

Spatiaalisen valomodulaattorin käyttö grafeenin muokkauksessa

FM-tutkielma
Jyväskylän Yliopisto
Kemian Laitos
18.06.2020
Johannes Parikka

Tiivistelmä

Tämä tutkielma käsittelee spatiaalisen valomodulaattorin (SLM) käyttöä grafeenin 3D-muokkauksessa eli optisessa taonnassa. Lisäksi projektissa perehdyttiin yleisesti optiikan komponenttien käyttöön sekä atomivoima- ja Ramanmikroskooppien hyödyntämiseen 3D-pinnan tutkimisessa.

Projektin päätavoitteena oli kehittää grafeenin taontaan sekä hapettamiseen menetelmä, jolla saataisiin tehtyä haluttu kuvio yhdellä laservalotuksella yksittäisten pisteiden sijaan. Tämä nopeuttaisi valmistusprosessia huomattavasti ja auttaisi parantamaan kuvion resoluutiota.

Projektissa koottiin optinen asetelma, jolla onnistuttiin valmistamaan taottua sekä hapettettua grafeenia uudella menetelmällä käyttäen pulssilaseria, valomodulaattoria sekä optista mikroskooppia pääkomponentteina. Asetelmaa optimoitiin koko työn ajan ja sen kehittäminen sekä optimointi veivät eniten aikaa. Optimointi koostui pääosin asetelman linjauksen parantamisesta, jolloin valotehoa saatiin enemmän näytteelle.

Projektin aikana opittiin, miten modulaattori toimii grafeenin taonnassa ja miten modulaattorin eri parametrit vaikuttavan sen toimintaan. Mm. modulaattorin linssifunktion (lens phase) arvoa muuttamalla 0-kertaluku saatiin fokusoitua eri tasoon varsinaisen kuvion kanssa sekä huomattiin, että sen arvon merkillä (+/-) on suuri merkitys lasertehoon arvoon kuvion mukaan.

Työn näytteet valmistettiin grafeenilevyille (VMH-400), joka on käytännössä piilevyille muodostettu grafeenikerros. Työn tuloksista voitiin todeta, että taottua sekä hapettettua grafeenia onnistuttiin valmistamaan kuvio kerrallaan. Taottu grafeeni havaittiin optisen sekä atomivoimamikroskoopin avulla. Hapettuman karakterisointi voitiin vahvistaa Ramanmikroskoopilla mitatun spektrin avulla. Tuloksista havaittiin kuitenkin, että millään valotuksella ei saavutettu täysin tavoiteltua kuviota. AFM-tulosten analysoimisessa käytettiin NanoScope-ohjelmistoa.

Esipuhe

Projekti aloitettiin kokeellisella osalla Jyväskylän Yliopiston Nanotiedekeskuksen laserlaboratoriossa kesällä 2019, kun olin 3 kuukautta kemian laitoksella töissä. Tänä aikana perehdyin alan kirjallisuuteen, suunnittelin optisen asetelman modulaattorin käyttöä varten ja toteutin siitä muutaman eri version, joista viimeisintä käytettiin näytteiden valmistukseen pulssilaserilla. Työn teoriassa käytettyjä artikkeleita hain jo suuren määrän kesätöiden aikana. Tutkielman teoriaosa on kirjoitettu syksyn 2019 ja kevään 2020 aikana.

Oma motiivini työhön oli kehittää uutta menetelmää muokata grafeenia, joka onnistuessaan auttaisi myös muita grafeeniryhmässä työskenteleviä, jotka hyödyntävät tutkimuksessaan taottuja 3D-rakenteita

Suurena etuna oli myös koko grafeeniryhmän aiempi tutkimus, josta oli minulle paljon hyötyä perusasioissa, ja joita käytin pääasiallisina lähteinä grafeenia käsitellessä. Erityisesti haluan kiittää Mika Petterssonia mielenkiintoisesta aiheesta, kirjallisuuden tarjoamisesta sekä työni ohjaamisesta. Lisäksi haluan kiittää Pasi Myllyperkiötä sekä Kamila Menteliä heidän avustaan työn kokeellisen osan toteuttamisessa ja Suvi-Tuuli Akkasta, joka oli kollegani kesätyön aikana ja jonka kanssa kävimme monta inspiroivaa keskustelua grafeeniin liittyen. Erityiskiitos kuuluu myös kemian laitokselle, joka tarjosi mahdollisuuden työskennellä tutkimusavustajana, jolloin projektin kokeellinen osa käytännössä suoritettiin sekä perheelleni tuesta ja kannustuksesta koko projektin ajan.

Jyväskylä, 18.06.2020
Johannes Parikka

Sisältö

Tiivistelmä	i
Esipuhe	ii
Sisällysluettelo	iii
Käytetyt lyhenteet	v
1 Johdanto	1
2 Spatiaalinen valomodulaattori	2
2.1 Valomodulaattorin käyttö lasisubstraatin kuvioinnissa	8
3 Optiikka	12
4 Grafeeni	19
5 Mikroskopia	22
6 Atomivoimamikroskopia	25
7 Ramanmikroskopia	28
8 Tutkimusprojekti	31
8.1 Alustava kokoaminen ja testaus	31
8.2 Pulssilaser	45
8.3 Näytteiden valmistus	50
8.4 1. Näyte	52

8.5	2. Näyte	57
8.6	3. Näyte	61
8.7	Tehomittaukset	68
8.8	4. Näyte	69
8.9	Raman 4C ruudun kolmiolle	74
9	Yhteenveto	77
	Kirjallisuus	78
	Liitteet	85

Käytetyt lyhenteet

AFM	Atomivoimamikroskooppi
CAGR	Compound Annual Growth Rate
CCD	Charge-Coupled Device
CMOS	Complementary metal-oxide semiconductor
CVD	Chemical Vapour Deposition
DLW	Direct Laser Writing
DOE	Diffractive optical element
DOF	Depth of Focus
HeNe	Helium-Neon
IFTA	Iterative Fourier Transform Algorithm
LCD	Liquid Crystal Display
LCOS	Liquid Crystal on Silicone
LCSLM	Liquid crystal spatial light modulator
ND	Neutral density
OASLM	Optically-addressed spatial light modulator
PMMA	polymetyylimetakrylaatti
px	Pikseli
SLM	Spatiaalinen valomodulaattori (Spatial Light Modulator)
SNOM	Scanning near-field optical microscopy
STM	Scanning tunneling microscope
TEM	Transmission Electron Microscope
WUXGA	Widescreen ultra extended graphics array

1 Johdanto

Grafeeni on yhden hiiliatomin paksuinen kalvo, joka koostuu kuusikulmion muotoon järjestyneistä sp^2 hybridisaation hiiliatomeista. Se on myös eräs hiilen allotrooppisista muodoista, joista muita mainittavia ovat mm. timantti, grafiitti ja fullereeni.¹

Grafeenin ensimmäiset valmistusyrietykset ovat peräisin jo 90-luvulta, mutta se löydettiin vuonna 2004 Manchesterin yliopistossa.² Löydös käynnisti tutkimusalan grafeeniin liittyen ja grafeeniin liittyvä tutkimus on yhä hyvin suosittu kohde nanotieteiden tutkimuksessa sen mahdollisten käyttökohteiden sekä ominaisuuksien ansiosta.

Grafeenin taonta 3D-rakenteeksi muuttaa sen ominaisuuksia hyvin merkittävästi, jolloin aukeaa täysin uusia tutkimuskohteita.³ Grafeenia on jo aiemmin muokattu yksittäistä lasersädettä käyttämällä, piste kerrallaan.^{3,4} Ongelmana tällä tavalla 3D-rakenteen valmistuksessa on menetelmän hitaus, koska kuviot valmistetaan rasteritekniikalla yksittäinen laserpiste kerrallaan. Tällöin valmistus vie melko kauan aikaa. Yksi mahdollinen ja tutkielman tavoittelema ratkaisu on mahdollisesti spatiaalisen valomodulaattorin (SLM) käyttö, jolloin yksi kuvio voitaisiin valmistaa yhdellä valotuksella. Spatiaalisen valomodulaattorin avulla lasersäde voidaan muuttaa halutun kuvion muotoon muuttamalla sen intensiteettiä ja vaihetta.^{5,6} Kuviota hyödyntämällä valotusaika olisi vain yhden laserpisteen valotus, joka tarkoittaisi valmistuksen lyhenemistä tunneista minuutteihin.

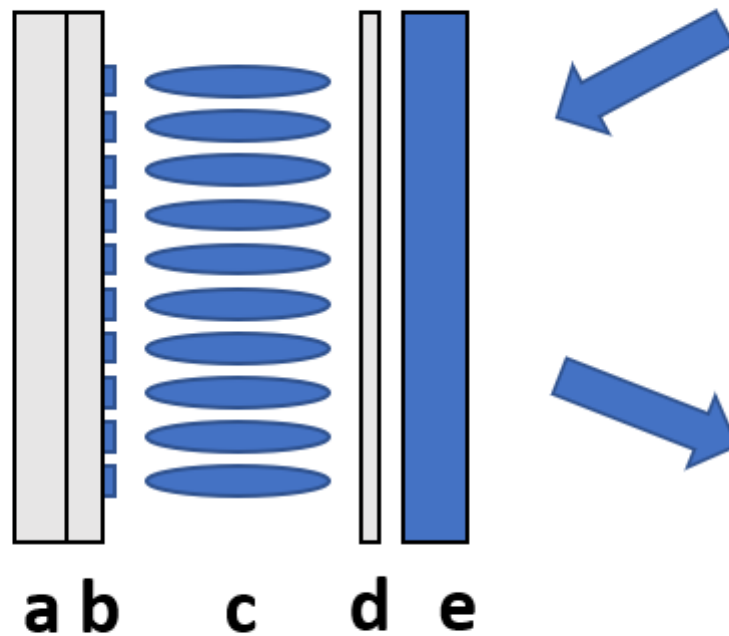
Modulaattorin hyödyntäminen tässä käyttökohteessa on uusi idea, eikä ainakaan kirjoitelman aikana tiedossa ei ollut muita vastaavia tutkimuksia SLM:n hyödyntämisestä 3D grafeenin valmistuksessa. Aihe tutkimukselle valikoitui ohjaajani Mika Petterssonin kautta ja perustui ideaan hyödyntää olemassa olevaa modulaattoria.

2 Spatiaalinen valomodulaattori

Spatiaalinen valomodulaattori (SLM) on elektronisesti valon intensiteetin ja/tai vaiheen muuttamisessa käytetty optinen komponentti.⁵ Joillain modulaattoreilla voidaan myös muokata valon polarisaatiota.^{6,7} Modulaattoreita on sekä läpäiseviä (transmissive) ja heijastavia (reflective) sekä ne voivat olla optisesti ohjattavia (OASLM) tai nestekidenäytöllisiä (LCOS).⁸ Tässä tutkielmassa keskitytään ainoastaan heijastaviin LCOS modulaattoreihin, koska vastaavaa käytettiin työn kokeellisessa osassa. Yleensä modulaattorilla muutetaan valon vaihetta, joka suoritetaan kiinnittämällä haluttu avaruudellinen kuvio (maski) LCD-näytön pikseleille. Kun näyttö on kalibroitu tietylle aallonpituudelle, jokainen pikseli muuttaa valon vaihetta välillä $0-2\pi$.⁹ Valon vaihetta muutetaan LCD-näytön nemaattisten kiteiden avulla. Modulaattori hyödyntää LC-kiteiden kahtaistaittumista (Birefringence), joka riippuu valon polarisaatiosta sekä kulkusuunnasta. Kiteet ovat anisotrooppisia eli suunnasta riippuvia, koska ne ovat putken muotoisia.^{10,11} Kiteitä ohjataan sähkövirralla oikeaan orientaatioon, jolloin saavutetaan maskin kuvion muotoinen, moduloitu säde.⁵ Nemaattisia kiteitä ohjataan sähkökentän avulla, joka aiheuttaa kiteisiin vääntömomentin.¹¹ Vääntömomentti on neliöllinen verrattuna sähkökenttään, joka selittää LCD-näytön operointiin vaadittavan jännitteen sekä virran pienet arvot (24V DC/0,5A)¹². Modulaattorin näyttöä ohjataan vaihtovirralla, jolloin ei aiheudu tasavirran aiheuttamia ionien keräytyksiä, jotka voisivat vahingoittaa näyttöä.¹³ Orientaation muutos muuttaa pikselin taittekerrointa⁹, jolloin valon nopeus väliaineessa ja sen seurauksena sen vaihe muuttuvat. Jännitteen ollessa 0 V, modulaattori ei muuta valon vaihetta ollenkaan ja näyttö toimii peilin lailla^{6,13}. Kun jännitettä kasvatetaan, kiteiden orientaatio muuttuu kuvion mukaisesti.¹³

Koska modulaattorit ovat melko edullisia ja monikäyttöisiä, voidaan niiden käyttöä soveltaa moneen eri tarkoitukseen, kuten aaltorintaman muokkaamiseen, kuvantamiseen ja optiseen ansoitukseen.^{8,14} Modulaattoria voidaan hyödyntää myös mikroskoopiassa näytteen kuvan muotoilussa ja kontrolloimisessa sekä sen avulla voidaan lisätä Fourier-suodattimia kuvantamiseen.¹⁵ Modulaattoria käyttäen voidaan myös tehdä suoraa laserkirjoittamista (DLW), joka on hieman grafeenin taontaa muistuttava prosessi.¹⁴ Myös tässä tapauksessa modulaattorille lasketaan maski käyttäen jotain algoritmia, jolloin säde saadaan muokattua haluttuun muotoon. Objektiivilinssin avulla

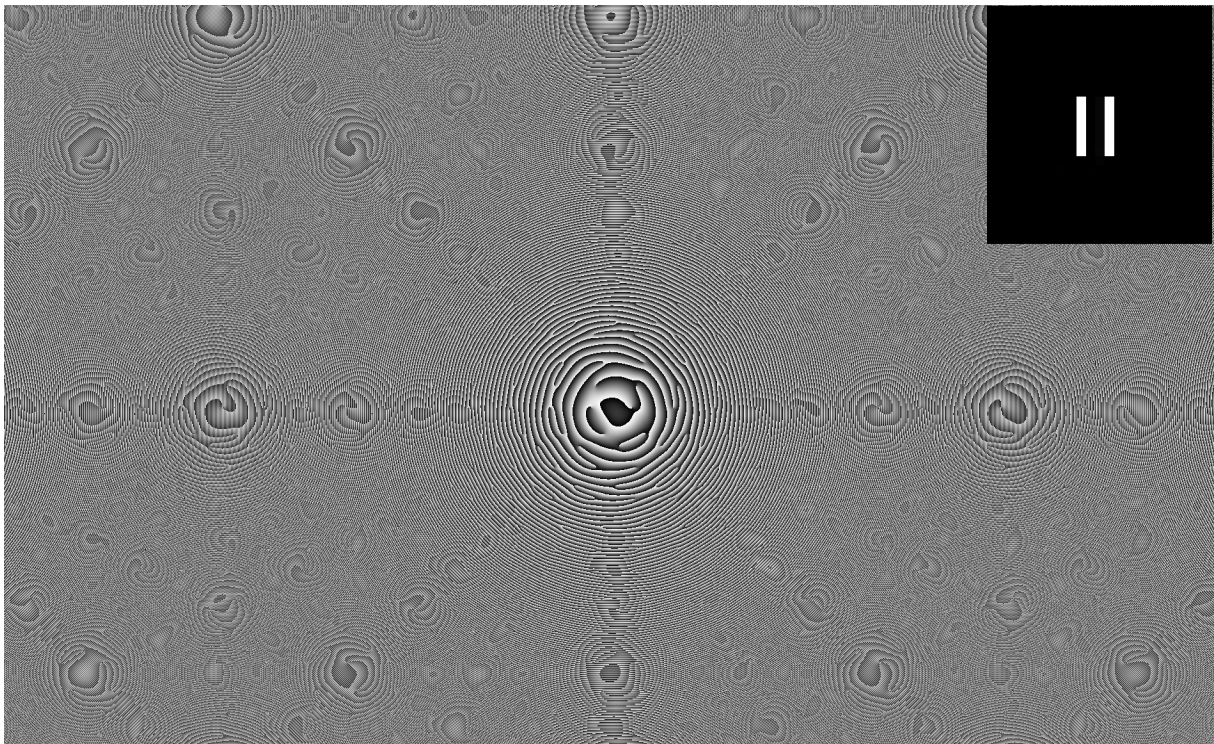
muodostettu kuvio voidaan kuvantaa näytetasoon.¹⁴ SLM on kuitenkin hyvin herkkä optinen komponentti sen sisältämän nestekidenäytön sekä elektroniikan takia. Modulaattoria käytetään yleensä säädettävänä diffraktiivisena objektiivina sekä sen avulla säteeseen voidaan myös lisätä haluttuja linssifunktioita.¹⁶ Modulaattori kalibroidaan aina käytettävälle aallonpituudelle, jotta vaiheen muutoksen riippuvuus harmaaväriskaalan arvosta saadaan lineaariseksi.^{9,12}



Kuva 1: Modulaattorin näyttö, jossa a on piirilevy/substraatti, b on pikselielektrodi sekä heijastava peili, c on nestekidekerros, d on läpinäkyvä elektrodi sekä linjauskerros ja e näytön suojalasi. Nuolet kuvaavat tulevaa sekä lähtevää sädettä.^{13,17,18}

SLM:n näytön rakenne on esitetty kuvassa 1. Näytöt ovat usein noin 2 cm^2 kokoisia ja niiden pikselien koko alkaa yleensä noin $8 \mu\text{m}$:stä.^{15,19} Pikselien lukumäärä kennossa on noin 2 miljoonaa. Koko LCOS-kenno kiinnitetään lopuksi soveltuvaan substraattiin sekä yhdistetään elektronisesti yleensä lattakaapeliin, jonka välityksellä se kiinnitetään ohjausyksikköön. Ohjausyksikköön kytketään tietokone sekä ulkoinen virtalähde ja näyttö liitetään optiseen asetelmaan.

Modulaattori saadaan muodostamaan lasersäteestä haluttu kuvio kontrolloimalla sitä tietokoneen kautta yksinkertaisella bittikartta-kuvalla. Tätä kuviota ohjataan tietokonesovelluksen kautta ja sitä kutsutaan diffraktiiviseksi optiseksi elementiksi (DOE). Sovellus laskee optisen elementin hyödyntäen jotain algoritmia, kuten iteratiivista Fourier-muunnos algoritmia (IFTA).^{5,10} Algoritmi perustuu siihen, että näytteelle muodostuva intensiteettijakauma on Fourier-muunnos modulaattorilla olevasta hologrammista.⁵ Algoritmia käyttäen voidaan siis laskea modulaattorilla vaadittava maskei (DOE), jotta saadaan muodostettua haluttu kuvio modulaattorin näytölle, jota käytetään yleensä tietokoneen "toisena näyttönä". Holoeyen sovellus kykenee muodostamaan DOE:n korkeintaan 400x400 pikselin kuvasta.²⁰ Tämän jälkeen valmis DOE on modulaattorin käytettävissä ja kyseinen kuvio voidaan moduloida säteestä. Tietokonesovellus on yleensä graafinen käyttöliittymä, joka esittää moduloitavan kuvion, lasketun diffraktiivisen objektin sekä tehojakauman.²⁰



Kuva 2: Algoritmin laskema diffraktiivinen optinen elementti (2 viivan kuvio), jonka avulla modulaattori muokkaa lasersäteen haluttuun kuvioon. 2 viivan kuvio, josta elementti on muodostettu, on esitettyinä inserttinä.

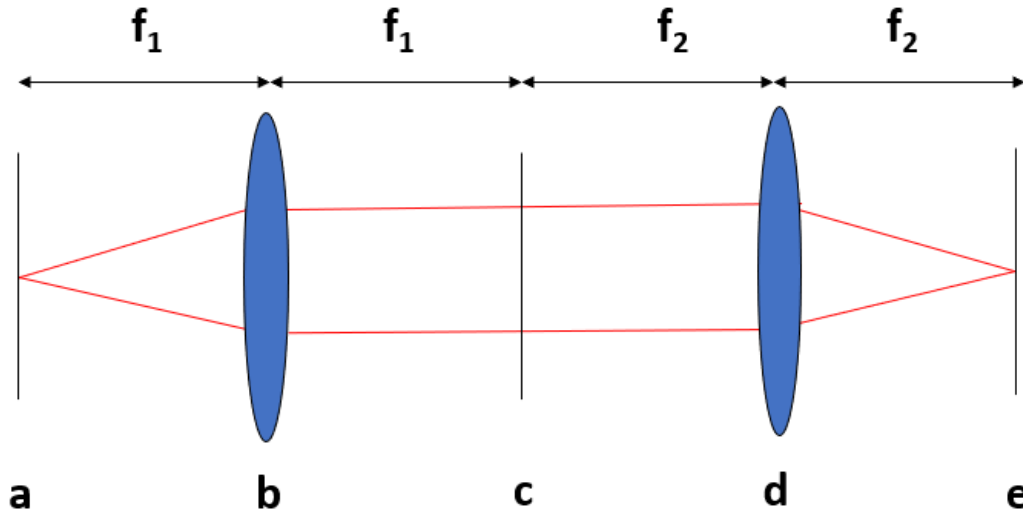
Kuvasta 2 voidaan nähdä kahdelle viivalle muodostettu maskei, jota käytetään modulaattorilla kuvion muodostamiseksi. Modulaattorin ero perinteisiin lasiin etsattuihin

optisiin elementteihin on, että modulaattoria käyttäessä kuviota voidaan vaihtaa jatkuvasti.¹⁰

Laseria hyödyntävissä mikrovalmistusprosesseissa, kuten grafeenin taonnassa modulaattorin yksi tärkeimmistä ominaisuuksista on sen tehonkestävyys. Modulaattorit on suunniteltu kestämaan hyvin suuria valotehoja, myös pulssilaserilla, joten se soveltuu hyvin grafeenin muokkaukseen, joka vaatii suuria energioita. Tehonkestävyydessä ratkaiseva tekijä on modulaattorin peilin tyyppi. Yleensä peili on valmistettu metallista, mutta dielektrisellä peilillä tehonkestävyys paranee.⁵ Kuitenkin dielektrinen peili soveltuu vain tietyille aallonpituuksille. Toinen tärkeä ominaisuus näytölle on ns. fill factor, eli kuinka suuri osa näytöstä on käytettävää/aktiivista pintaa. Tämä tarkoittaa käytännössä pikselien pinta-alaa suhteessa niiden välissä olevaan alaan.

Nykyteknologialla voidaan valmistaa 4K resoluution LCD-näyttöjä sekä modulaattoreita,¹⁹ mutta jo 1080p modulaattorilla saavutetaan kiitettävä resoluutio. CMOS-kennon pikselien koko on yhä resoluution rajoittava tekijä.²¹ Jos kennon pikseleitä pienennetään liikaa, lisääntyy kohinan määrä signaalissa huomattavasti.

Modulaattoria voidaan tutkia käyttämällä Fourier-optiikkaa, joka perustuu klassisen optiikan tutkimiseen Fourier-muunnosten avulla.²² Aaltorintamaa käsitellään tasoaaltojen superpositiona. Modulaattori toimii Fourier-optiikassa säteen sisääntulotasona (input plane)⁷ Kun modulaattori moduloi sädetä, se tekee sille Fourier-muunnoksen, joka fokusoidaan takaisin näkyväksi kuvioksi linssin avulla. Modulaattorista ja linseistä muodostetaan ns. 4f-systeemi^{23,24}, jossa modulaattorin polttopisteeseen asetetaan linssi, siitä kahden polttovälin päähän toinen linssi ja neljännen polttovälin jälkeen syntyy kuva kyseiseen tasoon. Asetelma on esitetty kuvassa 3.



Kuva 3: 4f-systeemi, jossa a on objekti, kuten modulaattori, jolla muodostetaan hologrammi, b on kollektorilinssi, c on Fourier-taso, d on detektorilinssi ja e kuvan muodostumistaso. f_1 on ensimmäisen linssin polttoväli ja f_2 2 linssin polttoväli.^{22,23}

Kuvasta 3 voidaan tutkia 4f-systeemin komponenttien suhdetta toisiinsa. Aluetta ennen linssiä d kutsutaan lähikentäksi (near field), jonka hologrammi on mahdollista muodostaa kuvaksi linssin tekemällä Fourier-muunnoksella kaukokentässä positiivisen linssin d jälkeen (far field).²⁵

Femtosekuntipulsseja voidaan myös muokata modulaattorin avulla.^{26–28} Femtosekuntipulsseja onkin laajasti käytetty useissa eri mikrovalmistusprosesseissa, kuten 3D optisten laitteiden valmistuksessa.²⁷ Kuitenkin näiden prosessien haittapuolena on, että kuviot vaativat suuren määrän käsiteltyjä pisteitä, mikä on hidasta yksittäisellä säteellä. Tämä koskee myös grafeenin 3D-muokkausta. Yksi mahdollisuus tämän ratkaisemiseksi on jakaa yksi lasersäde useaksi eri säteeksi, joiden avulla voidaan suorittaa samanaikaista, rinnakkaista valmistusta.²⁷ Hologrammien avulla voidaan valmistaa jaksollisia tai mielivaltaisia kuvioita.

Modulaattorin avulla saavutetaan uudelleenohjelmoitavan aaltorintaman, joka on tietokoneen avulla säädettävissä.²⁶ Modulaattorin maskin avulla saavutetaan pulssien avaruudellinen muokkaus ilman ylimääräisiä komponentteja ja melko yksinkertaisella optisella asetelmalla.²⁸ Kauempana modulaattorista (kaukokentässä) hologrammita voidaan moduloitu kuvio muodostaa jälleen kuvaksi.

Parhaimman hologrammin saavuttamiseksi kuviota tulisi optimoida jonkin algoritmin kuten IFTA:n avulla, koska halutun kuvion käänteisen Fourier-muunnoksen muodostama hologrammi kaukokentässä on mahdotonta täydellisesti muodostaa modulaattorin avulla.²⁵

SLM:n kanssa on hyödyllistä käyttää puoliaaltolevyä, jolloin modulaattorille päätyvän valon polarisaatio voidaan hienosäätää oikeaksi.⁵ Puoliaaltolevyn käyttö ei kuitenkaan ole välttämätöntä, mikäli laserin polarisaatio on valmiiksi lineaarinen sekä optisen akselin suuntainen. Tällöin modulaattori ei muuta valon polarisaatiota ja vaiheen muutosta voidaan kontrolloida jännitteen avulla.¹⁷

Modulaattorin polttoväliä voidaan kontrolloida erilaisten linssifunktioiden avulla.¹⁶ Tällöin LCD-näytölle kiinnitetään diffraktiivinen linssikuvio. Kuvio luo lasersäteeseen kuitenkin kromaattista dispersiota, jossa signaalin toisistaan poikkeavat aallonpituudet etenevät väliaineessa eri nopeuksilla.

Modulaattorille voidaan myös laskea sen oma polttoväli Nyquistin teoreeman¹⁶ mukaan

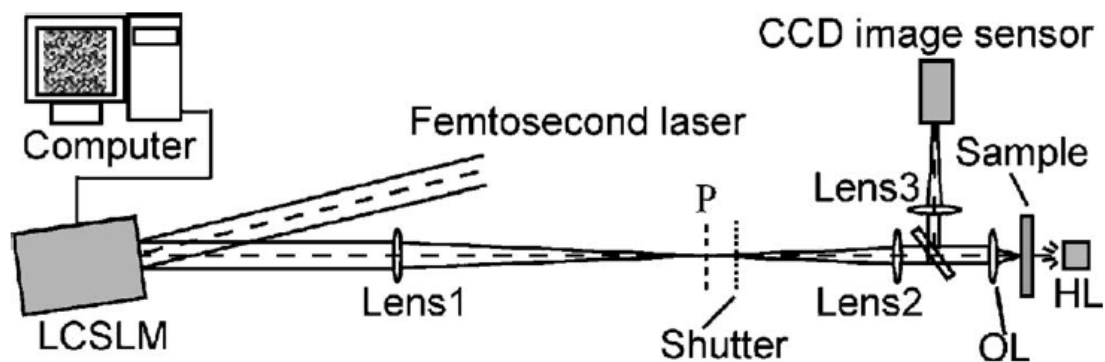
$$Z_c = \frac{N \cdot d^2}{\lambda}, \quad (1)$$

jossa N on pikselien lukumäärä, d on pikselin koko ja λ käytetty aallonpituus. Tyypillinen polttoväli modulaattorille on noin 10-20 cm.²¹

2.1 Valomodulaattorin käyttö lasisubstraatin kuvioinnissa

Yksi esimerkki modulaattorin käytöstä on lähteen (27) projekti. Artikkelin tutkimuksen tavoitteena oli kehittää menetelmä, jonka avulla lasersäteestä saataisiin muodostettua haluttu kuvio mikrovalmistusprosessia varten. Mikrovalmistusprosesseissa pitää käsitellä suuri määrä valmistettavia pisteitä, joten kuvioinnin suorittaminen yhdellä kertaa olisi huomattavasti nykyisiä menetelmiä nopeampaa. Artikkelin menetelmä on hyvin samantyylinen, kuin tutkielman hyödyntämä menetelmä grafeenin muokkaukseen.

Menetelmän pääperiaate oli femtosekuntipulssin muokkaaminen haluttuun muotoon käyttäen valomodulaattoria. Projektissa käytettiin vaihetta muuttavaa, heijastavaa nestekidevalomodulaattoria (LCSLM). Modulaattorin käyttö mahdollistaa mielivaltaisten kuvioiden valmistamisen jaksollisten rakenteiden lisäksi, mikä tuo valmistukseen enemmän vapautta. Kokeessa modulaattorin näytölle siirretään tietokoneen avulla valmiiksi laskettu hologrammi, joka moduloi laserpulsssia. Hologrammit (512 x 512 px) muodostettiin käyttäen IFTA-algoritmia ja ne laskettiin aina ennen kuvioinnin aloittamista. Tämä mahdollisti useamman kuvion valmistamisen kerralla käyttäen valmiiksi laskettuja hologrammeja. Hologrammin avulla lasipinnalle voitiin kuvioida vierekkäisellä (parallel) valotuksella hologrammin kuvio yhtä laserpulsssia käyttäen.

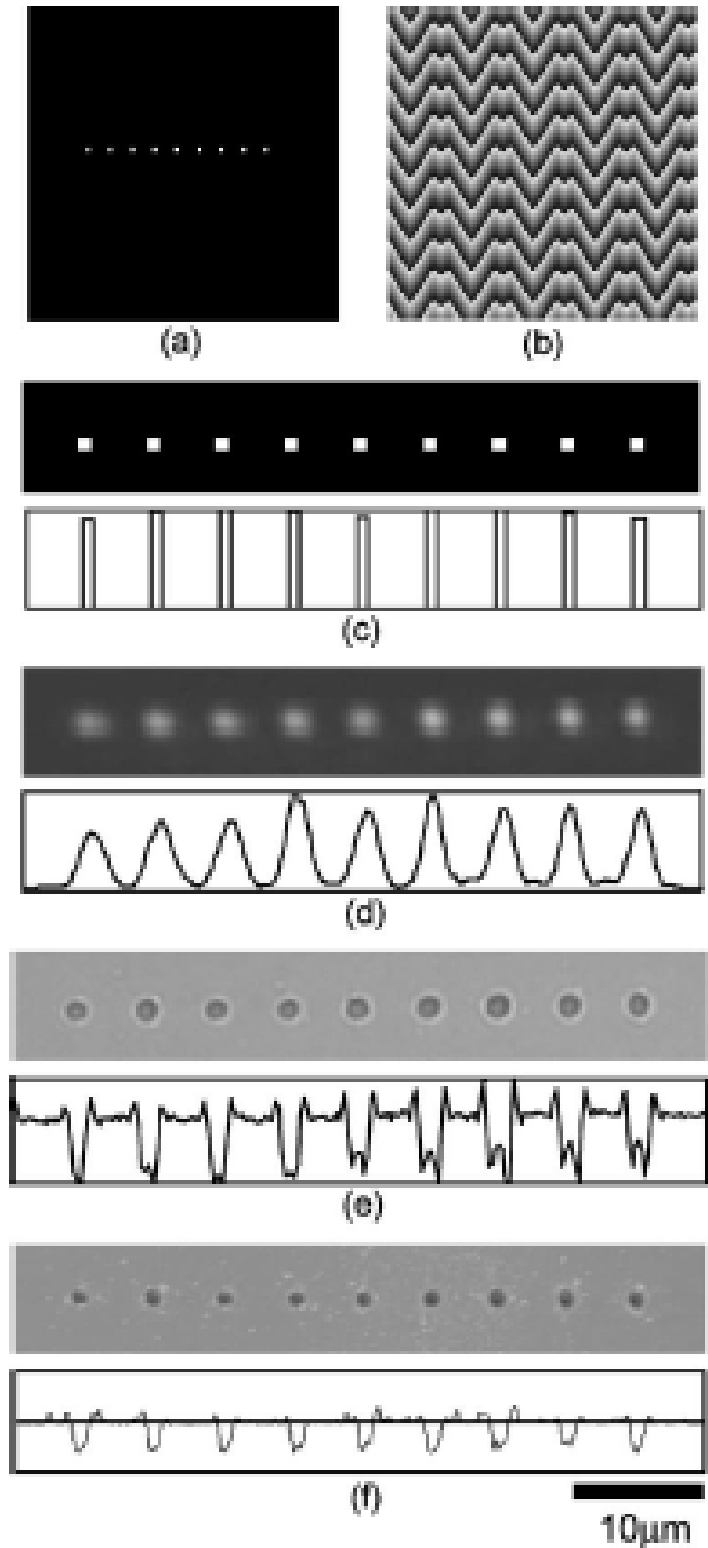


Kuva 4: Artikkelissa käytetty mittausrakenteisto. Kuvassa LCSLM on modulaattori, P linssin 1 Fourier-taso, OL objektiivilinssi, HL halogeenilamppu. Kuva on otettu lähteestä (27). Kuvan käyttöön on saatu julkaisijan (AIP Publishing) lupa.

Kuvassa 4 on esitetty artikkelin mittausasetelma. Pulsasilasersäde kasvatettiin laajentajan avulla 20 mm kokoiseksi ja ohjattiin modulaattorin näytölle. Moduloitu säde muo-

dostaa kuvan linssin 1 Fourier-tasossa P. Linssin 2 sekä 40x objektiivin avulla kuvio pienennetään ja fokusoidaan näytteelle. Näytettä valaistiin tarvittaessa käyttäen halogeenilamppua. CCD-kameran avulla Fourier-tasoon muodostuvaa kuviota voitiin tutkia reaaliajassa.

Projektin ensimmäisessä kokeessa laser jaettiin 9 pisteen kuvioksi (kuva 5), jonka perusteella hologrammi muodostettiin. Kuviointisubstraattina käytettiin tavallista mikroskoopin näytelasia ja valmistettuja näytteitä tutkittiin optisen sekä atomivoimamikroskoopin avulla. Kuviointiin käytetyn fokuksipisteen poikkeama minimoitiin laserin puoliarvoleveyttä hyödyntäen. 9 pisteen kuvion muodostamisessa käytettiin kuvan 5(b) hologrammia, jolle suurin intensiteetti normitettiin arvoon 1,0 ja minimi intensiteetti arvoon 0,58. Tasossa P säteilyn energia oli 7,91 μJ ja diffraktiotehokkuus 86,2 %. Muodostettujen kuvioden huomattiin olevan pienempiä, kuin säteen leveys kuvassa 5(d) sekä pyöreän muotoisia kuten kuvasta 5(e) voidaan havaita. Halkaisijoissa poikkeamaa oli 7,7 % ja intensiteeteissä 42 %.



Kuva 5: Kuvassa (a) on tavoitekuvio, (b) on laskettu hologrammi, (c) on tietokoneen rekonstruktio hologrammista, (d) on aselman CCD-kameran avulla optisesti rekonstruoitu kuvio, (e) on läpäisyelektronimikroskoopilla (TEM) mitattu kuva yksittäisellä pulssilla muokatusta alueesta ja (f) on AFM-mittaus kuvioidusta alueesta. Kuva on otettu lähteestä (27). Kuvan käyttöön on saatu julkaisijan (AIP Publishing) lupa.



Kuva 6: 19 eri hologrammin avulla valmistettu laserkirjoitus lasinäytteellä. Kuva on 20-kertaisen suurennoksen läpäisyelektronimikroskooppikuva. Kuva on otettu lähteestä (27). Kuvan käyttöön on saatu julkaisijan (AIP Publishing) lupa.

Viimeisenä osa-alueena demonstroitiin mielivaltaisen kuvion valmistamista. Kuvas-
sa 6 on 19 hologrammin avulla valmistettu kirjoitus. Jokainen kirjain on valmistettu
yhellä pulssilla käyttäen yhtä valmiiksi laskettua hologrammia, jotka muodostettiin
ennen kuvioinnin aloittamista. Näytealustaa liikutettiin tasaisella $52 \mu\text{m/s}$ nopeudella
oikealta vasemmalle samaan aikaan vaihtaen hologrammeja modulaattorin näytölle.
0-kertaluvun säde "blokattiin" kuvan 4 tasoon P.

Tutkimus osoitti, että valomodulaattorin avulla voidaan valmistaa mielivaltaisen ku-
vion mukainen näyte lasisubstraatille. Laserin toistotaajuus oli vain 2 Hz, joka johtui
modulaattorin LC-kerroksen paksuudesta. Paksu LC-kerros valittiin kokeeseen, jot-
ta vaihemuutosta saadaan yli 2π verran 800 nm aallonpituudella. Tuloksia voidaan
parantaa korkeamman toistotaajuuden avulla, jolloin muokattavien pisteiden määrää
voidaan lisätä. Korkeampi toistotaajuus myös parantaisi valmistuksen resoluutiota.
Menetelmää voidaan soveltaa esimerkiksi mikrokokoluokan sarjanumeron lisäämi-
sessä haluttuun tuotteeseen.

3 Optiikka

Useimmissa kokeissa valonlähteenä modulaattorin kanssa käytetään laseria, jonka sädetä kuvataan nk. Gaussisena säteenä. Laserin halkaisija voidaan konvention mukaan määrittää siinä kohtaa, missä intensiteetti on pudonnut $1/e^2$ (13,5 %) huipputehosta.^{29,30} Kun laserin halkaisija on määritetty, voidaan sen muita parametrejä tutkia. Kuvassa 7 on esitetty yleisimmät Gaussisen säteen parametrit. Gaussisen säteen sähkökentän poikkileikkaus noudattaa Gaussista funktiota³¹, joka on muotoa

$$E(r,z) \propto \exp\left(-\frac{r^2}{w(z)^2}\right) \exp[i\phi(z,r)], \quad (2)$$

jossa r on etäisyys säteen keskiakselista, z koordinaatti säteen etenemissuunnassa, $w(z)$ niin kutsuttu Gaussisen säteen säde. r kuvaa etäisyyttä säteen keskiakselista ja z kuvaa koordinaattia aallon etenemissuunnassa.

ϕ kuvaa säteen vaiheen kehitystä sekä aaltorintaman kaarevuutta³¹ r ja z funktiona ja on muotoa

$$\phi(z,r) = kz - \arctan \frac{z}{z_R} + \frac{kr^2}{2R(z)}, \quad (3)$$

jossa $k = 2\pi/\lambda$ on aaltoluku, $R(z)$ kuvaa aaltorintaman kaarevuutta. Aaltorintaman kaarevuus on pienimmillään lähellä sekä hyvin kaukana säteen fokuksipistettä. Kaarevuus on muotoa

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{z_R}{z} \right)^2 \right], \quad (4)$$

jossa

$$z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \quad (5)$$

on Rayleighin pituus³⁰, joka on laskettu lasersäteen säteen avulla fokuksipisteessä. Rayleighin pituus tarkoittaa matkaa, jossa lasersäteen halkaisija on kasvanut tekijällä $\sqrt{2}$.²⁹ Lasersäteen säde noudattaa funktiota

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2}. \quad (6)$$

Säteen teho saadaan yhtälöstä

$$I(r,z) = \frac{2P}{\pi w(z)^2} \exp\left[-\frac{2r^2}{w(z)^2}\right]. \quad (7)$$

Kun $z \gg z_R$, lasersäteen säde kasvaa lähes lineaarisesti ja divergenssikulma²⁹ on muotoa

$$\theta = \frac{\lambda}{\pi w_0}. \quad (8)$$

Gaussisella säteellä on paras säteen laatu. Tämä tarkoittaa, että se saadaan fokuksitua mahdollisimman pieneksi pisteeksi ja että sen divergenssi pysyy mahdollisimman pienenä.³¹

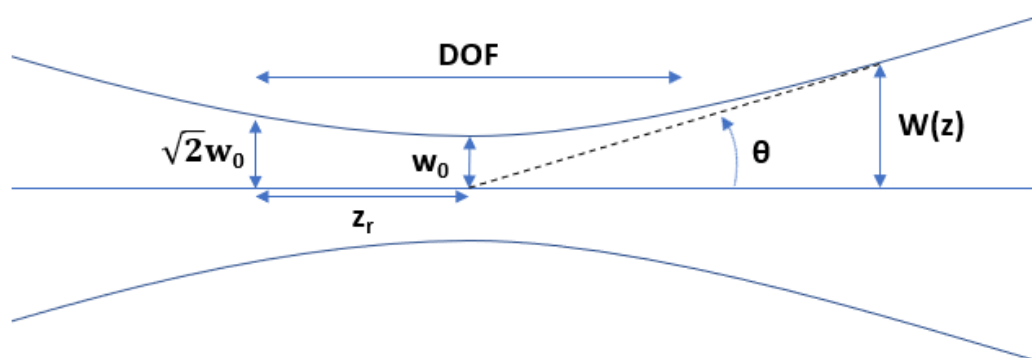
Fokuksen pituus ($DOF = 2z_R$)³² voidaan määrittää teoreettisesti yhtälöllä

$$DOF = \left(\frac{8\lambda}{\pi}\right) \left(\frac{F}{D}\right)^2, \quad (9)$$

jossa λ on laserin aallonpituus, F linssin polttoväli ja D tulevan säteen koko (halkaisija).

