen tyyppi. Kun esiasteena käytettiin asetyleeninä  $C_2H_2$ , kristallien kasvu tapahtui jo  $435\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa. Tyypestä suurin osa oli pyridiinisessä konfiguraatiossa.

Deng *et al.*<sup>62</sup> ovat valmistivat typpiseostettua grafeenia yksivaiheisen solvo-termisen synteessin kautta. Saadut typpipitoisuudet vaihtelivat 4,5–16,4% välillä. Reagensseina he käyttivät hiilitetrakloridia  $CCl_4$  ja litiumnitridiä  $Li_3N$ , joiden annettiin reagoida typen kanssa autoklaavissa  $250\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa 10 tunnin ajan. Grafiittinen tyyppi oli yleisin 4,5% pitoisuudessa. Toisessa näytteessä, johon oli synteessin aikana lisätty syanuurikloridia  $(NCCl)_3$  ja pitoisuudeksi saatu 16,4%, suurin osa tyypestä oli pyridiinisesti ja pyrrolisesti sitoutunutta.

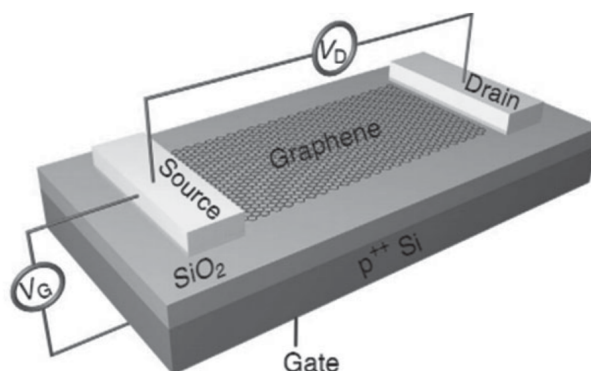
Li *et al.*<sup>63</sup> syntetisoivat monikerroksista typpiseostettua grafeenia valokaaripurkaussynteessillä grafiittisauvojen ja ammoniakkin avulla ilman metallikatalyyttiä. Saatu typpipitoisuus oli 1%, ja tyyppi oli sitoutunut grafiittisesti ja pyridiinisesti.<sup>63</sup> Quo *et al.*<sup>65</sup> valmistivat typpiseostettua grafeenia säteilyttämällä grafeenia ensin  $N^+$ -ioneilla ja lämmittämällä sitä sen jälkeen ammoniakkin kanssa. Vaikka typpiseostettua grafeenia on valmistettu monin eri tavoin, on edelleen epäselvää, miten reaktio-olosuhteet tarkalleen vaikuttavat esimerkiksi typen pitoisuuden ja konfiguraatioihin.

## 5 Tyypiseostetun grafeenin sovellukset

Tyypiseostettua grafeenia ei vielä valmisteta suuressa mittakaavassa, eikä sitä löydy arjen sovelluksista, mutta tutkimuksessa se on osoittautunut hyödylliseksi ja lupaavaksi. Polttokennoissa, superkondensaattoreissa ja erilaisissa sensoreissa tyypiseostetun grafeenin on havaittu toimivan paremmin kuin tavallisen grafeenin siirtyneen fermitason ja typpiatomien aiheuttaman epäjärjestyksen vuoksi. Toisaalta tyypiseostetun grafeenin valmistuksen ja seostuksen kontrolloinnin puute haittaavat sen käyttöönottoa esimerkiksi kanavatransistoreissa.

### 5.1 Kanavatransistori

Mikropiirien loogisissa porteissa käytetään metallioksidipuolijohdekanavatransistoreita (MOSFET, metal-oxide-semiconductor field-effect transistor), joissa puolijohde toimii pii.<sup>3</sup> Kanavatransistorissa puolijohde kytketään päälle tai pois päältä ulkoisen sähkökentän avulla.<sup>8</sup> Sähkökenttä saa elektronit ylittämään kielletyn energiavyön valenssivyöltä johtavuusvyölle, mikä mahdollistaa sähkövirran kulkemisen.<sup>3</sup> Transistoreiden pientyessä jatkuvasti piipohjaisten laitteiden rajat alkavat kuitenkin tulla vastaan. Grafeenia on ehdotettu piin korvaajaksi sen korkean varaustenkuljettajien nopeuden, tasomaisuuden ja vain yhden atomin paksuisen rakenteen vuoksi. Toisaalta grafeenin synteisiä, seostamista ja muuta muokkausta ei hallita vielä kontrolloidusti, joten siitä ei ole vielä piin kilpailijaksi mikropiireissä.<sup>3</sup> Grafeenista valmistettuja kanavatransistoreita (G-FET) voidaan kuitenkin käyttää elektronisina sensoreina niiden korkean herkkyyden ja selektiivisyyden vuoksi.<sup>66</sup> Kuvassa 33 on havainnollistettu G-FET:in rakennetta.



