

Grafeenin optiset ja spektroskopiset ominaisuudet

Pro gradu-tutkielma
Jyväskylän yliopisto
Kemian laitos
Spektroskopia ja laskennallinen kemia
26. maaliskuuta 2020
Miska Karttila

Tiivistelmä

Tässä Pro Gradu -tutkielmassa syvennyttään grafeenin rakenteeseen, valmistukseen ja ominaisuuksiin, pääpainoisesti optisiin ominaisuuksiin ja spektroskopian menetelmiin, joilla niitä voidaan tutkia. Myös tähän läheisesti liittyviä sähköisiä ominaisuuksia tarkastellaan. Lopuksi käydään läpi joitain mahdollisia ja jo saavutettuja grafeenin sovelluksia elektroniikan ja optiikan parissa. Työn kokeellisessa osassa mitattiin 3D-grafeenin spektrejä eri näytteistä, mistä pääasiassa pyrittiin selkeyttämään 3D-grafeenin rakennetta ja antamaan vertailukohdat teoreettiselle tutkimukselle.

Esipuhe

Tämä Pro Gradu -tutkielma kirjoitettiin vuosien 2018 ja 2019 aikana Jyväskylän yliopiston spektroskopian ja laskennallisen kemian vahvuusalueelle professori Mika Petterssonin ohjauksessa. Lähdehakuun käytettiin Web of Science ja Google Scholar -hakukoneita. Hakusanoina käytettiin muun muassa *graphene*, *graphene spectroscopy*, *graphene plasmonics* ja *graphene optics*.

Haluan kiittää ohjaajaani Mika Petterssonia kannustuksesta ja kärsivällisyydestä tutkielmani edetessä. Lisäksi haluan kiittää tutkijatohtori Eero Hulkkoa ohjeistuksesta työn kokeellisessa osassa, sekä hyvistä neuvoista.

Sisältö

Tiivistelmä	i
Esipuhe	ii
Lyhenteet	v
Kirjallinen osa	1
1 Johdanto	1
2 Grafeeni	2
2.1 Grafeenin rakenne	2
2.1.1 Rakennehäiriöt grafeenissa	4
2.2 Grafeenin synteetit	6
3 Optiikka ja kuvantaminen	7
3.1 Johdatus grafeenin optiikkaan	7
3.2 Grafeenin kuvantaminen	10
3.3 Optinen mikroskopia ja elektronimikroskopia	11
3.4 Transmittanssi	14
3.5 Raman-spektroskopia	16
3.5.1 Grafeenin Raman-spektri	18
3.6 Luminesenssi	18
3.7 Grafeenin optisten ominaisuuksien muokkaaminen	19
4 Grafeenin sähköiset ominaisuudet	22
4.1 Kvantti-Hallin ilmiö	24
4.2 Grafeenin plasmoniikka	25
4.3 Grafeenin sähköisten ominaisuuksien muokkaaminen	32
5 Optoelektroniset sovellukset	34
Viitteet	37
Kokeellinen osa	43

6	Johdanto	44
7	Kokeelliset menetelmät	46
7.1	Mittauslaitteisto	46
7.2	Mittaukset	50
7.2.1	Kalibraatio	50
7.2.2	Mittausjärjestely	50
7.2.3	Näytteet	50
7.3	Näytteiden mittaukset	51
7.3.1	Näyte VMH333	51
7.3.2	Näyte VMH401	54
7.3.3	Näyte VMH382	56
7.3.4	Lisämittaukset	57
7.3.5	Uusi spektrometri	60
7.4	Mittausten käsittely	62
8	Tulosten tarkastelu	69
9	Yhteenvedo	72

Lyhenteet

AFM atomivoimamikroskooppi (atomic force microscope)

CVD kemiallinen kaasufaasipinnoitus (chemical vapor deposition)

DFT tiheysfunktionaaliteoria (density functional theory)

SEM Pyyhkäisyelektronimikroskooppi (scanning electron microscope)

STM tunnelointimikroskooppi (scanning tunneling microscope)

TEM läpivalaisuelektronimikroskooppi (transmission electron microscope)

SNOM (scanning near-field optical microscope)

Kirjallinen osa

1 Johdanto

Grafeeni on yhden atomikerroksen paksuinen, hiiliatomeista muodostunut, hunajakennomainen rakenne, joka on täysin kaksiuotteinen.¹⁻³ Novoselov ja Geim onnistuivat vuonna 2004 erottamaan grafiitista jopa yhden atomikerroksen paksuisia grafeenifilmejä.² Grafeeni havaittiin pioksidisubstraatilla vuonna 2007 tavallisella optisella mikroskoopilla.⁴