Säteen halkaisija ($2w_0$)³² voidaan myös määrittää teoreettisesti yhtälöllä

$$2w_0 = \left(\frac{4\lambda}{\pi}\right) \left(\frac{F}{D}\right). \quad (10)$$



Kuva 7: Gaussisen säteen parametrejä suhteessa säteen profiiliin.^{33,34}

Modulaattori vaatii lineaarisen polarisaation, jos sen ei haluta muuttuvan sädettä moduloitaessa.⁶ Linearisella polarisaatiolla tarkoitetaan säteilyä, jonka sähkökenttä on määritelty yhdessä tasossa etenemisen suhteen.³⁵ Polarisaatiota voidaan tutkia suhteessa tasoon (plane of incidence), jota voidaan ajatella esimerkiksi optisena pöytänä. Tähän kohtisuorassa on jokin optinen elementti kuten peili tai polarisaattori (incident surface), joka aiheuttaa muutoksen polarisaatiossa. P polarisaatio tarkoittaa tasoon nähden samansuuntaisesti polaroitua säteilyä, S tarkoittaa kohtisuoraan polaroitua säteilyä. Ideaalinen lineaarinen polarisaattori puolittaa tulevan säteilyn tehon, kun tuleva säteily on täysin polarisoitumatonta. Intensiteetti polarisaattorin jälkeen on

$$I = \frac{I_0}{2}, \quad (11)$$

koska se läpäisee vain toisen lineaarisista polarisaatioista. Malusin lain³⁵ mukaan voidaan laskea kulmasta riippuva teho

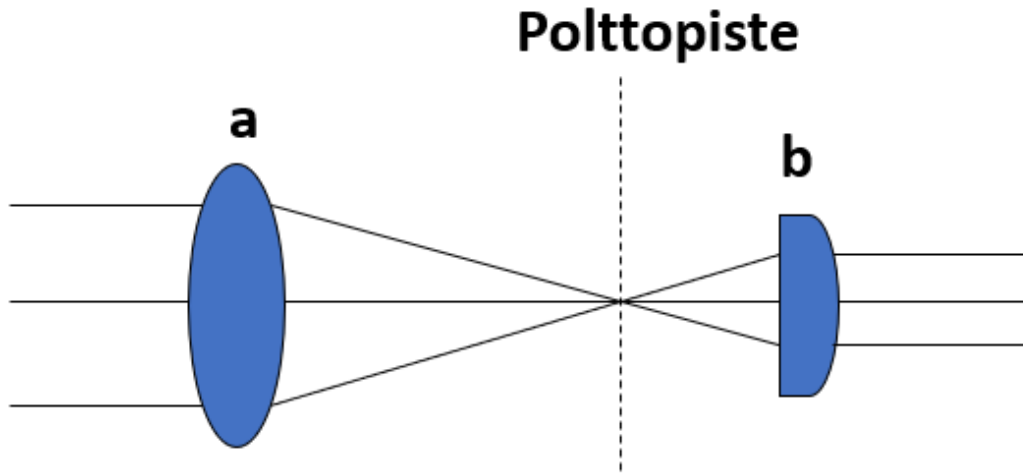
$$I = I_0 \cos^2 \theta, \quad (12)$$

jossa θ on tulevan valon polarisaatio sekä polarisaattorin akselin välinen kulma. Jos kulma on 90° , ei polarisaattori läpäise yhtään valoa. Laser on tasopolaroitua säteilyä, jota ei yleensä tarvitse muokata. Modulaattorin kanssa tämä voidaan varmistaa

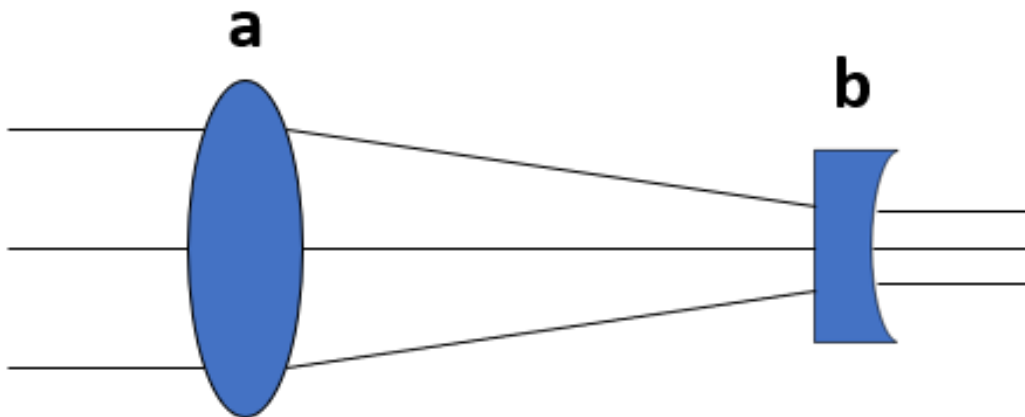
lisäämällä asetelmaan polarisaattori, jolloin lineaarisesta polarisaatiosta voidaan olla täysin varmoja.

Modulaattorin käyttäminen vaatii lisäksi muita optiikan peruskomponentteja. Kun lasersäde ohjataan modulaattorin näytölle, tulee sen halkaisijaa ensin kasvattaa, jotta mahdollisimman suuri osa näytöstä tulee valaistuksi. Tämä parantaa moduloidun säteen resoluutiota. Laajentaminen suoritetaan muodostamalla teleskooppi, jossa säteen halkaisijaa kasvatetaan erityyppisten linssien ominaisuuksien avulla. Säteen kasvattaminen tai pienentäminen ovat yleisimpiä teleskoopin käyttökohteita optiikassa. Teleskooppi voidaan valmistaa käyttäen joko linsejä tai peilejä riippuen sen käyttökohteesta.

Ensimmäinen nykyaikainen teleskooppi valmistettiin 1600-luvun alussa ja sen keksijänä pidetään Galileo Galileita.³⁶ Tällöin hän käytti teleskooppiaan kaukaisten taivaankappaleiden tutkimisessa. Siitä lähtien teleskooppeja on käytetty erilaisissa sovelluksissa ja ne ovat kehittyneet huomattavasti mm. asfäärisen linssin keksimisen myötä.³⁶ Teleskooppeja on yleisen jaottelun mukaan kahta eri tyyppiä, Keplerin ja Galilein teleskoopit (kuvat 8 ja 9).^{37,38} Molemmat koostuvat kahdesta linssistä. Ero näille on, että Keplerin teleskoopissa linssien väliin muodostuu polttopiste. Tämä aiheuttaisi ongelmia pulssilaseria käytettäessä, sillä laser muodostaisi pisteeseen plasman korkean tehonsa ansiosta.



Kuva 8: Keplerin teleskooppi.^{37,38} Kuvassa a on positiivinen objektiivilinssi ja b on positiivinen okulaarilinssi.



Kuva 9: Galilein teleskooppi.^{37,38} Kuvassa a on positiivinen objektiivilinssi ja b on negatiivinen okulaarilinssi.

Kuvista 8 ja 9 voidaan huomata, että Keplerin teleskooppi koostuu kahdesta positiivisesta linssistä, jotka asetetaan toisistaan niiden polttovälien summan etäisyydelle.³³ Galilein teleskooppi taas koostuu positiivisesta sekä negatiivisesta linssistä. Ensin positiivinen linssi alkaa fokusoida kuvaa, joka ei kuitenkaan muodosta polttopistettä linssien väliin, vaan negatiivinen linssi kollimoi säteen uudestaan, nyt vain halkaisijaltaan pienempänä. Koska toinen linssi on negatiivinen, saadaan Galilein teleskooppi valmistettua kompaktimmaksi kuin Keplerin teleskooppi.^{37,38}

Teleskooppia voidaan käyttää myös käänteisenä, jolloin sen pienentää säteen halkaisijaa suurentamisen sijaan. Tämä ominaisuus on hyödyllistä silloin, kun laajennettu säde täytyy johtaa esim. mikroskoopin apertuurille.

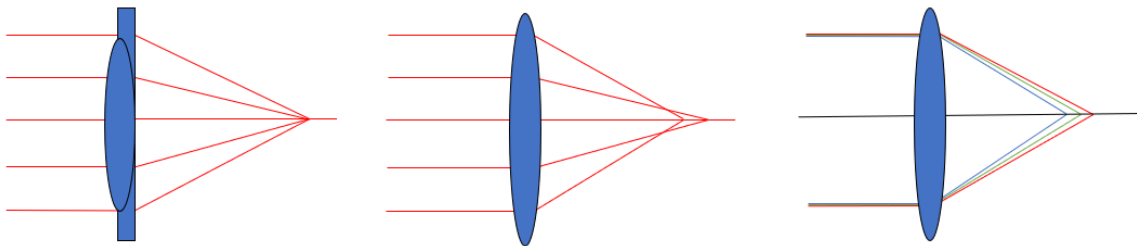
Toinen esimerkki polarisaation muokkaamisesta on aaltolevy, joka muokkaa säteen polarisaatiota hidastamalla yhtä polarisaation komponenttia suhteessa sen kohtisuoriin komponentteihin.³⁹ Muutos tapahtuu vaikuttamatta säteen paikkaan tai intensiteettiin. Aaltolevy koostuu kahtaistaittavasta kiteestä, joka erottaa polarisaation optiseen akseliin nähden samansuuntaiseen ja kohtisuoraan komponenttiin. Optiseen akseliin samansuuntainen polarisaatio kulkee ns. nopeaa akselia pitkin, jossa taitekerroin on pienempi ja joka ei aiheuta siihen muutoksia. Kohtisuora polarisaatio kulkee hidasta akselia pitkin, jossa taitekerroin on suurempi ja joka muuttaa sen polarisaatiota. Esim. puoliaaltolevyn tapauksessa vaihe-ero muodostuu 180° .³⁹

Polarisaattorin ja aaltolevyn merkittävin ero on, että polarisaattori läpäisee vain tietyn valon polarisaation ja vaimentaa muut, aaltolevy muokkaa polarisaatiota, mutta päästää kaiken valon läpi.

Optisissa asetelmissa esiintyy lisäksi aina erilaisia kuvantamiseen liittyviä virheitä eli aberratioita, jotka ovat käytännössä poikkeamia ideaalisiin matemaattisiin malleihin.⁴⁰ Tarkkuutta vaativissa sovelluksissa aberratioiden minimoiminen on tärkeää parhaan tuloksen saavuttamiseksi. Aberratioita syntyy komponenttien muodosta, paikoista sekä valon aaltoluonteesta.⁴⁰ Optiset järjestelmät suunnitellaan usein käyttäen ensimmäisen kertaluvun tai paraksiaalista optiikkaa, joka käsittelee valoa säteenä aallon sijaan, jolloin aberratioita esiintyy valmiissa asetelmissa. Aberratioita esiintyy myös mm. optisissa mikroskoopeissa.

Yleisimmät aberraatiotyypit ovat epätarkka fokus, palloaberraatio sekä väriaberraatio⁴¹ Epätarkka fokus voidaan korjata muuttamalla kuvan muodostumisen paikkaa. Muodostuva kuva täytyy saada alueelle, jossa kuvan muodostavan tai havainnoivan komponentin fokus on tarkka. Palloaberraatiota muodostuu mm. linssien kaarevuuden takia, jolloin kuva fokusoituu eri tavalla linssin reunoilta kuin keskeltä, mikä aiheuttaa epätarkan kuvan. Tämä voidaan ratkaista käyttämällä linssiyhdistelmää tai asfääristä linssiä, joka poikkeaa normaalista kaarevasta linssistä sen muotonsa perusteella.

Väriaberraatio tarkoittaa eri aallonpituuksien fokusoitumista eri pisteisiin linssin ominaisuuksien takia. Väriaberraatiota ei esiinny peilejä käyttävässä optiikassa, joka on yksi ratkaisu sen välttämiseksi. Väriaberraatiota voidaan myös vähentää käyttämällä eri materiaaleista valmistettuja linsskejä.



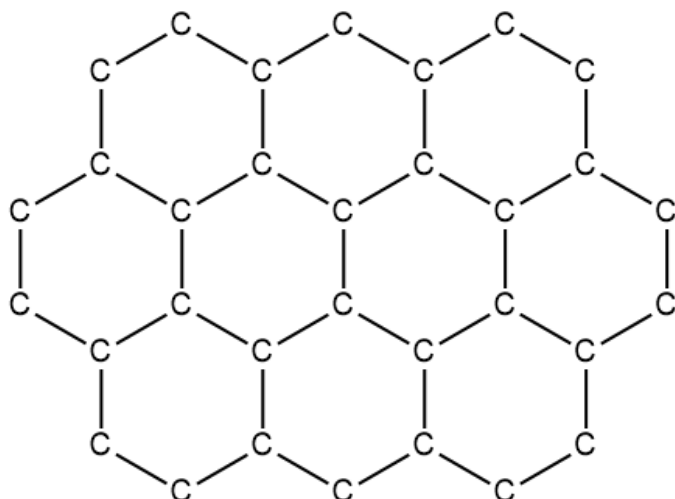
Kuva 10: Kuvassa vasemmalla esiteettynä asfäärinen linssi, keskellä normaalin linssin muodostama palloaberraatio ja oikealla väriaberraatio.

4 Grafeeni

Grafeeni on yksi hiilen allotrooppisista muodoista. Grafeeni on yhden hiiliatomin paksuinen kalvo, jossa sp^2 hybridisaation hiiliatomit ovat järjestyneet kuusikulmion muotoon (kuva 11).^{1,42} Kun grafeenikerroksia pinotaan päällekkäin, muodostuu grafiittia, jota käytetään mm. lyijykynissä. Jos grafeenilevy rullataan sylinterin muotoon, valmistuu hiilinanoputki.¹

Grafeenia oli yritetty valmistaa jo 90-luvulta lähtien, mutta paras saavutettu tulos oli aina ennen ollut vain ohut grafiittilevy. Grafeeni löydettiin vuonna 2004, kun Manchesterin yliopiston tutkijat Andre Geim ja Konstantin Novoselov halkaisivat grafeenihiutaleita läpinäkyvän teipin avulla, jolloin lopulta onnistuttiin valmistamaan yhden atomin paksuinen kerros, grafeeni.^{2,43} Tämä löydös käynnisti tutkimusalan grafeeniin liittyen. Grafeenin löytämisestä jaettiin myös Geimille ja Novoseloville fysiikan Nobelin palkinto vuonna 2010.⁴⁴ Grafeeniin liittyvä tutkimus on yhä hyvin suosittu kohde nanotieteiden tutkimuksessa.

Grafeenille on ennustettu 151,4 miljoonan dollarin markkinoita sekä 47,7 % vuotuista kasvua (CAGR) 2021 mennessä.⁴⁵ Markkinoiden kasvuun vaikuttaa mm. optoelektroniiikan kasvava tarve, grafeenin uudet sovellukset elektroniikassa, kuten älypuhelimissa sekä lukuiset valmistajat, joilla on vahvat tutkimus- ja tuotekehitysosastot. Kehittyneet valmistusmenetelmät sekä valmistajien määrän kasvaminen ovat laskeneet grafeenin ostohintaa. Nykyisin tieteellisen laadun grafeeninäytteitä on mahdollista ostaa eri valmistajilta.



Kuva 11: Grafeenin 2D-rakenne. Hiilien välinen sidospituus on 0.142 nm ja rakenne on vain 0.345 nm paksu⁴⁶.

Hiilellä on 4 valenssielektronia, joista 3 muodostaa σ -sidoksen kolmeen hiiliatomiin sp^2 -hybridisaatiolla grafeenin muodostamiseksi.⁴⁶ Jäljelle jääneet p-orbitaalien elektronit stabiloivat sidoksia tason ylä- ja alapuolelta. Voimakkaiden sidoksien ansiosta grafeeni on ominaisuuksiltaan hyvin lämpöä ja sähköä johtava, erittäin kestävä sekä vain yhden atomin paksuinen.^{43,46} Grafeeni johtaa sähköä huoneenlämmössä parhaiten tunnetuista aineista.² Tämän ominaisuuden ansiosta grafeenista voidaan valmistaa esim. huippunopeita transistoreita elektroniikan käyttöön.^{42,47} Elektronien liikkuvuutta rajoittaa ainoastaan grafeenin puhtaus sekä käytetty substraatti.⁴⁶ Grafeenin luontainen kestävyys (intrinsic strength) σ_{int} on 130 GPa⁴⁸, mikä tekee siitä maailman kestävimmän materiaalin. Lisäksi grafeeni on hyvin elastinen materiaali eli se kykenee palaamaan alkuperäiseen rakenteeseen rasituksen loputtua.^{47,48}

Yleisin tapa valmistaa grafeenia on kemiallisen kaasufaasipinnoituksen avulla,⁴⁹ jossa kaasuuntunutta lähtöainetta johdetaan substraatille, jonka kanssa se reagoi ja kiinnittyy siihen. CVD:n avulla voidaan valmistaa suuria näytteitä hyvälaatuista grafeenia. Tähän tarvitaan jokin prekursori, josta saadaan hiiltä suoraan substraatin pinnalle pyrolyysin avulla. Pyrolyysi vaatii hyvin korkean lämpötilan, jota voidaan laskea metallikatalyyttien avulla.⁴⁹ Toisessa vaiheessa haluttu rakenne valmistetaan dissosioituneista hiiliatomeista. Myös tämä vaihe vaatii korkean lämpötilan.

Yksi toimivimmista CVD-menetelmistä on valmistaa grafeenikerros kuparisubstraatille, joka toimii reaktiossa myös katalyyttina ja siirtää se lopuksi toiselle substraatille.^{49,50} Grafeenin ja kuparin väliin jäävä kuparioksidikerros auttaa grafeenin irrottamisessa ja mahdollistaa kuparisubstraatin uudelleenkäytön. Valmistettu grafeeni siirretään lopulliselle substraatille, kuten piioksidilevyille.⁴ Siirtämisessä käytetään apuna polymetyylimetakrylaattia (PMMA), joka tukee grafeenia siirron ajan.⁴⁹ Grafeenilevyyn voidaan myös tarvittaessa lisätä ruudukko elektronisädelitografian avulla, joka auttaa näytteellä liikkumisessa ja muokkauksen kohdistamisessa.⁵¹

Nanotieteen yksi keskeisistä tavoitteista on mahdollisuus muokata materiaaleja halutulla tavalla.⁴ Yleensä juuri muokatuilla materiaaleilla esiintyy käytännön ominaisuuksia, joita materiaalilta halutaan. Tämä pätee myös grafeenin tapauksessa, koska se saa uusia ominaisuuksia 3D-muokkauksen jälkeen. Grafeenin tutkimuksessa tavoitteena on kehittää läpinäkyviä ja taipuvia elektroniikan komponentteja sekä grafeenia hyödyntävää fotonikkaa. Yksi metodi valmistaa kyseisiä rakenteita on hapettaa grafeenia 2-fotoni prosessilla, jossa hyödynnetään pulssilaseria.⁵¹ Grafeenia voidaan hapettaa myös kemiallisesti, mutta silloin se ei ole yhtä korkealaatuista. Grafeenia on myös aiemmin onnistuttu hapettamaan ja sen avulla kiinnittämään siihen funktionaalisia ryhmiä, kuten epoksidgeja.⁵² Grafeenin funktionalisointi kuitenkin muuttaa hybridisaatiota osalle hiiliatomeista, jolloin sen elektroniset ja termiset ominaisuudet heikkenevät. Grafeenin hapettuessa Ramanspektrin D ja G vöiden intensiteettien suhde suurenee, mikä johtuu hilavirheiden muodostumisesta.⁴⁷ Vedellä on huomattu olevan merkittävä rooli hapetusmekanismeissa, koska hapettumisen on huomattu alkavan alkavan kohdista, jossa happea oli adsorboituneena grafeeniin.⁵¹

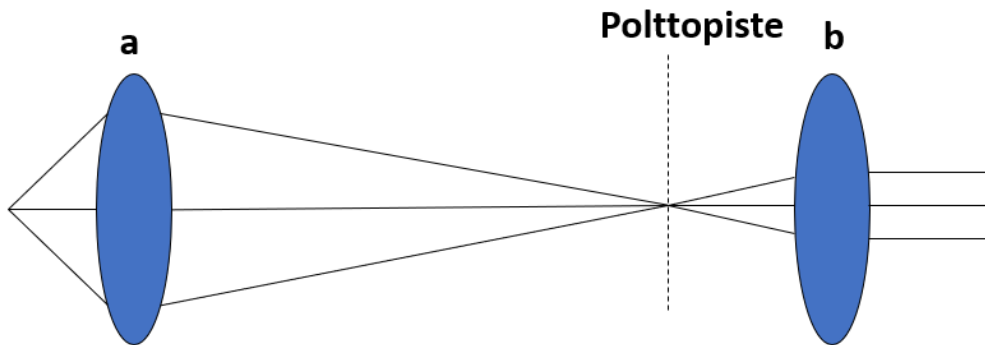
Grafeenille on suoritettu myös nk. optista taontaa yksittäisen lasersäteen avulla, jossa se muokataan 3D-rakenteeksi.³ Koska grafeenin mekaaninen muokkaus olisi hyvin vaikeaa, on laser kaikista joustavin ja monikäyttöisin muokkausmenetelmä. Taonta eroaa hapettamisesta siinä, että taonnassa näytteen täytyy olla inertissä, hapettomassa tilassa. Yksittäisellä säteellä grafeenin 3D-muokkaaminen on hidaskäyttöinen ja resoluution rajana on käytännössä lasersäteen koko.⁴ Lasermuokkaus perustuu vaikutetun alueen paikallisen laajenemiseen, joka voidaan perustella ohuen kalvon elastisuusteoriolla.³

5 Mikroskopia

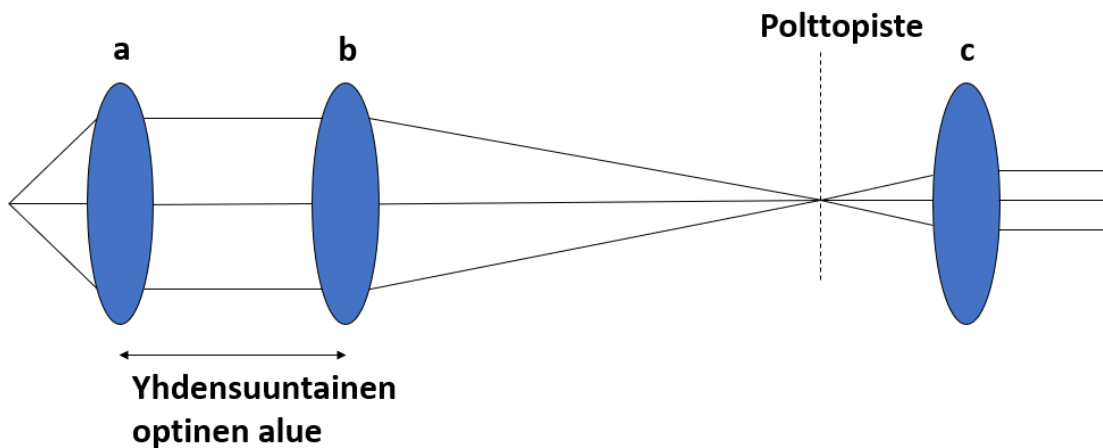
Mikroskoopiksi määritellään laite, joka suurentaa objekteja, joita ei muuten voida havaita ihmissilmällä.⁵³ Ensimmäinen optinen mikroskooppi luotiin 1600-luvulla ja sen kehittäjänä pidetään Zacharias Jansenia tai Anton van Leeuwenhoekia.^{36,53} Mikroskooppi vaatii aina vähintään kaksi linssiä, okulaarin ja objektiivin, kuten teleskooppi. Näyte kohdistetaan objektiivin polttopisteeseen muuttamalla linssien välistä etäisyyttä samalla katsoen okulaarista muodostuvaa kuvaa. Nykyaikaisissa mikroskoopeissa voi olla määrällisesti yhä enemmän linssejä erilaisten aberratioiden korjaamiseksi.

Aluksi 1800-luvulla putken ns. mekaaninen pituus oli standardoitu 160 mm pituiseksi. Kun mikroskooppiin haluttiin lisätä optisia komponentteja, kuten polarisaattoreita, tämä kuitenkin aiheutti kuvassa aberratioita (vääristymiä) sekä muutti putken efektiivistä pituutta.⁵³ Valmistaja Reichert alkoi 30-luvulla kehittää äärettömyyteen korjattua mikroskooppia⁵³, mikä tarkoittaa, että mikroskooppiin on lisätty kolmas linssi (tube lens).^{53,54} Tämä mahdollistaa myös muiden optisten komponenttien lisäyksen objektiivin ja kolmannen linssin väliin, jossa säde on täysin kollimoitu. Lisätyt komponentit eivät täten vaikuta kuvan muodostumiseen ja myös kuvanlaatu on parempi. 1980-luvulla lähes kaikki valmistajat ottivat rakenteen käyttöön.

Mikroskopian jatkuva tavoite on parantaa optista resoluutiota, jonka rajana pidetään ns. Abben rajaa eli valon aaltoluonnetta.¹⁵ Tämä on kuitenkin mahdollista ylittää mm. niin sanottujen ultramikroskooppien tai SNOM-mikroskooppien (scanning near-field optical microscopy) avulla.



Kuva 12: Tavallinen mikroskooppi, jossa putken pituus on vakio. Kuvassa a on mikroskoopin okulaari ja b on objektiivi.



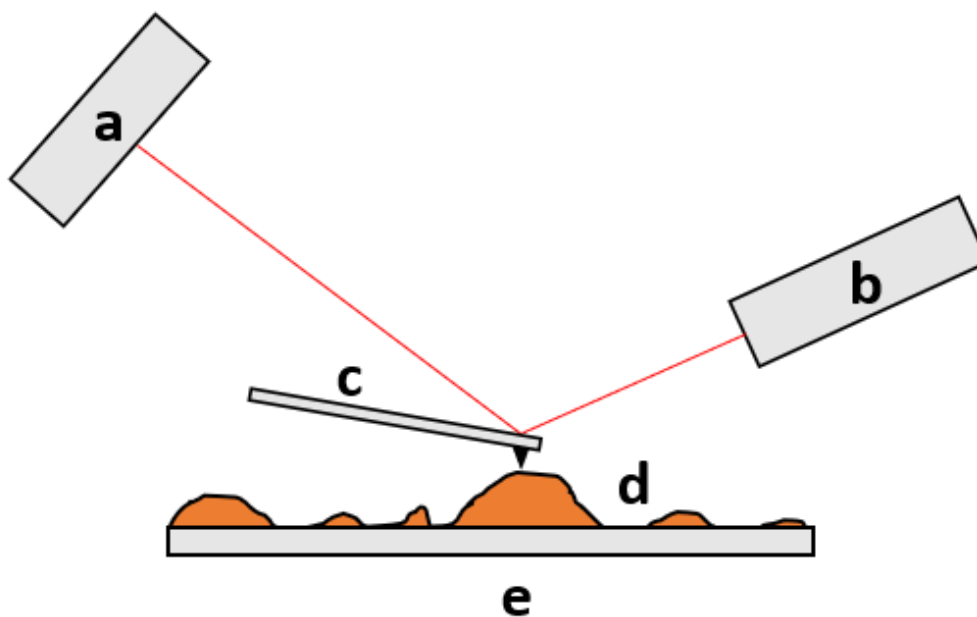
Kuva 13: Äärettömyyteen korjattu mikroskooppi, jossa 3 linssin lisäämisellä saadaan yhdensuuntainen alue, joka mahdollistaa putken pituuden säätämisen. Kuvassa a on mikroskoopin okulaari, b on mikroskoopin 3 linssi (tube lens) ja c on objektiivi.

Kuvista 12 ja 13 voidaan huomata ainoana erona äärettömyyteen korjatun mikroskoopin sisältämä yhdensuuntainen alue. Tälle alueelle voidaan lisätä muita optisia komponentteja, kuten polarisaattori tai valonlähde, eivätkä ne vaikuta kuvan muodostumiseen. Äärettömyyteen korjatut mikroskoopit sisältävät yleensä myös parfokaalisia objektiiveja, jolloin näytettä ei tarvitse fokusoida uudelleen, objektiivia vaihdettaessa.⁵³ Parfokaalisuus säilyy äärettömyyteen korjatuissa mikroskoopeissa, vaikka siihen lisättäisiin muita komponentteja.

Myös mikroskoopeissa esiintyy palloaberraatiota, jos siinä käytetään tavallisia linsejä. Mikroskoopissa aberraatioita on usein korjattu joko käyttämällä asfäärisiä linsejä tai linssiyhdistelmiä. Yhdistelmien käyttö on mahdollista äärettömyyteen korjatuissa mikroskoopeissa yhdensuuntaisella alueella ennen fokusoivaa linssiä.

6 Atomivoimamikroskopia

AFM on kehitetty tunnelointimikroskoopin perusteella 1980-luvun lopulla, josta lähtien se on ollut hyödyllinen työkalu pinnan vuorovaikutusten tutkimisessa.^{55,56} Atomivoimamikroskooppi mittaa kärjen sekä tutkittavan pinnan välistä vuorovaikutusta eli voimaa. AFM on hyvin monikäyttöinen, koska se mittaa muutakin kuin pelkästään topograafisia mittauksia (pinnan muotoja). Atomivoimamikroskoopilla on kyetty mittaamaan alle nanometrinen kokoisia rakenteita, jopa yksittäisiä molekyylejä. AFM:n toiminta perustuu metallipalkin (cantilever), johon on kiinnitetty päästään erittäin ohut kärki, liikuttamiseen pitkin näytepintaa. Kärki vuorovaikuttaa pinnan kanssa, niin ettei se kuitenkaan koske siihen, jolloin korkeuden muutos näytteessä saa palkin orientaation muuttumaan. Palkkiin heijastetaan jatkuvasti lasersäde, jolloin palkin liikkuminen muuttaa laserin heijastumista fotodiodille. AFM:n pääkomponentit on esitetty kuvassa 14. Laserin poikkeama voidaan esittää etäisyyden funktiona, jolloin saadaan muodostettua näytteen korkeusprofiili. Kärjen ja pinnan välistä voimaa voidaan myös mitata etäisyyden funktiona⁵⁷, jonka avulla voidaan tutkia pinnan ja kärjen välistä adheesiota tai dissipatiota.



Kuva 14: Atomivoimamikroskoopin toimintaperiaate, jossa a on detektori (fotodiodi), joka mittaa laserin poikkeamaa, b laser, c palkki, jossa kärki on kiinnitettynä, d on näyte ja e näytealusta, jota voidaan liikuttaa xyz-suunnissa.⁵⁸

Pitkillä etäisyyksillä kärjen ja näytteen välillä vallitsee Van Der Waalsin voimat, mutta kun etäisyys pienenee, syntyy repulsiivisia vuorovaikutuksia orbitaalien liikkua toistensa päälle. Kaikkia AFM:lla havaittavia voimia voidaan hyvin approksimoida Lennard-Jones potentiaalin⁵⁹ avulla, joka on muotoa

$$F = -\frac{dV}{dr} = \frac{24\epsilon}{r_0} \left\{ 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^{13} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^7 \right\}, \quad (13)$$

ja jossa ϵ on potentiaalikanon syvyys ja r_0 etäisyys, jolloin potentiaali $V = 0$. Hooken lakia voidaan soveltaa myös AFM:n tapauksessa, jossa se kuvaa kärjen ja näytteen välistä voimaa,⁵⁵ joka on

$$F = -k_c \delta_c, \quad (14)$$

ja jossa k_c on palkin elastisuusvakio δ_c on kärjen poikkeama. Kun tätä voimaa kuvataan etäisyyden funktiona saadaan voima-etäisyyskuvaaja. Voimakuvaajista voidaan tutkia pinnan ominaisuuksia, kuten adheesiota, elastisuutta sekä kovuutta.⁵⁸

Atomivoimamikroskoopilla voidaan kuvantaa sekä kiinteitä näytteitä sekä rakenteita, jotka ovat liuoksessa. Atomivoimamikroskooppia voidaan käyttää kolmella eri moodilla, jotka ovat dynaaminen (tapping), ei-kontakti ja kontakti moodit. Työn kokeellisessa osassa käytetään ei-kontakti moodia, joten myös teoria keskittyy siihen. Ei-kontakti moodissa mikroskooppi ei nimensä mukaisesti koske suoraan tutkittavaan pintaa, jonka etuna on se, ettei se aiheuta näytteeseen fyysisiä muutoksia. Tämän vuoksi AFM soveltuu hyvin grafeenin mittaukseen, koska käyttämällä ei-kontakti moodia se ei koske taottuihin kuvioihin, joka voisi aiheuttaa rakenteiden romahtamisen. Mittauksessa palkki oskilloi pinnan yläpuolella sen resonanssitaajuudella, joka on

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{m_0} \right)^{1/2} \quad (15)$$

jossa k on jousivakio ja m_0 efektiivinen massa, joka kuormittaa jousen.⁶⁰

Yleisimmät grafeenin mittauksessa käytettävät kanavat ovat korkeussensori, adheesio ja dissipaatio. Korkeussensori esittää kärjen poikkeaman eli rakenteen korkeuden xy-tason suhteen. Adheesiota mitattaessa palkkia vedetään näytteestä pois päin, jolloin voidaan mitata adheesiovoimakkuutta.⁵⁸ Dissipation kanava mittaa, kuinka paljon kärki tekee työtä liikkeessaan pitkin näytettä ja kuinka paljon energiaa tähän kuluu.⁵⁶

7 Ramanmikroskopia

Ramanmikroskopia yhdistää konfokaalisen mikroskoopin korkean 3D-resoluution Ramanspektroskopian avulla havaittaviin molekyylin värähdyksiin.⁶¹ Ramanmikroskopia on laseria hyödyntävä mikroskopian ala. Ramanmikroskoopilla käytännössä mitataan näytteestä hyvin pienen pinta-alan Ramanspektri.⁶¹

Konfokaalisen mikroskoopin kehitti 1957 Marvin Minsky.⁶² 1990-luvulla siitä tuli hyvin suosittu mikroskopian menetelmä lasertekniikan kehittyttyä. Konfokaalisen mikroskoopin apertuuri rajaa kaikki muut muodostuvat kuvat paitsi fokuksessa olevan pois. Myös näytettä valotetaan vain hyvin pieneltä alueelta verrattuna tavalliseen mikroskooppiin, mikä vähentää myös hajavalon määrää.⁶²

Ramanspektroskopiassa fotoni törmää näytemolekyyliin ja siroaa joko saman energisenä (Rayleigh), luovuttaen molekyylille energiaa (Stokes) tai saaden molekyyliltä energiaa (anti-Stokes).^{59,63} Todennäköisin ilmiö on Rayleighin sironta (noin 10^{-3} alkuperäisen säteilyn intensiteetistä)⁶³. Ramansironnan intensiteetti on vain noin 10^{-6} alkuperäisestä säteilystä. Ramansironnoista anti-Stokes on harvinaisempi ja intensiteetiltään Stokes-sirontaa pienempi, koska normaaliolosuhteissa enemmän molekyyliä on perustilallaan ja anti-Stokes tapahtuu viritystilalta.⁶⁴

Harmonisen värähtelyyn liittyvä valintasääntö värähdystilan muutokselle on⁶³

$$\Delta\nu = \pm 1 \quad (16)$$

eli siirtymä vain seuraavalle tai edelliselle tilalle on teoriassa mahdollinen. Jos $\Delta\nu = +1$, on kyseessä Stokes-siirtymä ja jos $\Delta\nu = -1$, kyseessä on anti-Stokes-siirtymä.

Rayleigh- ja Raman-sironnat ovat nk. kaksifotoniprosesseja,⁶³ jossa fotoni absorboituu hetkellisesti virittäen molekyylin "virtuaalitalalle". Samalla molekyylistä siroaa uusi fotoni, jonka energia riippuu sironnan tyypistä. Ramansiirtymä vaatii tapahtuakseen polaroituvuuden α muuttumisen värähtelyn amplitudin Q suhteen⁶³ eli

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 \neq 0. \quad (17)$$

Polaroituvuuden muutos tarkoittaa molekyylin elektronitiheyden muutosta ulkoisen kentän vaikutuksesta⁶³. Muutos indusoi molekyyliin hetkellisen transitiodipolimomentin. Transitiodipoli⁵⁹ on muotoa

$$\mu_{fi} = \int \Psi_f^* \hat{\mu} \Psi_i d\tau, \quad (18)$$

jossa $\hat{\mu}$ on sähköisen dipolimomentin operaattori ja Ψ_f ja Ψ_i on tilojen f (lopputila) ja i (alkutila) aaltofunktiot. Transitiodipolin muutoksessa ulkoinen sähkökenttä vaikuttaa tilojen aaltofunktioihin ja aaltofunktioiden muutos aiheuttaa molekyyliin transitiodipolimomentin, jolloin Ramansiirtymä voi tapahtua. Itse Ramansiirtymä eli sironnan aiheuttama muutos aaltolukuun $\bar{\nu}$, (cm^{-1}) voidaan laskea aallonpituuksien käänteislukujen avulla yhtälöllä

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda_{\text{Laser}}} - \frac{1}{\lambda_{\text{Sironna}}}. \quad (19)$$

Bohrin taajuusehdon⁶⁵ avulla voidaan määrittää sironneen fotonin energia, joka on muotoa

$$h\nu = |E_1 - E_2|, \quad (20)$$

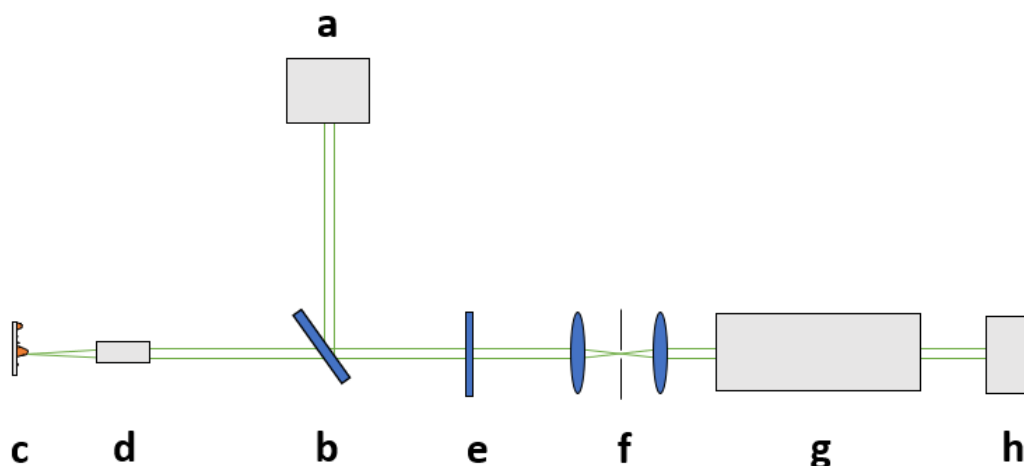
jossa E_1 on alkutilan energia, E_2 on lopputilan energia, h on Planckin vakio ja ν on sironneen fotonin taajuus. Signaalin intensiteetti voidaan määrittellä yhtälöllä⁶⁶

$$I = Kl\alpha^2\omega^4, \quad (21)$$

jossa K on luonnonvakioista koostuva vakio, l on laserteho, ω on tulevan säteilyn taajuus ja α on molekyylin polaroituvuus.

Ramanmittauksessa lasersäde johdetaan näytteelle, ja josta sironnut valo ohjataan spektrografille. Näytteestä tuleva säde jaetaan hilan (grating) diffraktion avulla eri aallonpituuskaistoihin. Spektrografissa kaikki aallonpituuskaistat ohjataan detektoril-

le, joka voi olla esim. CCD-kameralle (Charge-Coupled Device eli valoherkkä kenno, jolla kennolle tuleva säteily muunnetaan digitaaliseksi signaaliksi).⁵⁹



Kuva 15: Ramanmikroskoopi, jossa a on laser, b on säteenjakaja, c on näyte sekä näytealusta, d on mikroskoopin objektiivi, e on suodin, f on mikroskoopin aperttuuri, g on spektrografi ja h on detektori, kuten CCD-kamera.^{61,62}

Kuvassa 15 on kuvattuna konfokaalisen Ramanmikroskoopin pääkomponentit. Ramanmikroskopia soveltuu hyvin grafeenin mittaukseen, koska se ei vaikuta pintaan ja eri muutokset ovat hyvin havaittavissa. Ramanille D-vyön kasvaminen sekä 2D-vyön pieneneminen viittaa hapettuneeseen grafeeniin.⁵¹ Tämä johtuu grafeenin funktionalisoinnista, joka muuttaa hiilen hybridisaatiota sp^2 :sta sp^3 :een.⁵¹ Hybridisaation muutos voidaan havaita Ramanspektroskopian avulla spektrivöiden intensiteettien/paikkojen muutoksena.⁶² Grafeenille voidaan havaita Ramanspektristä 3 karakteristista piikkiä, jotka on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1: Grafeenin Ramanspektrissä havaittavat vyöt. Laserin aallonpituus 633 nm.^{50,67}

Spektrivyö	Ramansiirtymä (cm^{-1})
D	1325-1350
G	1580-1589
2D	2644-2690

8 Tutkimusprojekti

8.1 Alustava kokoaminen ja testaus

Työn tavoitteena oli kehittää menetelmä, jonka avulla saadaan muokattua grafeenin pintaan haluttu muoto, kuten 2 viivaa tai kolmio, yhdellä laservalotuksella. Aluksi selvitettiin, riittääkö laserin teho grafeenin hapettamiseen/takomiseen modulaattoria käytettäessä. Laskelmassa oletettiin, että 10 % valosta kulkeutuu laserilta näytteelle ja tavoitearvo oli $5 \cdot 10^{10} \text{ W/cm}^2$ huipputeho näytteelle. Lisäksi tiedossa oli, että laserpulsstin kesto on 240 fs ja aallonpituus 515 nm ja pulssin energia $2 \mu\text{J}$

Jos valotettavan alueen oletetaan olevan ympyrän muotoinen, jonka säde on $2,5 \mu\text{m}$, voidaan sen pinta-alaksi laskea

$$\begin{aligned} A &= \pi r^2 \\ &= 1,9635 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \\ &= 1,9635 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \end{aligned}$$

Yksittäisen pulssin teho saadaan yhtälöstä

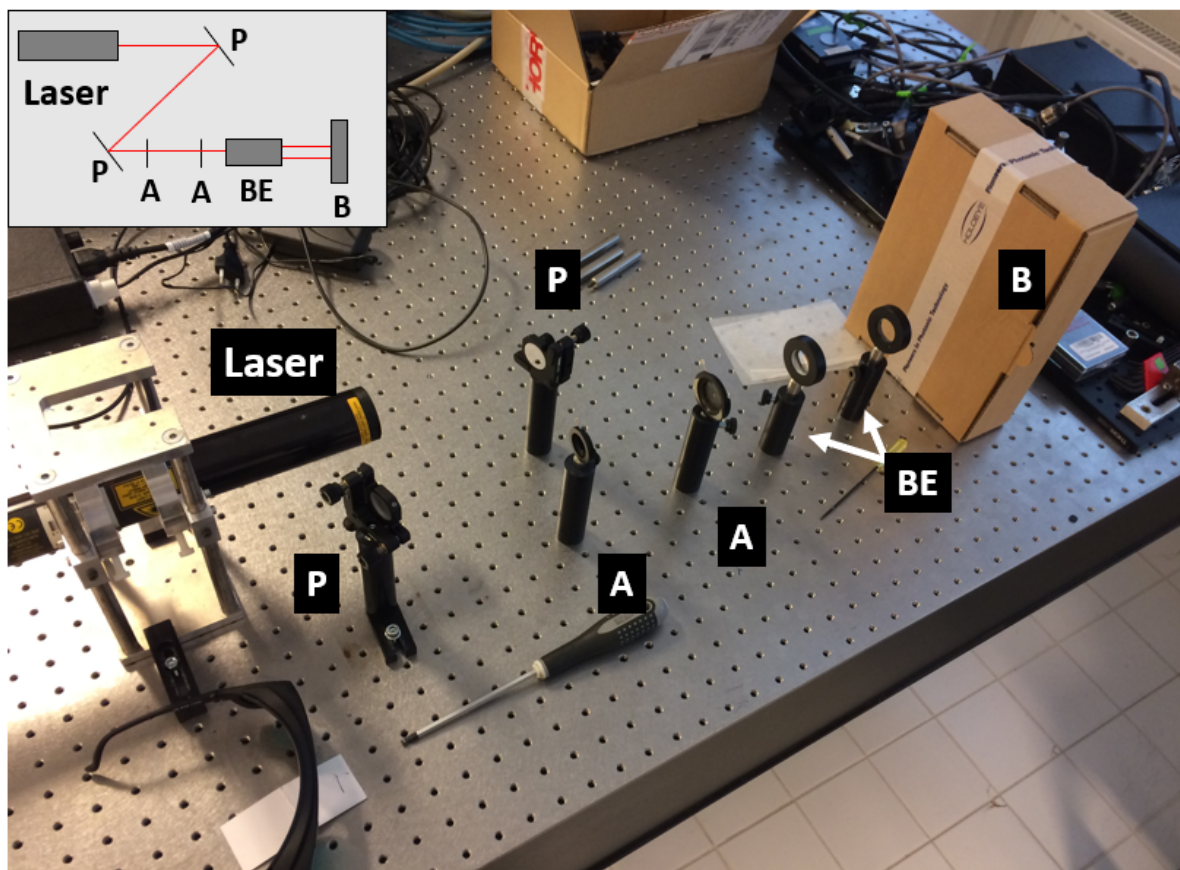
$$\begin{aligned} P &= \frac{E}{\Delta t} \\ &= \frac{2 \cdot 10^{-6} \text{ J}}{240 \cdot 10^{-15} \text{ s}} \\ &= 8,333 \cdot 10^6 \text{ W} \end{aligned}$$

Jos tästä tehosta 10 % päätyy näytteelle oletuksen mukaisesti, teho muuttuu arvoon $8,333 \cdot 10^5 \text{ W}$. Kun näytteellä oleva teho jaetaan sen pinta-alalla, saadaan tehotiheys näytteellä arvoon

$$\begin{aligned} P &= \frac{8,333 \cdot 10^5 \text{ W}}{1,9635 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2} \\ &= 4,24413 \cdot 10^{10} \text{ W/cm}^2 \end{aligned}$$

Tavoitearvosta ($5 \cdot 10^{10} \text{ W/cm}^2$) laskettu tulos erosi $7,5587 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$ ja prosentuaalinen ero oli 15,12 %. Lasku antoi kuitenkin hyvän kuvan siitä, että teoreettinen arvo jopa 90 % häviöillä oli samaa kertaluokkaa, kuin tavoitearvo, joten laskun perusteella todettiin, että valotehoa saadaan riittävästi grafeenin takomista varten.