Kuva 33: Grafeeni-kanavatransistori. Tärkeimmät osat ovat lähde (source), nie- lu (drain) ja hila (gate).  $V_G$  on hilajännite, jolla ohjataan transistorin aukioloa, ja  $V_D$  on jännite lähteen ja nielun välillä. Virta kulkee vain silloin, kun  $V_G$  on tarpeeksi suuri. Substraattina toimii piidioksidi  $\text{SiO}_2$  ja sen alapuolella oleva P-tyyppisesti seostunut pii.<sup>66</sup>

Typpiseostetusta grafeenista on valmistettu kanavatransistoreita esimerkik- si syntetisoidun seostetun grafeenin sähköisten ominaisuuksien testaamiseksi.<sup>57,65</sup> Vaikka seostaminen luo grafeeniin kielletyn energiavyön, energia-aukko ei välttämättä ole tarpeeksi suuri käytännön sovelluksissa käytettäviin transis- toreihin. Kielletyn vyön suuruus tulisi olla vähintään 0,4 eV.<sup>67</sup> Esimerkiksi Li *et al.*<sup>38</sup> saivat vyön suuruudeksi 0,18 eV. Lisäksi typpiatomit hidastavat varausten- kuljettajien nopeutta grafeenissa.<sup>39</sup> Paljon lisätutkimuksia siis kaivataan, en- nen kuin typpiseostetusta grafeenista saadaan kilpailija piille.

## 5.2 Polttokennojen elektrokatalyytti

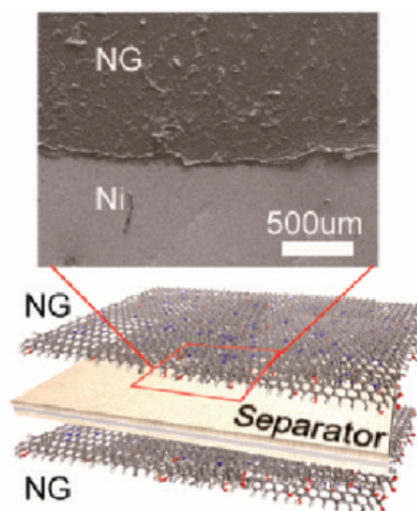
Polttokennot tuottavat sähköä elektrokemiallisesti anodilla tapahtuvan polt- toaineen hapettumisen ja katodilla tapahtuvan hapen pelkistymisen (ORR) kautta.<sup>8,9</sup> Hapen pelkistymisreaktiossa kaksoissidos happiatomien välillä on ri- kottava, ja reaktion aktivoitumisenergian alentamiseen on perinteisesti käytet- tynä katalyyttinä kallista ja harvinaista platinaa. Hiilipohjaiset katalyytit ovat osoittautuneet yhtä tehokkaiksi, halvemmiksi ja kestävämmiksi kuin platina. Typpiseostettua grafeenia on tutkittu polttokennoissa sekä elektrokatalyytti-

nä että tukena metallikatalyyteille. Tyypiseostetun grafeenin korkeampi katalyyttinen aktiivisuus verrattuna puhtaaseen grafeeniin johtuu elektronitiheyden kasvamisesta fermitason lähellä.<sup>8,9</sup> Zhang ja Xia<sup>68</sup> ovat simuloineet tyypiseostetun grafeenin ORR-mekanismia DFT:n avulla. Simulointien mukaan ORR voi tapahtua spontaanisti, ja katalyyttisesti aktiivisissa paikoissa on joko korkea positiivinen varaus- tai spintiheys, mikä on tyypiseostuksen aiheuttamaa.<sup>68</sup> Jos tyypiseostettua grafeenia käytetään tukirakenteena platinalle, se ohjaa Pt-atomit sitoutumaan hiiliatomeihin.<sup>8</sup> Tämä ehkäisee Pt-klustereiden sulautumista suuremmiksi partikkeleiksi, mikä parantaa katalyytin elinikää.<sup>8</sup>

Yleisesti pyridiinisen typen uskotaan olevan aktiivisin konfiguraatio, mutta sen aiheuttamasta ORR-mekanismista ei ole vielä yksimielisyyttä.<sup>8</sup> Esimerkiksi Luo *et al.*<sup>36</sup> havaitsivat pyridiinisesti sitoutuneen typen suosivan kahden elektronin pelkistysreittiä, mitä pidetään huonompana vaihtoehtona ORR-reaktion kannalta.<sup>8</sup> Toisalta Wun *et al.*<sup>35</sup> mukaan pyridiininen tyyppi suosisi neljän elektronin reittiä, mitä pidetään energeettisesti parempana vaihtoehtona.<sup>8</sup>

### 5.3 Superkondensaattori

Kondensaattori varastoi energiaa sähkökenttään. Se koostuu kahdesta elektrodista elektrolyyttiliuoksessa, jotka on erotettu toisistaan huokoisella jakajalla ("separator").<sup>3</sup> Superkondensaattorin energiatiheys voi olla monta suuruusluokkaa suurempi kuin tavallisen kondensaattorin, minkä vuoksi ne ovat herättäneet suurta kiinnostusta.<sup>3</sup> Grafeeni on houkutteleva vaihtoehto superkondensaattoreihin korkean sähkönjohtavuuden, kestävyuden ja suuren pinta-alan vuoksi.<sup>9,69</sup> Typen pitoisuuden kasvattamisen on havaittu nostavan seostetun grafeenin ominaiskapasitanssia. Jeong *et al.*<sup>69</sup> saivat orgaanisessa elektrolyytissä plasman avulla valmistetun tyypiseostetun grafeenin kapasitanssista neljä kertaa suuremman kuin puhtaan grafeenin. Tyypiseostetusta grafeenista valmistettu kondensaattori on nähtävissä kuvassa 34.