Grafeeni on tärkeä materiaali varsinkin sen sähkönjohto-ominaisuuksien vuoksi. Grafeeni on myös hyvin vahva materiaali, minkä lisäksi se on hyvin elastinen. Nämä ominaisuudet tekevät siitä erityisen kiinnostavan elektroniikan parissa, sillä siitä voisi valmistaa erilaisia komponentteja. Lisäämällä grafeeniin epäpuhtauksia voidaan muokata useita sen ominaisuuksia, kuten sähkönjohtavuutta ja optisia ominaisuuksia.^{1,3}

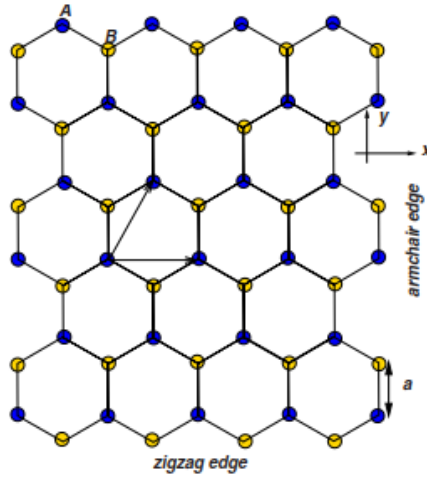
Työn motivaationa toimi optiseksi takomiseksi nimetty tapa valmistaa grafeenista kolmiulotteisia muotoja. Tällä tavoin valmistetulla materiaalilla on mielenkiintoisia optisia ominaisuuksia. Tekniikalla voidaan esimerkiksi luoda nano-mittaluokan laitteita ja komponentteja.⁵

2 Grafeeni

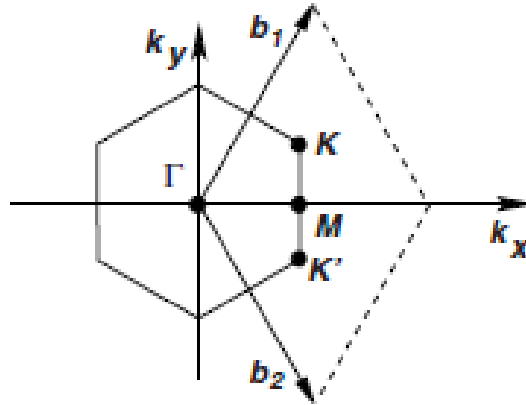
2.1 Grafeenin rakenne

Grafeeni on yksikerroksista grafiittia. Se muodostaa hiiliatomeista kaksikulotteisen, yhden atomikerroksen paksuisen hunajakanno-rakenteen. Grafeenissa hiiliatomien sp^2 hybridisaatio johtaa tasokolmio-rakenteeseen, jossa atomit ovat $1,42 \text{ \AA} = a$ päässä toisistaan. Hiiliatomit ovat sitoutuneet toisiinsa lujujan σ -sidoksen avulla ja 2p-orbitaali jää vapaaksi ja muodostaa π -sidoksia grafeenikerrosten välille, jolloin kerrokset liukuvat helposti keskenään. Kerrosten välinen etäisyys on $3,35 \text{ \AA}$.³

Vapaat 2p-orbitaalien elektronit tekevät grafeenista sähköä johtavan ja sen vyörakenne tekee siitä puolimetallin, jota kutsutaan Diracin semimetalliksi.¹ Grafeenin yksikkökoppia kuvataan hilavektoreilla $a_1 = a/2(3, \sqrt{3})$ ja $a_2 = a/2(3, -\sqrt{3})$, Yksikkökoppi on vinoneliö, jossa eriarvoiset hiilet A ja B ovat havainnollistettu kuvassa (1). Kuvassa (2) näkyy myös yksikkökoppi ja Brillouin vyöhyke ja sen symmetriapistet. Grafeenin rakenne on hunajakannomainen, eli toisiinsa kytkeytyneitä kuusikulmioita, jolloin sen reunat voivat muodostaa joko niinsanottua nojatuolirakennetta tai siksakkirakennetta, jonka näkee myös kuvassa (1). Grafeenin hilavakio on $\sqrt{3}a \approx 2,46 \text{ \AA}$ ja yksikkökoppi k-avaruudessa kuvataan vektoreilla $b_1 = 2\pi/3a(1, \sqrt{3})$ ja $b_2 = 2\pi/3a(1, -\sqrt{3})$, mikä on myös nähtävillä kuvassa (2).^{1,3} Erityistä huomiota vaativat Brillouin vyöhykkeen pisteet $K = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right)$ ja $K' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right)$, joita kutsutaan Dirac'n pisteiksi.