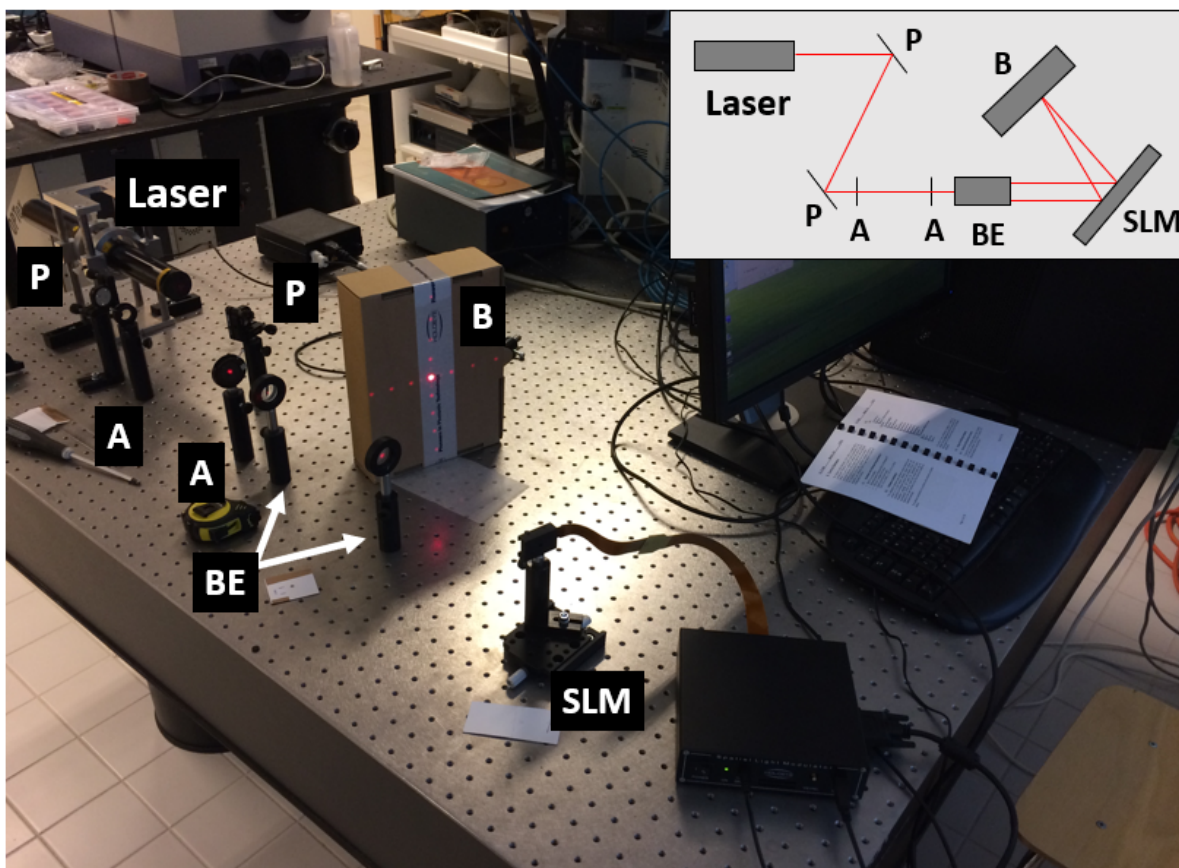
Seuraavaksi koottiin optinen asetelma, jonka osaksi modulaattori liitettäisiin. Ensimmäisen asetelman laserina käytettiin HeNe-diodilaseria, jonka pääasiallinen tarkoitus oli linjaus, säteen laajentamisen sekä modulaattorin toiminnan tutkiminen käytännössä. Työssä käytettiin 1 tuuman optiikkaa (linssien halkaisija). Tästä aktiiviseksi alaksi oletettiin 90 %. Koska asetelma lopulta sisälsi paljon komponentteja ja valotehoa tarvitaan grafeenin muokkaukseen, työn alkuvaiheessa oli tärkeää edetä komponentti kerrallaan. Tällä varmistettiin koko ajan säteen linjauksen hyvyys sekä laajennetun säteen divergenssittömyys. Mm. nämä tekijät olisivat aiheuttaneet ongelmia moduloidulle säteelle myöhemmässä vaiheessa.



Kuva 16: Kuva ensimmäisestä asetelmasta, jolla testattiin diodilaserin linjausta sekä säteenlaajentimen toimintaa. Kuvassa P = peili, A = aperttuuri, BE = säteenlaajennin (-50,8 mm ja +250 mm linssit) ja B = pahvilaatikko, jota käytettiin säteen "blokkauksessa".

Ennen itse modulaattorin asentamista rakennettiin asetelma, joka sisälsi diodilaserin, 2 peiliä, sekä positiivisen että negatiivisen linssin, jotka oli asetettu säteenlaajentimeksi ennen modulaattoria. Laajennetun säteen tavoitehalkaisijaksi määritettiin 10 mm. Laajentajan linssien paikat valittiin niin, että säteen divergenssi oli mahdollisimman pieni. Laajentimen linssien polttovälit olivat -50,8 mm ja +250 mm.

Modulaattorille oli tärkeä saada mahdollisimman laaja säde, jotta koko näyttö saadaan valaistua. Tämä takasi parhaimman mahdollisen resoluution. Myös, jos säde olisi todella pieni, tehotiheys keskittyisi pienelle alueelle, jolloin pulssilaserin suuret tehoasetukset olisivat saattaneet vahingoittaa modulaattoria.



Kuva 17: Modulaattori liitettynä ensimmäiseen asetelmaan. Modulaattori on päällä, mutta siihen ei ole asetettuna mitään kuviota, joten se toimii peilin lailla ja tuottaa lasersäteelle normaalin diffraktion. Kuvassa P = peili, A = apertuuri, BE = säteenlaajennin (-50,8 mm ja +250 mm linssit), SLM = spatiaalinen valomodulaattori ja B = pahvilaatikko, jota käytettiin säteen "blokkauksessa".

Kuvassa 17 modulaattori on ensimmäistä kertaa asennettuna. Modulaattorina käytettiin Holoeyen LC-R 1080 Reflective LCOS SLM mallia. Modulaattorin tiedot ovat taulukossa 2. Lisäksi kuvasta voidaan huomata, että diffraktiokuvion 0-kertaluku eli moduloimattoman säteen halkaisija oli lähes sama kuin laajennetulla säteellä (10 mm). Tämä osoitti, että modulaattori ei aiheuta tässä kertaluvussa divergenssiä, mutta tilanne oli toinen muiden kuten halutun, 1. kertaluvun kanssa.

Taulukko 2: Modulaattorin LCD-näytön parametrit.⁶⁸

Ominaisuus	Arvo
Näytön tyyppi	Heijastava LCOS
Resoluutio	1920 x 1200
Pikselien väli	8.1 μm
Täyttöaste	90 %
Aktiivinen pinta-ala	16,39 x 10,56 mm (0.72" Diagonaali)
Osoittaminen	8 Bittiä (256 harmaaväriskaala)
Signaalimuoto	DVI - WUXGA resoluutio
Kuvataajuus	60 Hz

Seuraavaksi vuorossa oli järjestelmän alustavaa testaamista sekä optimointia. Testaaminen aloitettiin kokeilemalla pienemmän halkaisijan säteenlaajennusta, mutta se rajattiin pois, koska tehotiheys pulssilaserilla saattaisi ylittää modulaattorin kestämät arvot. Myös modulaattorin aiheuttamaa divergenssiä tutkittiin pelkän etäisyyden funktiona ilman linssettä sekä 75,0 mm linssiä käyttäen.

Taulukko 3: Modulaattorin divergenssi etäisyyden suhteen.

Ilman linssiä		75,0 mm linssin kanssa	
Etäisyys (cm)	Säteen koko (cm)	Etäisyys (cm)	Säteen koko (cm)
20	1,0	30	1,2
50	1,5	50	1,3
80	2,0	80	1,5

Taulukosta 3 voidaan huomata, että divergenssi pieneni, kun modulaattorin jälkeen lisätään linssi. Tämä osoitti, että modulaattorilta saatu säde ei ole täysin kollimoitu. Linssin paikkaa myös vaihdeltiin ja parhaaksi löytyi n. 20 cm modulaattorin näytöstä, jolloin divergenssi oli pienin. Testaus myös osoitti, että modulaattorilla oli oma polttovälinsä, joka vaikutti siltä saatavaan säteeseen. Työssä käytetyn modulaattorin polttoväli voitiin laskea yhtälön (1) mukaan. Muuttujat N ja d saatiin taulukosta 2, jossa N oli pikselien lukumäärää kyseisellä akselilla ($N_x = 1920$ ja $N_y = 1200$) ja d oli pikselien väli (8,1 μm). Diodilaserin aallonpituuden λ tiedettiin olevan 632,8 nm. Modulaattorin teoreettinen polttoväli x-akselin suunnassa oli

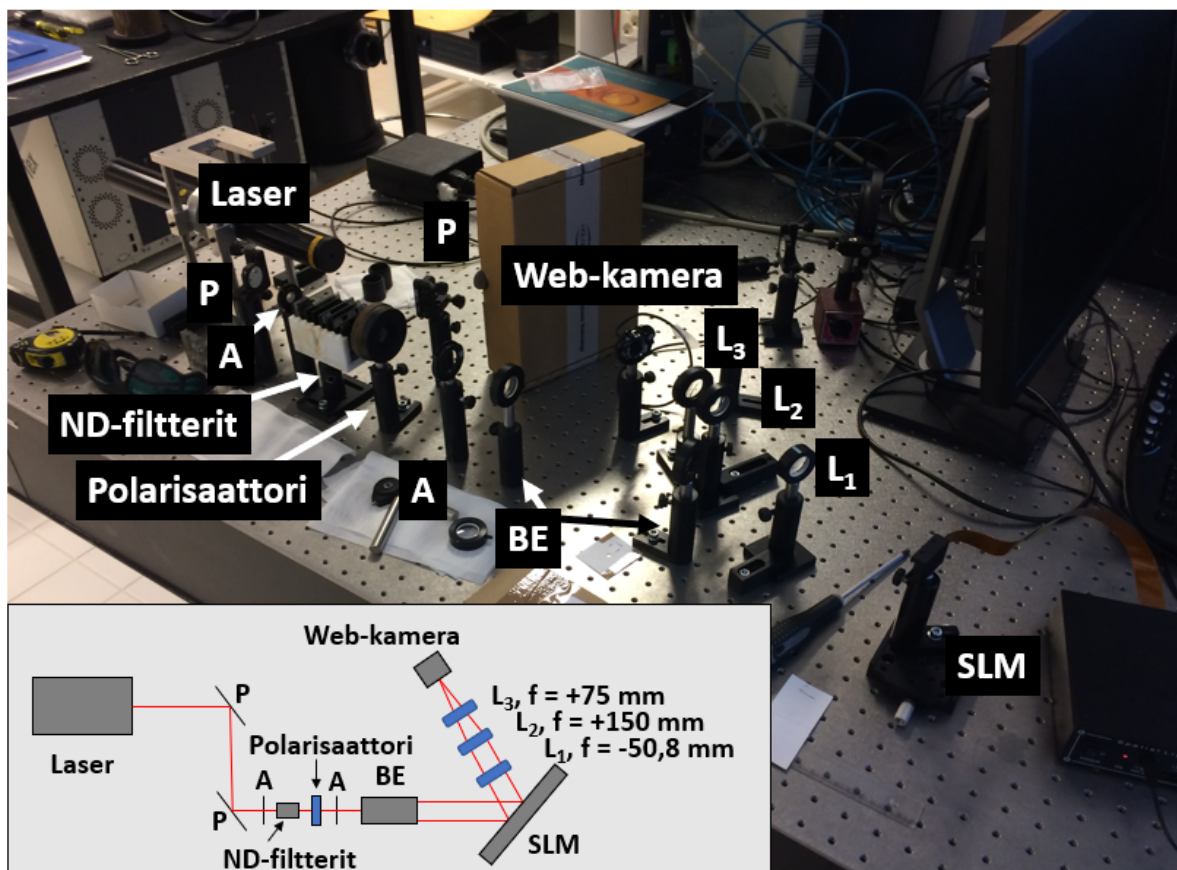
$$\begin{aligned}
 Z_x &= \frac{N_x \cdot d^2}{\lambda} \\
 &= \frac{1920 \cdot (8,1 \cdot 10^{-6} \text{ m})^2}{632,8 \cdot 10^{-9} \text{ m}} \\
 &= 0,19907 \text{ m} \\
 &= 19,9 \text{ cm}
 \end{aligned}$$

ja y-suunnassa polttoväli oli

$$\begin{aligned}
 Z_y &= \frac{N_y \cdot d^2}{\lambda} \\
 &= \frac{1200 \cdot (8,1 \cdot 10^{-6} \text{ m})^2}{632,8 \cdot 10^{-9} \text{ m}} \\
 &= 0,12442 \text{ m} \\
 &= 12,4 \text{ cm.}
 \end{aligned}$$

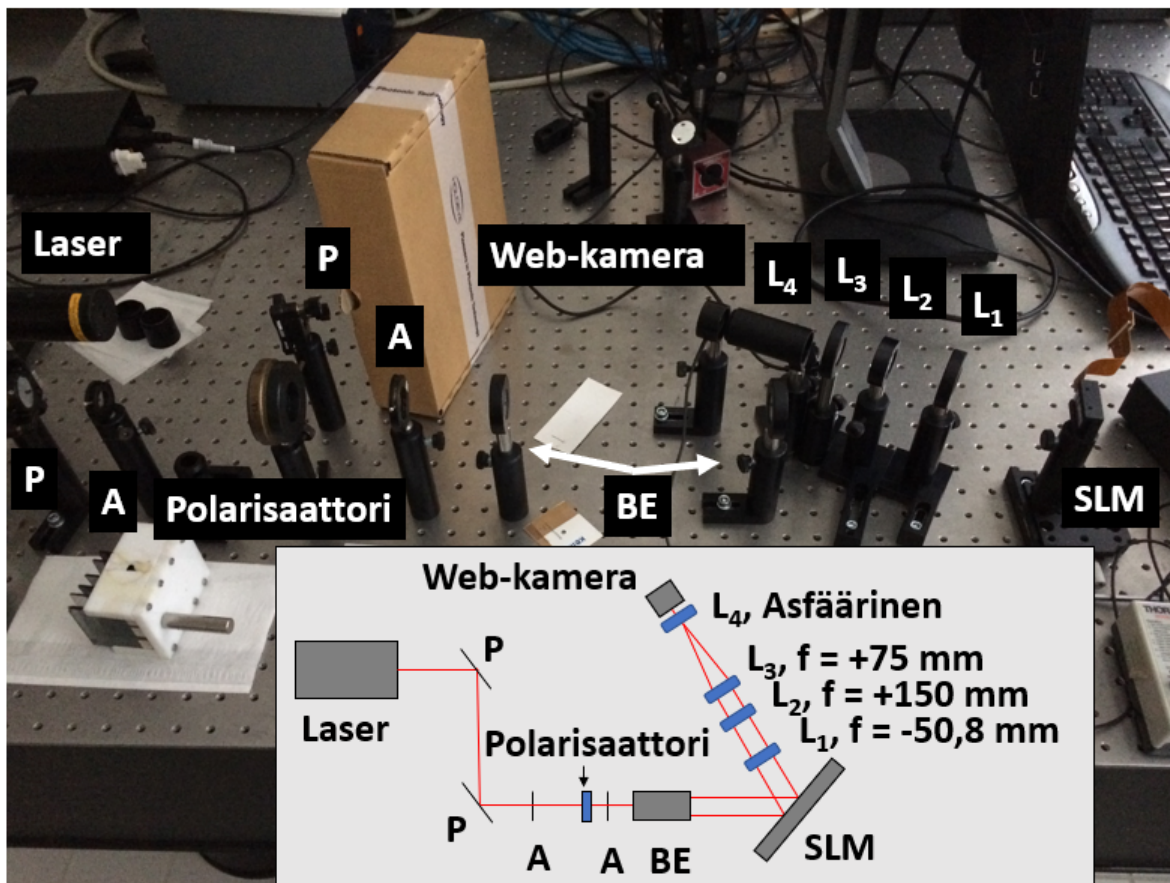
Havaittu n. 20 cm:n polttoväli vastasi hyvin x-akselin polttoväliä, joten kokeellinen polttovälin määrittäminen onnistui hyvin ja vastasi teoreettista arvoa. Laskuista voitiin kuitenkin huomata, että modulaattorilla oli eri polttoväli x- ja y-akselien suunnassa, ellei aktiivisten pikselien määrää rajoiteta samaksi, kuten 1080 x 1080 px, linssifunktion avulla.²¹ Lisäksi polttovälit myös kasvoivat siirryttäessä pulssilaserilla, koska aallonpituus pieneni arvosta 632,8 nm arvoon 515 nm. Tällöin polttovälit olivat ($Z_x = 24,5$ cm ja $Z_y = 15,3$ cm).

Pienimmän divergenssin paikasta lähtien, modulaattorista pois päin rakennettiin säteenpienennin. Pienennin tarvitaan, koska moduloitu säde täytyy saada noin 3-4 mm kokoon, jotta se voidaan myöhemmin johtaa mikroskoopin apertuurista sisään. Pienentimeen testattiin useita eri linsejä sekä niiden paikkoja muuteltiin säteenpienentimessä. Ensimmäinen versio pienentimestä koostui -50,8 mm, +150 mm ja +75 mm linseistä. Sopivan linssiyhdistelmän löytäminen osoittautui hyvin haasteelliseksi ja pienennintä muokattiinkin useasti työn myöhemmissä vaiheissa. Suurin ongelma oli riittävän kollimaation saavuttaminen moduloidulle säteelle. Vaihtoehtoisia pienentimiä tutkittiin myös kirjallisuudesta.^{69,70}



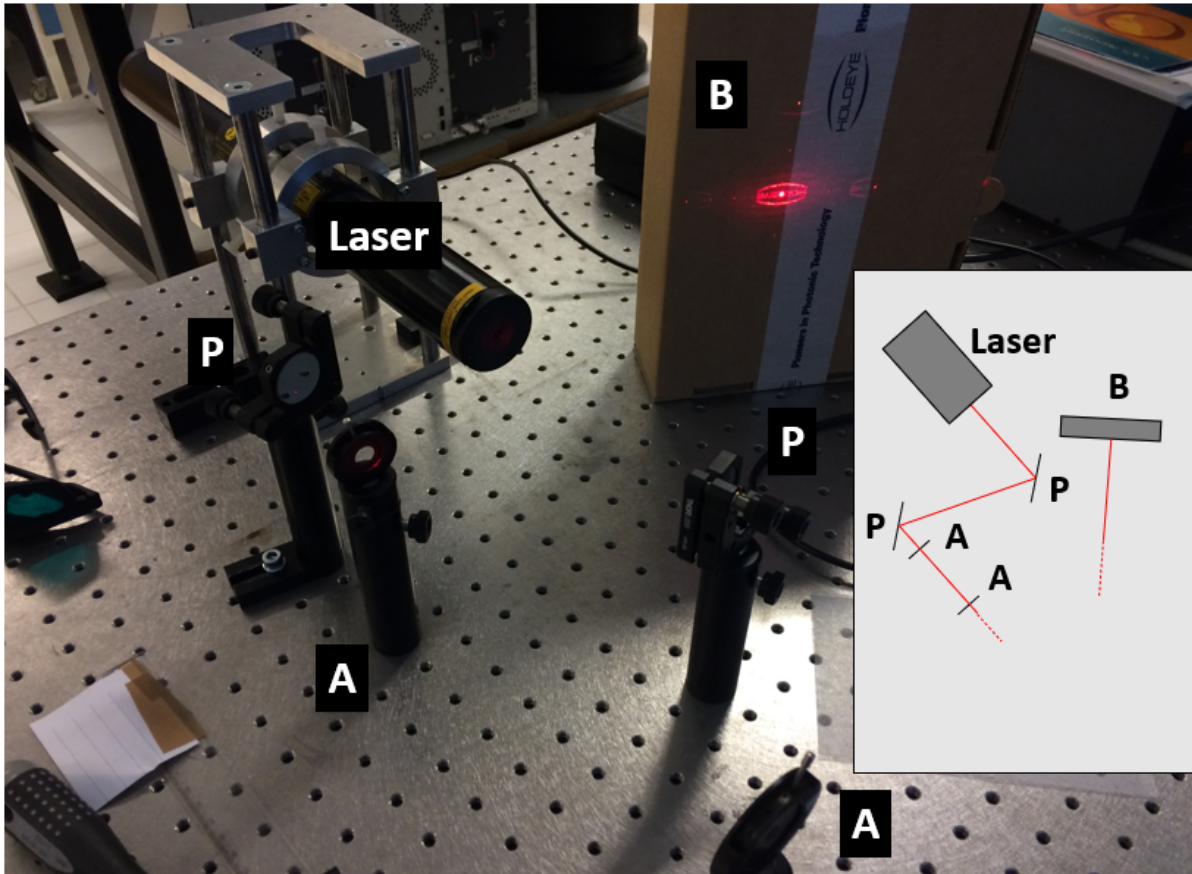
Kuva 18: Modulaattori, polarisaattori, säteenpienennin sekä web-kamera (detektori) lisätty ensimmäiseen asetelmaan. Kuvassa P = peili, A = aperttuuri, BE = säteenlaajennin (-50,8 mm ja +250 mm linssit), L = linssi (f = linssin polttoväli) ja SLM = spatiaalinen valomodulaattori.

Ennen säteenlaajenninta lisättiin polarisaattori, jotta modulaattorille saadaan varmasti vain halutun polarisaation säde. Polarisaation muuttaminen ei aiheuttanut muutoksia divergenssiin, vaan se ainoastaan poisti hajavaloa. Hajavalon poistaminen oli myös hyvä asia, vaikka sen tehon ei pitäisi vaikuttaa grafeenin muokkaukseen. Samalla säteenpienentimen jälkeen lisättiin asfäärinen linssi, joka toimii kuten mikroskooppi sekä web-kamera, jota käytetään detektorina kuvion tutkimisessa. Testausasetelma on esitetty kuvissa 18 ja 19. Pöytäkiinnikkeiden takia asfäärinen linssi oli putken päässä, jotta se saadaan lähemmäs kameran kennoa. Lisäksi kuvassa näkyy pöydällä valkoinen teline, joka laitettiin tarvittaessa ennen polarisaattoria. Teline sisälsi ND-filttereitä (neutral density), joilla säteen tehoa saadaan laskettua, ettei kameran signaali saturoidu ja kuva ylivalotu.



Kuva 19: Sivukuva diodilaserilla käytetystä asetelmästä, jossa hyödynnetään asfääristä linssiä ennen web-kameraa, jonka avulla kuva saadaan pienennettyä kamerasensorille sopivan kokoiseksi. Kuvassa P = peili, A = aperttuuri, BE = säteenlaajennin (-50,8 mm ja +250 mm linssit), SLM = spatiaalinen valomodulaattori ja L = linssi (polttoväli = f).

Testaamisessa huomattiin myös, että jos laajentimen positiivisen linssin polttoväliä pienentää, kollimaatio paranee, mutta samalla resoluutio laskee. Lisäksi modulaattorilla pääteltiin olevan oma polttoväli, joka vaikuttaa myös komponenttien paikkoihin.



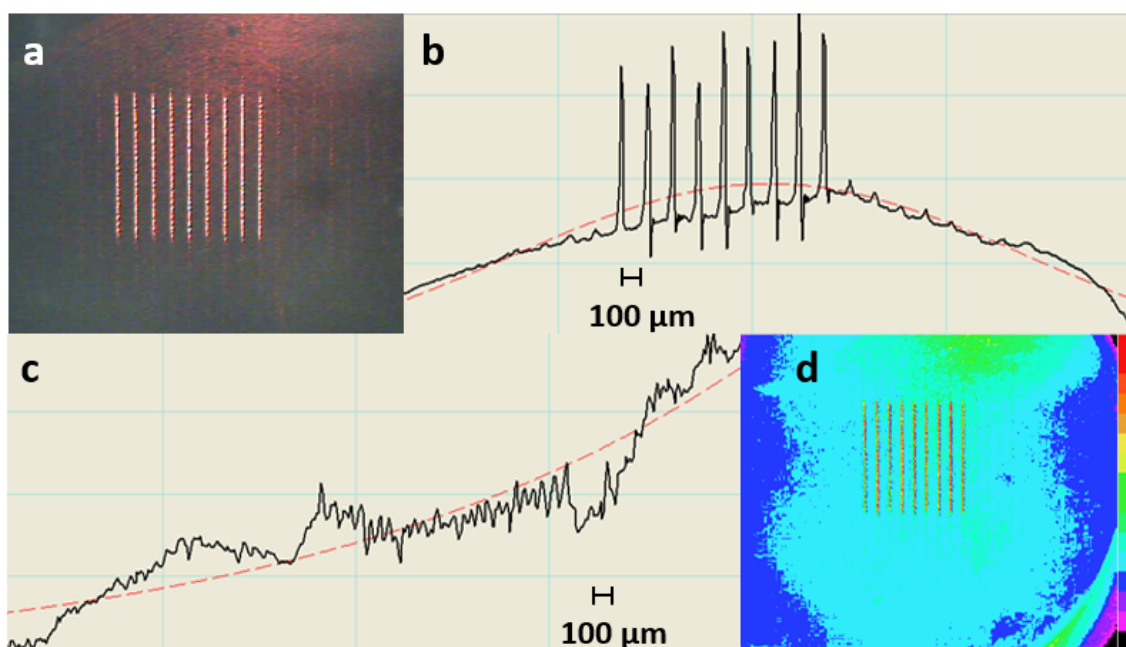
Kuva 20: Holoeyen logon hologrammi, joka on muodostettu modulaattorin avulla. Logosta luotu bittikartta oli sovelluksessa valmiina, yhtenä oletuskuviona. Kuvassa P = peili, A = apertuuri ja B = pahvilaatikko, jota käytettiin säteen "blokkauksessa". Lisäksi kuvan ulkopuolella ovat mm. säteenlaajenin sekä modulaattori.

Kuvassa 20 nähdään kirkas 1. kertaluvun Holoeye-logo ja sen keskellä muuttumaton kirkas piste, joka vastaa 0. kertalukua. Tätä ei kuitenkaan haluta näyttövalmistuksessa, joten se pitäisi saada rajattua pois.

Muuttumaton 0-kertaluku olikin seuraava ratkaistava ongelma, koska se on 1. kertalukua paljon voimakkaampi ja täten aiheuttaisi voimakkaasti kasvavan pisteen halutun muodon (1. kertaluku) keskelle. Ratkaisuksi löytyi laitteen sovelluksessa olevasta linsifunktiosta (Lens Phase), joka fokusoi 0- ja 1 kertaluvun eri optiseen tasoon (z-akselilla), jolloin ne voidaan erottaa. Funktion toiminta opeteltiin modulaattorin ohjekirjasta²⁰ ja sen käyttö suoritettiin samalla tavalla kuten kirjallisuudesta löydettyssä projektissa⁷¹. Kun 1 kertaluku on terävimmillään, on 0 kertaluku vain hajautunut valoa, jonka ei pitäisi vaikuttaa näyttövalmistukseen. Myös toisessa artikkelissa⁶⁹ mainittiin Fresnel linssikuvion lisäämistä, jolla 0 kertaluvusta päästään eroon ilman sen fyysistä peittämistä, joka aiheuttaisi kuvioon tumman pisteen. Kaikkien ho-

logrammien pitäisi lisäksi kohdentua samaan kohtaan, koska linssifunktio vaikuttaa vain z-akselin fokukseen.

Seuraavaksi luotiin 6 erikokoista bittikarttaa (esimerkkinä kuvat 21 sekä liite 1 (kuva 2)), joissa viivojen pituutta muutettiin 16 pikselistä 98 pikseliin. Karttojen avulla verrattiin viivojen pituuden suhdetta web-kameralla havaitun hologrammin kokoon. Koe suoritettiin mittaamalla tietokonesovelluksella hologrammin kokoa (mikrometreissä) x- ja y-akselien suunnassa sekä yksittäisen viivan leveyttä hologrammissa (μm). Mittaus suoritettiin jokaiselle kuudelle bittikartalle, jossa viivojen pituus vaihtui. Tulokset mittauksesta ovat taulukossa 4.



Kuva 21: Sovelluksella nähtävä viivakuvio, joka on valmistettu 200x200 px bittikartan avulla. Bittikartassa viivojen pituus oli 65 px. Kuvassa a on web-kameran kuva, b on x-akselin intensiteetti paikan funktiona, c on y akselin intensiteetti paikan funktiona ja d eräänlainen lämpökartta tehojakaumasta web-kameran kuvan perusteella. Lisää diodilaserilla muodostettuja kuvioita on esitetty liitteessä 1.

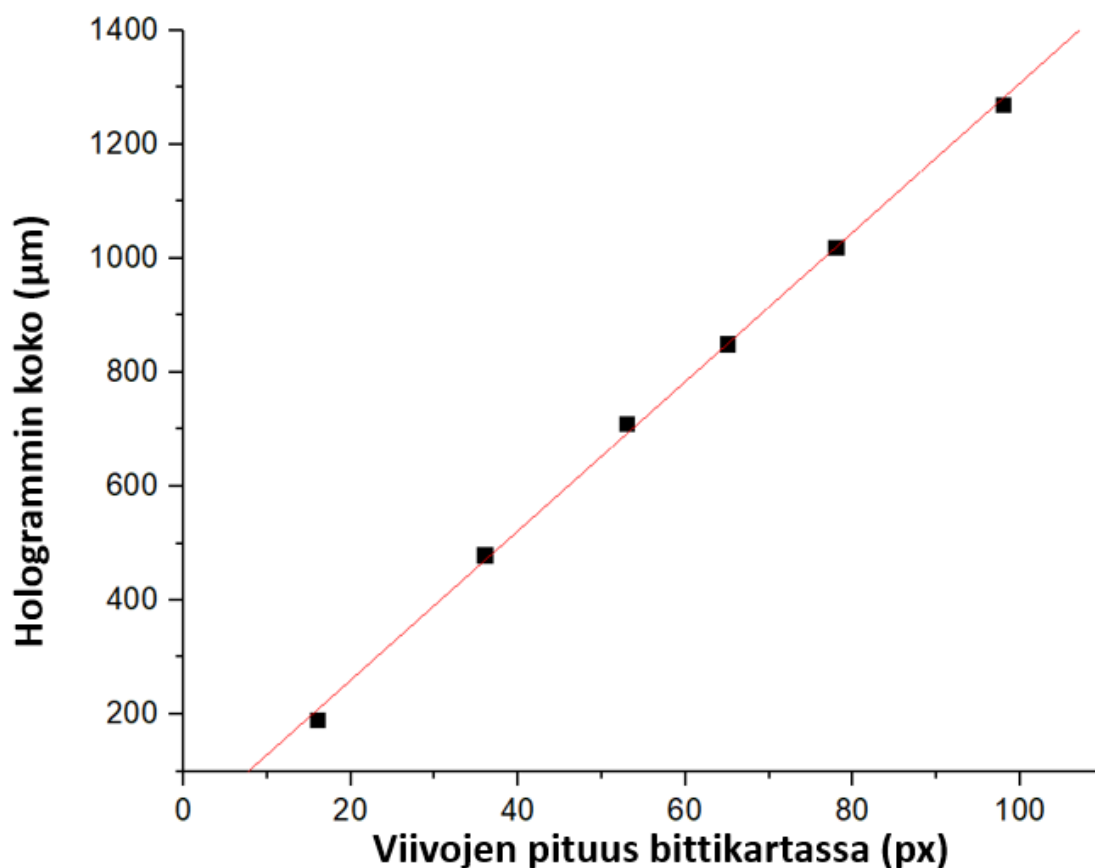
Taulukko 4: Sovelluksella havaittavan hologrammin koko x- ja y-suunnassa suhteessa 200x200 px bittikartan viivojen pituuteen.

Viivojen pituus * (px)	Δx † (μm)	Δy † (μm)	Yksittäisen viivan leveys † (μm)
16	190	220	12
36	480	440	16
53	710	630	19
65	850	790	21
78	1020	920	20
98	1270	1160	17

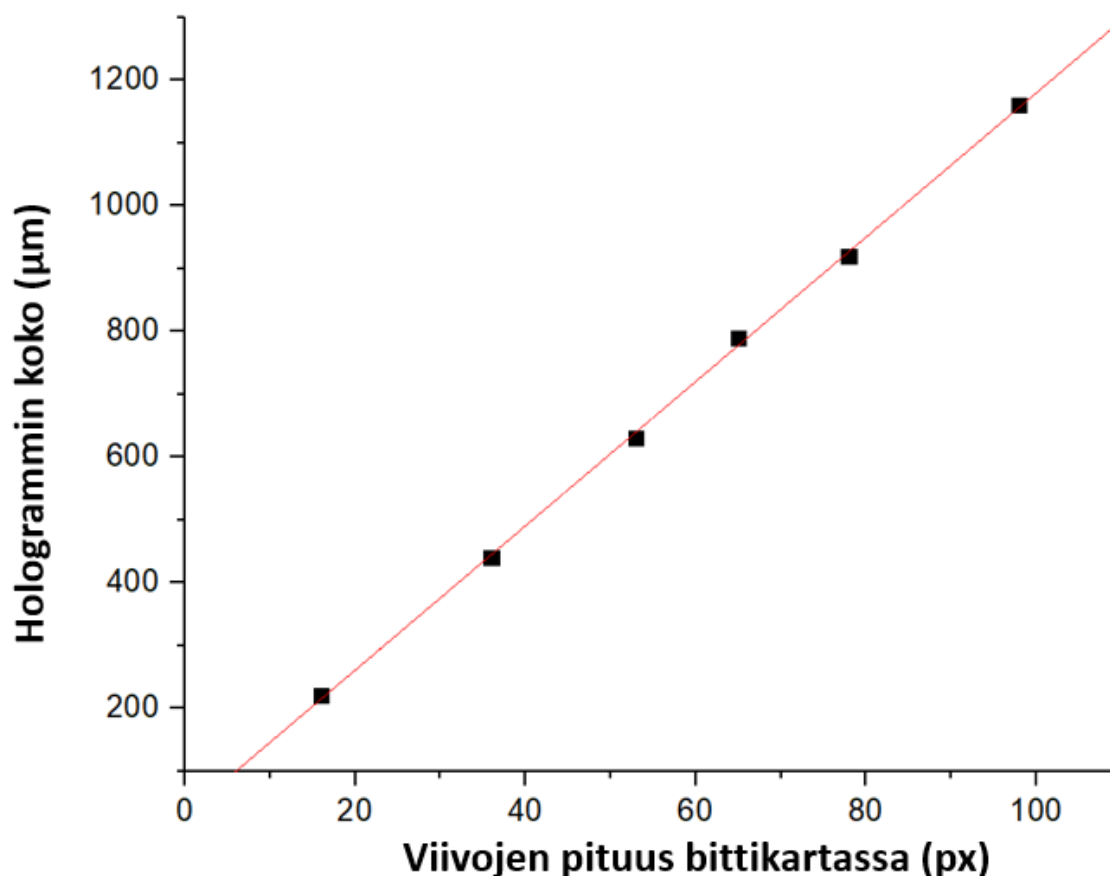
*Bittikartta

†Hologrammi

Taulukon 4 arvoista muodostettiin kaksi kuvaajaa (hologrammin koko (Δx ja Δy) viivojen pituuden (px) funktiona), jolloin nähtiin x- ja y-akselien muutokset bittikartan koon suhteen.



Kuva 22: Web-kameralla havaitun kuvan x-akselin tietokoneen bittikartan kokoon. Sovituksen tiedot: Kulmakerroin $13,0901 \pm 0,22438$, leikkauspiste $-1,52885 \pm 14,27183$ ja R^2 0,99853.



Kuva 23: Web-kameralla havaitun kuvan y-akselin tietokoneen bittikartan kokoon. Sovituksen tiedot: Kulmakerroin $11,48874 \pm 0,14347$, leikkauspiste $30,81611 \pm 9,12536$ ja R^2 0,99922.

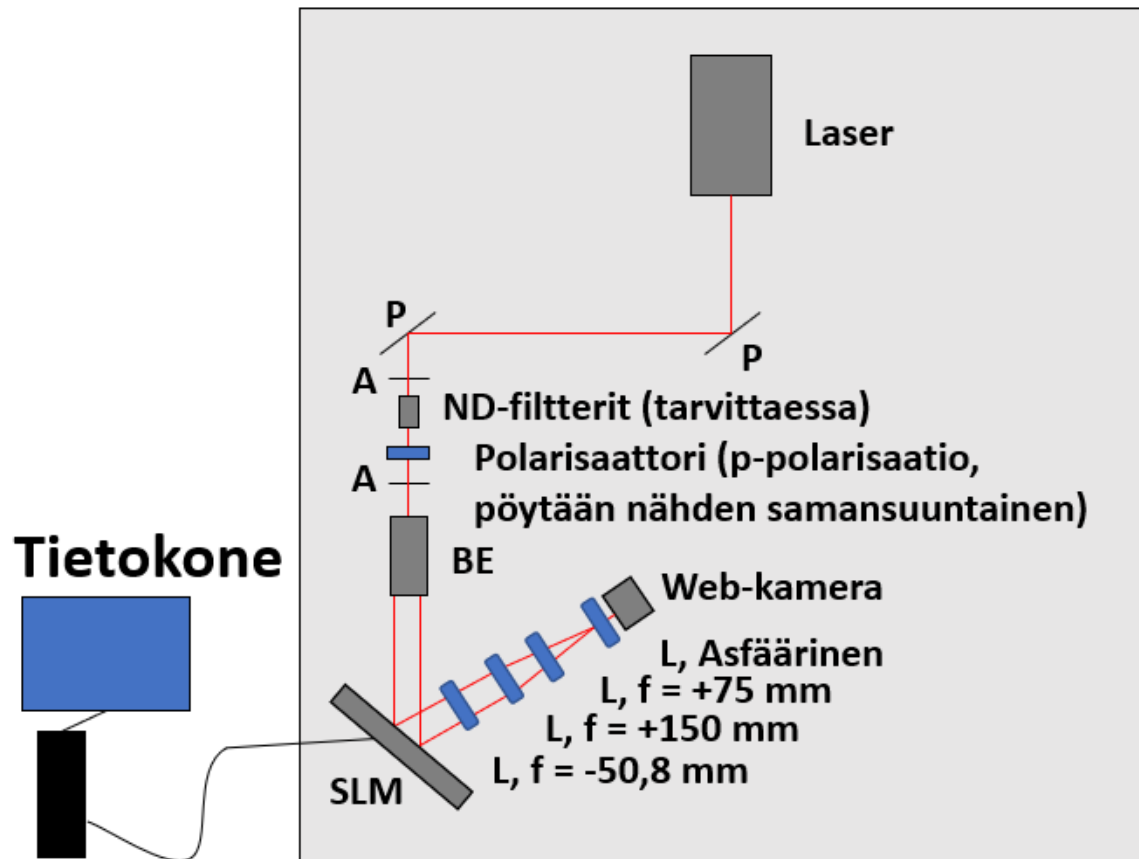
Kuvista 22 ja 23 huomataan, että kun kuvaa tietokoneella kasvatettiin, myös muodostuneen hologrammin koko kasvoi lineaarisesti. Tämän avulla voitiin suuntaa antavasti määrittää halutun hologrammin koko muokkaamalla tietokoneella olevaa bittikartta-kuvaa. Bittikartan koon vaikutus hologrammin kokoon oli hyvin merkityksellinen.