Kuva 34: Havainnollistus typpiseostetusta grafeenista valmistetusta superkondensaattorista ja ylhäältä päin laitteesta otettu SEM-kuva.<sup>69</sup>

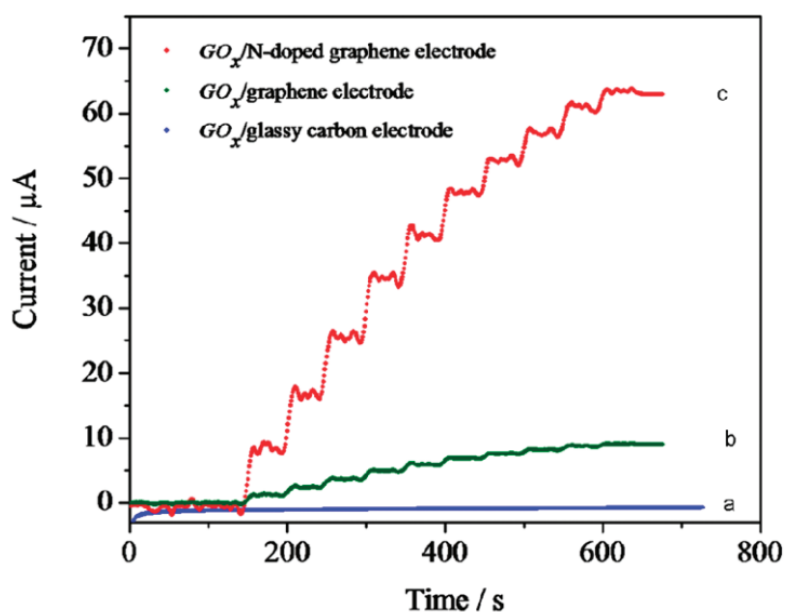
Eri typpikonfiguraatiot voimistavat kapasitanssia eri tavoilla. Grafiittinen typpi nostaa grafeenin sähkönjohtokykyä ja siten myös kapasitanssia, kun taas pyrrolinen ja pyridiininen typpi muuttavat elektronista rakennetta, mikä aiheuttaa pseudokapasitanssia hapettumis-pelkistymisreaktioiden kautta.<sup>59</sup>

## 5.4 Litiumioniakku

Grafeeni on herättänyt suurta kiinnostusta myös litiumioniakkujen anodimateriaalina taipuisuutensa, kestävyytensä ja suuren pinta-alansa ansiosta.<sup>8,9</sup> Grafeenilla on suuri reversiibeli kapasiteetti eli varauskyky hitailla lataus- tai purkunopeuksilla. Typpiseostamisella pyritään parantamaan grafeenin kapasiteettia myös nopeilla lataus- ja purkunopeuksilla.<sup>8,9</sup> Reddy *et al.*<sup>55</sup> saivat pyridiinisellä tyypellä seostetun grafeenin reversiibelistä kapasiteetista melkein kaksi kertaa suuremman kuin puhtaan grafeenin kapasiteetista, sillä akun latautuessa litiumionit asettuivat anodilla helpommin grafeenihilaan typpiatomien aiheuttaman epäjärjestyksen ansiosta.