Kuva 1: Grafeenin rakenne. Kuvassa on merkitty nojatuoli- ja siksakreunat, hila-vektorit a_1 ja a_2 , sekä yksikkökoppiin kuuluvat hiiliatomit A ja B.¹



Kuva 2: Grafeenin Brillouin-alue ja sen symmetriapisteeet Γ , K , K' ja M . Yksikkökoppi kuvattuna vektoreilla b_1 ja b_2 .¹

Grafeeni on mekaanisesti vahva materiaali. Sen Youngin moduuliksi, eli kyvyksi vastustaa sitä muokkaavia voimia, on mitattu 1 TPa.^{3,6} Esimerkiksi teräkselle vastaava arvo on noin 200 GPa ja piille korkeimmillaan noin 188 GPa.⁷ Grafeeni on kuitenkin taipuisaa, minkä mahdollistavat fononit, eli hilavärähtelyn kvantit, ja sen hilarakenne.¹ Fononit toimivat tärkeänä läm-

mönjohtotapana elektronien ohella, sillä sp^2 -sidokset välittävät energiaa hilavärähtelyjen kautta.³ Grafeenilla on neljä fononimoodia, kaksi akustista ja kaksi optista, jotka johtuvat hilan venymisestä ja translaatiosta kahdessa ulottuvuudessa. Oskillointi tasosta poispäin aiheuttaa yhden moodin lisää.¹ Hilavirheet alentavat Youngin moduulia.³

2.1.1 Rakennehäiriöt grafeenissa

Grafeenin rakenteen häiriöt vaikuttavat sen elektronirakenteeseen ja ominaisuuksiin, kuten lujuuteen ja sähkönjohtavuuteen. Rakenteelliset vaikutukset tulevat häiriöistä hilassa tai hilan taipumisesta. Muita vaikuttavia häiriöitä ovat hilaan lisätyt tai korvatut atomit, puuttuvat atomit – vakanssit – hilassa, varaukset grafeenin pinnalla tai substraatilla ja hilan reunat tai railot. Rakennehäiriöt vaikuttavat paikallisiin potentiaaleihin ja siirtävät Diracin pistettä.¹

Grafeeni on ohut ja pehmeä, mutta luja, kalvo, joten se taipuu melko helposti. Grafeenin taipuminen vaikuttaa sen p-orbitaalien orientaatioon. Muita vaikutuksia ovat hiiliatomien lähentyminen ja σ ja π orbitaalien uudelleenhybridisaatio. Energiaero eri orbitaalien välillä siis muuttuu, mikä vaikuttaa varauksenkuljettajien liikkumiseen. Taipuminen myös aiheuttaa potentiaalilin, joka vaikuttaa elektroneihin. Grafeenin elektronit siis siroavat grafeeni-levyn taipumisen takia, joka muuttaa sen potentiaalia, joka on neliöllisesti verrannollinen pinnan paikalliseen kaarevuuteen.¹

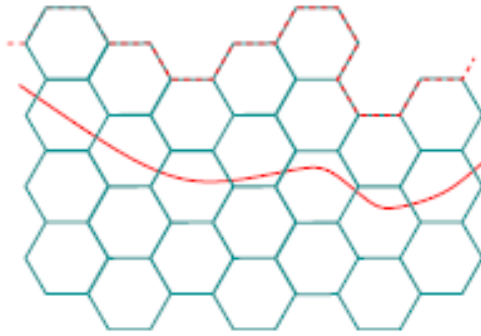
Hilan häiriöt muodostavat grafeenin hilaan seitsenkulmioita tai kahdeksankulmioita, mitkä johtavat elektronien siroamiseen. Virheestä johtuva 7- ja 5-kulmio -rakenne on nimeltään Stone–Wales virhe.¹

Epäpuhtaudet hilassa toimivat kuten vakanssit ja vaikuttavat läheisiin elektronitiloihin ja siten muuttavat varauksenkuljettajien tiheyttä.¹