Viimeisenä osa-alueena tutkittiin modulaattorilta saatavan valotehon muuttumista modulaattorin ollessa kiinni (diffraktiokuvio) ja kun modulaattori oli päällä eli se muodostaa jonkin kuvion.

Taulukko 5: Eri kuvioiden tehomittauksia. Mitattu vaimentamattomalle säteelle tehomittarilla jännitteen avulla käyttäen 20 mW skaalaa.

Kuvio	1. mittaus (V)	2. mittaus (V)	3. mittaus (V)
Pelkkä SLM:n diffraktiokuvio	0,06	0,049	0,049
lines 65 px	0,05	0,043	0,043
lines 78 px	0,049	0,042	0,042
lines 16 px	0,051	0,061	0,061
Holoeye logo	0,048	0,041	0,041

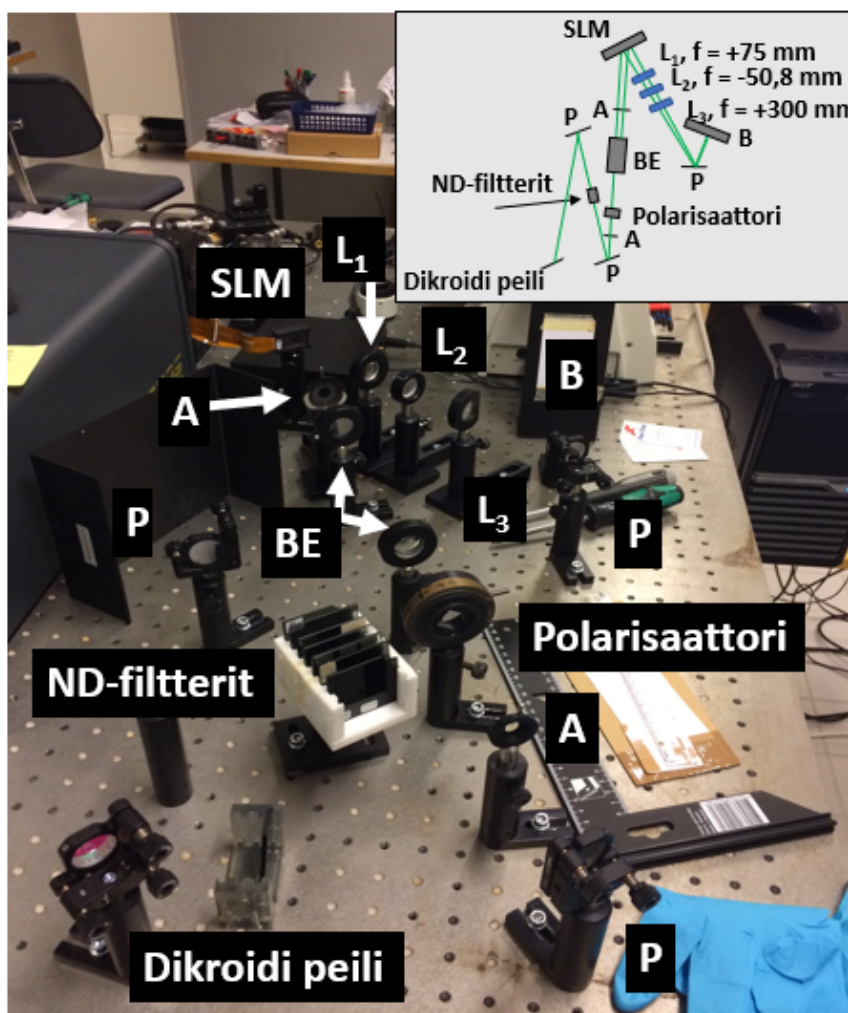
Kuten taulukosta 5 voidaan huomata, modulaattorilta saatava teho ei pudonnut kovinkaan paljoa, kun siinä oli jokin kuvio suhteessa pelkkään diffraktioon. Tämä lupasi hyvää sen kannalta, että itse modulaattori ei vaimentanut sädettä kovinkaan paljoa. Lisäksi hyödyllistä oli kuvan koon lineaarinen suhde, jota voitiin hyödyntää näytteenvalmistuksessa. Seuraavaksi asetelmaa alettiin valmistelemaan siirtoon pulssilaserille. Ensin asetelman fyysinen koko mitattiin auttamaan siirron jälkeisessä kokoamisessa, jonka jälkeen se siirrettiin komponentti kerrallaan toiselle optiselle pöydälle. Lopullinen asetelma ennen siirtoa on esitetty kuvassa 24.



Kuva 24: Lopullinen asetelma ennen pulssilaserille siirtymistä. Kuvassa P = peili, A = apertuuri, BE = säteenlaajennin (-50,8 mm ja +250 mm linssit), L = linssi ja SLM = spatiaalinen valomodulaattori.

8.2 Pulssilaser

Kun alustava asetelma oli valmis, siirrettiin se komponentti kerrallaan pulssilaserille. Siellä mm. peilien paikat muuttuivat jonkin verran, koska käytettävissä oleva tila oli erimuotoinen. Tämä lisäsi optista välimatkaa laserilta modulaattorille. Asetelmaan lisättiin myös tarpeen mukaan uusia komponentteja, jotka auttoivat säteen kuljettamisessa näytteelle. Yksi komponenteista oli periskooppi, jotta moduloitu säde saatiin nostettua mikroskoopin apertuurin korkeudelle. Etuna säteen nostamisessa oli se, että pystyttiin käyttämään kaupallista, valmista mikroskooppia. Mikroskoopissa oleva objektiivi luo 10-kertaisen suurennoksen.

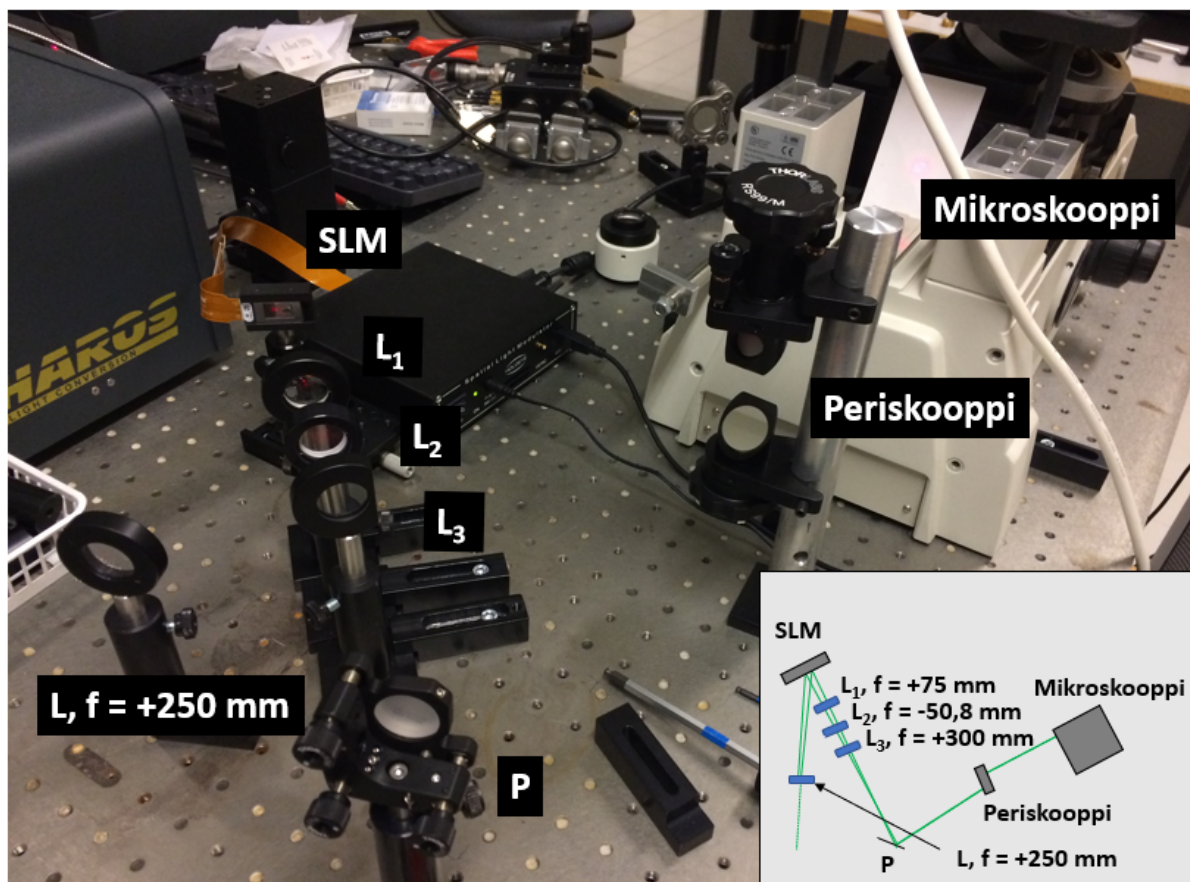


Kuva 25: Koko asetelma pulssilaserilla. Säde kulkee ikään kuin M-kirjaimen muotoisen reitin. Kuvassa P = peili, A = apertuuri, BE = säteenlaajennin (-50,8 mm ja +250 mm linssit), L = linssi, SLM = spatiaalinen valomodulaattori ja B = metallilevy, jolla säde "blokataan". Dikroidi peili heijastaa vain tietyt aallonpituudet läpäisten loput.

Asetelman ensimmäinen peili, joka näkyy kuvan 25 vasemmassa reunassa vaihdettiin vain tiettyjä aallonpituuksia peilaavaksi dikroidi peiliksi (dichroic). Ennen pulssilaserin käyttöönottoa asetelman linjaamiseen käytettiin yhä diodilaseria, koska sitä on yksinkertaisempi käyttää. Pulssilaserin käyttöön siirryttiin vasta myöhemmin, juuri ennen näytteiden valmistuksen aloittamista, jolloin lopullinen linjaus tarkistettiin.

Tässä kohdin pienennintä muokattiin jälleen siten, että viimeinen linssi (+75 mm) vaihdettiin +300 mm linssiksi. Lisäksi periskooppi täytyi lisätä ennen mikroskooppia, jotta säde saadaan nostettua ylemmäs apertuurin korkeudelle. Periskooppi koostui kahdesta säädettävästä peilistä ja putkesta, jossa peilit olivat kiinni (kuva 26). Näytteiden valmistusta varten kokeiltiin myös, vaikuttaako bittikarttojen tiedostomuoto (esim. .png tai käytetty .bmp) hologrammien ominaisuuksiin. Tiedostopäätteen muuttamisella ei todettu olevan mitään vaikutusta kuvan resoluutioon tai kokoon.

Linjauksen edetessä pienentimelle kokeiltiin useita eri variaatioita parhaimman kuvion saavuttamiseksi, mutta tässä kohdin palattiin pulssilaserin alkuperäiseen -50,8 mm, +150 mm ja +300 mm linssien yhdistelmään. Kun linjaus saatiin mikroskoopille asti valmiiksi, se tarkistettiin myös pulssilaserille sopivaksi. Tämän linjauksen jälkeen pienentimen viimeinen linssi (+300 mm) vaihdettiin +750 mm linssiksi. Mikroskoopissa laser linjattiin periskoopin sekä viimeisen peilin avulla objektiivin fokukseen.



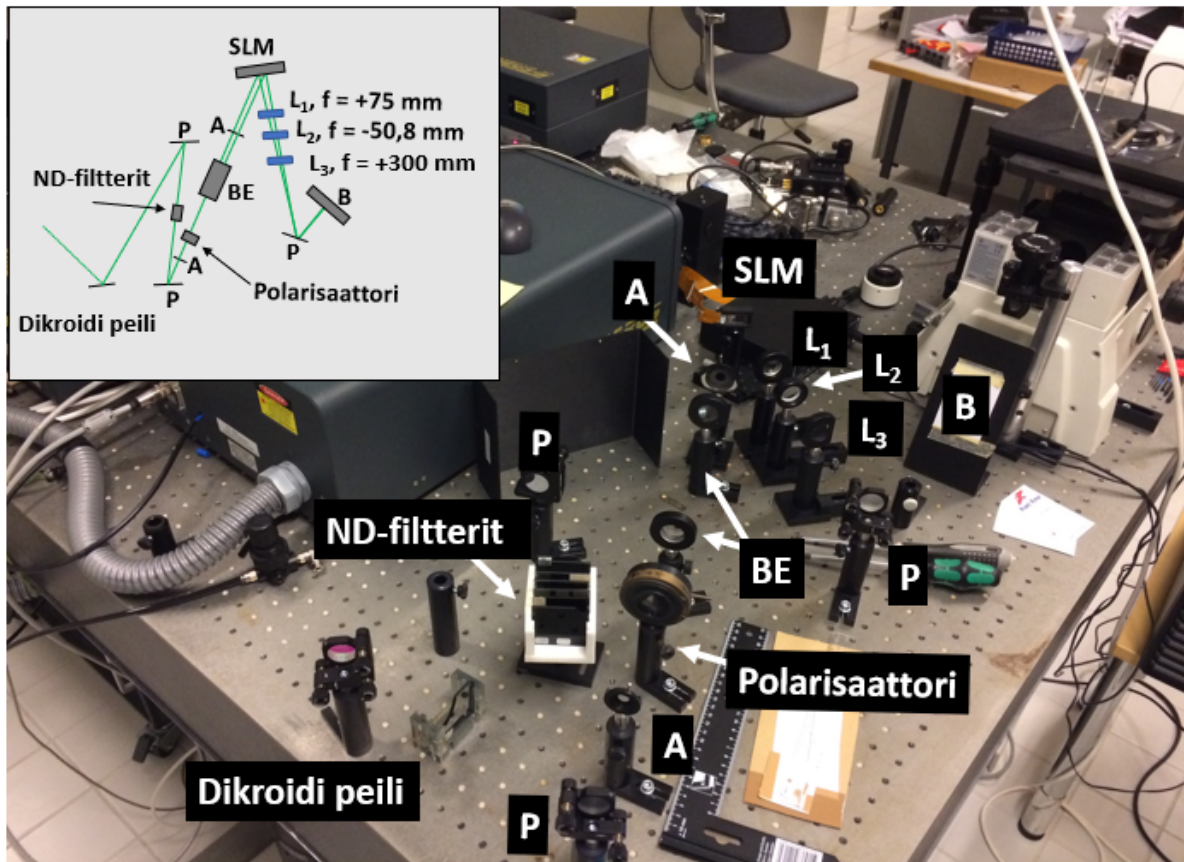
Kuva 26: Modulaattori, pienennin, periskooppi sekä mikroskooppi. Säteä johdetaan mikroskoopin sivun apertuuriin (kuvassa valkoisen paperin takana), jonka kautta se päättyy näytteelle. Kuvassa P = peili, L = linssi ja SLM = spatiaalinen valomodulaattori.

Polarisaattorin tilalle asennettiin puolialtolevy, jonka avulla lineaarisesti polaroituneen valon polarisaatiosuunta saadaan käännettyä. Aaltolevyn kulma etsittiin maksimoimalla siitä läpi tuleva säde tehomittarin avulla.

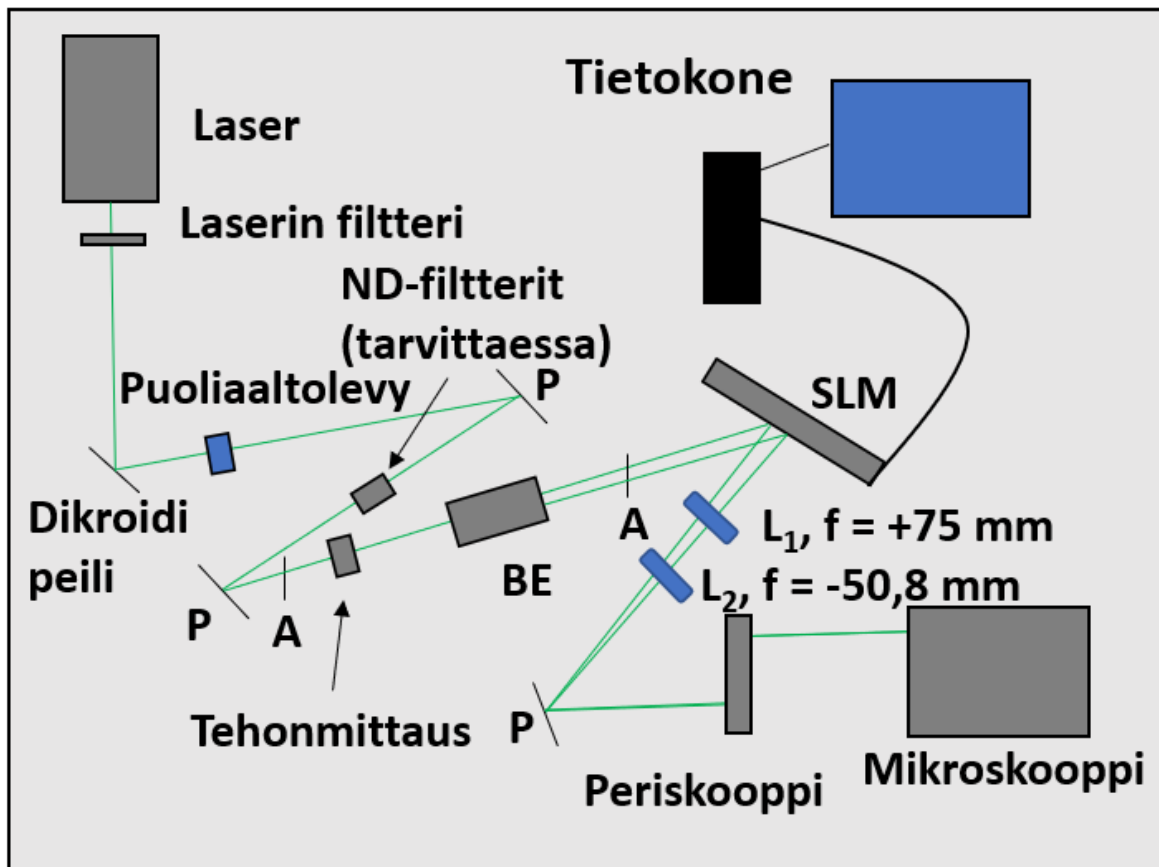
Pulssilaseria varten kirjallisuudesta etsittiin arvoja modulaattorin tehonkestävyydelle, jotta saadaan suuntaa antava kuva, paljonko modulaattori kestää lasertehoa. Hooleyen vastaavanlaiselle modulaattorille löydettiin kirjallisuudesta arvo, jossa vastaavanlaisen modulaattorin (HEO 1080p) tiedetään kestävän 270 mW tehoa 1 kHz taajuudella,⁷² joka tarkoittaa jopa 20 GW/cm² suurimpia tehoitiheyksiä. 1/e² säde laserille oli 2,6 mm.

Säteenlaajentimen positiivinen linssi (+250 mm) muutettiin +150 mm linssiksi ja pienennin muutettiin 2 linssin yhdistelmäksi, jossa linssit ovat +75 mm ja -50,8 mm. Pienemmällä suurennoksella vähemmän valoa jäi linssin kehykseen, mutta suurennos

oli silti riittävän suuri. Myös pienentimestä poistettu linssi aiheutti vähemmän valon häviöitä. Lopullinen asetus, jolla näytteet valmistettiin, on esitetty kuvassa 28.



Kuva 27: Koko asetus pulssilaserilla, jossa lasersäde tulee kuvan vasemmasta reunasta ja päättyy teleskoopin kautta mikroskoopille. Kuvassa P = peili, A = apertuuri, BE = säteenlaajennin (-50,8 mm ja +150 mm linssit), L = linssi, SLM = spatiaalinen valomodulaattori ja B = metallilevy, jolla säde "blokataan". Dikroidi peili heijastaa vain tietyt aallonpituudet läpäisten loput.



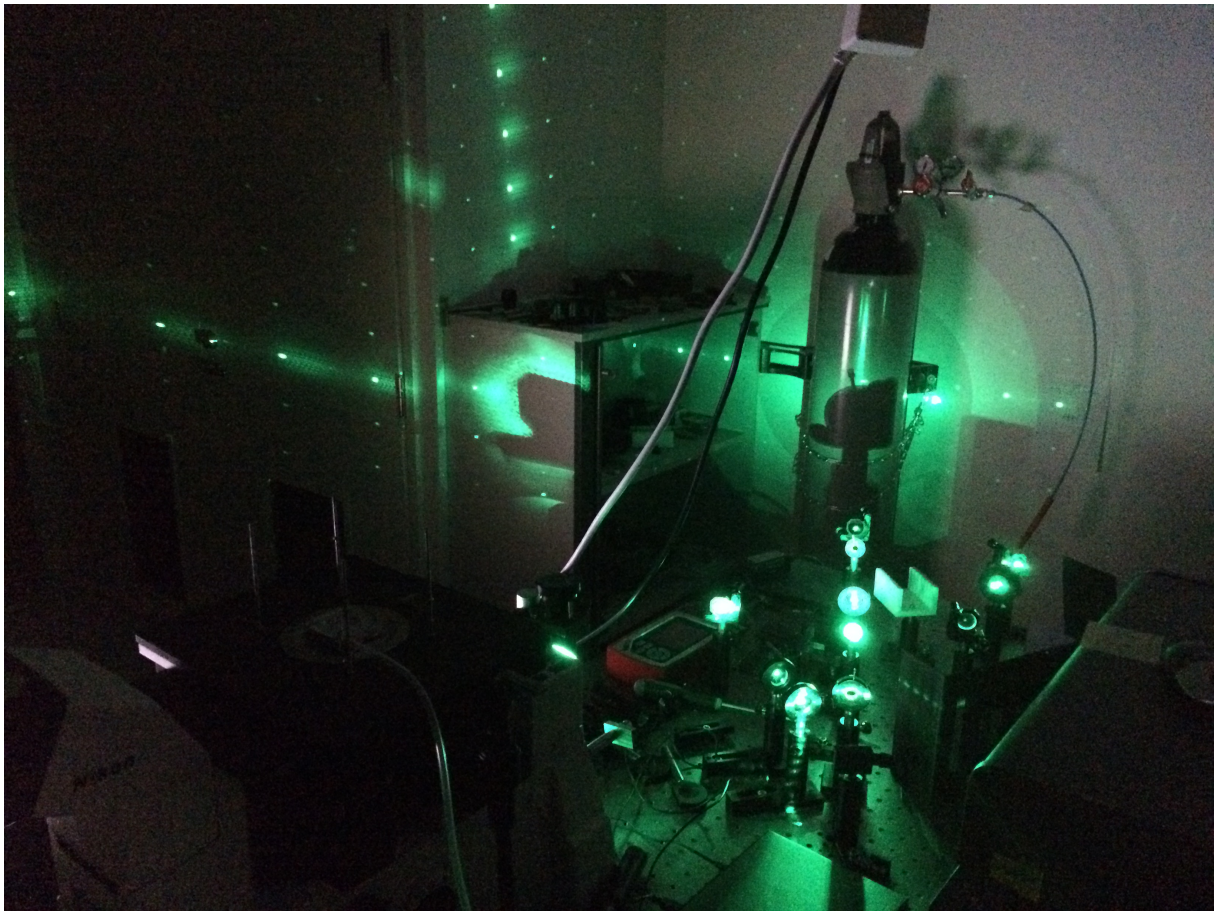
Kuva 28: Lopullinen asetelma, jolla näytteet valmistettiin. Kuvassa P = peili, A = apertuuri, BE = säteenlaajennin (-50,8 mm ja +150 mm linssit), L = linssi ja SLM = spatiaalinen valomodulaattori. Näyte sijaitsee mikroskoopin päällä ja dikroidi peili heijastaa vain tietyt aallonpituudet läpäisten loput.

8.3 Näytteiden valmistus

Kun asetelma oli linjattu sekä tarkistettu, että valoa saadaan mikroskoopin objektiville asti, aloitettiin ensimmäisen näytteen valmistus. Koko projektin ajan näytteenä käytettiin grafeenilevyä (VMH 400). Muokkausta varten levy asetettiin pidikkeeseen, joka oli typpihuuhtelussa hapen poistamiseksi (optista taontaa varten). Näytteet valmistettiin aina useampi valotus kerrallaan muuttamalla joitain parametrejä.

Näytteen valmistamisen vaiheet olivat seuraavat:

1. Kamera asetettiin mikroskoopin päälle ja se tarkennettiin mikroskoopin fokukseen, jolloin näkyi kameran sensorin kennomainen rakenne. Mikroskoopin valaisuun käytettiin apuna taskulamppua. Kameran kennon rakenne tarkistettiin toisella mikroskoopilla, jotta tiedettiin, miltä se näyttää.
2. Vaimennettu lasersäde päästettiin kameralle ja säädettiin linssifunktion avulla kuvio, joka näkyi tietokoneella kameran välityksellä, tarkaksi.
3. Näyteteline asetettiin kameran paikalle ja kohdistettiin mikroskoopin ristikko haluttuun ruutuun ja aloitettiin valotus. Tarvittaessa, jos näytteen otti pois, voitiin tarkistaa, että vaimennettu lasersäde oli mikroskoopin hiusristikon keskellä.



Kuva 29: Käynnissä oleva näytteenvalmistus ja siitä aiheutuva hajavallo.

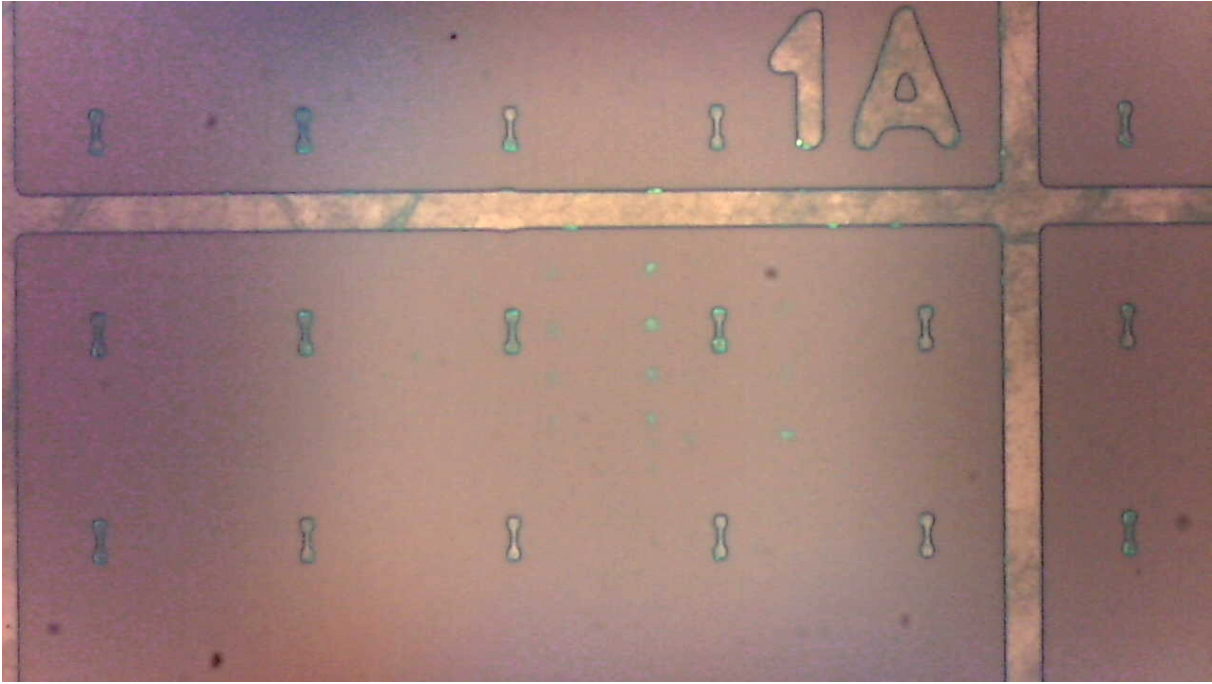
Kuvasta 29 voidaan nähdä, että modulaattori aiheutti voimakkaasti diffraktiota/hajavalloa. Suurilla lasertehoilla heijastuksien kanssa piti olla varovainen. Kun asetelma on täysin valmis, eikä se vaadi enää muutoksia yksi vaihtoehto on koteloida se muovilevyillä, jolloin heijastuksia ei tule.

8.4 1. Näyte

Ensimmäinen kokeiltu kuvio oli 2 viivaa (200x200 px) sen yksinkertaisuuden vuoksi ja ensimmäiset kuviot tehtiin ruutuun 2A. 2 viivan kuvioista saataisiin tietoa sekä x-että y-akselin suhteen. Näytteitä valmistettiin samalla kuviolla käyttäen ensimmäisen apertuurin jälkeen mitattuja tehoja 5 mW, 25 mW ja 130 mW, joista jokaisella teholla valmistettiin 1 min ja 5 min näytteet (yht. 6 kpl). Ohjelman linssifunktion arvona oli -66. Mikroskoopin päältä tehoarvoksi mitattiin 86 μ W tehon ollessa apertuurin jälkeen 5 mW.

Seuraavana päivänä suoritettiin ensimmäisen näytteen toinen eli grafeenin hapettaminen. Tätä varten näyteteline poistettiin typpihuuhtelusta. Hapetussarja suoritettiin 1 minuutin valotusajalla käyttäen tehoja 20 mW, 40 mW, 60 mW ja 80 mW. Linssifunktion arvo oli -64. Hapetussarja tehtiin taottujen kuvioiden alapuolelle 2A-ruutuun.

Alustavasti näytteet tarkistettiin ensin optisella mikroskoopilla, jolla voitiin tutkia, tapahtuiko pinnassa mitään muutoksia. Pääosin näytteiden analysointi hoidettiin käyttäen Nanotalon atomivoimamikroskooppia (Bruker Dimension Icon (2016)). Tämän avulla saatiin kuvannettua haluttu alue, johon kuvio oli tähdätty. Lisäksi saatiin tietoa kuvion pinta-alasta sekä korkeudesta. Etenkin taotun alueen korkeus kertoo, kuinka hyvin valmistus on onnistunut.

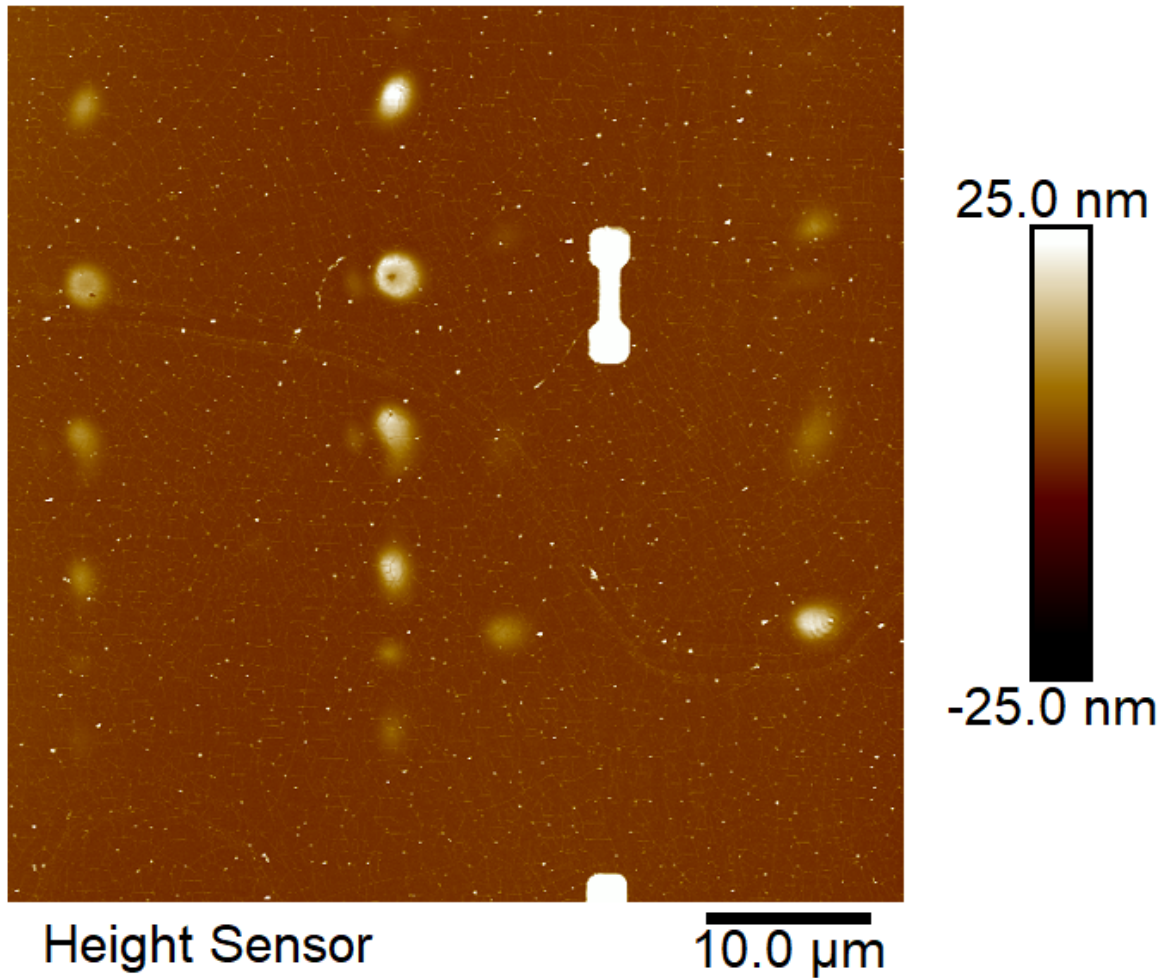


Kuva 30: Optisella mikroskoopilla kuvannetut 2A-ruudun 2 viivan kuviot, jotka näkyvät vihreinä pisteinä.



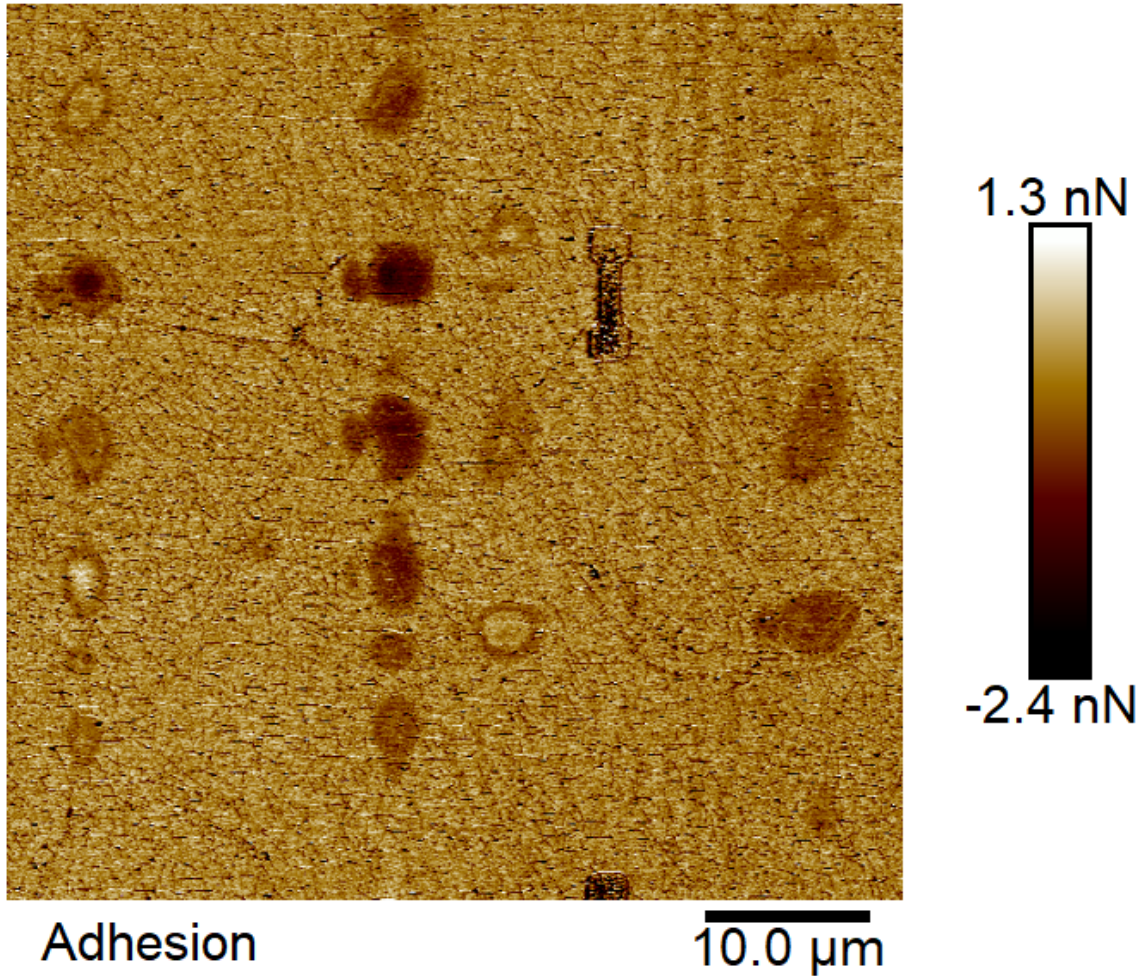
Kuva 31: 2 viivan kuviot tarkennettuna, joista parhaiten erottuu 1 minuutin 130 mW oikea viiva.

Kuvista 30 ja 31 voidaan nähdä, että ensimmäisen kokeen tapauksessa optisella mikroskoopilla oli mahdollista havaita muutoksia grafeenissa. Kuitenkin vain korkeimman tehon kuviot olivat erotettavissa.



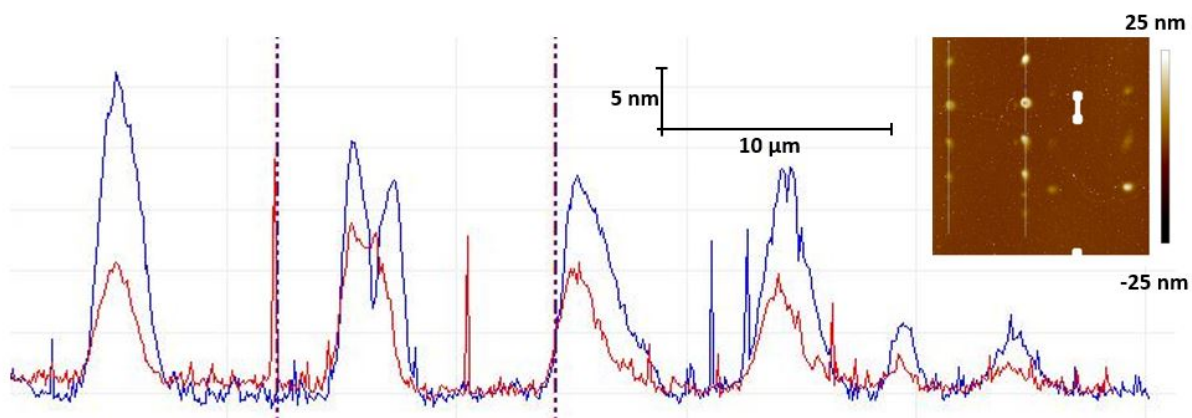
Kuva 32: 130 mW:n teholla valmistetut 1 ja 5 minuutin 2 viivan kuviot.

Kuvassa 32 näkyy korkeimman tehon (130 mW) kahden viivan kuviot 1 ja 5 minuutin valotuksella. Jostain syystä 1 minuutin pisteet ovat korkeampia kuin 5 minuutin, jolle ei löydetty loogista perustelua. Tämä ilmiö ei kuitenkaan toistunut myöhemmissä kokeissa, vaan aina pidemmän valotuksen kuviot olivat korkeimpia.



Kuva 33: 2 viivan kuviot adheesiokanavalla.

Sama kuvio adheesiokanavalla, jonka avulla osa matalammista pisteistä on helpompi huomata. Pisteet eivät ole keskenään kovinkaan yhdenmuotoisia, mutta niiden välinen etäisyys niin x- kuin y-suunnassa näyttää pysyvän lähes vakiona. Tuloksista voitiin päätellä, että viivat hajautuvat y-suunnassa toisistaan ja jokainen taottu piste vastasi yhtä pikseliä bittikartassa. Yksi mahdollinen idea kuvion parantamiseksi oli bittikartan koon suurentaminen 200x200 px koosta, jos se pienentäisi pisteiden välistä y-suuntaista etäisyyttä. Lisäksi asetelman linjauksella uskottiin olevan suuri merkitys kuvion onnistuvuuteen. Linjaus mahdollisesti myös vaikutti y-akselilla kuvion venymiseen/erottumiseen, etenkin jos lasersäde ei ollut täysin yhdenmuotoinen, vaan esim. hieman soikea.



Kuva 34: Korkeusprofiili 1 minuutin 130 mW viivoille. Oikea viiva on kuvassa sininen ja kasvanut huomattavasti vasenta viivaa enemmän.

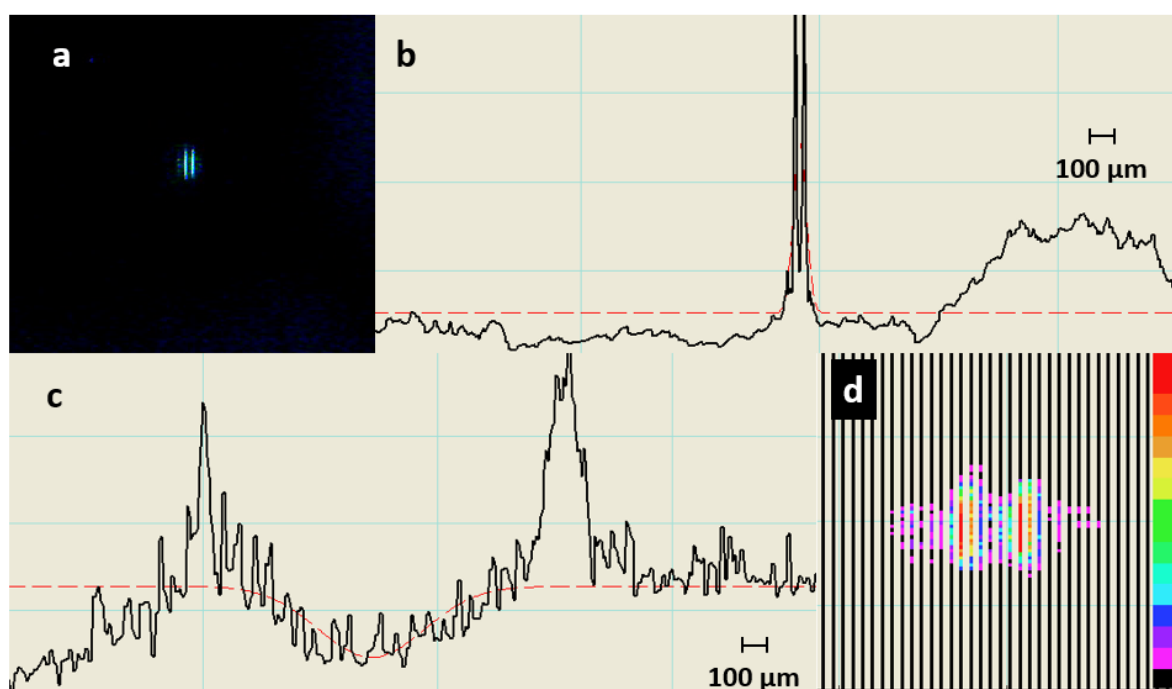
Ensimmäisen näytteen 130 mW 1 min kuvion oikeanpuoleisen viivan ylin piste oli n. 20 nm korkea. Kuvasta 34 voidaan huomata, että teho ei ollut jakautunut tasaisesti kuvioille, vaan oikeanpuoleinen viiva oli intensiivisempi ja kasvoi enemmän. 5 minuutin valotuksen korkeusprofiili on liitteessä 2 (kuva 3). Jostain syystä pidemmän valotuksen pisteet eivät tässä kokeessa kasvaneet yhtä paljon kuin 1 minuutin pisteet.