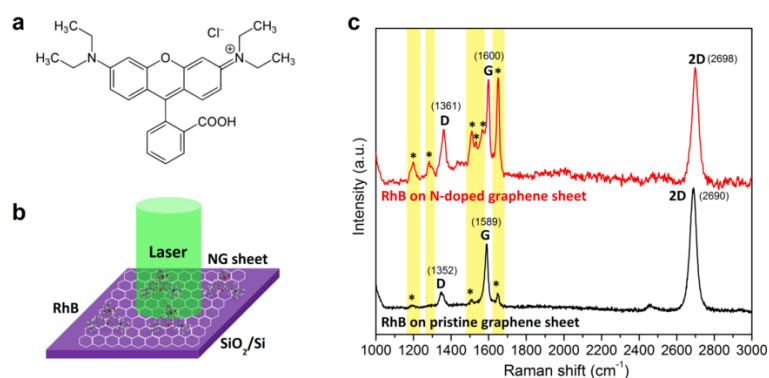
## 5.5 Molekyyliden havaitseminen

Orgaanisten molekyylien detektoinnista tyypiseostetun grafeenin avulla on saatu lupaavia tuloksia. Wang *et al.*<sup>70</sup> ovat käyttäneet typpiplasman avulla seostettua grafeenia glukoosin havaitsemiseen elektrokemiallisesti. Glukoosi havaittiin jopa 0,01 mM:n konsentraatiossa häiriöiden läsnä ollessa. Tutkimuksen mukaan tyypiseostetussa grafeenissa elektronien siirtyminen glukoosioksideasientsyymistä grafeenielektrodille tapahtuu tehokkaammin muuttuneen fermitason ansiosta. Glukoosioksideasin kofaktorit sijaitsevat onkalossa, joka on vaikeasti tavoitettavissa elektrodin pinnalla tapahtuvaa suoraa elektroninsiirtoreaktiota varten. Tyypiseostaminen kuitenkin muuttaa grafeenin pintakeemiaa ja tilojen tiheyttä Dirac-pisteissä, mikä mahdollistaa tehokkaamman varauksen siirtymisen. Glukoosioksideasi  $GO_x$  saatiin adsorboitumaan grafeenielektrodin pinnalle upottamalla elektrodi oksidaasia ja fosfaattipuskuroitua suolaliuosta (PBS) sisältävään liuokseen ja huuhtelemalla adsorboitumattomat oksidaasimolekyylit puskuriliuoksella pois. Kuvasta 35 voidaan nähdä, että seostetusta grafeenista valmistettu elektrodi pystyy havaitsemaan pienetkin glukoosilisäykset paremmin kuin grafeenielektrodi tai lasimaisesta hiilestä valmistettu elektrodi.<sup>70</sup>



Kuva 35: Virta,aika -kuvaaja eri elektrodeille peräkkäisten 0,1 mM glukosili-säysten kanssa. a: Lasimaisesta hiilestä tehty elektrodi. b: Grafeenielektrodi. c: Typpiseostetusta grafeenista valmistettu elektrodi. GO<sub>x</sub>: Elektrodeihin adsorboitunut glukosioksidaasientsyymi.<sup>70</sup>

Lv *et al.*<sup>58</sup> ovat käyttäneet typpiseostettuja grafeeniliuskoja substraattina orgaanisten molekyylien tehokkaampaan havaitsemiseen ramanspektroskopiaa käytettäessä. Tutkitun rodamiini B -molekyylin ramansignaalien intensiteetit kasvoivat jopa kymmenkertaisiksi verrattuna puhtaan grafeenin kanssa saatuihin tuloksiin. Lisäksi spektristä pystyttiin havaitsemaan useampia rodamiinin piikkejä. Rodamiinimolekyylit saatiin kiinnittymään grafeenin pinnalle upottamalla grafeeniliuskat rodamiini-etanoliliuokseen ja huuhtomalla huonosti adsorboituneet rodamiinimolekyylit etanolilla pois. Seostetun ja puhtaan grafeenin kanssa mitatut ramanspektrit ovat nähtävissä kuvassa 36.



Kuva 36: Tehostettu rodamiini B:n havaitseminen ramanspektroskopiolla tyypiseostettua grafeenia käyttäen. a: Rodamiini B:n rakenne. b: Havainnollistava kuva koeasetelmasta. Rodamiinimolekyylit ovat adsorboituneet grafeeniliuskaan. Laserin aallonpituus on 514 nm. c: Rodamiinin ramansignaalit (merkitty tähdellä) seostetun ja puhtaan grafeenin kanssa mitattuna. Rodamiinin piikki aaltoluvulla  $1597\text{ cm}^{-1}$  menee päällekkäin grafeenin G-piikin kanssa.<sup>58</sup>

Rodamiini B on tavallisesti hankala havaita ramanspektroskopiolla matalissa pitoisuuksissa. Ramansignaalin voimistumisen arvellaan johtuvan siitä, että rodamiinin ja grafeenin aromaattiset renkaat muodostavat  $\pi - \pi$ -vuorovaikutuksia, ja tyypiseostetun grafeenin siirtynyt fermitaso helpottaa varauksen siirtymistä molekyylin ja grafeenin välillä.<sup>58</sup>

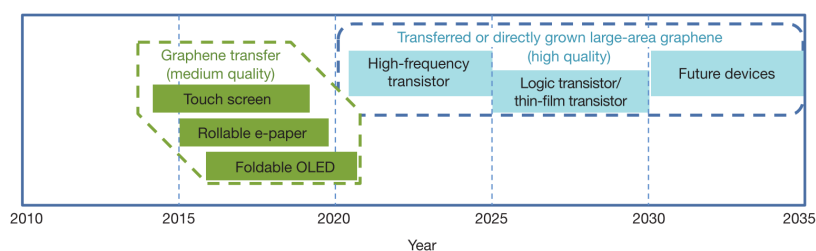


## 6 Tulevaisuuden haasteet ja mahdollisuudet

Typpiseostaminen mahdollistaa grafeenin ominaisuuksien monipuolisen muokkaamisen. Fermitasen siirtäminen luo kielletyn energiavyön ja saa grafeenin käyttäytymään puolijohteen tapaan, jolloin sitä voidaan hyödyntää myös elektroniikassa. Typpiatomien aiheuttama epäjärjestys voi helpottaa reaktioiden tapahtumista grafeenin pinnalla. Toisaalta typpiseostaminen saattaa heikentää grafeenin kestävyttä ja taipuisuutta hilan virheiden lisääntymisen vuoksi. Myös varaustenkuljettajien nopeus hidastuu epäjärjestyksen kasvaessa. Epäjärjestyksen lisääntyminen voi olla sovelluksesta riippuen siis hyvä tai huono asia.

Suurimmat haasteet liittyvät tällä hetkellä suurien, tasalaatuisten määrien valmistamiseen ekonomisesti ja seostumisen tarkkaan kontrollointiin. Monissa sovelluksissa on tärkeää pystyä vaikuttamaan typpiatomien jakaantumiseen ja konfiguraatioihin. Vielä ei kuitenkaan ole selvää yksimielisyyttä siitä, miten ne riippuvat reaktio-olosuhteista, reaktioajasta ja käytetyistä reagensseista.

Novoselov *et al.*<sup>4</sup> arvioivat vuonna 2012, milloin ensimmäiset toimivat grafeenipohjaiset laitteet rakennetaan. Heidän tekemänsä aikajana on nähtävissä kuvassa 37.



Kuva 37: Vuonna 2012 tehty arvio grafeenipohjaisten laitteiden prototyyppien ilmaantumisesta. Vihreällä värillä on merkitty erilaisiin näyttöihin liittyvät sovellukset kosketusnäyttö, sähköinen paperi ja taivutettava OLED. Sinisellä on merkitty elektroniset sovellukset suurtaajuustransistori, logiikka- ja ohutkalvotransistori sekä tulevaisuuden laitteet, joihin vaaditaan korkealaatuista grafeenia.<sup>4</sup>

Grafeenia on käytetty onnistuneesti älypuhelimien kapasitiivisten kosketusnäyttöjen valmistuksessa vuonna 2014, vaikka kuluttajille asti grafeeninäyttöjä ei ole vielä saatu.<sup>71</sup> Paperin päälle tehtyjä taiteltavia mikropiirejä on myös valmistettu vuonna 2013,<sup>72</sup> joten arviot prototyypeistä pitävät melko hyvin paikkansa. Suurin este grafeenin leviämislle kuluttajien käyttöön on suurien määrien valmistamisen hankaluus ja kallis hinta. Se rajoittaa yritysten halua kehittää grafeenipohjaisia sovelluksia. Jos valmistukseen ja seostumisen kontrollointiin liittyvät ongelmat saadaan ratkaistua, grafeeni saattaa mahdollistaa esimerkiksi taipuisan elektroniikan, herkät ja selektiiviset sensorit ja läpinäkyvät pinnoitteet ja kalvot.<sup>4</sup>

## Kirjallisuusluettelo

1. A. C. Neto, F. Guinea, N. M. Peres, K. S. Novoselov ja A. K. Geim, The electronic properties of graphene, *Reviews of modern physics*, **2009**, 81(1), s. 109.
2. S. D. Sarma, S. Adam, E. Hwang ja E. Rossi, Electronic transport in two-dimensional graphene, *Reviews of Modern Physics*, **2011**, 83(2), s. 407.
3. J. H. Warner, A. Bachmatiuk, M. Rummeli ja F. Schaffel, *Graphene : Fundamentals and Emergent Applications.*, osa 1st ed, Elsevier, **2013**, URL <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=nlebk&AN=486005&site=ehost-live>.
4. K. S. Novoselov, V. Fal, L. Colombo, P. Gellert, M. Schwab, K. Kim *et al.*, A roadmap for graphene, *Nature*, **2012**, 490(7419), ss. 192–200.
5. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva ja A. A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *science*, **2004**, 306(5696), ss. 666–669.
6. K. Novoselov, A. K. Geim, S. Morozov, D. Jiang, M. Katsnelson, I. Grigorieva, S. Dubonos ja A. Firsov, Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene, *Nature*, **2005**, 438(7065), ss. 197–200.
7. The 2010 Nobel Prize in Physics - Press Release, Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014, viittauspäivä 16.1.2016, URL [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2010/press.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/press.html).
8. H. Wang, T. Maiyalagan ja X. Wang, Review on recent progress in nitrogen-