Lisäksi hapetussarjoille mitattiin korkean resoluution AFM-mittaus liite 2 (kuva 4), jossa ei kuitenkaan näkynyt mitään muutoksia. Koska taonnalla saatiin alustavasti jo lupaavia tuloksia, jätettiin hapetus tässä vaiheessa pois näytteiden valmistuksesta.

1. kokeen jälkeen suoritettiin vertailu, jossa teholumkia otettiin sekä apertuurin jälkeen että mikroskoopin päältä. Tehon ollessa 5 mW apertuurilla mikroskoopin päältä mitattiin 0,08 mW. Kun taas apertuurilla mitattu teho oli 130 mW, mikroskoopin päältä mitattiin 2,08 mW. Täten 1 mW apertuurilla vastasi vain 0,016 mW mikroskoopin päällä, missä näyte sijaitsi ja tarkoitti, että vain 1,6 % valosta kulkeutui näytteelle. To-ki tässä kokeessa asetelman optimaalinen linjaus sekä tehomittarin epätarkka asettelu mikroskoopin päällä vaikuttivat asiaan. Ja kuten 1 kokeesta voitiin huomata, tehoa oli silti riittävästi optista taontaa varten.

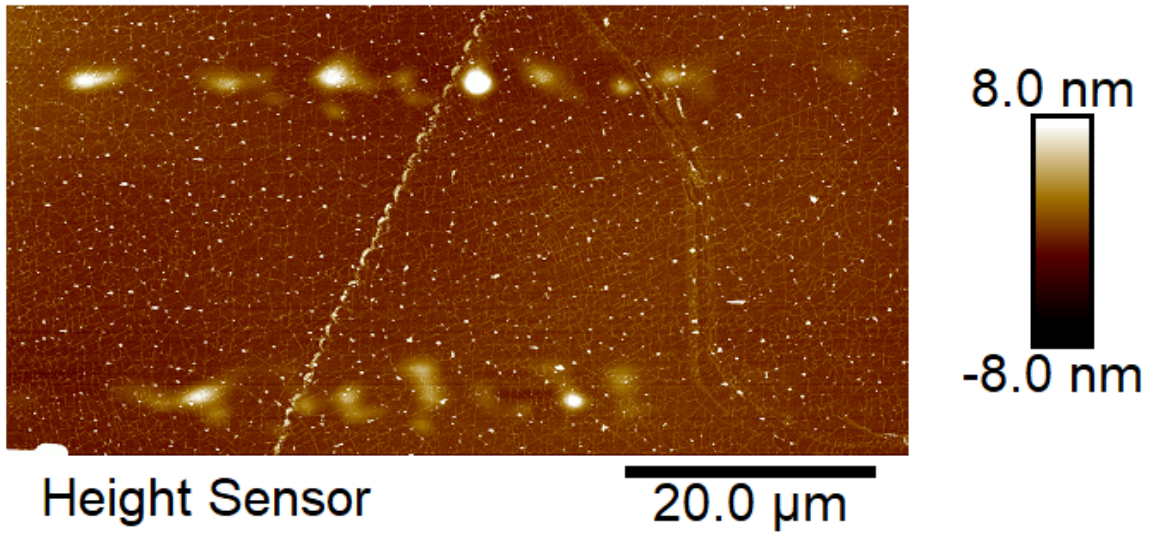
8.5 2. Näyte

Toisen näytteen tarkoitus oli valmistaa lisää 2 viivan kuvioita edellistä koetta korkeammalla teholla (linssifunktio -66, teho 211 mW ja valotusajat 1/5 min) sekä kokeilla 3x3 pikselin matriisia (200x200 px), jossa pisteiden väli on 1 pikseli, linssifunktio -66, teho 182,3 mW ja valotusajat 1 ja 5 min. Lisäksi vastaavat 2 näytettä tehtiin myös linssifunktion arvoa -65 käyttäen. Samalla kuviolla tehtiin myös korkeamman tehon (211 mW) 1 ja 5 min valotuksen linssifunktion ollessa -66. Yhteensä tässä valotuksessa tehtiin siis 8 eri kuviota.



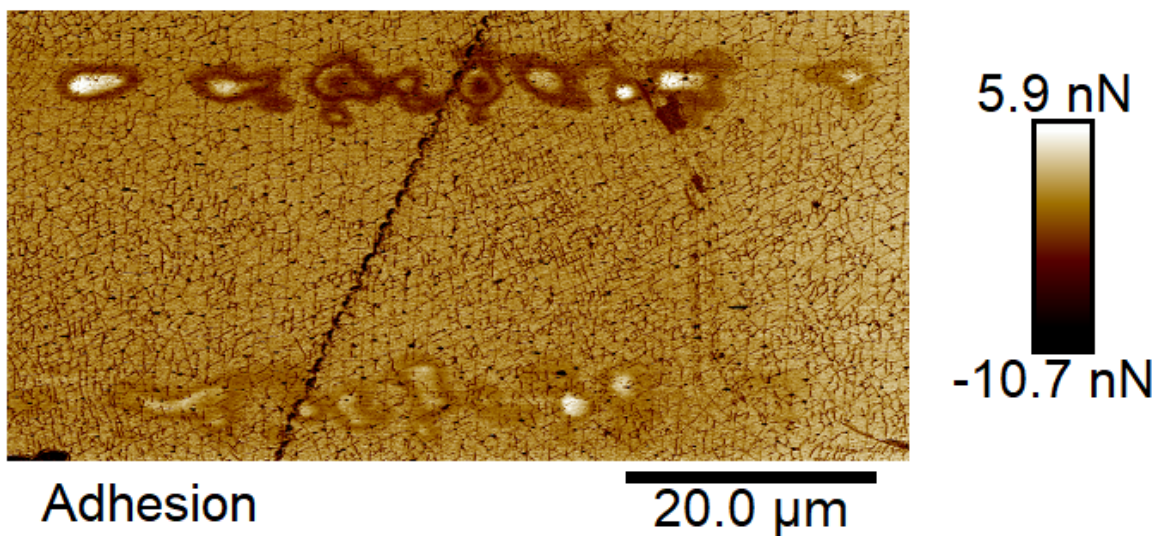
Kuva 35: Kahden viivan kuvio web-kameralla havainnoituna mikroskoopin päältä (linssifunktio -66). Kuvassa a on web-kameran kuva, b on x-akselin intensiteetti paikan funktiona, c on y akselin intensiteetti paikan funktiona ja d eräänlainen lämpökartta tehojakaumasta web-kameran kuvan perusteella.

Kuvassa 35 näytetään, miltä laserkuviot pulssilaseria käytettäessä näyttivät web-kameralla havaittuna. Tehojakaumasta päätellen viivojen olisi pitänyt olla hyvinkin teräviä sekä yhtenäisiä. AFM-mittaukset aloitettiin 2 viivan kuvioista, koska niillä saatiin tuloksia myös ensimmäiselle näytteelle.



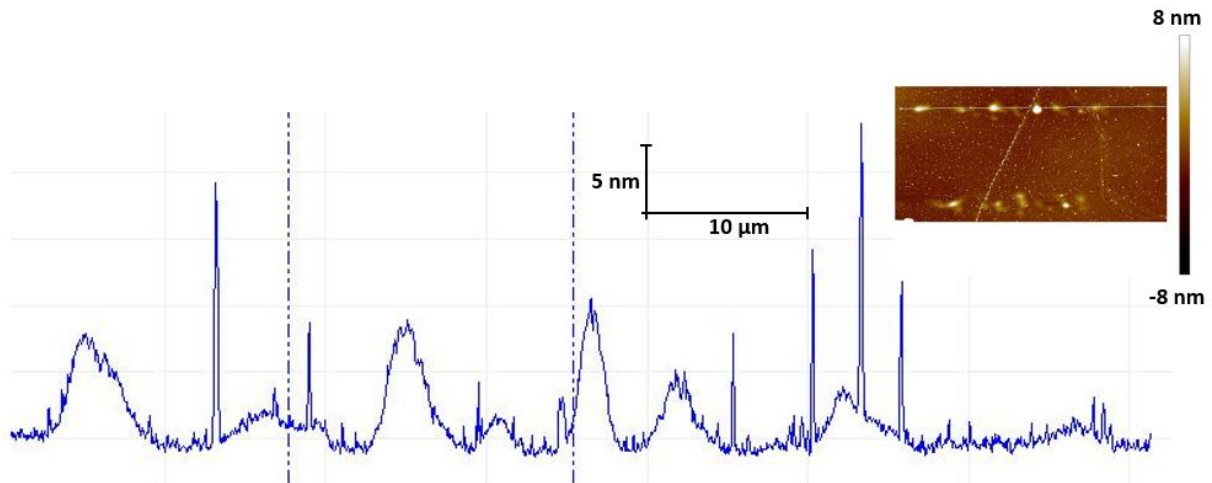
Kuva 36: 2 viivan kuvio 211 mW teholla ja 5 minuutin valotuksella.

Kuvassa 36 pidemmällä valotuksella nähdään, että kahden viivan kuvio onnistui osittain jälleen, mutta tällä kertaa pisteitä näytti olevan enemmän. Kuviot olivat tällä kertaa loogisesti korkeampia ja intensiivisempiä. Lisäksi vasen viiva (kuvassa alempi) oli kasvanut vähemmän. Oli kuitenkin mahdollista, että moduloitu säde jollain tavalla muuttui mikroskoopissa, jolloin se ei osunut tasaisesti näytteelle.



Kuva 37: 2 viivan kuvio 211 mW teholla ja 5 minuutin valotuksella kuvannettuna adheesiokanavalla.

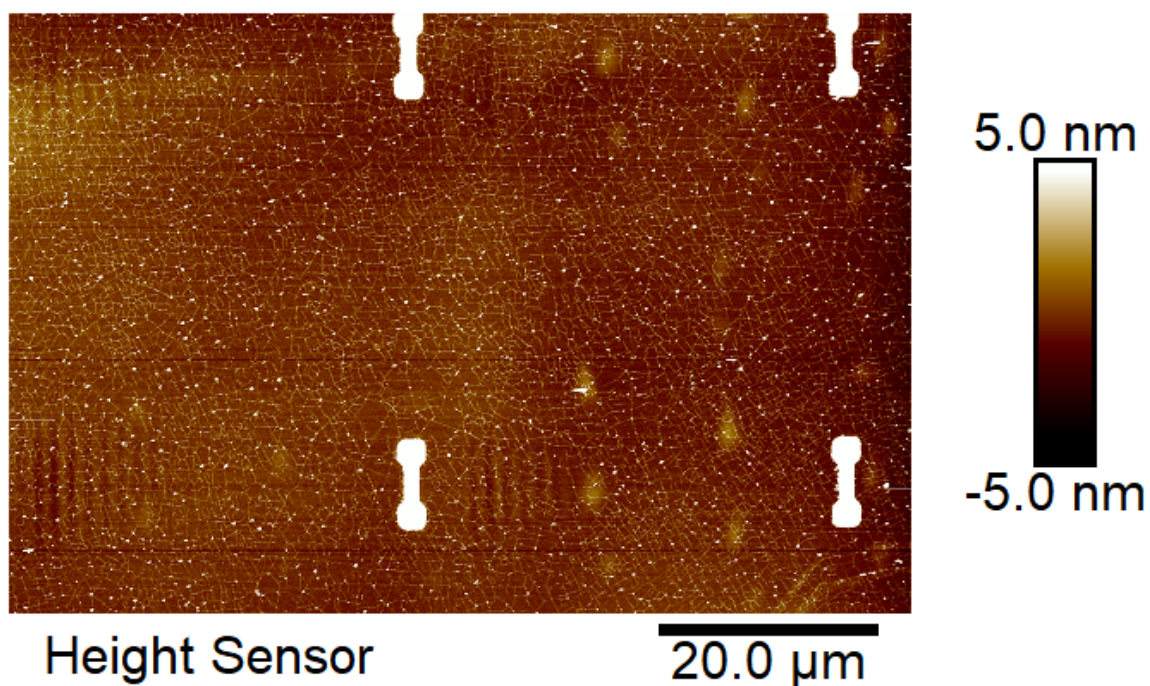
Kuvassa 37 kuviot olivat osittain enemmän yhtenäisiä, mutta tällä kertaa paljon matalampia. Lisäksi pisteiden muodot olivat hyvin satunnaisia tai soikioita. Kuitenkaan viivojen keskenään vastaavia pistepareja ei enää ollut niin selvästi erotettavissa kuin ensimmäisen näytteen tapauksessa. Yksi tärkeimmistä kehityskohteista oli saada kuviot yhtenäisiksi ja vastaamaan tietokoneella nähtyjä kuvioita.



Kuva 38: Korkeusprofiili 5 minuutin 211 mW oikeanpuoleiselle viivalle.

Poikkileikkaus (kuva 38) osoitti, että pidemmällä valotuksella saatiin tällä kertaa korkeammat rakenteet, mikä on loogisempaa kuin ensimmäiset tulokset. Kuitenkin pisteet olivat kasvaneet vain noin 5-10 nm. Vastaavat tuloksen 1 minuutin valotukselle on esitetty liitteessä 3.

Näytteen 3x3 kuviot havaittiin jostain syystä ruudun 2A alaosassa, kun 3A ruudun yläosaa skannattiin alustavasti kuvioita etsiessä. Eroa tähdättyyn paikkaan oli kymmeniä mikrometrejä, joten kyseessä oli hyvin suuri poikkeama. Erikoista oli myös, että 2 viivan kuvio osui lähes keskelle tähdättyä paikkaa. Matalamman tehon (183,2 mW) kuvioista vain 5 minuutin kuviot olivat havaittavissa, korkeamman tehon kuvioista molemmat näkyivät.



Kuva 39: Useampi 3x3 matriisi näkyy hyvin haaleana kuvan oikeassa reunassa. Rakente ei kasvanut kuitenkaan juurikaan ja niiden paikka on hyvin eri, mihin ne yritettiin tehdä.

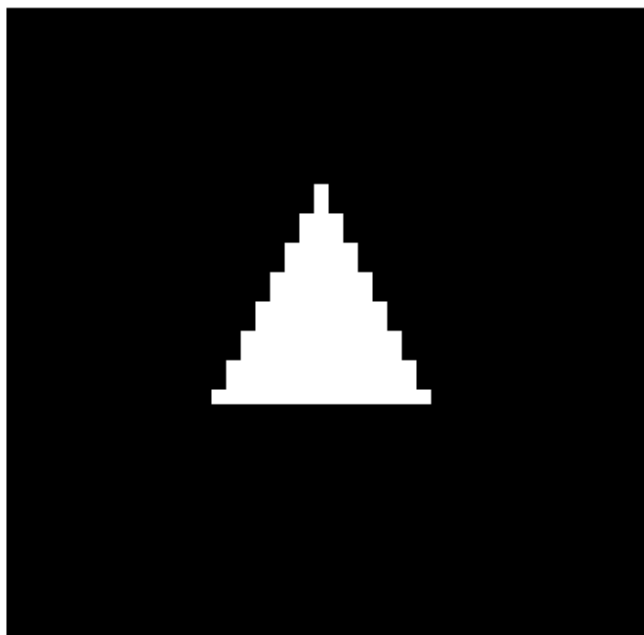
Kuvasta 39 voitiin havaita useampia matriiseja, joista osa oli mahdollisesti päällekkäin kuvan oikeassa reunassa. Jostain syystä matriisit eivät olleet tähdätyssä paikassa, kuten 2 viivan kuviot. Myös matriisien tapauksessa pisteiden välinen etäisyys pysyi melko vakiona. Kuitenkaan kuviot eivät olleet kasvaneet juuri yhtään, ja ne näyttivät olevan hieman vinossa (salmiakin muotoisia). Dissipaatiokanava matriiseille on esitetty liitteessä 3 (kuva 8).

8.6 3. Näyte

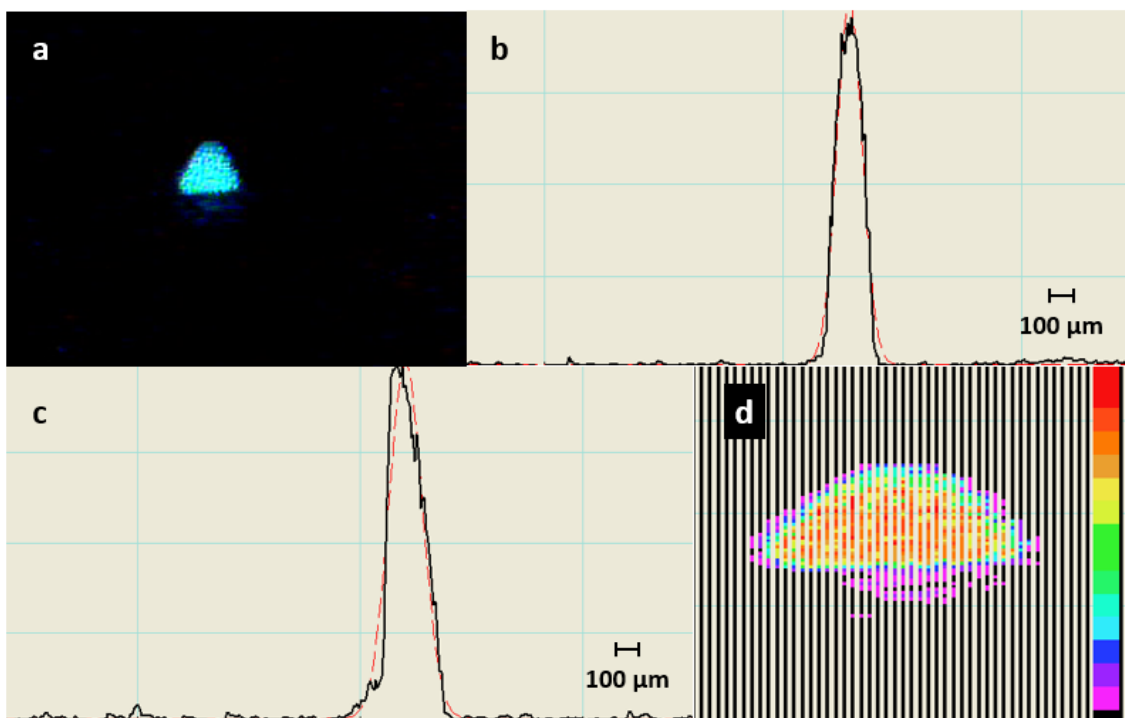
Kolmannen näytteen tarkoitus oli kokeilla isompaa kuviota, 15x15 px kolmiota sekä parhaiten toimivaksi todettua 2 viivan kuviota. Kolmiot tehtiin 4A ruutuun ja 2 viivan kuviot 4B ruutuun. Tämän näytteen yhteydessä otettiin käyttöön ohjelman toinen sisäinen funktio, inversio, jonka avulla osaan kuvioista saatiin ainakin silmämääräisesti enemmän valotehoa. Inversiofunktio käänsi harmaaväriskaalan arvon sekä myös linssifunktion arvon. Inversion käyttö opeteltiin laitteen manuaalista²⁰.

Kolmiosta valmistettiin yhteensä 6 näytettä, jotka olivat linssifunktio +69, teho 179 mW ja valotusajat 5/10 min, jotka tehtiin inhimillisen virheen takia kaksi kertaa (yht. 4 näytettä), joiden lisäksi tehtiin vielä yhteensä kaksi näytettä samalla teholla sekä 10 minuutin valotuksella linssifunktion ollessa +68 sekä +70.

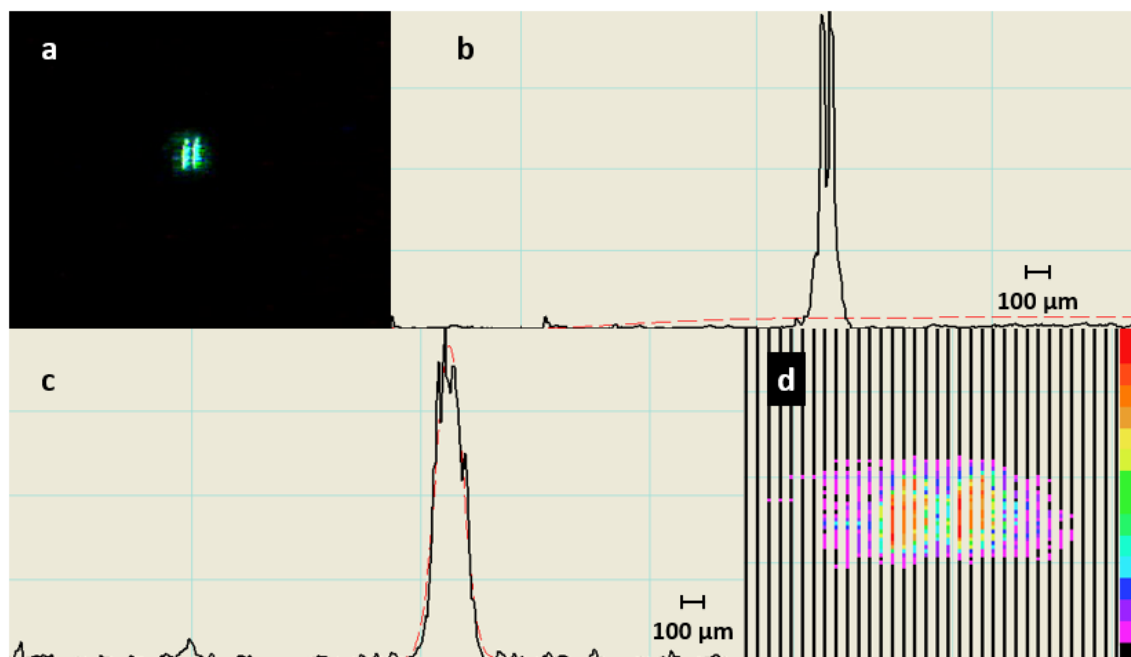
2 viivan kuvioista tehtiin 4 eri näytettä käyttäen arvoja linssifunktio -67, 5 min valotus ilman inversiota sekä inversion kanssa sekä 10 min valotus ilman inversiota sekä inversion kanssa. Vastaavasti 4 näytettä valmistettiin muuttamalla linssifunktio arvoon -66.



Kuva 40: 15x15 kolmion bittikartta, jota käytettiin 3. näytteen kolmioiden valmistuksessa.



Kuva 41: Kolmio web-kameralla havainnoituna mikroskoopin päältä (linsifunktio +68, ei inversiota). Kuvassa a on web-kameran kuva, b on x-akselin intensiteetti paikan funktiona, c on y akselin intensiteetti paikan funktiona ja d eräänlainen lämpökartta tehojakaumasta web-kameran kuvan perusteella.

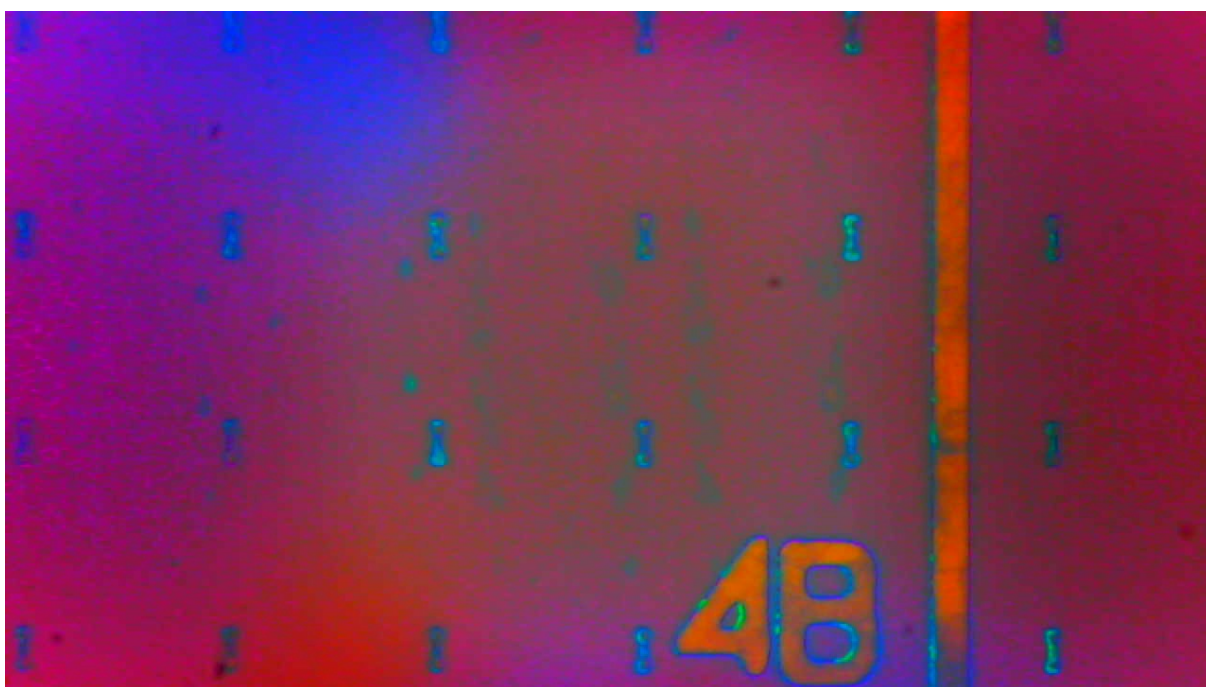


Kuva 42: 2 viivan kuvio web-kameralla havainnoituna mikroskoopin päältä (linsifunktio -67, ei inversiota). Kuvassa a on web-kameran kuva, b on x-akselin intensiteetti paikan funktiona, c on y akselin intensiteetti paikan funktiona ja d eräänlainen lämpökartta tehojakaumasta web-kameran kuvan perusteella.

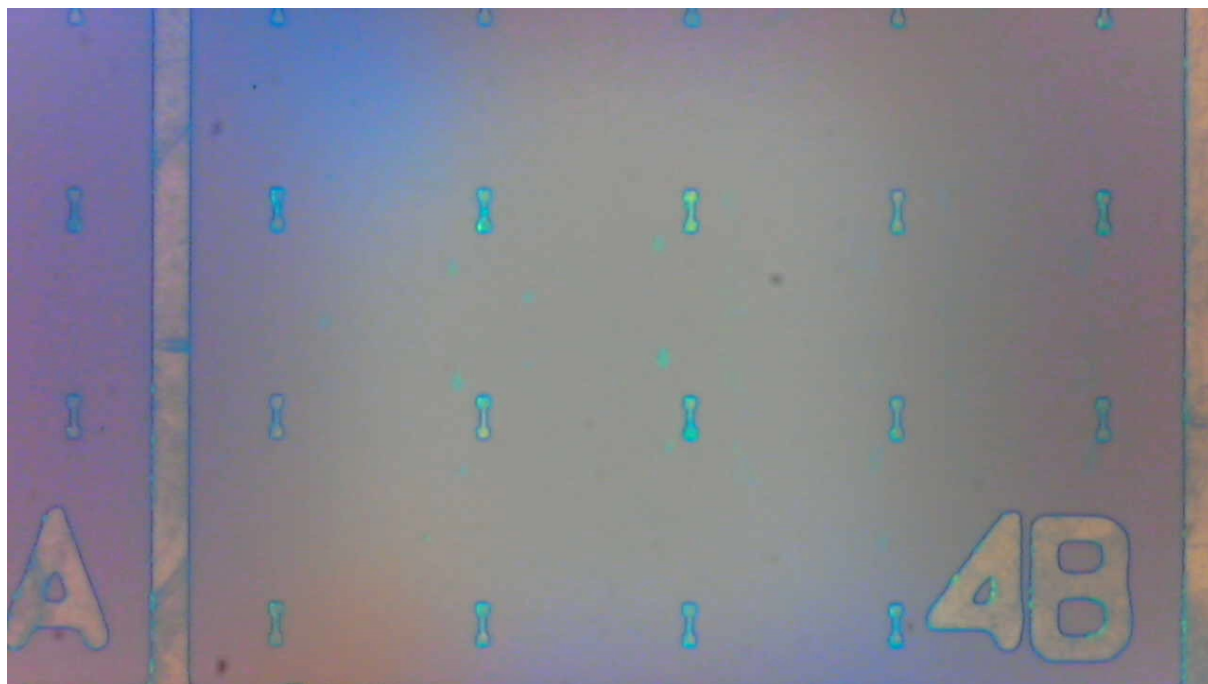
Kuvat 41, 42 sekä liite 4 (kuvat 9, 10 ja 11) esittävät kuinka linssifunktion muuttaminen sekä inversion käyttäminen vaikuttivat kameralla havaittuihin kuvioihin. Etenkin inversion käyttäminen 2 viivan kanssa tuotti huomattavan eron 2 viivan tehojakauksissa. Kyseisiä kuvioita käytettiin myös tämän näytteen valmistuksessa.

Ensimmäisenä tutkittiin alueita, joihin yritettiin valmistaa kolmioita kuvan 41 kaltaisella maskilla. Kolmioiden alueille suoritettut AFM-mittaukset on esitetty liitteessä 5. Yhdellekään valmistetulle kolmiolle ei kuitenkaan havaittu mitään muutosta korkeus- tai adheesiokanavalla eivätkä kuviot olleet myöskään ajautuneet muualle grafeenilevyllä, kuten 3x3 matriisien tapauksessa.

Tämän näytteen tapauksessa laajan alueen valmistaminen ei siis onnistunut. Koska jokaiselle kolmiolle tehoasetus oli sama eikä inversiota käytetty, voidaan todeta, että linssifunktion arvolla ei ollut vaikutusta lopputulokseen, vaikka kameralla ero eri arvojen oli mahdollista huomata. Kolmio oli lisäksi kooltaan sekä pikselilukumäärältään hyvin suuri, joten mahdollisesti tehoa ei ollut tarpeeksi.

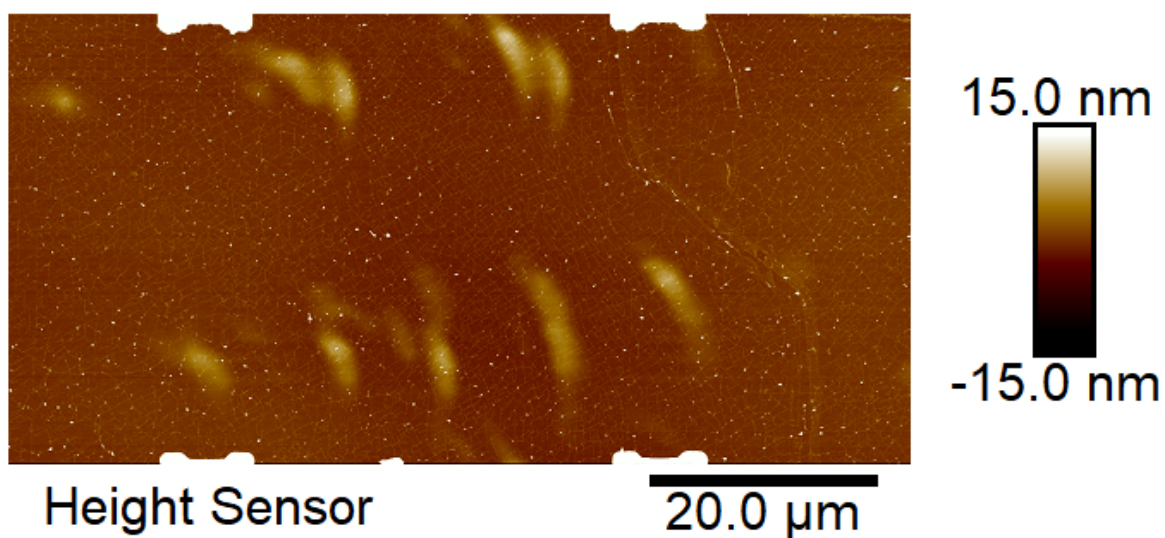


Kuva 43: 4B ruudussa näkyvät 2 viivan kuviot (2 kpl). Kuvan väritystä muutettu, jotta kuviot näkyvät paremmin.



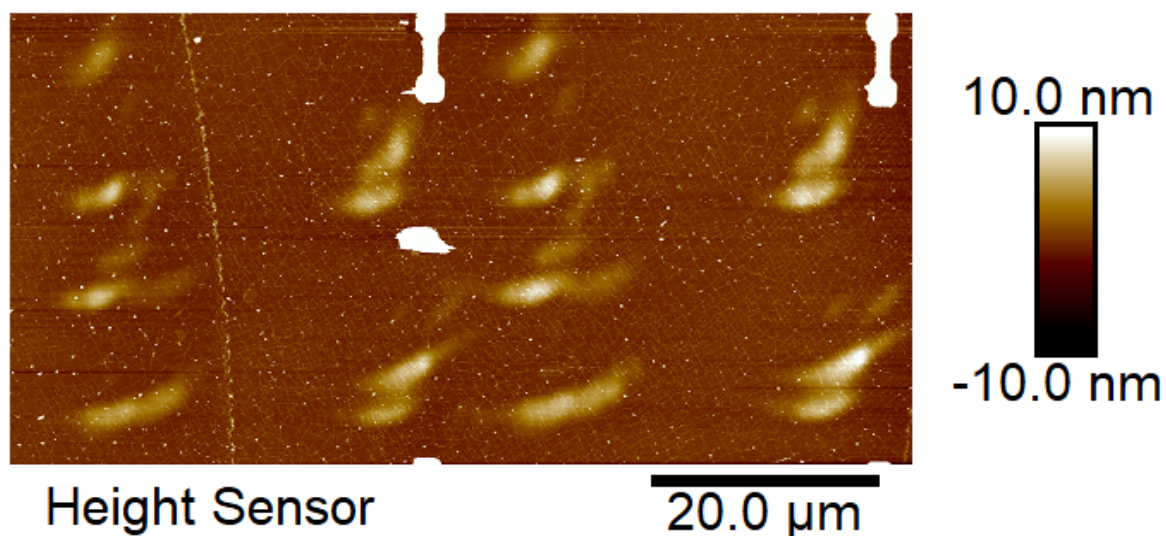
Kuva 44: 4B ruudun keskellä näkyy joitain yksittäisiä pisteitä kahden viivan kuvioista.

Kuvissa 43 ja 44 näkyy 4B ruutuun valmistettuja kuvioita, jotka onnistuttiin näkemään jo optisen mikroskoopin avulla, kuten ensimmäisen näytteen kanssa. Kuitenkin verrattuna ensimmäisen kokeen pisteisiin, kuviot olivat paljon himmeämpiä, joten kasvua tiedettiin jo tässä vaiheessa olevan vähemmän.



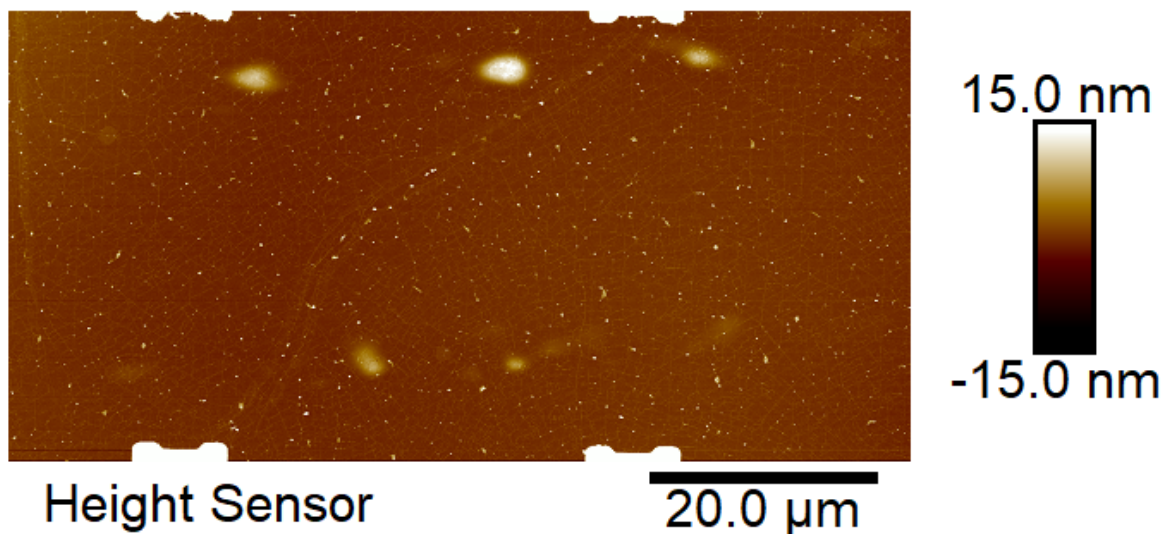
Kuva 45: 2 viivan kuvio 179 mW teholla, 10 minuutin valotuksella, linsifunktio -67 ja inversiota käyttäen.

Tällä kertaa kahden viivan kuviot olivat jostain syystä levinneet myös x-suunnassa, kuten kuvasta 45 voidaan huomata. Vasen viiva (kuvassa alempi) sisälsi tällä kertaa enemmän pisteitä. Oikeanpuoleisesta viivasta voitiin havaita kaksi pisteparia, jotka ovat toisistaan lähes samalla etäisyydellä. Adheesiokanavan mittausta on esitetty liitteessä 6 (kuva 14). Kuvassa näkyi hieman poikittaisia viivoja, joka viittasi siihen, että AFM:n kärjessä saattoi olla jokin roska, kuten pölyhiukkanen. Myös samoilla parametreilla valmistettu 5 minuutin vastaava kuvio on esitetty liitteessä 6.

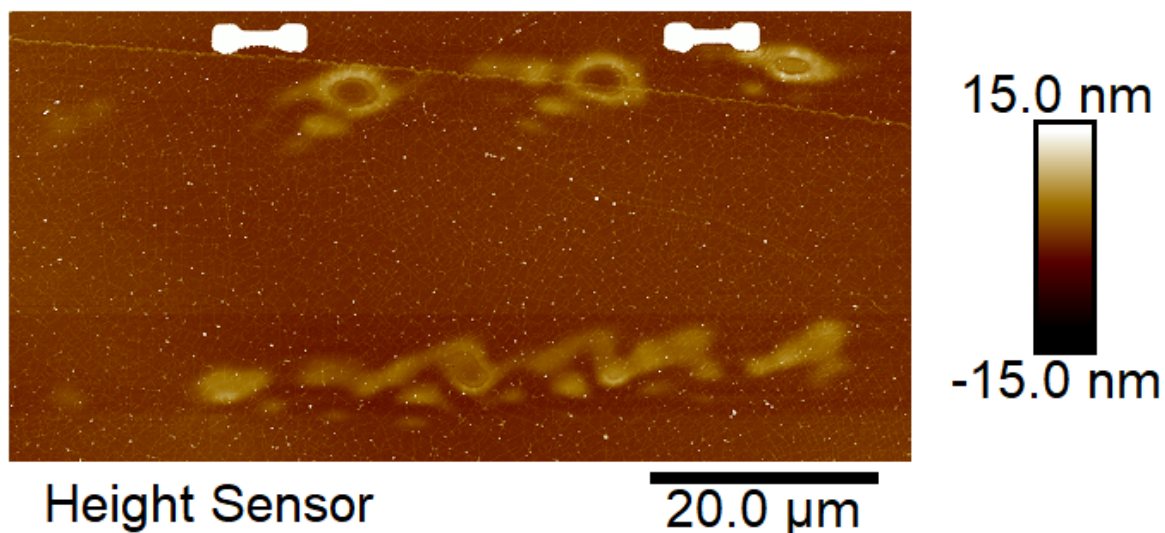


Kuva 46: 2 viivan kuviot 179 mW teholla, 5 ja 10 minuutin valotuksella, linssifunktio -67 ja inversiota käyttäen vierekkäin.

Kuvassa 46 olevien 5 ja 10 minuutin valotusten huomataan olevan täysin identtisiä muodollisesti. Ainoastaan intensiteetit olivat pidemmällä valotuksella jälleen suurempia, mikä oli täysin loogista. Adheesiokanavan mittausta on esitetty liitteessä 6 (kuva 17), jossa pidempi valotus näkyi pinnan voimakkaampana adheesiona.



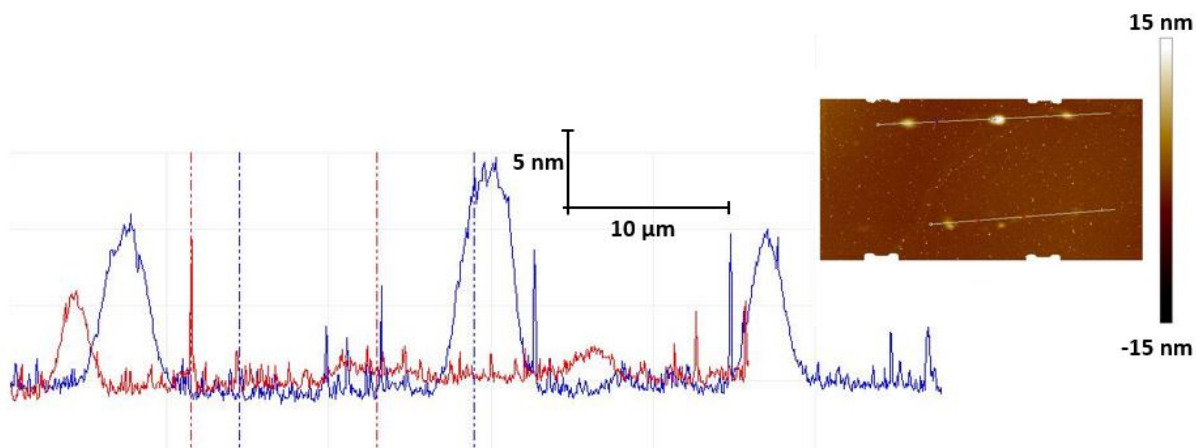
Kuva 47: 2 viivan kuvio 179 mW teholla, 10 minuutin valotuksella, linssifunktio -66 ja ilman inversiota.