- doped graphene: synthesis, characterization, and its potential applications, *Acs Catalysis*, **2012**, 2(5), ss. 781–794.
9. C. Rao, K. Gopalakrishnan ja A. Govindaraj, Synthesis, properties and applications of graphene doped with boron, nitrogen and other elements, *Nano Today*, **2014**, 9(3), ss. 324–343.
  10. A. Zabet-Khosousi, L. Zhao, L. Palova, M. S. Hybertsen, D. R. Reichman, A. N. Pasupathy ja G. W. Flynn, Segregation of sublattice domains in nitrogen-doped graphene, *Journal of the American Chemical Society*, **2014**, 136(4), ss. 1391–1397.
  11. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8. painos, John Wiley and Sons, USA, **2005**.
  12. A. K. Geim ja K. S. Novoselov, The rise of graphene, *Nature materials*, **2007**, 6(3), ss. 183–191.
  13. A. S. Mayorov, R. V. Gorbachev, S. V. Morozov, L. Britnell, R. Jalil, L. A. Ponomarenko, P. Blake, K. S. Novoselov, K. Watanabe, T. Taniguchi *et al.*, Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature, *Nano letters*, **2011**, 11(6), ss. 2396–2399.
  14. K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. Morozov, H. Stormer, U. Zeitler, J. Maan, G. Boebinger, P. Kim ja A. Geim, Room-temperature quantum hall effect in graphene, *Science*, **2007**, 315(5817), ss. 1379–1379.
  15. R. D. Knight, *Physics for Scientists and Engineers*, 2. painos, Pearson, San Francisco, USA, **2008**, 1022 ss.
  16. C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar ja J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *science*, **2008**, 321(5887), ss. 385–388.
  17. S. Franssila, *Introduction to microfabrication*, John Wiley & Sons, **2010**.
  18. A. A. Balandin, Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials, *Nature materials*, **2011**, 10(8), ss. 569–581.

19. R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. Peres ja A. K. Geim, Fine structure constant defines visual transparency of graphene, *Science*, **2008**, 320(5881), ss. 1308–1308.
20. J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, A. M. Van Der Zande, J. M. Parpia, H. G. Craighead ja P. L. McEuen, Impermeable atomic membranes from graphene sheets, *Nano letters*, **2008**, 8(8), ss. 2458–2462.
21. H. R. Matte, K. Subrahmanyam ja C. Rao, Novel magnetic properties of graphene: presence of both ferromagnetic and antiferromagnetic features and other aspects, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2009**, 113(23), ss. 9982–9985.
22. M. Sepioni, R. Nair, S. Rablen, J. Narayanan, F. Tuna, R. Winpenny, A. Geim ja I. Grigorieva, Limits on intrinsic magnetism in graphene, *Physical review letters*, **2010**, 105(20), s. 207205.
23. R. Nair, M. Sepioni, I.-L. Tsai, O. Lehtinen, J. Keinonen, A. Krasheninnikov, T. Thomson, A. Geim ja I. Grigorieva, Spin-half paramagnetism in graphene induced by point defects, *Nature Physics*, **2012**, 8(3), ss. 199–202.
24. S. Guo ja S. Dong, Graphene nanosheet: synthesis, molecular engineering, thin film, hybrids, and energy and analytical applications, *Chemical Society Reviews*, **2011**, 40(5), ss. 2644–2672.
25. R. Lv ja M. Terrones, Towards new graphene materials: doped graphene sheets and nanoribbons, *Materials Letters*, **2012**, 78, ss. 209–218.
26. A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. Saha, U. Waghmare, K. Novoselov, H. Krishnamurthy, A. Geim, A. Ferrari *et al.*, Monitoring dopants by raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor, *Nature nanotechnology*, **2008**, 3(4), ss. 210–215.
27. T. Schiros, D. Nordlund, L. Pálová, D. Prezzi, L. Zhao, K. S. Kim, U. Wurstbauer, C. Gutiérrez, D. Delongchamp, C. Jaye *et al.*, Connecting dopant bond type with electronic structure in n-doped graphene, *Nano letters*, **2012**, 12(8), ss. 4025–4031.

28. Z. Hou, X. Wang, T. Ikeda, K. Terakura, M. Oshima ja M.-a. Kakimoto, Electronic structure of n-doped graphene with native point defects, *Physical Review B*, **2013**, 87(16), s. 165401.
29. D. Usachov, O. Vilkov, A. Gruneis, D. Haberer, A. Fedorov, V. Adamchuk, A. Preobrajenski, P. Dudin, A. Barinov, M. Oehzelt *et al.*, Nitrogen-doped graphene: efficient growth, structure, and electronic properties, *Nano letters*, **2011**, 11(12), ss. 5401–5407.
30. Z. Hou, X. Wang, T. Ikeda, K. Terakura, M. Oshima, M.-a. Kakimoto ja S. Miyata, Interplay between nitrogen dopants and native point defects in graphene, *Physical Review B*, **2012**, 85(16), s. 165439.
31. L. Zhao, R. He, K. T. Rim, T. Schiros, K. S. Kim, H. Zhou, C. Gutiérrez, S. Chockalingam, C. J. Arguello, L. Pálová *et al.*, Visualizing individual nitrogen dopants in monolayer graphene, *Science*, **2011**, 333(6045), ss. 999–1003.
32. Y.-C. Lin, P.-Y. Teng, C.-H. Yeh, M. Koshino, P.-W. Chiu ja K. Suenaga, Structural and chemical dynamics of pyridinic-nitrogen defects in graphene, *Nano letters*, **2015**, 15(11), ss. 7408–7413.
33. J. Sun, L. Wang, R. Song ja S. Yanga, Enhancing pyridinic nitrogen level in graphene to promote electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction, *Nanotechnology*, **2016**, 27(5), s. 055404.
34. L. Qu, Y. Liu, J.-B. Baek ja L. Dai, Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells, *ACS nano*, **2010**, 4(3), ss. 1321–1326.
35. J. Wu, L. Ma, R. M. Yadav, Y. Yang, X. Zhang, R. Vajtai, J. Lou ja P. M. Ajayan, Nitrogen-doped graphene with pyridinic dominance as a highly active and stable electrocatalyst for oxygen reduction, *ACS applied materials & interfaces*, **2015**, 7(27), ss. 14763–14769.
36. Z. Luo, S. Lim, Z. Tian, J. Shang, L. Lai, B. MacDonald, C. Fu, Z. Shen, T. Yu ja J. Lin, Pyridinic n doped graphene: synthesis, electronic structure, and

- electrocatalytic property, *Journal of Materials Chemistry*, **2011**, 21(22), ss. 8038–8044.
37. J. Zhang, C. Zhao, N. Liu, H. Zhang, J. Liu, Y. Q. Fu, B. Guo, Z. Wang, S. Lei ja P. Hu, Tunable electronic properties of graphene through controlling bonding configurations of doped nitrogen atoms, *Scientific Reports*, **2016**, 6.
  38. J. Li, X. Li, P. Zhao, D. Y. Lei, W. Li, J. Bai, Z. Ren ja X. Xu, Searching for magnetism in pyrrolic n-doped graphene synthesized via hydrothermal reaction, *Carbon*, **2015**, 84, ss. 460–468.
  39. Y.-F. Lu, S.-T. Lo, J.-C. Lin, W. Zhang, J.-Y. Lu, F.-H. Liu, C.-M. Tseng, Y.-H. Lee, C.-T. Liang ja L.-J. Li, Nitrogen-doped graphene sheets grown by chemical vapor deposition: Synthesis and influence of nitrogen impurities on carrier transport, *ACS nano*, **2013**, 7(8), ss. 6522–6532.
  40. D. Usachov, A. Fedorov, O. Vilkov, B. Senkovskiy, V. K. Adamchuk, L. V. Yashina, A. A. Volykhov, M. Farjam, N. I. Verbitskiy, A. Grüneis *et al.*, The chemistry of imperfections in n-graphene, *Nano letters*, **2014**, 14(9), ss. 4982–4988.
  41. M. Rein, N. Richter, K. Parvez, X. Feng, H. Sachdev, M. Kläui ja K. Müllen, Magnetoresistance and charge transport in graphene governed by nitrogen dopants, *ACS nano*, **2015**, 9(2), ss. 1360–1366.
  42. J. Chiou, S. C. Ray, S. Peng, C. Chuang, B. Wang, H. Tsai, C. Pao, H.-J. Lin, Y. Shao, Y. Wang *et al.*, Nitrogen-functionalized graphene nanoflakes (gnfs: N): tunable photoluminescence and electronic structures, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2012**, 116(30), ss. 16251–16258.
  43. F. Orlando, P. Lacovig, M. Dalmiglio, A. Baraldi, R. Larciprete ja S. Lizzit, Synthesis of nitrogen-doped epitaxial graphene via plasma-assisted method: role of the graphene–substrate interaction, *Surface Science*, **2016**, 643, ss. 214–221.
  44. L. Panchakarla, K. Subrahmanyam, S. Saha, A. Govindaraj, H. Krishnamurthy, U. Waghmare ja C. Rao, Synthesis, structure and properties of boron and

- nitrogen doped graphene, *arXiv preprint arXiv:0902.3077*, **2009**.
45. M. Pozzo, D. Alfe, P. Lacovig, P. Hofmann, S. Lizzit ja A. Baraldi, Thermal expansion of supported and freestanding graphene: lattice constant versus interatomic distance, *Physical review letters*, **2011**, *106*(13), s. 135501.
  46. J. M. Hollas, *Modern spectroscopy*, 4. painos, John Wiley & Sons, West Sussex, England, **2004**.
  47. Z. Ni, H. Wang, J. Kasim, H. Fan, T. Yu, Y. Wu, Y. Feng ja Z. Shen, Graphene thickness determination using reflection and contrast spectroscopy, *Nano letters*, **2007**, *7*(9), ss. 2758–2763.
  48. A. C. Ferrari ja D. M. Basko, Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene, *Nature nanotechnology*, **2013**, *8*(4), ss. 235–246.
  49. A. C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid state communications*, **2007**, *143*(1), ss. 47–57.
  50. Z. Jin, J. Yao, C. Kittrell ja J. M. Tour, Large-scale growth and characterizations of nitrogen-doped monolayer graphene sheets, *Acs Nano*, **2011**, *5*(5), ss. 4112–4117.
  51. F. Tuinstra ja J. L. Koenig, Raman spectrum of graphite, *The Journal of Chemical Physics*, **1970**, *53*(3), ss. 1126–1130.
  52. L. Cancado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L. Coelho, R. Magalhaes-Paniago ja M. Pimenta, General equation for the determination of the crystallite size  $l_a$  of nanographite by raman spectroscopy, *Applied Physics Letters*, **2006**, *88*(16), ss. 163106–163106.
  53. C. Zhang, L. Fu, N. Liu, M. Liu, Y. Wang ja Z. Liu, Synthesis of nitrogen-doped graphene using embedded carbon and nitrogen sources, *Advanced materials*, **2011**, *23*(8), ss. 1020–1024.
  54. X. Li, H. Wang, J. T. Robinson, H. Sanchez, G. Diankov ja H. Dai, Simul-