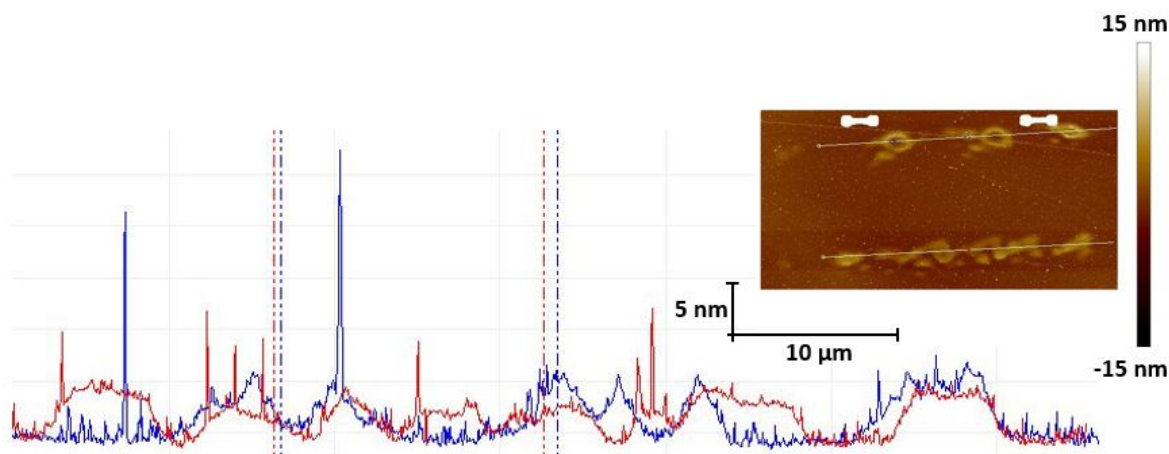
Kuva 48: 2 viivan kuvio 179 mW teholla, 10 minuutin valotuksella, linssifunktio -66 ja inversiota käyttäen.

Seuraavaksi verrattiin inversion käyttämistä 2 viivan kuviolle. Kun inversiota ei ollut käytössä (kuva 47), saatiin oikealle viivalle muodostettua hyvin selkeitä pisteitä, tosin lukumäärältään vain 3 kappaletta. Kun inversio taas otettiin käyttöön (kuva 48), kuvioista hävisivät pisteet ja muokkaus tapahtui pisteitä ympäröiville alueille. 10 minuutin valotuksen adheesiomittaukset ovat esitettyinä liitteessä 6 (kuvat 18 ja 19), kuten

5 minuutin vastaavat mittaukset (korkeus- ja adheesiokanavat). Jos kuvioita vertasi keskenään, voitiin huomata, että inversion ollessa käytössä terävät pisteet hävisivät ja kuvioksi muodostui alue niiden ympäriltä. Optimaalisin tilanne vaikutti olevan tämän perusteella valmistaa kuviot sekä ilman inversiota sekä sen kanssa. 3. näytteen tuloksista saatiin menetelmän parantamisen kannalta hyvin paljon arvokasta tietoa.



Kuva 49: Poikkileikkaus 10 minuutin valotuksen ja ilman inversiota olevalle 2 viivan kuviolle.



Kuva 50: Poikkileikkaus 10 minuutin valotuksen ja inversion kanssa olevalle 2 viivan kuviolle.

Kuvat 49 ja 50 sekä liite 6 (kuvat 22 ja 25) osoittivat inversion vaikutuksen korkeusprofiileihin. Ilman inversiota rakenteet olivat korkeampia ja pistemäisempiä, kun taas inversion kanssa laajempia, mutta matalampia. Suurin korkeus tässä kokeessa oli noin 15 nm.

8.7 Tehomittaukset

4B-ruudun analysoinnin jälkeen asetelmaan suoritettiin viimeiset muutokset ennen tämän työn viimeisen näytteen valmistamista. Mikroskoopin peili muutettiin 50/50 peilistä 100 % heijastavaksi dikroidi (dichroic) peiliksi (552 nm), jolla saatiin tuplatua valoteho näytteellä. Tämän pitäisi jo itsessään vaikuttaa hyvin paljon näytteiden valmistuksessa.

Kun linssifunktion arvon merkin (+/-) huomattiin vaikuttavan saadun valon määrään, suoritettiin useammille kuvioille testi, jossa verrattiin saman arvon negatiivista sekä positiivista lukua samalle kuviolle.

Taulukko 6: Eri kuvioille mitatut tehoarvot

Kuvio	Koko (px)	Teho μW (Linssi +65)	Teho μW (Linssi -65)
2 viivaa	7 px per viiva, 3 px väli	26	400
3 viivaa	3x3, 1 px väli	353 (Linssi +63)	72 (Linssi -62)

Kuvio	Koko (px)	Teho μW (Linssi +65)	Teho μW (Linssi -65)
Kolmio	5x5	380	100
	7x7	425	100
	9x9	470	90
	11x11	450	90
	13x13	500	89
	15x15	500	100

Kuvio	Koko (px)	Teho μW (Linssi +65)	Teho μW (Linssi -65)
Neliö	5x5	540	107
	9x9	420	116
	13x13	430	111

Taulukosta 6 voitiin huomata, että muille kuvioille kuin 2 viivalle positiivinen linssifunktion arvo antoi paljon voimakkaamman intensiteetin. Tämä selittänee mm. miksi 3x3 matriisi tai kolmiot eivät onnistuneet suunnitellulla tavalla. Syy miksi negatiivisia arvoja käytettiin hyvin pitkään, oli tottumus 2 viivan tapauksesta, jossa negatiivisen arvon huomattiin olevan toimiva.

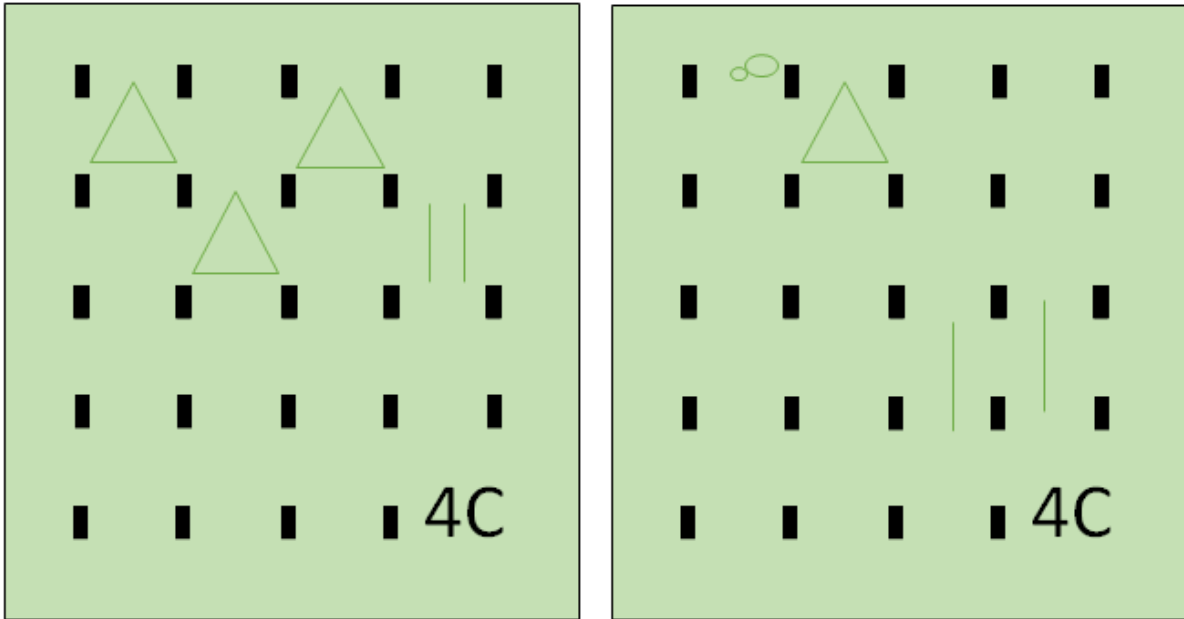
8.8 4. Näyte

Viimeinen näyte suoritettiin ruutuun 4C. Linjauksen optimoinnin, mikroskoopin peilin vaihdon sekä tehomittauksista saatujen tietojen jälkeen myös laajemman alueen valmistamista päätettiin yrittää uudelleen. Viimeisessä valmistuksessa tehtiin yhteensä 4 kuviota, joiden bittikartat ovat kuvassa 51.



Kuva 51: Viimeisessä näytteiden valmistuksessa käytetyt bittikartat (2 viivaa ja 5x5 kolmio), joista 2 viivan kuvio on ollut käytössä koko työn ajan.

Valmistetut kuviot olivat 5x5 kolmio, teho näytteellä 2 mW, linssifunktio +67, 10 min, ilman inversiota ja inversion kanssa (2 kuviota), 5x5 kolmio, teho näytteellä 4,3 mW, linssifunktio +67, 10 min, ilman inversiota ja viimeisenä 2 viivaa, teho näytteellä 3,1 mW, linssifunktio -65, 10 min, ilman inversiota. Kuvioiden suunnitellut sekä todelliset paikat on esitetty kuvassa 52.

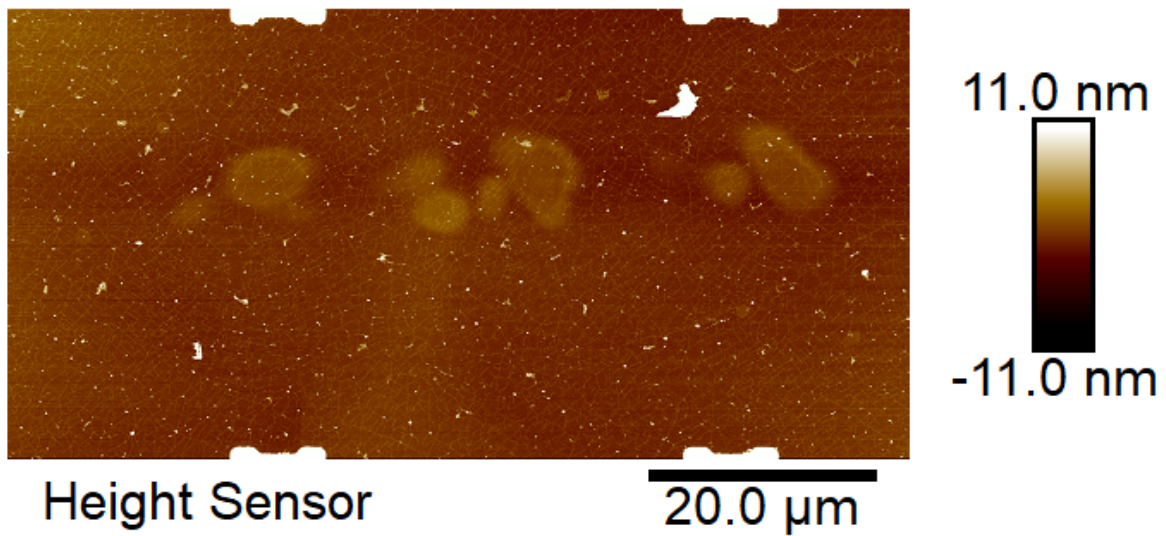


Kuva 52: Kuvassa vasemmalla viimeisen kokeen suunniteltu toteutus ja oikealla löydettyt kuviot.

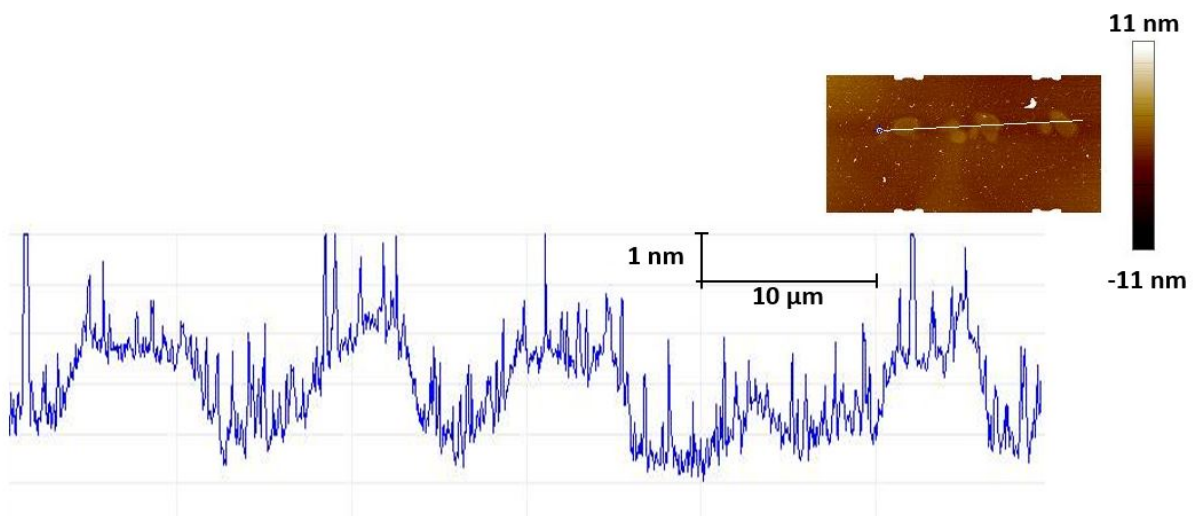
Valmistuksen jälkeen optisella mikroskoopilla ei näkynyt kasvua, mutta alueet mitattiin silti AFM:lla. Vaikuttavia tekijöitä huonoon kasvuun olivat näytteen lyhytaikainen typpihuuhtelu sekä suuri ilmankosteus lämpimän sään takia.

Mittaukset aloitettiin etsimällä kolmiota 4C-ruudun vasemmasta yläreunasta. Skannaukset esitetty liitteessä 7 (kuvat 26 ja 27). Valotetulla alueella ei havaittu mitään muutoksia, kuten kuvat osoittavat.

2 viivan kuviosta havaittiin toinen viiva (kuva 53) kuvan 52 osoittamassa paikassa. Rakenne oli jälleen hyvin hajanainen joukko pisteitä, joiden koko vaihteli voimakkaasti. Adheesiomittaus esitettyä liitteessä 7 (kuva 28). Kuitenkin jokaisella kerralla 2 viivan kuviota käytettäessä näytteelle saatiin taottua jonkinlainen kuvio.



Kuva 53: 2 viivan kuvioista havaittu oikeanpuoleinen viiva.

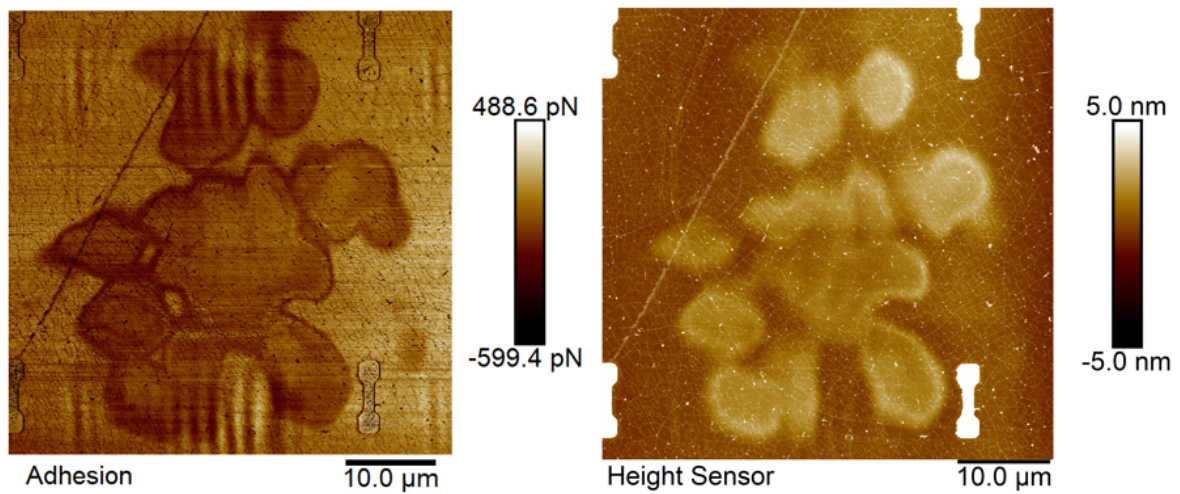


Kuva 54: Poikkileikkaus 2 viivan kuvion oikeanpuoleiselle viivalle.

Kuvassa 54 nähtiin, että oikeanpuoleinen viiva ei kasvanut juuri ollenkaan. Osittain tähän vaikutti kokeen aikana ollut lämmin ilma, joka lisää ilmankosteutta ja rajoittaa grafeenin kasvua sitä taottaessa.

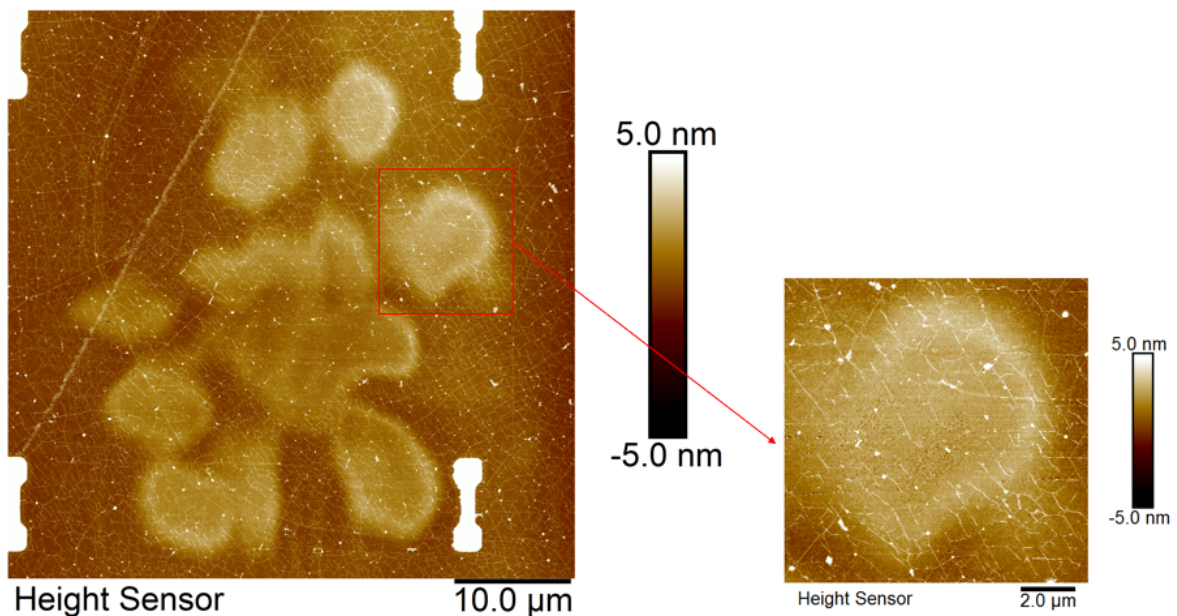
Viimeiseksi AFM:lla mitattiin 5x5 kolmio. Kolmio löydettiin hieman sivusta, kuten kuva 52 osoittaa. Lisäksi löydetty kuvio ei muistuttanut ollenkaan tavoiteltua kolmiota, mutta tavoitellun kuvion mukaan laajaa kuviota kutsuttiin kuitenkin kolmioksi.

Myöskään kolmion paikka ei vastannut mitään kuviota eikä 4C-ruudusta tai sitä yllä olevan 3C-ruudun alaosasta löytynyt toista kolmiota.

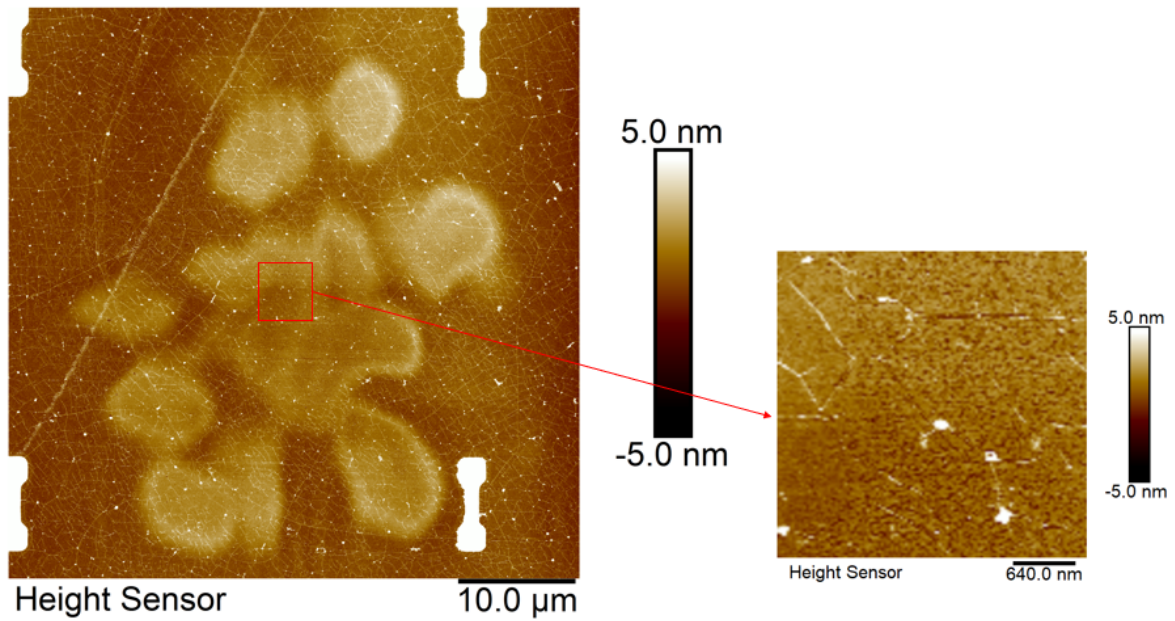


Kuva 55: Kolmio korkealla resoluutiolla adheesio- ja korkeuskanavilla mitattuna.

Kuva 55 esittää alueen, joka on laajin yksittäinen kuvio, mitä työssä onnistuttiin valmistamaan. Jos laajan alueen valmistusta saadaan parannettua, on se menetelmän lupaavin potentiaali laajojen grafeenipintojen muokkauksessa sekä hapettamisessa.

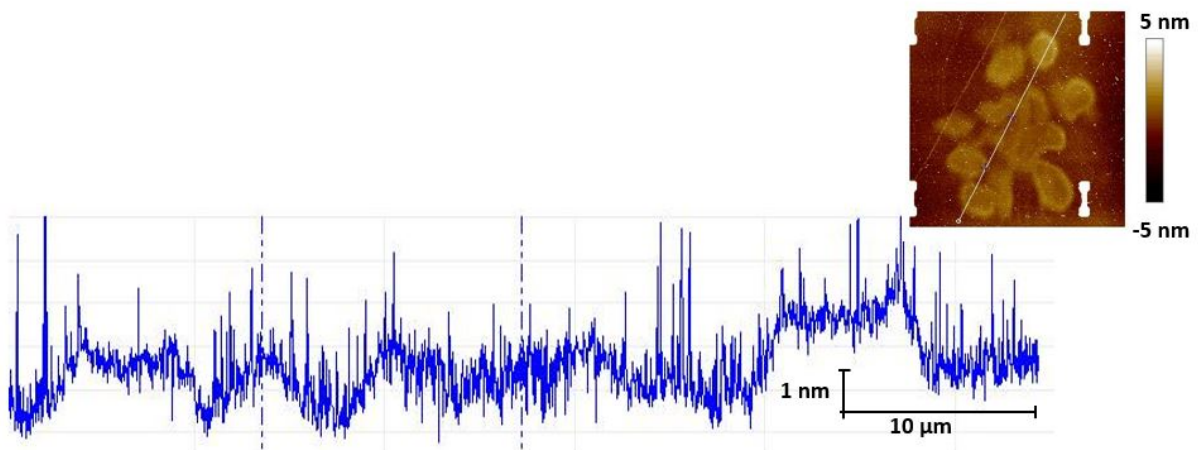


Kuva 56: Kuvassa suurennettuna alue, jossa epäillään olevan hapettunutta grafeenia.



Kuva 57: Kuvassa suurennettuna toinen alue, jossa epäillään olevan hapettunutta grafeenia.

Kuvien 56 ja 57 suurennetut alueet sisältävät pieniä raemaisia rakenteita, jotka ovat yleensä merkki hapettuneesta grafeenista. Kuvioille mitattiin lisäksi Raman-spektri, jonka pitäisi varmistaa, oliko kyseessä hapettuminen.

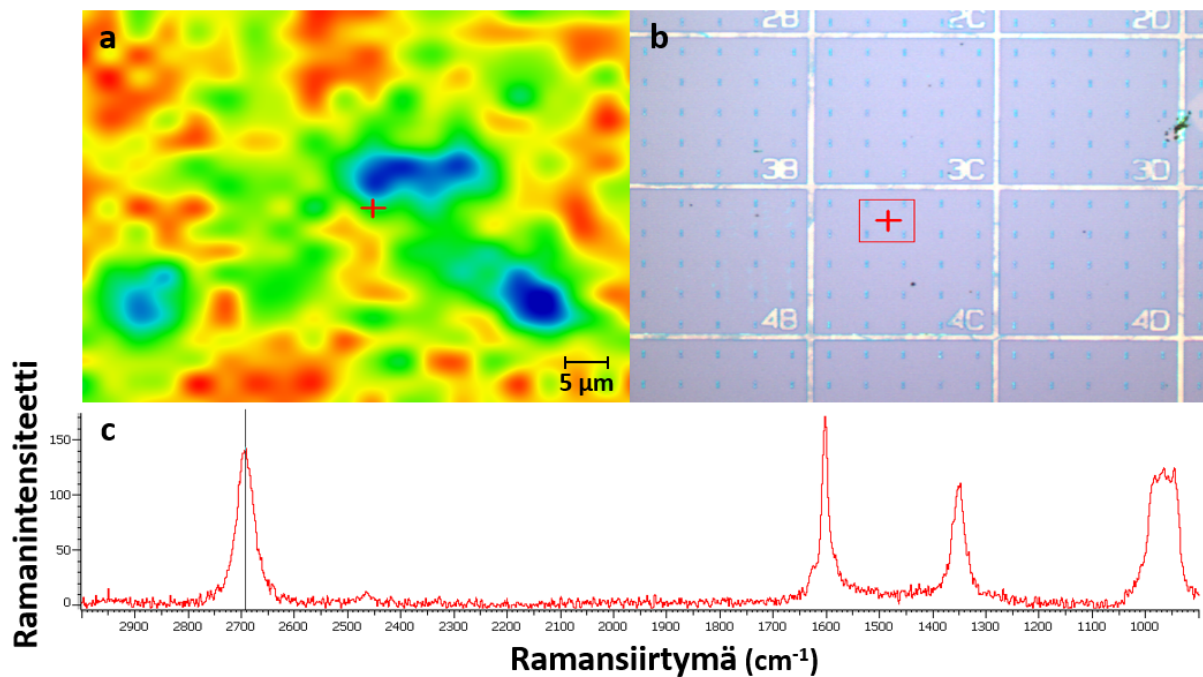


Kuva 58: Kolmion korkeusprofiili.

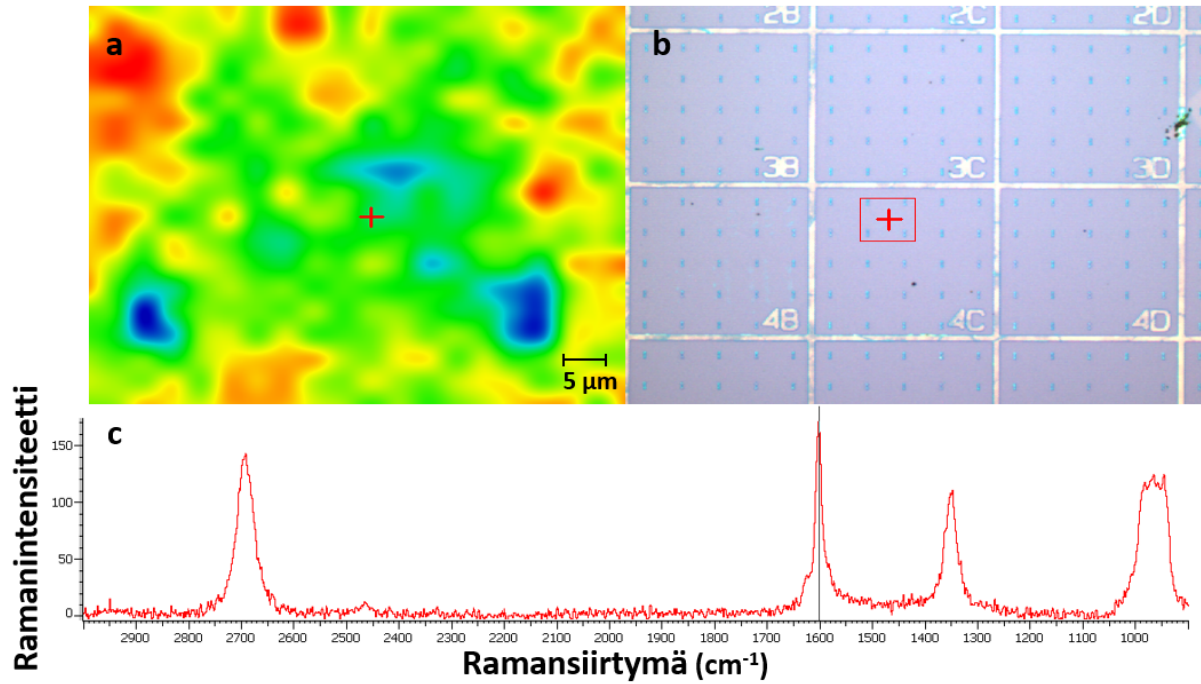
Kuvassa 58 on korkeusprofiili kolmiolle. Kolmio oli ensimmäinen laajan alan valmistettu kuvio. Profilista voitiin huomata, että kolmio rakenteena ei ollut juurikaan kasvanut, mutta koska se sisälsi alueita, joiden epäillään olevan hapettuneita sekä samaan aikaan taottuja, voitiin isomman kuvion koetta pitää onnistuneena.

8.9 Raman 4C ruudun kolmiolle

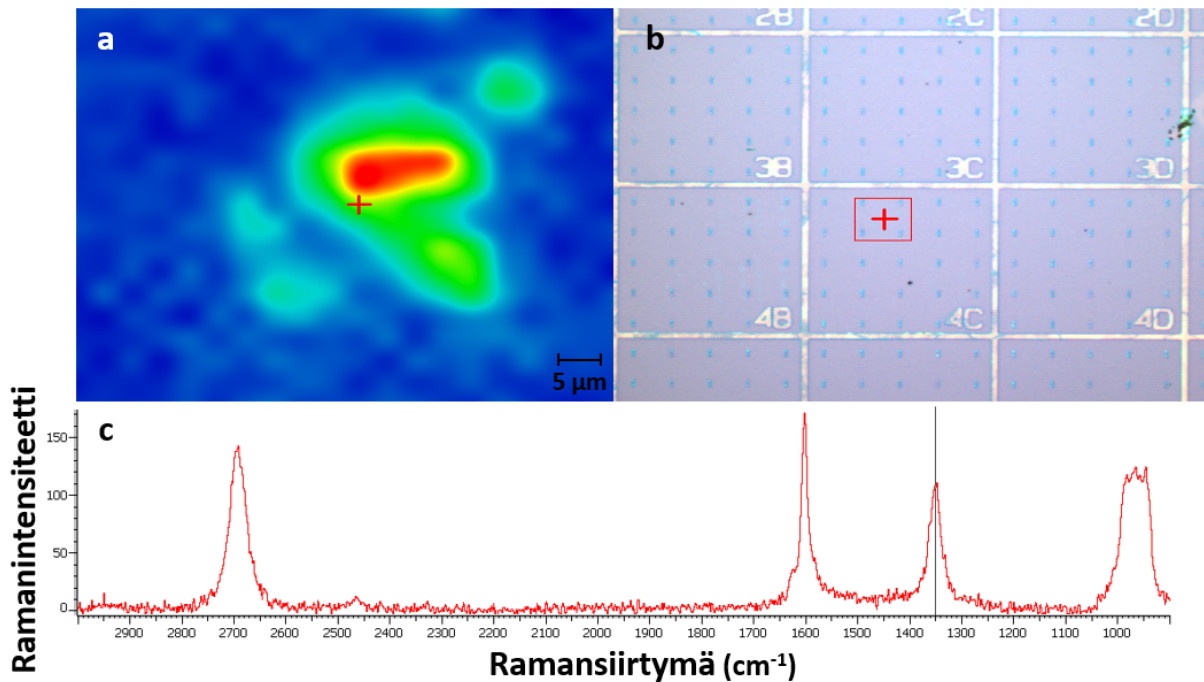
Viimeisen näytteen (4C-ruudun) kolmiosta mitattiin myös Ramanspektri käyttäen kemian laitoksen Ramanmikroskooppia (Thermo Scientific DXR Raman Mikroskooppi). Tarkoituksena oli tutkia tarkemmin, sisälsikö kolmio hapettuneita alueita. Tulokset vahvistivat epäilyksen, että myös laajan alueen hapetus sekä saman aikainen taonta onnistuvat, jotka olivat molemmat kokeellisen osan yksittäisiä tavoitteita.



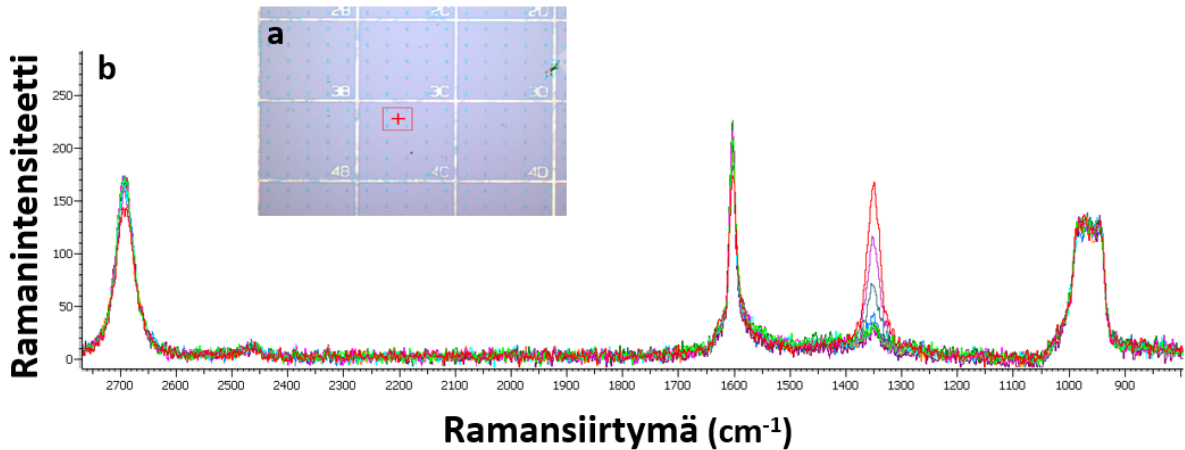
Kuva 59: Kuvassa a on Ramankartta, joka on muodostettu 2D-piikin signaalin avulla (intensiteetti paikan funktiona), b on mittauksen paikka grafeenilevyllä ja c on näytteelle mitattu Ramanspektri, jossa 2D-piikki on merkattu mustalla viivalla.



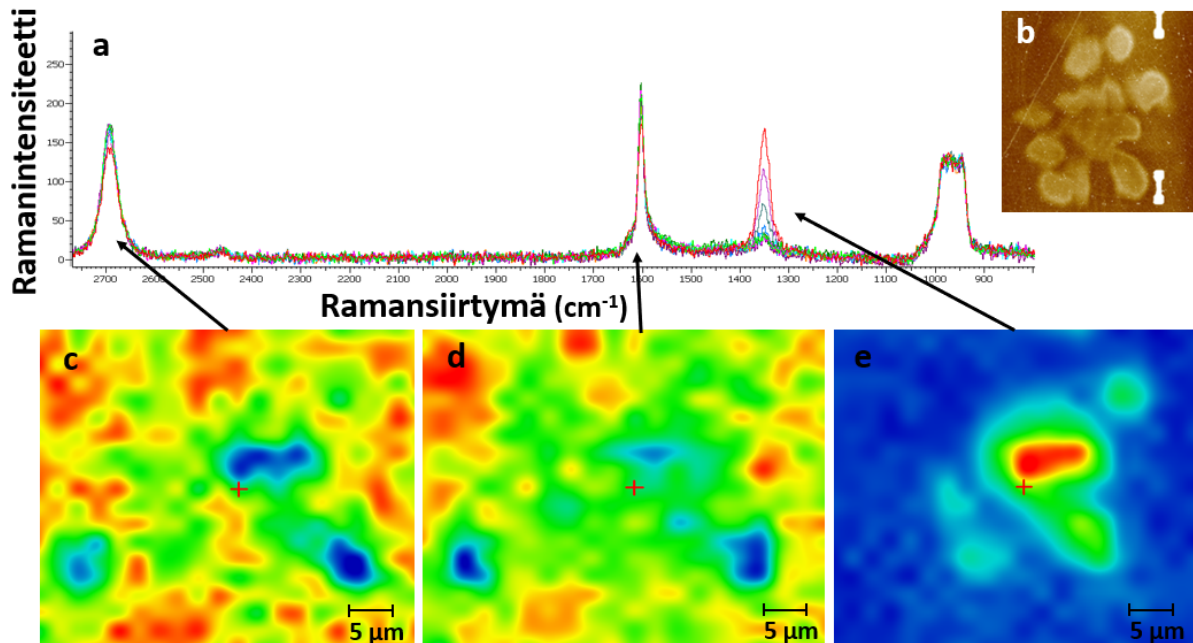
Kuva 60: Kuvassa a on Ramankartta, joka on muodostettu G-piikin signaalin avulla (intensiteetti paikan funktiona), b on mittauksen paikka grafeenilevyllä ja c on näytteelle mitattu Ramanspektri, jossa G-piikki on merkattu mustalla viivalla.



Kuva 61: Kuvassa a on Ramankartta, joka on muodostettu D-piikin signaalin avulla (intensiteetti paikan funktiona), b on mittauksen paikka grafeenilevyllä ja c on näytteelle mitattu Ramanspektri, jossa D-piikki on merkattu mustalla viivalla.



Kuva 62: Kuvassa a on mittauksen paikka grafeenilevyllä ja b on jokainen näytteelle mitattu Ramanspektri mittausalueelta.



Kuva 63: Kuvassa a on jokainen näytteelle mitattu Ramanspektri mittausalueelta, b on AFM-korkeuskanava taotulle/hapetetulle kolmiolle, jolle Ramanmittaus suoritettiin, c on Ramankartta 2D-piikille, d on Ramankartta G-piikille ja e on Ramankartta D-piikille.

Kuvista 59 ja 60 voitiin huomata, että grafeenia oli melko tasaisesti koko mittauksen alueella (muut kuin siniset alueet). Kasvava D-vyö tarkoitti, että epäpuhtauksien tai virheiden määrä grafeenissa kasvoi. Tämä oli yksi merkki hapettuneesta grafeenista. Hapettuma (punainen osa kuvassa 61) oli kuitenkin keskittynyt melko pienelle alueelle. Kuvassa 63 a kaikista oikeanpuoleisin vyö kuului puhtaalle piille.

9 Yhteenveto

Työssä kehitetyn valomodulaattoria hyödyntävän menetelmän avulla onnistuttiin valmistamaan sekä taottua että hapetettua grafeenia, jotka olivat työn kaksi päätavoitetta. Taottu grafeeni onnistuttiin karakterisoimaan heti ensimmäisen näytteen atomivoimamittauksista. Viimeisen näytteen Ramanspektrin avulla voitiin varmentaa hapettunut grafeeni. Etenkin työn viimeistä näytettä voidaan pitää onnistuneena, koska se todisti, että samanaikainen taonta sekä hapettaminen ovat mahdollisia myös isommilla pinta-aloilla. Tämä oli osoitus myös siitä, että modulaattorilla voidaan valmistaa suurempia kuvioita grafeeniin. Muiden kuin kahden viivan kuvioiden valmistusta varten yksi olennaisimmista asioista oli havainto siitä, että kuvion teho riippuu linssifunktion arvon merkistä (+/-). Linssifunktion vaikutus eri kuvioiden tehoon on esitetty taulukossa 6.

Suurin kehityskohde menetelmän käytössä oli se, ettei kuvioita saatu näytteellä tavoitteen mukaiseksi. Valmistetuista kuvioista ainoastaan kahden viivan kuviot olivat jollain asteella toistettavissa, vaikka niidenkin tulokset vaihtelivat paljon. On mahdollista, että moduloidussa säteessä on divergenssiä, mikä vaikeuttaa tarkan kuvan muodostamista näytteellä. Toinen mahdollinen syy on yhtälön (1) perusteella lasketut polttovälit, jotka osoittivat, että jos koko modulaattorin näyttöä hyödynnetään, on x - ja y -akseleilla erisuuruiset polttovälit. Tämä saattaa vaikuttaa viivojen "leviämiseen" y -suunnassa sekä laajojen kuvioiden valmistuksen toimimattomuuteen intensiteetin hajautuessa.

Seuraava testattava asia asetelman parantamiseksi olisi käyttää linssifunktiota, joka rajaa pikselien lukumäärän samaksi niin x - kuin y -akseleilla. Tämä voisi auttaa parantamaan kuvion hajautumista y -suunnassa, koska eri mittaisia fokuksia on mahdollon saada molempia tarkaksi. Lisäksi, koska linssifunktion arvon merkin vaikutus huomattiin vasta ennen viimeistä näytettä, voitaisiin muiden kuvioiden, kuten suurempien kolmioiden valmistusta yrittää uudelleen.

Koska grafeenia onnistuttiin takomaan sekä hapettamaan hyödyntäen valomodulaattoria, on tutkielman laitteisto hyvä pohja kehittää metodologia eteenpäin.

Viitteet

1. B. Bhushan, *Springer handbook of nanotechnology*, Springer, 2017.
2. A. K. Geim, P. Kim. Carbon wonderland. *Scientific American* 2008, 298, 90–97.
3. A. Johansson, P. Myllyperkiö, P. Koskinen, J. Aumanen, J. Koivistoinen, H.-C. Tsai, C.-H. Chen, L.-Y. Chang, V.-M. Hiltunen, J. J. Manninen, et al.. Optical forging of graphene into three-dimensional shapes. *Nano letters* 2017, 17, 6469–6474.
4. P. Koskinen, K. Karppinen, P. Myllyperkiö, V.-M. Hiltunen, A. Johansson, M. Petersson. Optically Forged Diffraction-Unlimited Ripples in Graphene. *The journal of physical chemistry letters* 2018, 9, 6179–6184.
5. J. J. Kaakkunen, K. P. UEF. Multibeam laser processing for high throughput manufacturing-project report. 2013.
6. Hamamatsu photonics, *Phase Spatial Light Modulator LCOS-SLM*, Hamamatsu.
7. J. A. Neff, R. A. Athale, S. H. Lee. Two-dimensional spatial light modulators: a tutorial. *Proceedings of the IEEE* 1990, 78, 826–855.
8. L. Pei, D. Huang, W. Fan, H. Cheng, X. Li. Phase-Only Optically Addressable Spatial-Light Modulator and On-Line Phase-Modulation Detection System. *Applied Sciences* 2018, 8, 1812.
9. D.-M. Spangenberg, A. Dudley, P. Neethling, A. Forbes, E. Rohwer, *The effect of spatial light modulator (SLM) dependent dispersion on spatial beam shaping in Laser Beam Shaping XIV*, International Society for Optics and Photonics, p. 884308.
10. M. Silvennoinen, *Precise material processing with Spatial Light Modulator-controlled Femtosecond laser beam*, Ph.D. thesis, PhD thesis, University of Eastern Finland, 2014.
11. K. M. Johnson, D. J. McKnight, I. Underwood. Smart spatial light modulators using liquid crystals on silicon. *IEEE Journal of Quantum Electronics* 1993, 29, 699–714.
12. HoloEye Photonics AG, *LC-R 1080 Spatial light modulator, Device Operating Instructions*, HoloEye, 11/2012.

13. Meadowlark optics, *D3128 Spatial Light Modulator, User's Manual Revision 1.04*, Meadowlark, **2010**.
14. P. Kunwar, L. Turquet, J. Hassinen, R. H. Ras, J. Toivonen, G. Bautista. Holographic patterning of fluorescent microstructures comprising silver nanoclusters. *Optical Materials Express* **2016**, *6*, 946–951.
15. C. Maurer, A. Jesacher, S. Bernet, M. Ritsch-Marte. What spatial light modulators can do for optical microscopy. *Laser & Photonics Reviews* **2011**, *5*, 81–101.
16. J. A. Davis, T. I. Hall, I. Moreno, J. P. Sorger, D. M. Cottrell. Programmable zoom lens system with two spatial light modulators: limits imposed by the spatial resolution. *Applied Sciences* **2018**, *8*, 1006.
17. G. Lazarev, F. Gädeke, J. Luberek, *Ultra-high-resolution phase-only LCOS spatial light modulator* in *Emerging Liquid Crystal Technologies XII*, International Society for Optics and Photonics, p. 101250M.
18. N. Matsumoto, T. Ando, T. Inoue, Y. Ohtake, N. Fukuchi, T. Hara. Generation of high-quality higher-order Laguerre-Gaussian beams using liquid-crystal-on-silicon spatial light modulators. *JOSA A* **2008**, *25*, 1642–1651.
19. G. Lazarev, A. Hermerschmidt, S. Krüger, S. Osten. LCOS spatial light modulators: trends and applications. *Optical Imaging and Metrology: Advanced Technologies* **2012**, 1–29.
20. HoloEye Photonics AG, *LC-R 1080 Spatial light modulator, SLM Application Software Instructions*, HoloEye, **2/2011**.
21. O. Fixler, Z. Zalevsky. Geometrically superresolved lensless imaging using a spatial light modulator. *Applied optics* **2011**, *50*, 5662–5673.
22. J. W. Goodman. *Introduction to Fourier optics: McGraw-Hill physical and quantum electronics series*. **1968**.
23. M. R. Foreman, P. Török. Computational methods in vectorial imaging. *Journal of Modern Optics* **2011**, *58*, 339–364.
24. D. Burnham, T. Schneider, D. Chiu. Effects of aliasing on the fidelity of a two-dimensional array of foci generated with a kinoform. *Optics express* **2011**, *19*, 17121–17126.

25. C. Pinho, I. Alimi, M. Lima, P. Monteiro, A. Teixeira, *Spatial Light Modulation as a Flexible Platform for Optical Systems in Telecommunication Systems-Principles and Applications of Wireless-Optical Technologies*, IntechOpen, **2019**.
26. A. M. Weiner. Femtosecond pulse shaping using spatial light modulators. *Review of scientific instruments* **2000**, *71*, 1929–1960.
27. Y. Hayasaki, T. Sugimoto, A. Takita, N. Nishida. Variable holographic femtosecond laser processing by use of a spatial light modulator. *Applied Physics Letters* **2005**, *87*, 031101.
28. D. P. Sprünken, Master's thesis, University of Twente, **2008**.
29. IDEX optics and photonics, *Gaussian beam optics*, IDEX.
30. J. Alda. Laser and Gaussian beam propagation and transformation. *Encyclopedia of optical engineering* **2003**, *2013*, 999–1013.
31. R. Paschotta. Field guide to lasers, vol. 12. *Bellingham, WA: SPIE* **2008**, 33–44.
32. Newport, *Gaussian beam optics*, <https://www.newport.com/n/gaussian-beam-optics>, Viittauspäivä: 28.3.2020.
33. P. Penchev, S. Dimov, D. Bhaduri. Experimental investigation of 3D scanheads for laser micro-processing. *Optics & Laser Technology* **2016**, *81*, 55–59.
34. Edmund Optics, *Gaussian Beam Propagation*, <https://www.edmundoptics.com/knowledge-center/application-notes/lasers/gaussian-beam-propagation/>, Viittauspäivä: 27.5.2020.
35. Edmund Optics, *Introduction to Polarization*, <https://www.edmundoptics.com/knowledge-center/application-notes/optics/introduction-to-polarization/>, Viittauspäivä: 13.4.2020.
36. C. Henry, *The History of the Telescope*, Charles Griffin & Company, **1955**.
37. Edmund Optics, *Laser Beam Expanders*, <https://www.edmundoptics.com/knowledge-center/application-notes/lasers/beam-expanders/>, Viittauspäivä: 13.4.2020.

38. J. Mamoun, M. E. Wilkinson, R. Feinbloom. Technical Aspects and Clinical Usage of Keplerian and Galilean Binocular Surgical Loupe Telescopes used in Dentistry or Medicine. *Surgical and Dental Ergonomic Loupes* **2013**.
39. Edmund Optics, *Understanding Waveplates and Retarders*, <https://www.edmundoptics.com/knowledge-center/application-notes/optics/understanding-waveplates/>, Viittauspäivä: 31.5.2020.
40. Edmund Optics, *Chromatic and Monochromatic Optical Aberrations*, <https://www.edmundoptics.com/knowledge-center/application-notes/optics/chromatic-and-monochromatic-optical-aberrations/>, Viittauspäivä: 25.5.2020.
41. RP Photonics, *Optical Aberrations*, https://www.rp-photonics.com/optical_aberrations.html, Viittauspäivä: 25.5.2020.
42. D. Li, R. B. Kaner. Graphene-based materials. *Science* **2008**, 320, 1170–1171.
43. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science* **2004**, 306, 666–669.
44. A. Geim, K. Novoselov. The Nobel Prize in Physics 2010. *Nature Physics* **2010**, 6, 836.
45. PR Newswire, *Global Graphene Market Size is Expected to Reach \$151.4 Million and Register a CAGR of 47.7% by 2021*, <https://www.prnewswire.com/news-releases/global-graphene-market-size-is-expected-to-reach-151-4-million-and-register-a-cagr-of-47-7-by-2021-market-trends-growth-forecast—valuates-report-300964539.html>, Viittauspäivä: 25.5.2020.
46. Graphenea, *Properties of Graphene*, https://www.graphenea.com/pages/graphene-properties#.Xszc58BS_IV, Viittauspäivä: 25.5.2020.
47. F. T. Johra, J.-W. Lee, W.-G. Jung. Facile and safe graphene preparation on solution based platform. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2014**, 20, 2883–2887.
48. C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *science* **2008**, 321, 385–388.

49. Graphenea, *CVD Graphene - Creating Graphene Via Chemical Vapour Deposition*, https://www.graphenea.com/pages/cvd-graphene#.Xszc_8BS_IV, Viittauspäivä: 25.5.2020.
50. I. Childres, L. A. Jauregui, W. Park, H. Cao, Y. P. Chen. Raman spectroscopy of graphene and related materials. *New developments in photon and materials research* **2013**, *1*, 1–20.
51. A. Johansson, H.-C. Tsai, J. Aumanen, J. Koivistoinen, P. Myllyperkiö, Y.-Z. Hung, M.-C. Chuang, C.-H. Chen, W. Y. Woon, M. Pettersson. Chemical composition of two-photon oxidized graphene. *Carbon* **2017**, *115*, 77–82.
52. Y.-Z. Hong, H.-C. Tsai, Y.-H. Wang, J. Aumanen, P. Myllyperkiö, A. Johansson, Y.-C. Kuo, L.-Y. Chang, C.-H. Chen, M. Pettersson, et al.. Reduction-oxidation dynamics of oxidized graphene: Functional group composition dependent path to reduction. *Carbon* **2018**, *129*, 396–402.
53. C. Greb. Infinity Optical Systems: From infinity optics to the infinity port. *Optik & Photonik* **2016**, *11*, 34–37.
54. T. O. Charrett, R. P. Tatam. Full-field interferometry using infinity corrected optics. *Measurement Science and Technology* **2015**, *27*, 015402.
55. B. Cappella, G. Dietler. Force-distance curves by atomic force microscopy. *Surface science reports* **1999**, *34*, 1–104.
56. J. Kámán. Young's Modulus and Energy Dissipation Determination Methods by AFM, with Particular Reference to a Chalcogenide Thin Film. *Periodica Polytechnica Electrical Engineering and Computer Science* **2015**, *59*, 18–25.
57. AFMWorkshop, *Measuring and Understanding Force Distance Curves*, <https://www.afmworkshop.com/images/news2019/01/Measuring-and-understanding-force-distance-curves-v2.pdf>, Viittauspäivä: 25.5.2020.
58. H.-J. Butt, B. Cappella, M. Kappl. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. *Surface science reports* **2005**, *59*, 1–152.
59. P. W. Atkins, J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, Oxford University Press, **2014**.

60. G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber. Atomic force microscope. *Physical review letters* **1986**, *56*, 930.
61. K. R. Allakhverdiev, D. Lovera, V. Altstadt, P. Schreier, L. Kador. Confocal Raman microscopy: non-destructive materials analysis with micrometer resolution. *Rev. Adv. Mater. Sci* **2009**, *20*, 77–84.
62. P. M. Raja, A. R. Barron. *Physical methods in chemistry and nano science*. **2015**.
63. P. Larkin, *Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*, Elsevier, **2017**.
64. B. Schrader, *Infrared and Raman spectroscopy Methods and Applications*, VCH Verlagsgesell Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, **1995**.
65. B. Stuart, *Infrared spectroscopy: Fundamental and applications*, John Wiley & Sons, **2004**.
66. G. Dent, G. Smith, *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*, John Wiley & Sons, **2005**.
67. O. Fesenko, G. Dovbeshko, A. Dementjev, R. Karpicz, T. Kaplas, Y. Svirko. Graphene-enhanced Raman spectroscopy of thymine adsorbed on single-layer graphene. *Nanoscale research letters* **2015**, *10*, 163.
68. Holoeye Photonics AG, *Discontinued devices*, <https://holoeye.com/spatial-light-modulators/discontinued-devices/>, Viittauspäivä: 31.3.2020.
69. P. Pozzi, D. Gandolfi, M. Tognolina, G. Chirico, J. Mapelli, E. D'Angelo. High-throughput spatial light modulation two-photon microscopy for fast functional imaging. *Neurophotonics* **2015**, *2*, 015005.
70. E. Martín-Badosa, M. Montes-Usategui, A. Carnicer, J. Andilla, E. Pleguezuelos, I. Juvells. Design strategies for optimizing holographic optical tweezers set-ups. *Journal of optics A: pure and applied optics* **2007**, *9*, S267.
71. Holoeye Photonics AG, *Effects of Calibration for HOLOEYE Phase Only SLM in a diffraction experiment*, https://www.academia.edu/28742976/Effects_of_Calibration_for_HOLOEYE_Phase_Only_SLM_in_a_Diffraction_Experiment, Viittauspäivä: 13.4.2020.

72. Holoeye Photonics AG, *HEO 1080P Application Note*,
http://www.rayscience.com/holoeye/FS-Application_note-HEO1080P.pdf,
Viittauspäivä: 9.5.2020.

Liitteet

1. Diodilaserilla muodostetut kuviot

2. 1. näytteen kuvia

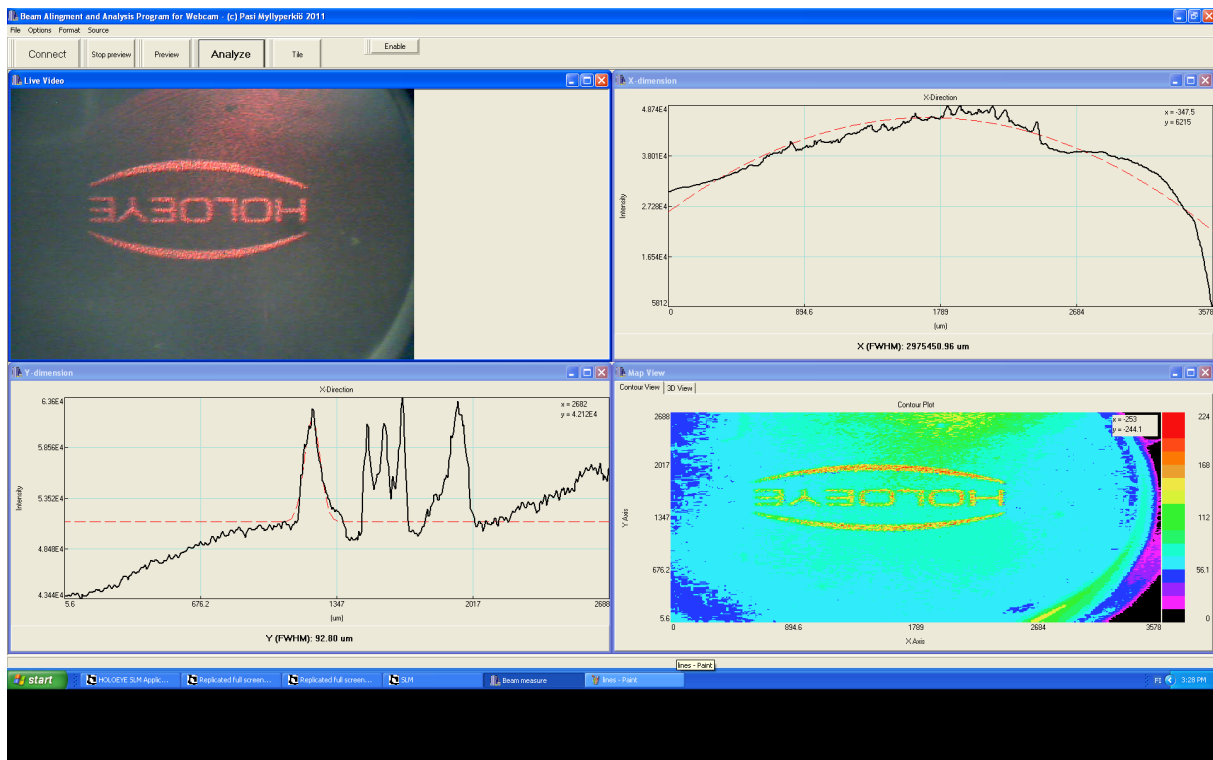
3. 2. näytteen kuvia

4. 3. näytteen valmistuksessa käytettyjä kuvioita

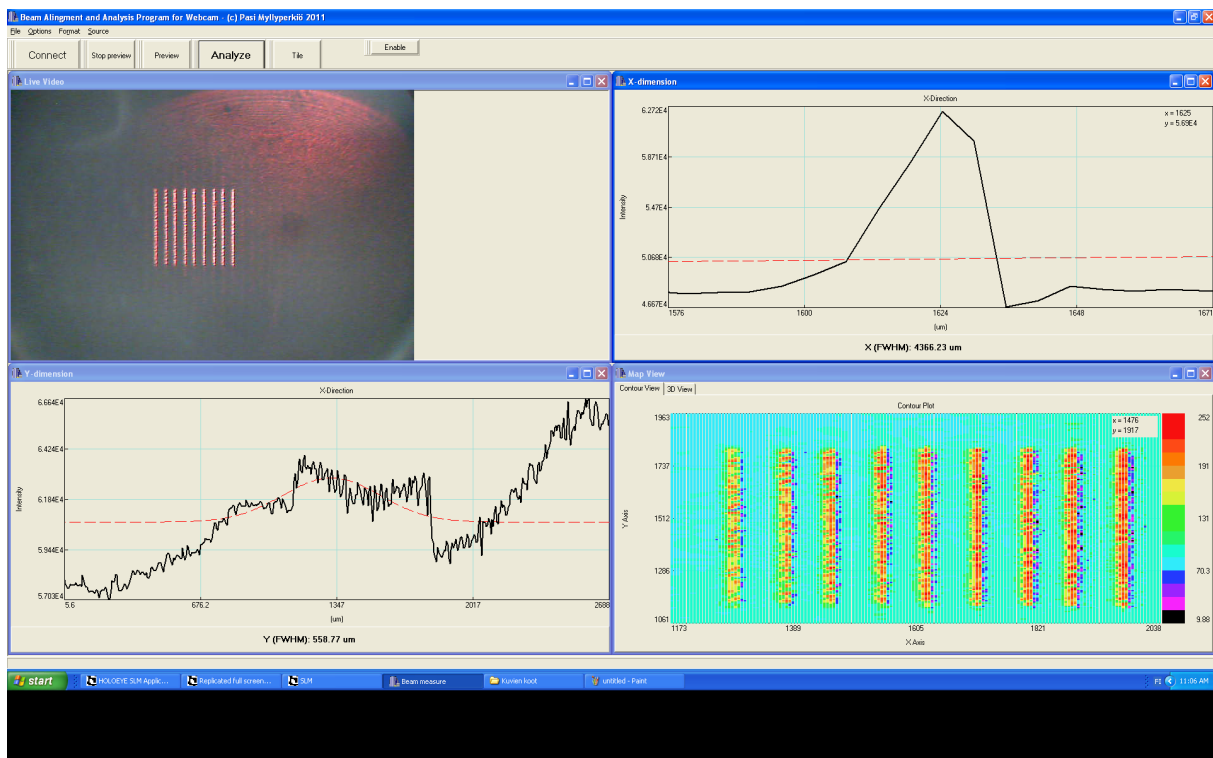
5. 3. näytteen kolmioiden kuvia

6. 3. näytteen 2 viivan kuvia

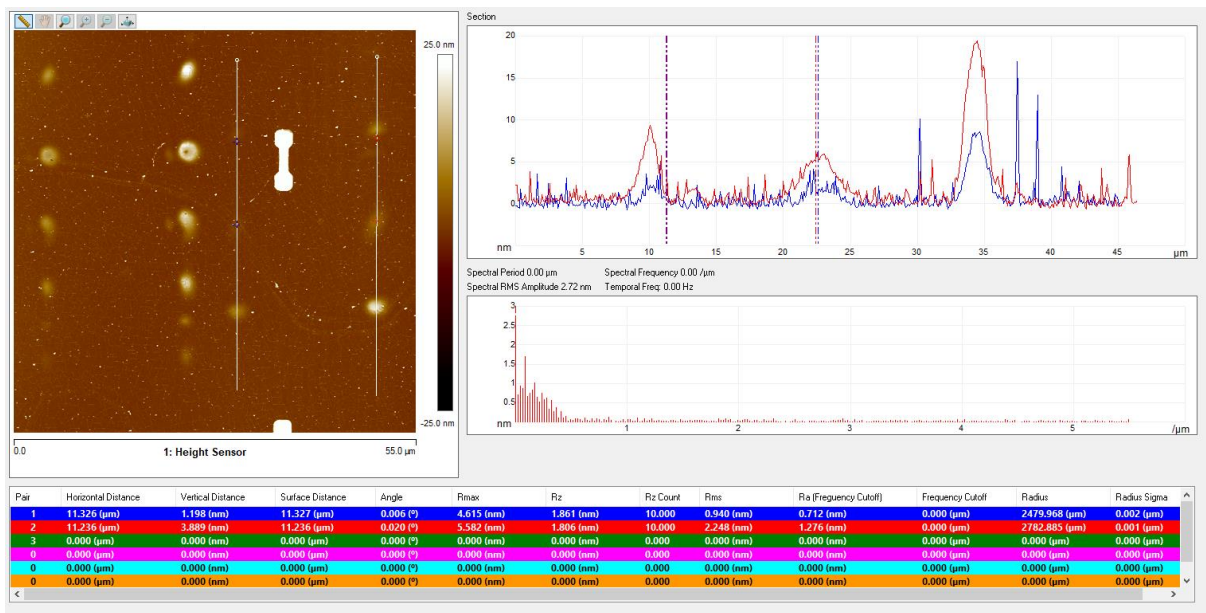
7. 4. näytteen kuvia



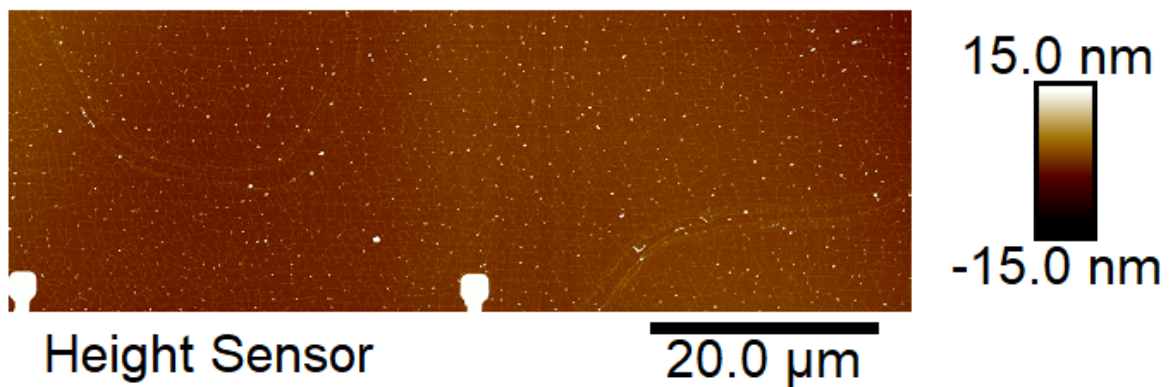
Kuva 1: Web-kameralla havaittu Holoeye logo. Tietokonesovellus näyttää web-kameran kuvan, x- ja y-akselien intensiteetit paikan funktiona sekä eräänlaisen lämpökartan tehojakaumasta web-kameran kuvan perusteella.



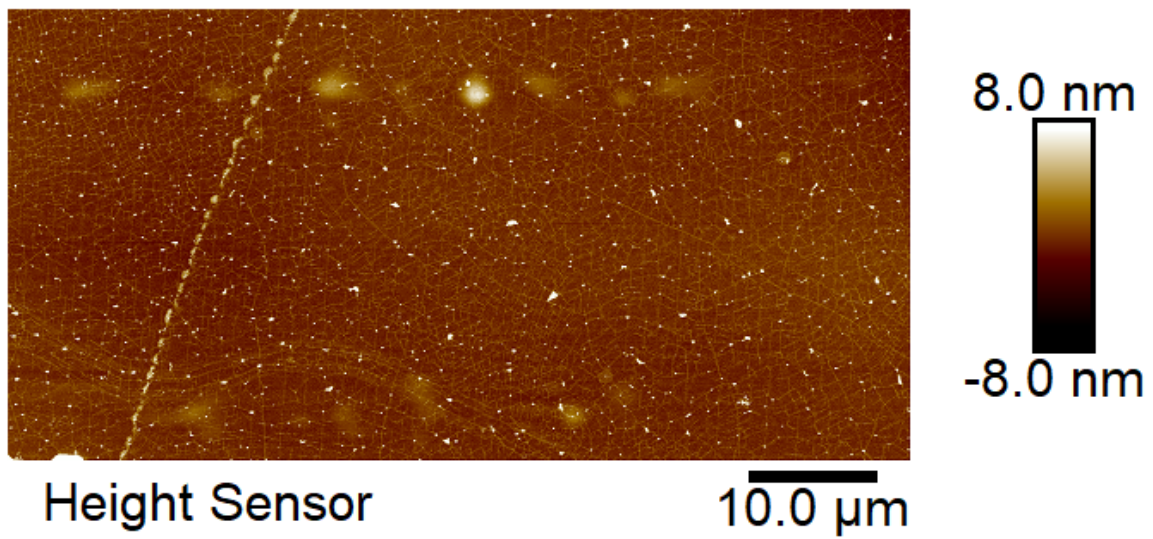
Kuva 2: Sovelluksella nähtävä kuva viivakuvioista. Bittikartan viivojen pituus on 53 px.



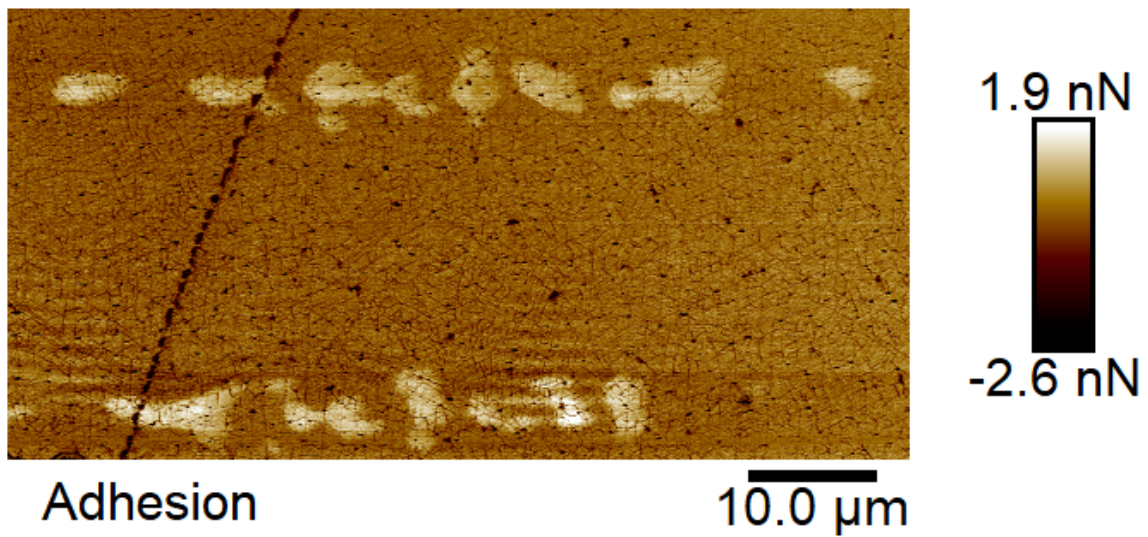
Kuva 3: Korkeusprofiili 5 minuutin 130 mW viivoille. Oikea viiva on kuvassa punainen ja myös tässä tapauksessa kasvanut vasenta viivaa enemmän.



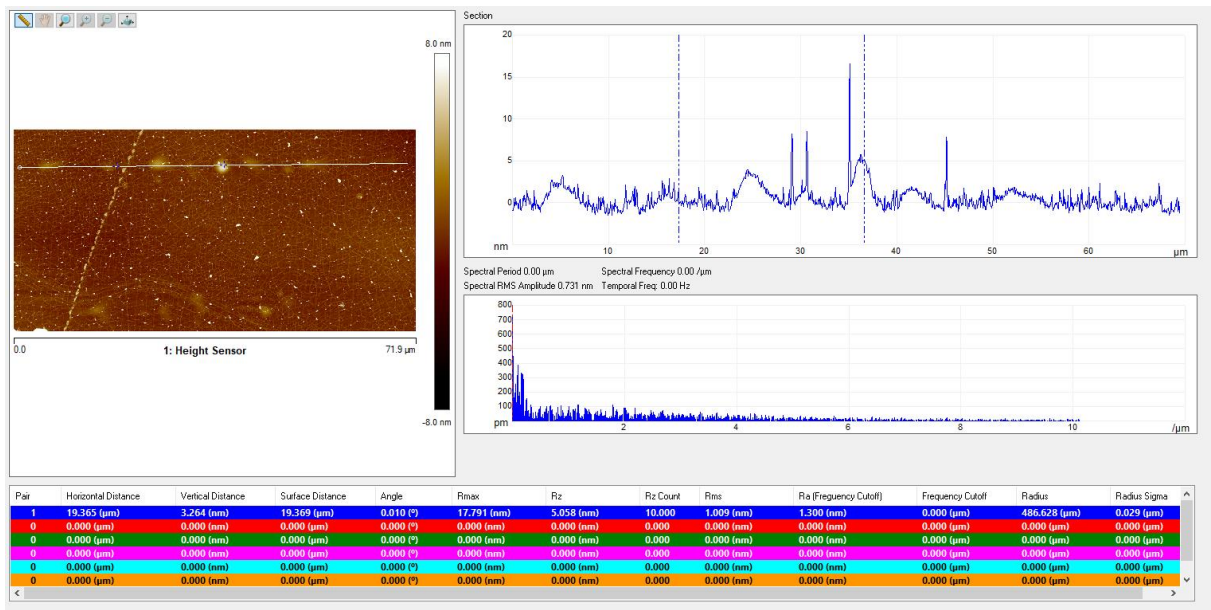
Kuva 4: 2A ruudun hapetuskokeen 60 mW ja 80 mW kuvioiden kohdalta otettu AFM-mittaus.



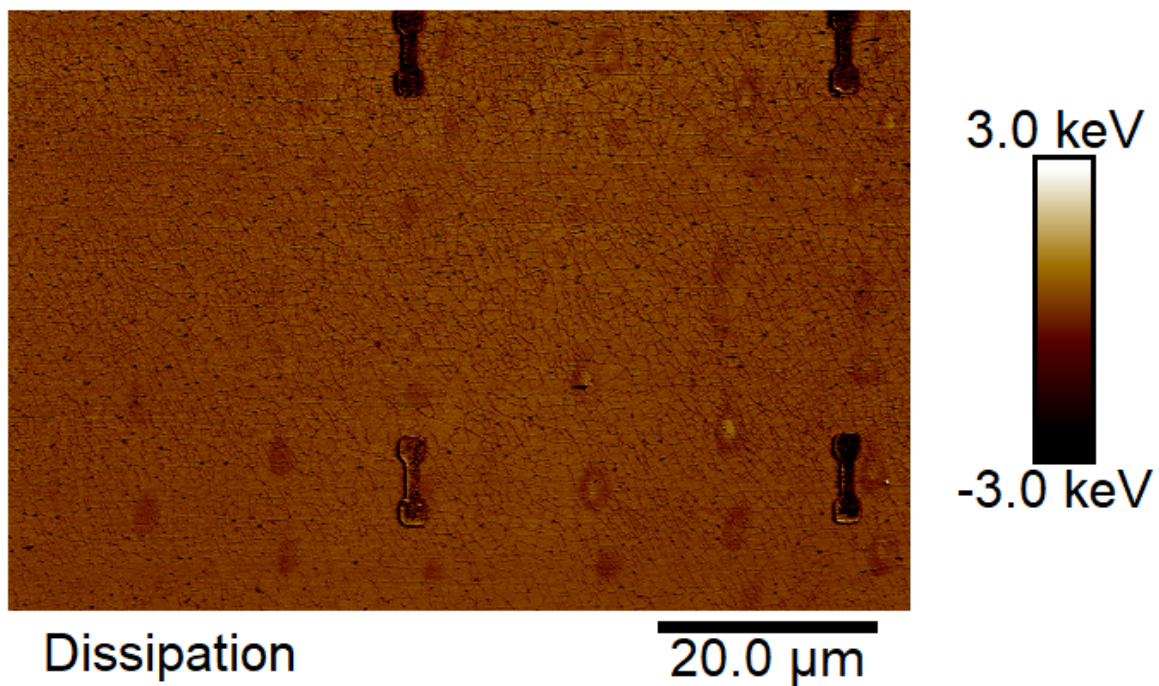
Kuva 5: 2 viivan kuvio 211 mW teholla ja 1 minuutin valotuksella.



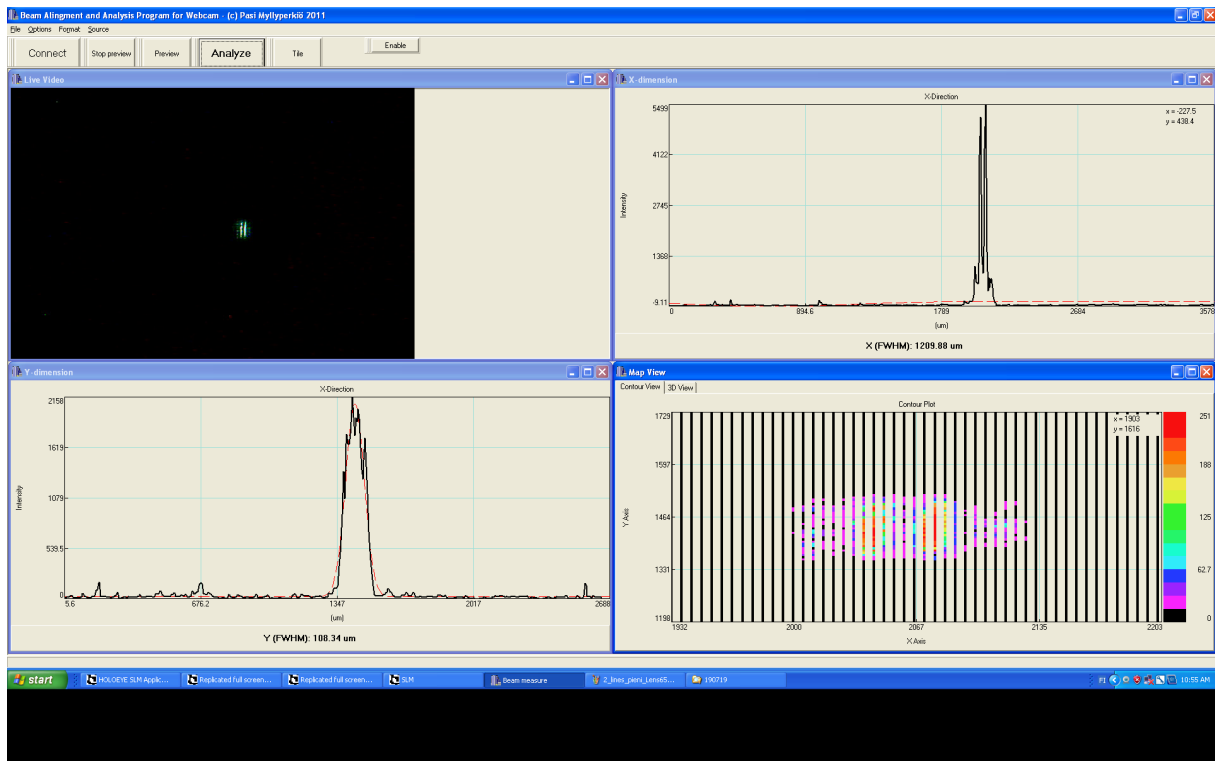
Kuva 6: 2 viivan kuvio 211 mW teholla ja 1 minuutin valotuksella adheesiokanavalla kuvannettuna.



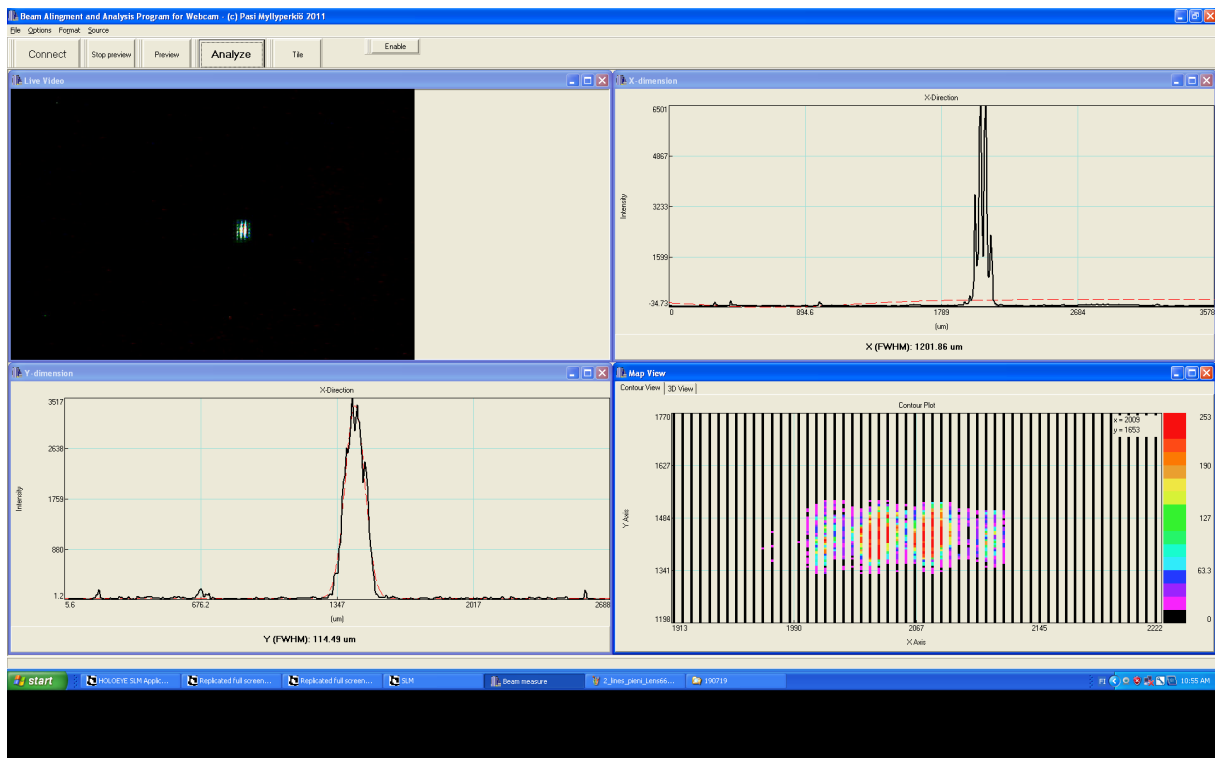
Kuva 7: Korkeusprofiili 1 minuutin 211 mW oikeanpuoleiselle viivalle.



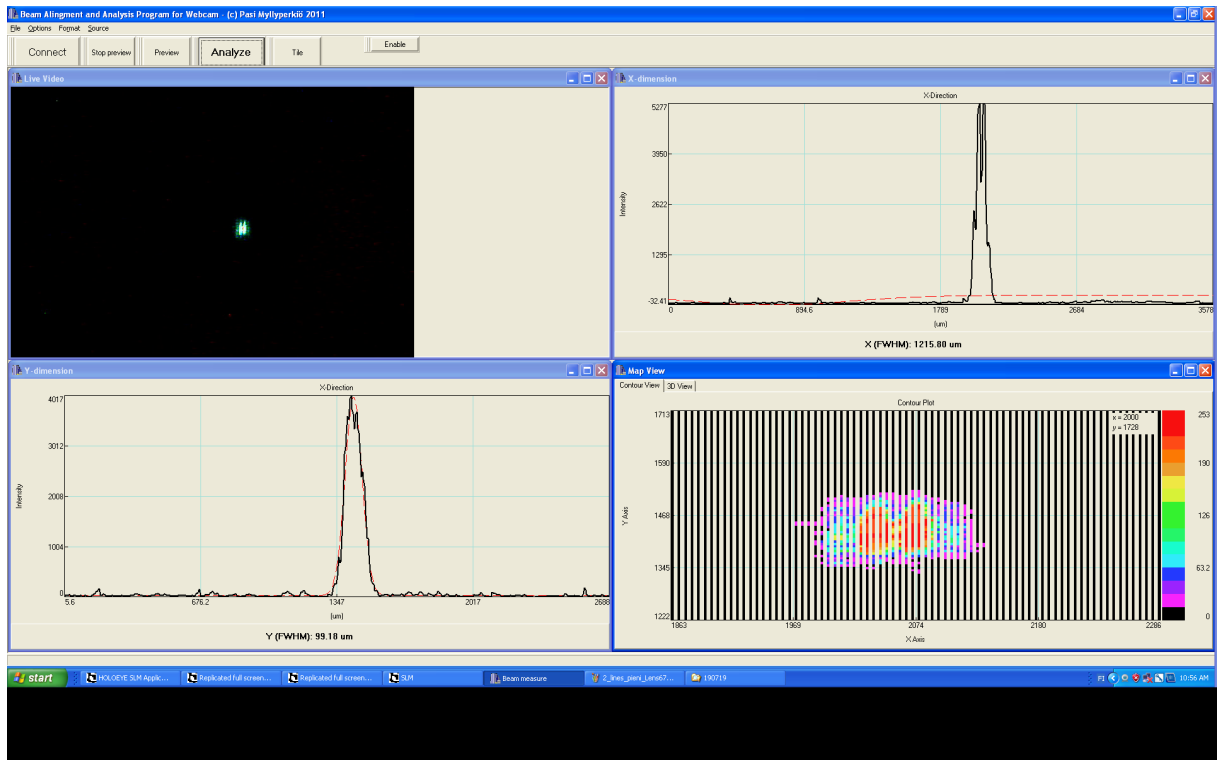
Kuva 8: 3x3 matriisien dissipaatio-kanava, jossa kuviot erottuvat korkeuskanavaa paremmin.