- taneous nitrogen doping and reduction of graphene oxide, *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, 131(43), ss. 15939–15944.
55. A. L. M. Reddy, A. Srivastava, S. R. Gowda, H. Gullapalli, M. Dubey ja P. M. Ajayan, Synthesis of nitrogen-doped graphene films for lithium battery application, *ACS nano*, **2010**, 4(11), ss. 6337–6342.
56. Y. Shao, S. Zhang, M. H. Engelhard, G. Li, G. Shao, Y. Wang, J. Liu, I. A. Aksay ja Y. Lin, Nitrogen-doped graphene and its electrochemical applications, *Journal of Materials Chemistry*, **2010**, 20(35), ss. 7491–7496.
57. D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang ja G. Yu, Synthesis of n-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties, *Nano letters*, **2009**, 9(5), ss. 1752–1758.
58. R. Lv, Q. Li, A. R. Botello-Méndez, T. Hayashi, B. Wang, A. Berkdemir, Q. Hao, A. L. Elías, R. Cruz-Silva, H. R. Gutiérrez *et al.*, Nitrogen-doped graphene: beyond single substitution and enhanced molecular sensing, *Scientific reports*, **2012**, 2.
59. L. Sun, L. Wang, C. Tian, T. Tan, Y. Xie, K. Shi, M. Li ja H. Fu, Nitrogen-doped graphene with high nitrogen level via a one-step hydrothermal reaction of graphene oxide with urea for superior capacitive energy storage, *Rsc Advances*, **2012**, 2(10), ss. 4498–4506.
60. E. J. Biddinger, D. Von Deak ja U. S. Ozkan, Nitrogen-containing carbon nanostructures as oxygen-reduction catalysts, *Topics in Catalysis*, **2009**, 52(11), ss. 1566–1574.
61. H. Wang ja G. Yu, Direct cvd graphene growth on semiconductors and dielectrics for transfer-free device fabrication, *Advanced Materials*, **2016**.
62. D. Deng, X. Pan, L. Yu, Y. Cui, Y. Jiang, J. Qi, W.-X. Li, Q. Fu, X. Ma, Q. Xue *et al.*, Toward n-doped graphene via solvothermal synthesis, *Chemistry of Materials*, **2011**, 23(5), ss. 1188–1193.
63. N. Li, Z. Wang, K. Zhao, Z. Shi, Z. Gu ja S. Xu, Large scale synthesis of

- n-doped multi-layered graphene sheets by simple arc-discharge method, *Carbon*, **2010**, *48*(1), ss. 255–259.
64. D. Wei, L. Peng, M. Li, H. Mao, T. Niu, C. Han, W. Chen ja A. T. S. Wee, Low temperature critical growth of high quality nitrogen doped graphene on dielectrics by plasma-enhanced chemical vapor deposition, *ACS nano*, **2015**, *9*(1), ss. 164–171.
  65. B. Guo, Q. Liu, E. Chen, H. Zhu, L. Fang ja J. R. Gong, Controllable n-doping of graphene, *Nano letters*, **2010**, *10*(12), ss. 4975–4980.
  66. B. Zhan, C. Li, J. Yang, G. Jenkins, W. Huang ja X. Dong, Graphene field-effect transistor and its application for electronic sensing, *Small*, **2014**, *10*(20), ss. 4042–4065.
  67. F. Schwierz, Graphene transistors, *Nature nanotechnology*, **2010**, *5*(7), ss. 487–496.
  68. L. Zhang ja Z. Xia, Mechanisms of oxygen reduction reaction on nitrogen-doped graphene for fuel cells, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2011**, *115*(22), ss. 11170–11176.
  69. H. M. Jeong, J. W. Lee, W. H. Shin, Y. J. Choi, H. J. Shin, J. K. Kang ja J. W. Choi, Nitrogen-doped graphene for high-performance ultracapacitors and the importance of nitrogen-doped sites at basal planes, *Nano letters*, **2011**, *11*(6), ss. 2472–2477.
  70. Y. Wang, Y. Shao, D. W. Matson, J. Li ja Y. Lin, Nitrogen-doped graphene and its application in electrochemical biosensing, *ACS nano*, **2010**, *4*(4), ss. 1790–1798.
  71. J. Ryu, Y. Kim, D. Won, N. Kim, J. S. Park, E.-K. Lee, D. Cho, S.-P. Cho, S. J. Kim, G. H. Ryu *et al.*, Fast synthesis of high-performance graphene films by hydrogen-free rapid thermal chemical vapor deposition, *ACS nano*, **2014**, *8*(1), ss. 950–956.
  72. W. J. Hyun, O. O. Park ja B. D. Chin, Foldable graphene electronic circuits

based on paper substrates, *Advanced Materials*, **2013**, 25(34), ss. 4729–4734.