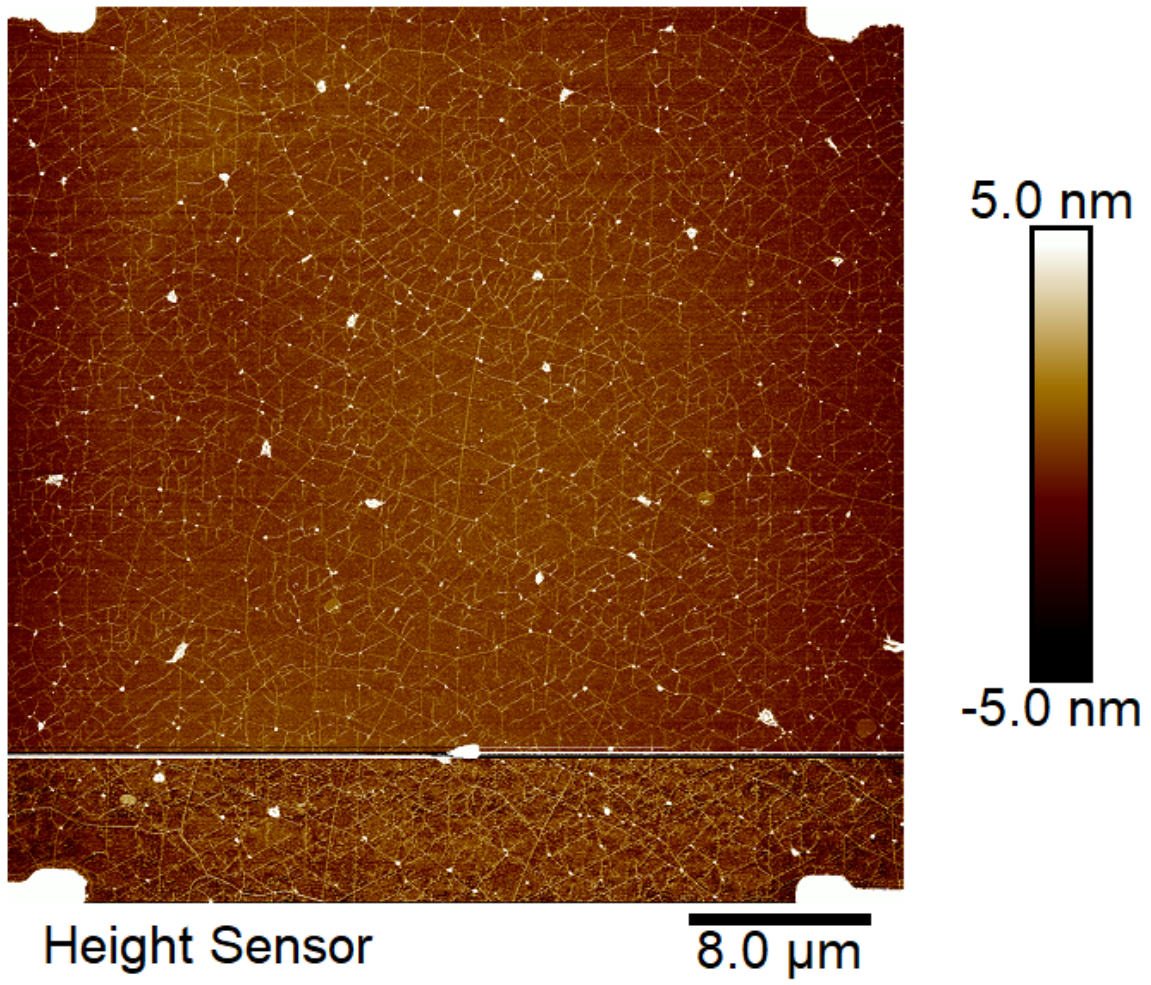
Kuva 9: 2 viivan kuvio web-kameralla havainnoituna mikroskoopin päältä (linsifunktio -66, ei inversiota).



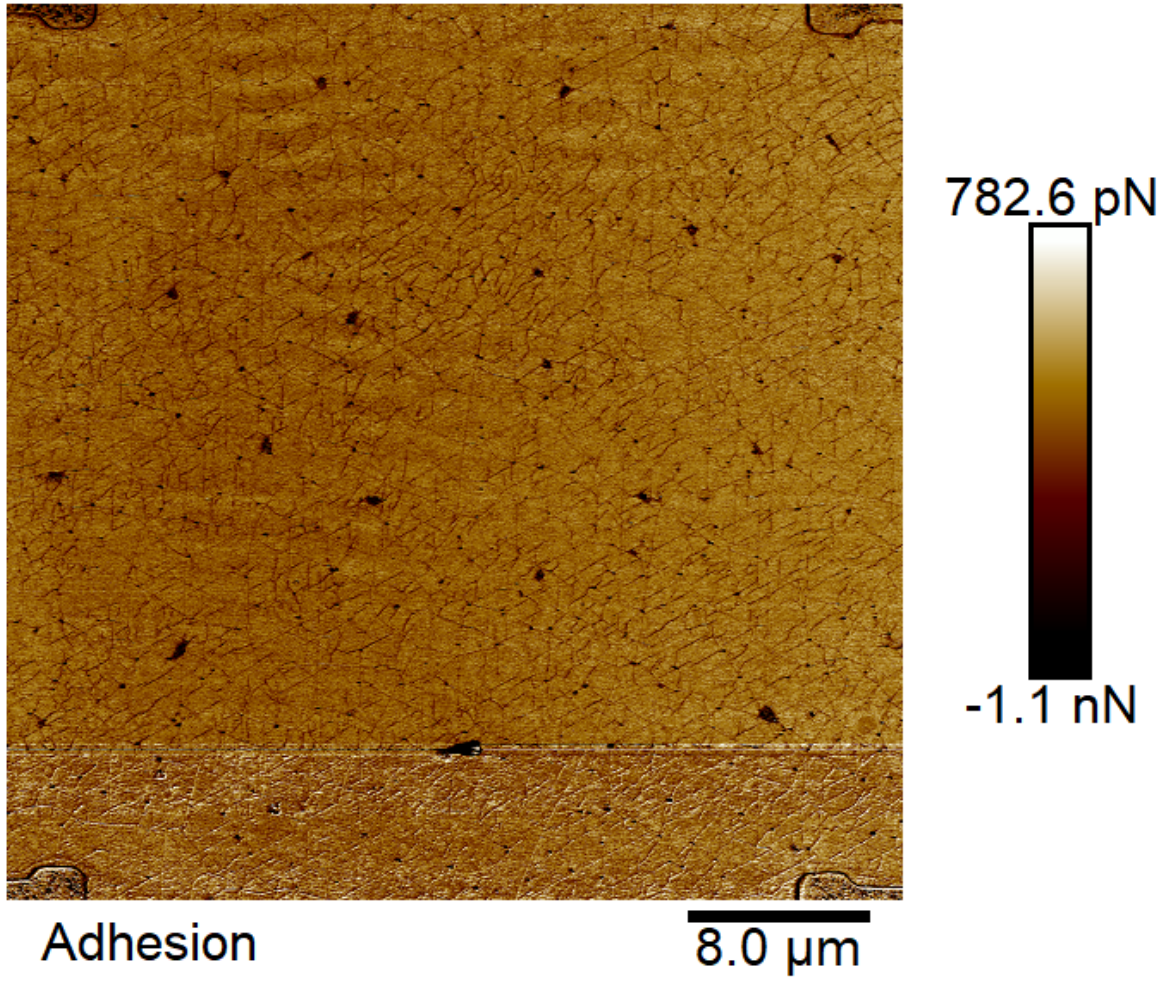
Kuva 10: 2 viivan kuvio web-kameralla havainnoituna mikroskoopin päältä (linsifunktio -66, inversion kanssa).



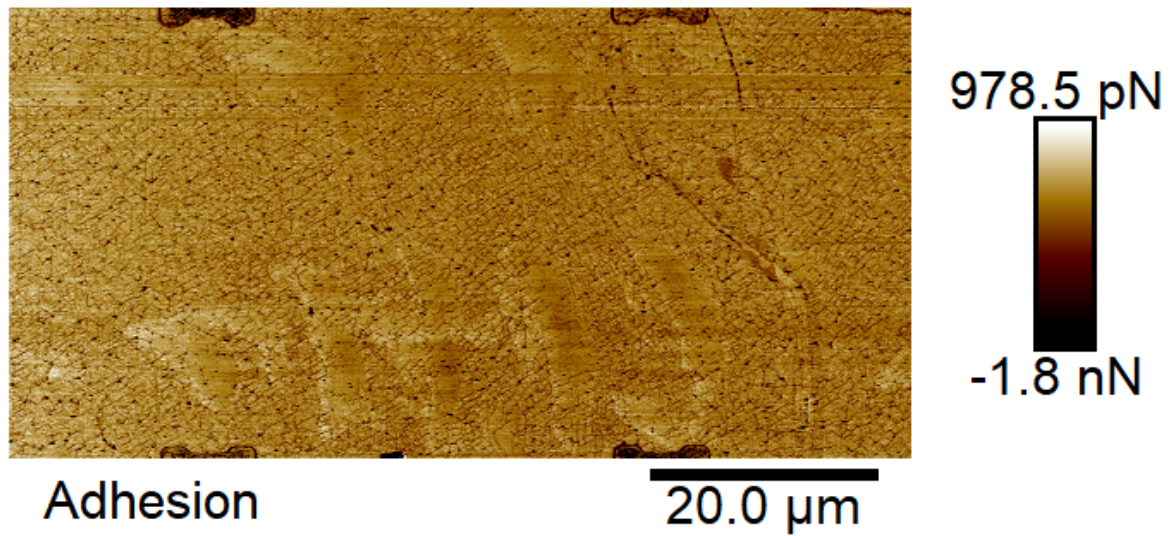
Kuva 11: 2 viivan kuvio web-kameralla havainnoituna mikroskoopin päältä (linssi-funktio -67, inversion kanssa).



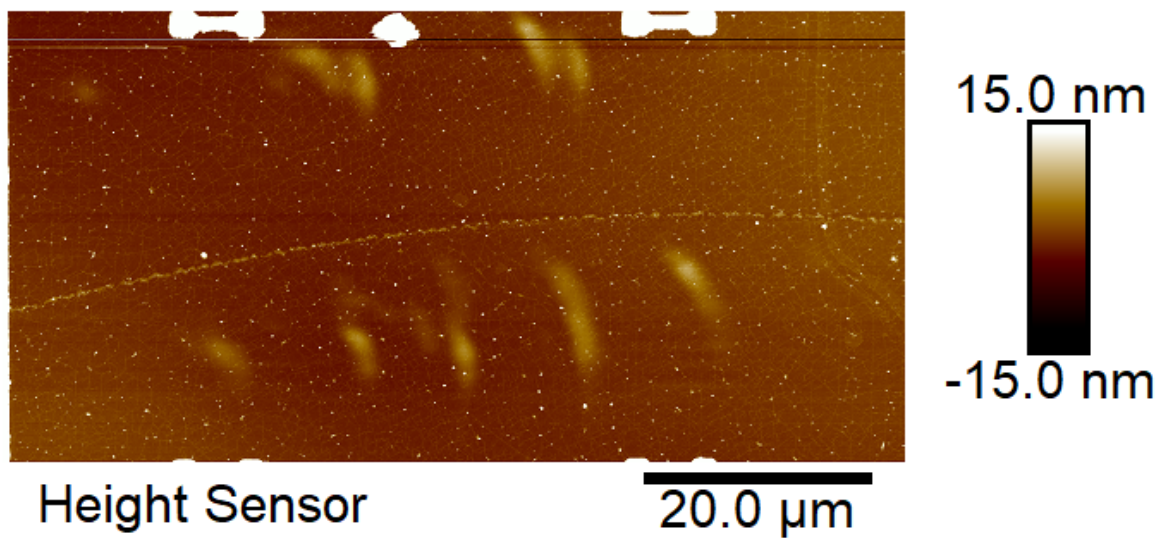
Kuva 12: Alue, johon yksi kolmioista yritettiin valmistaa.



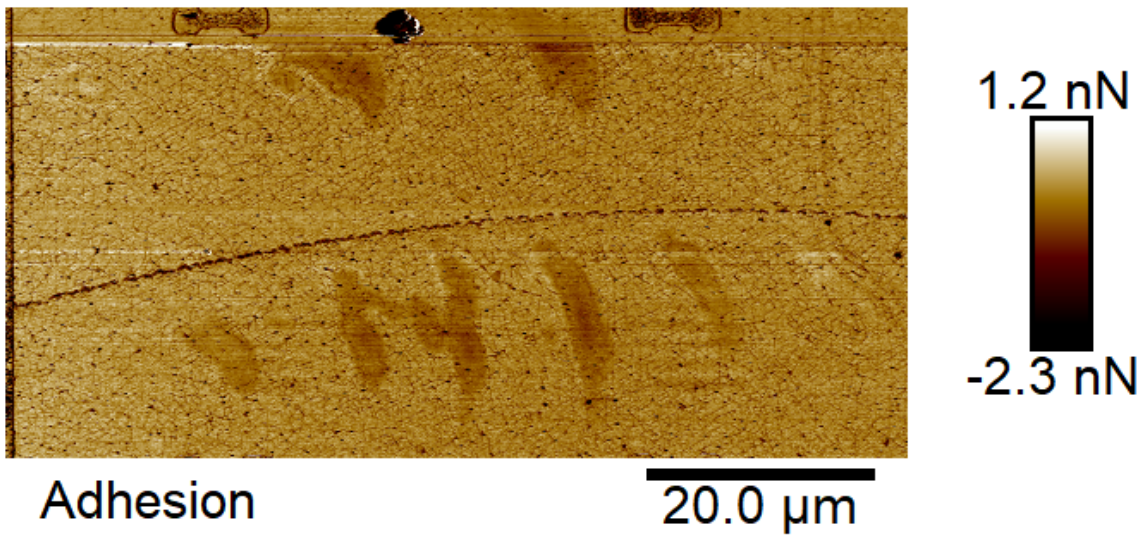
Kuva 13: Alue, johon yksi kolmioista yritettiin valmistaa adheesiokanavalla.



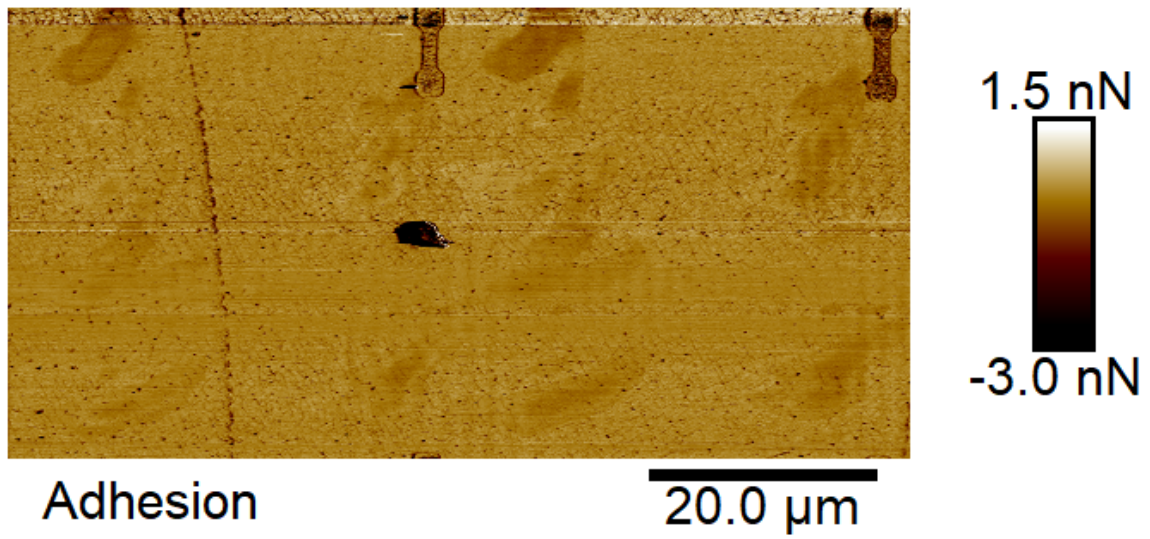
Kuva 14: 10 min kuvio kuvannettuna adheesiokanavalla.



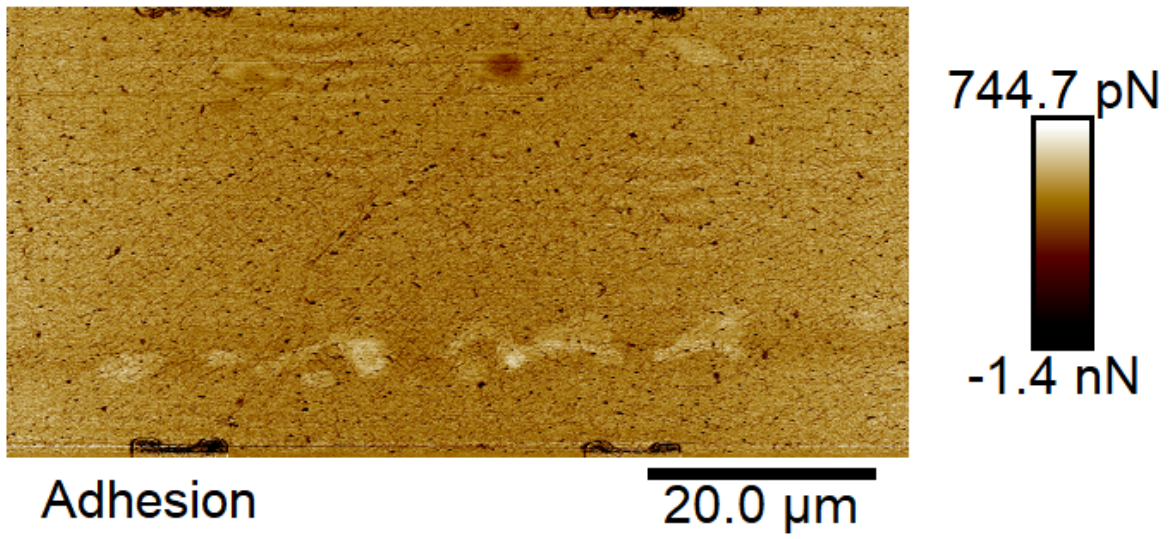
Kuva 15: 2 viivan kuvio 179 mW teholla, 5 minuutin valotuksella, linssifunktio -67 ja inversiota käyttäen.



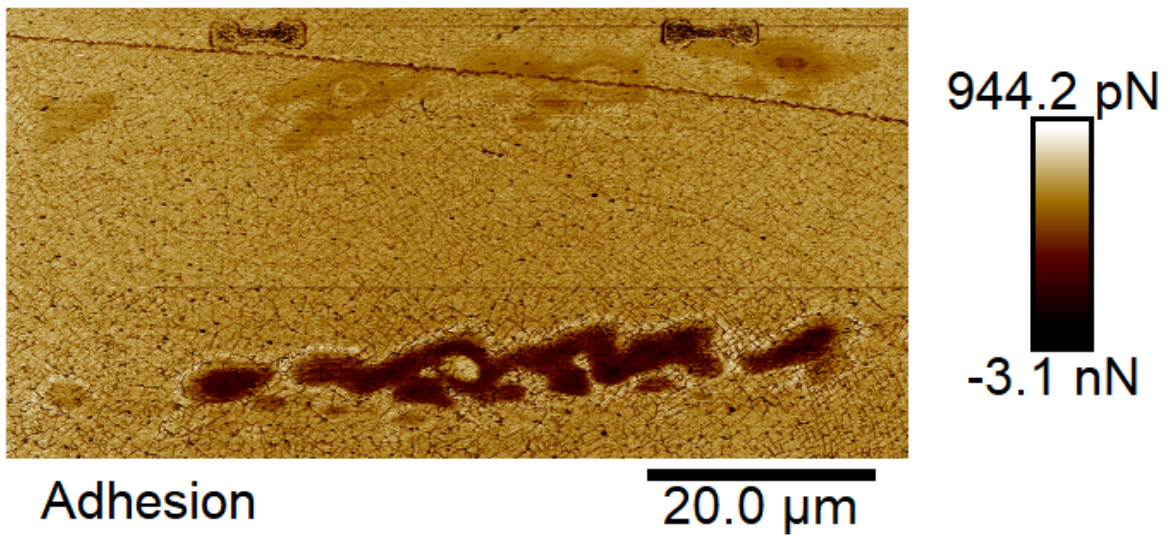
Kuva 16: 5 min kuvio kuvannettuna adheesiokanavalla.



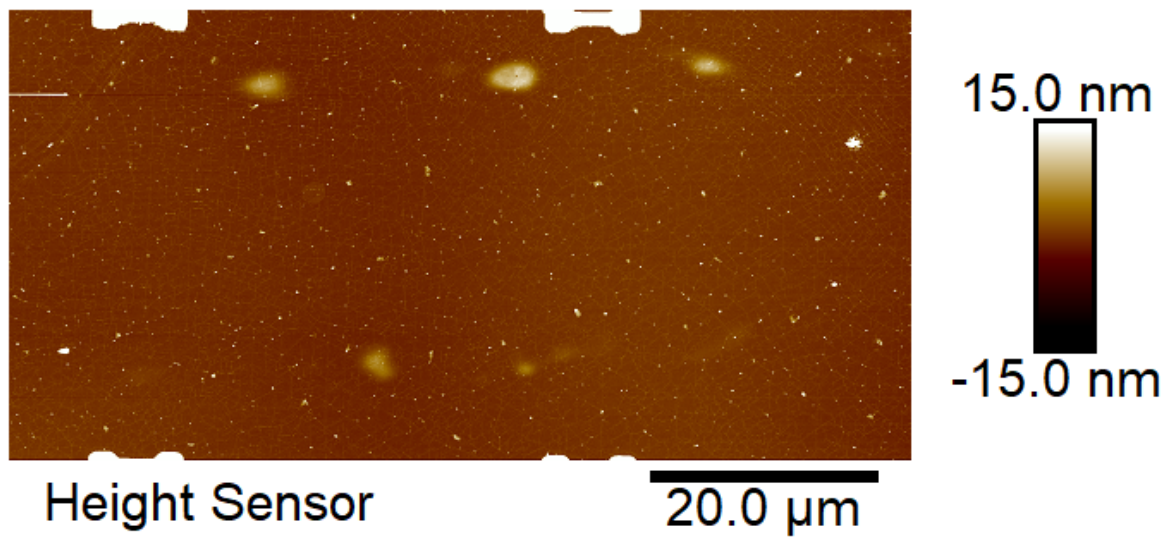
Kuva 17: 2 viivan kuviot vierekkäin adheesiokanavalla.



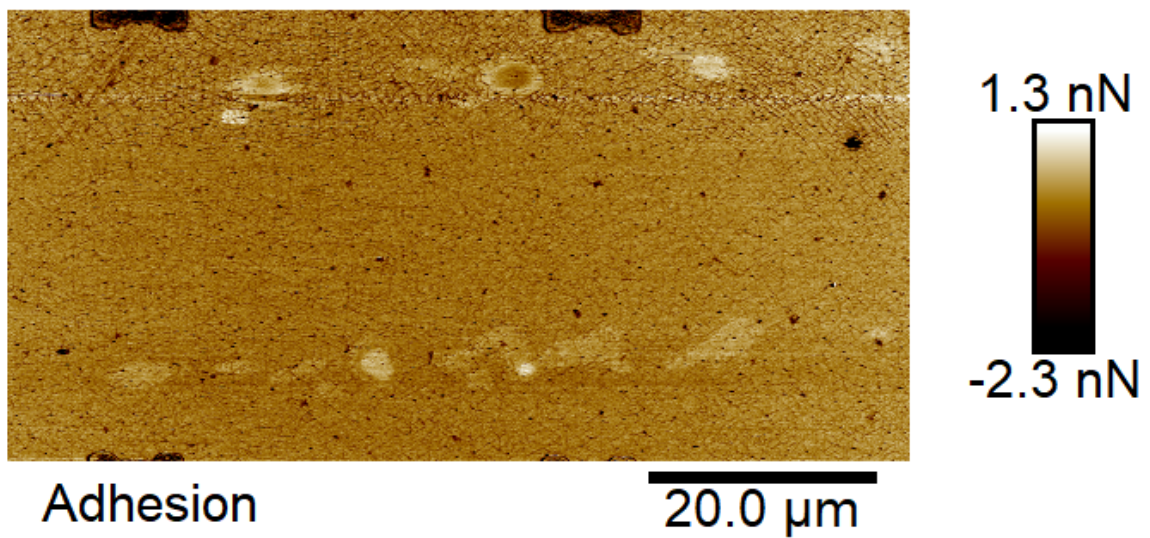
Kuva 18: 10 minuutin valotuksen ja ilman inversiota oleva adheesiokanava.



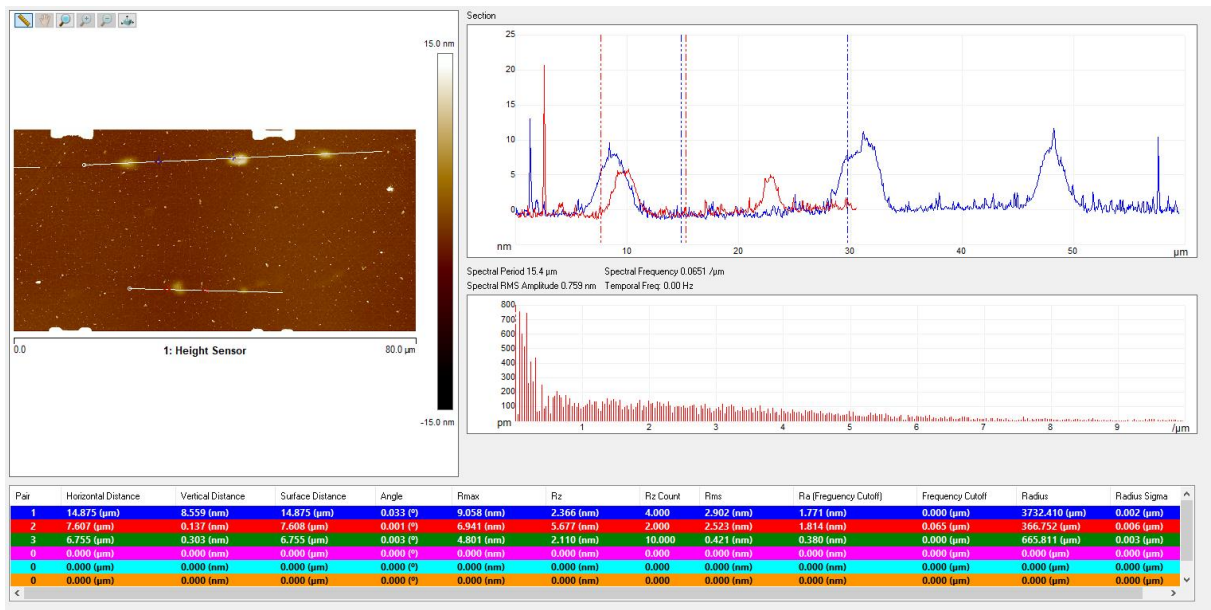
Kuva 19: Adheesiokanava 10 minuutin valotusta ja inversiota käyttäen.



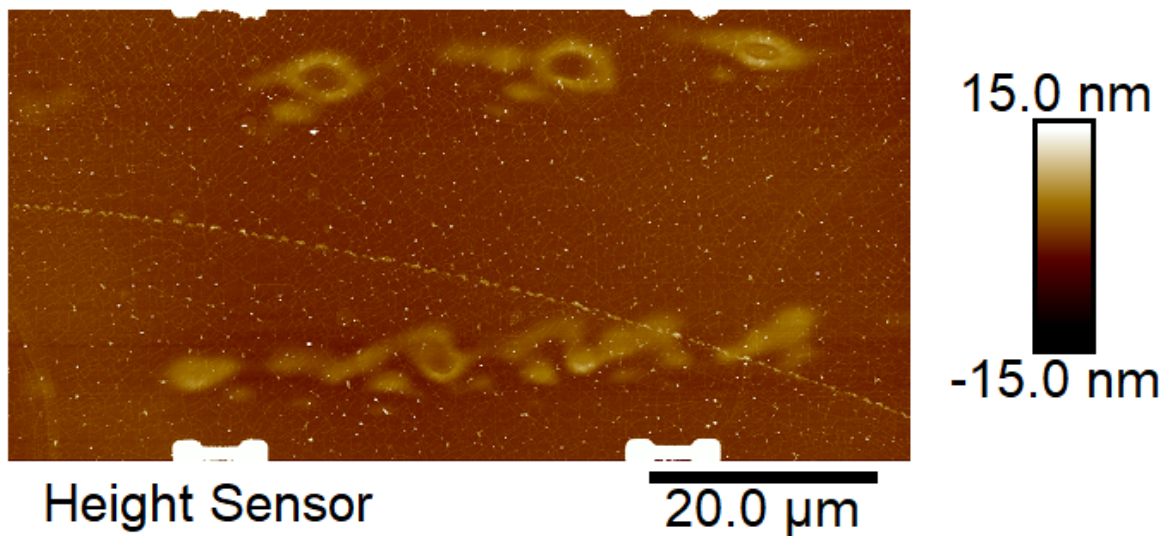
Kuva 20: 2 viivan kuvio 179 mW teholla, 5 minuutin valotuksella, linssifunktio -66 ja ilman inversiota.



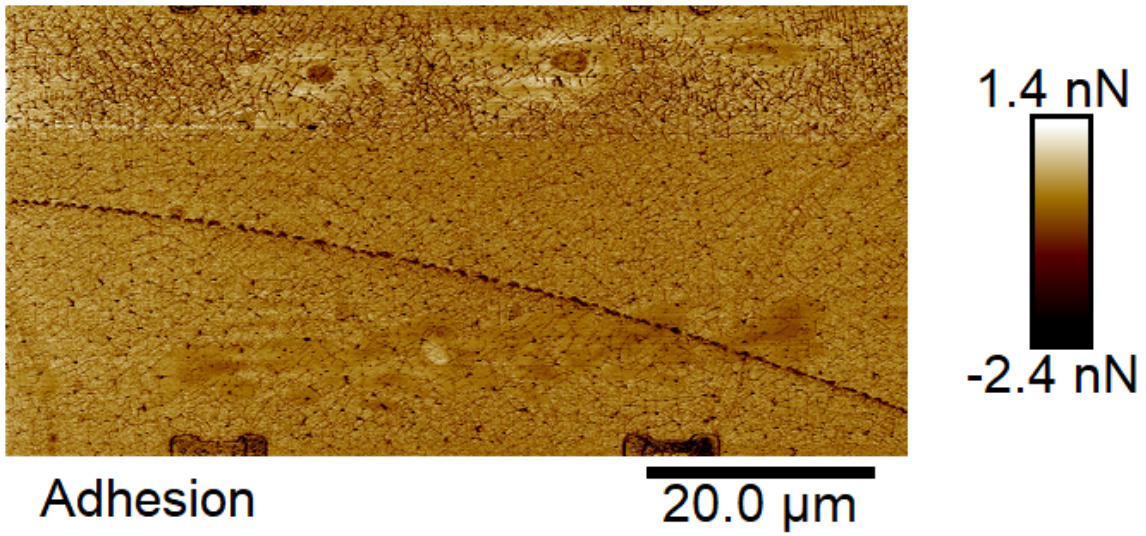
Kuva 21: 5 minuutin valotuksen ja ilman inversiota oleva adheesiokanava.



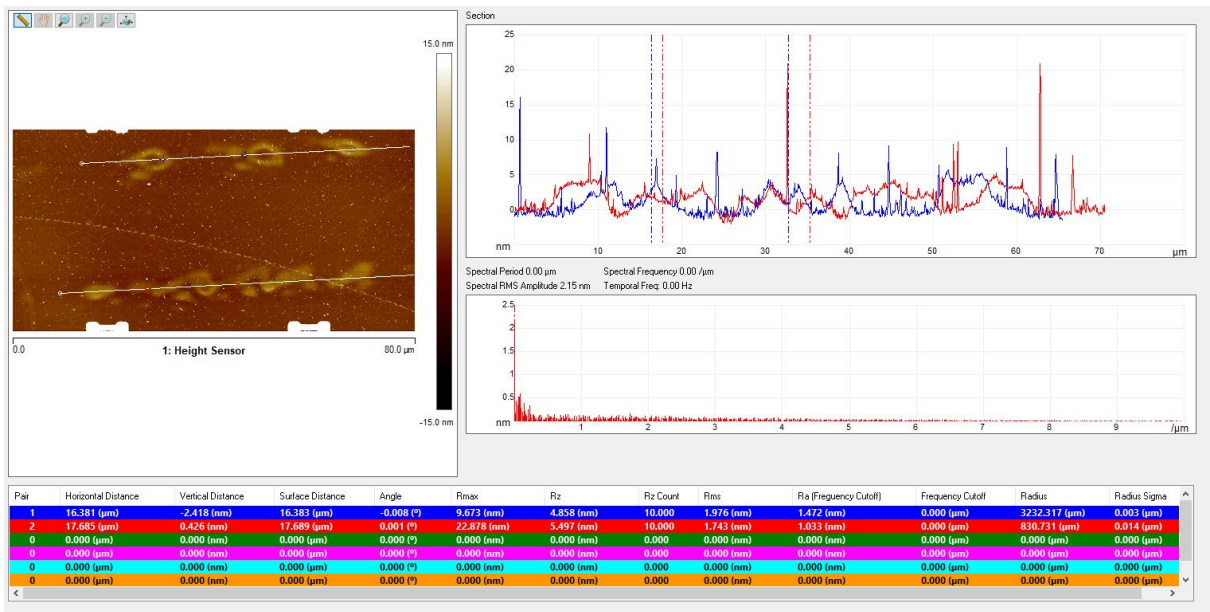
Kuva 22: Poikkileikkaus 5 minuutin valotuksen ja ilman inversiota olevalle 2 viivan kuviolle.



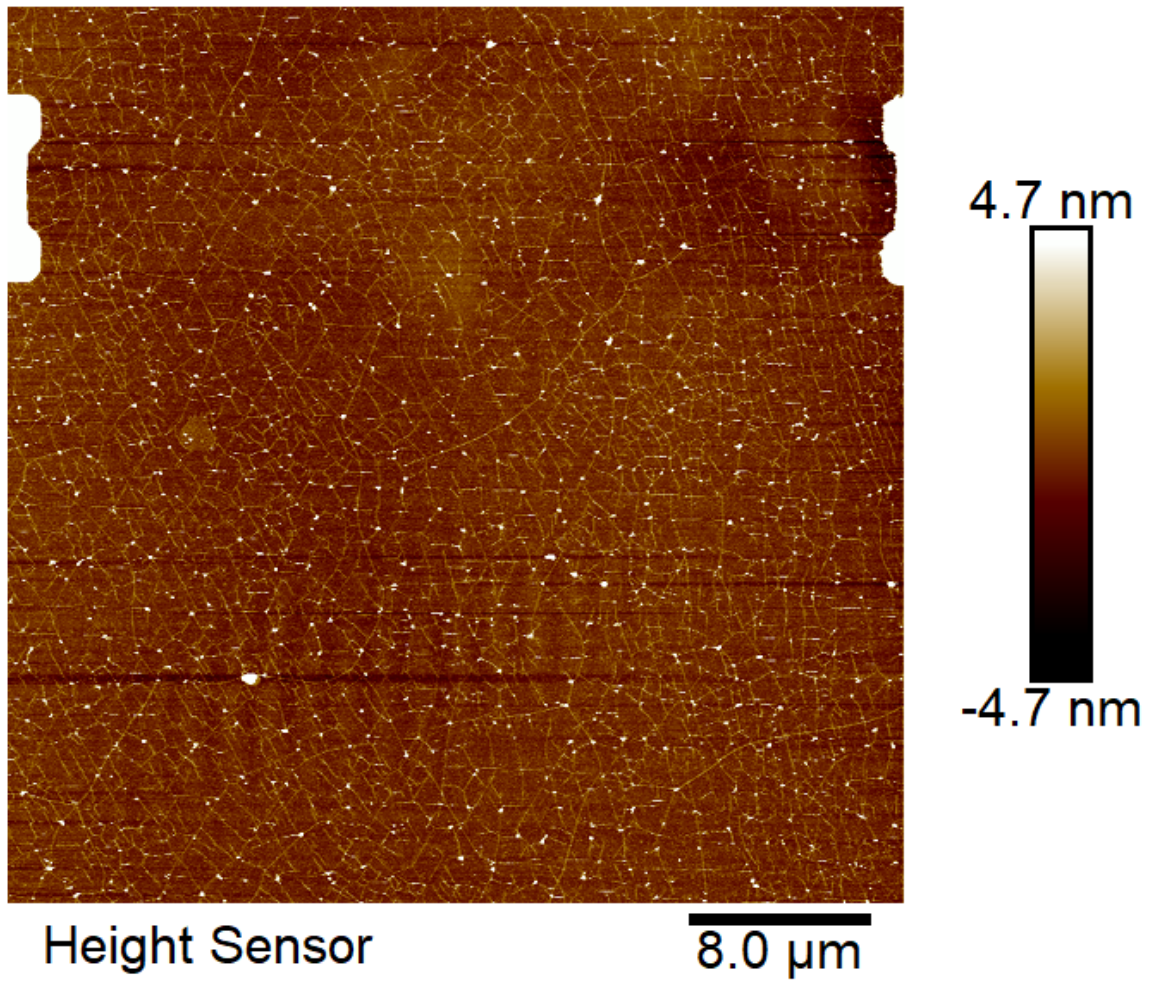
Kuva 23: 2 viivan kuvio 179 mW teholla, 5 minuutin valotuksella, linsifunktio -66 ja inversiota käyttäen.



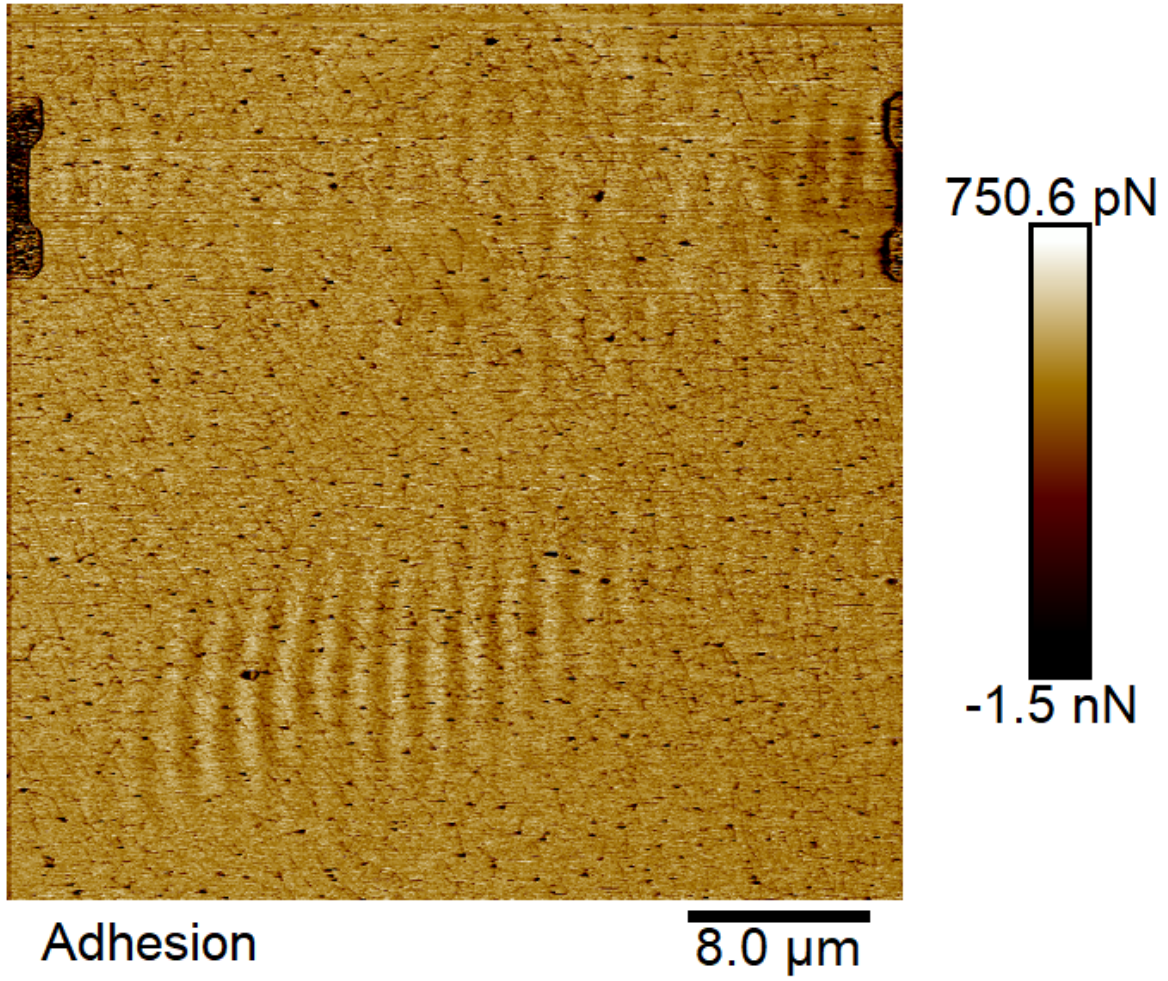
Kuva 24: Adheesiokanava 5 minuutin valotusta ja inversiota käyttäen.



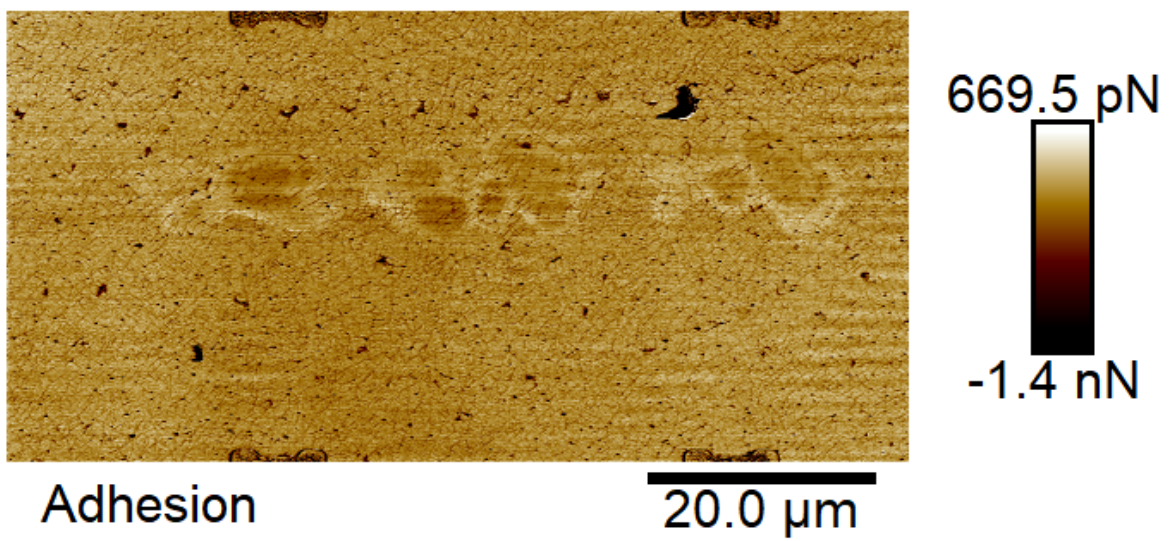
Kuva 25: Poikkileikkaus 5 minuutin valotuksen ja inversion kanssa olevalle 2 viivan kuviolle.



Kuva 26: 4C-ruudun vasen yläreuna, jossa piti olla ensimmäinen kolmio.



Kuva 27: 4C-ruudun vasen yläreuna adheesiokanavalla kuvannettuna.



Kuva 28: 2 viivan kuviosta havaittu oikeanpuoleinen viiva adheesiokanavalla.