Grafeenikerroksen reunalla elektronitilojen tiheys alenee puuttuvien yksikköhilojen vuoksi. Siksak-reunoilla on yksi lokalisoitunut tila kolmea hilayksik-

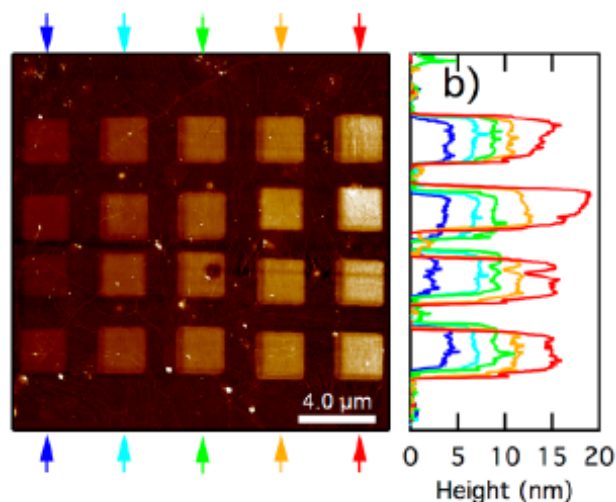
köä kohden. Vastaavasti tapahtuu railojen tai reikien reunoilla.¹

Grafeenin elektroninen rakenne ei ole täysin symmetrinen. Tämän vuoksi epäpuhtauksien tai defektien läheisyydessä Fermitason läheiset energiatilat liikkuvat sen ympärillä, aiheuttaen varauksen siirtymistä puhtaille alueille tai niiltä pois. Tämä on niinkutsuttua itsedouppausta. Reunat ja railot aiheuttavat pituuksiinsa verrannollisia määriä elektronisia tiloja. Tämä mahdollistaa itsedouppauksen näillä alueilla.¹ Kuvassa (3) nähdään reunojen vaikuttama alue grafeenin hilassa.



Kuva 3: Epätasainen grafeenipinta. Punainen viiva rajaa alueen, jolla hila ei ole häiriintynyt.¹

Johansson et al. ovat löytäneet tavan muokata grafeenin rakennetta kolmiulotteisiksi muodoiksi. He nimittävät tätä tapaa ‘optiseksi takomiseksi’.⁵ He säteilyttivät grafeeninäytettä SiO_2 pinnalla typpi-atmosfäärissä femtosekuntilaserpulsseilla ja huomasivat, että grafeeni kohosi pinnasta. Alustavien testien perusteella muodostunut kohouma on pelkästään hiiliatomeita eikä johdu esimerkiksi substraatin muokkautumisesta. Ilmiö johtuu todennäköisesti laserin fotonien luomista defekteistä hilassa, mutta jatkotutkimus on tarpeen. Tämä on lupaava uusi tapa luoda grafeenista optoelektronisia komponentteja, sillä esimerkiksi kohouman heijastuvuus havaittiin suureksi ja muokattavaksi korkeuden funktiona, puhumattakaan mahdollisista vaikutuksista sähköisiin ominaisuuksiin. Kuvassa (4) AFM:llä otettu kuva eri korkuisista kohoumista ja profiili, joka näyttää niiden korkeuden.



Kuva 4: Optisella takomisella muodostettuja eri korkuisia kohoamia grafeeninäytteessä. Kuvattu AFM:llä.⁵

2.2 Grafeenin synteesitavat

Helpoin ja halvin tapa valmistaa grafeenia on sen mekaaninen erottaminen grafiitista.^{2,3,8} Alunperin grafeeni erotettiin tavallisen teipin avulla,² mutta tämä voidaan tehdä erinäisillä mikromekaanisilla keinoilla, kuten AFM-neulalla.³ Mekaanisella erottamisella saadaan vain pieniä määriä grafeenia ja siinä on helposti epäpuhtauksia, lisäksi grafeenin valmistus suuressa mitakaavassa on hankalaa. Tämän vuoksi on tutkittu useita kemiallisia tapoja muodostaa grafeenia.

Yleisimpiä tapoja valmistaa grafeenia on kemiallinen kaasufaasipinnoitus, CVD,^{3,8-10} jolla saadaan aikaan tasainen kerros grafeenia jonkin substraatin päälle. CVD:ssä kaasu tai höyry kiinnittyy ohueksi kerrokseksi substraatin pinnalle kemiallisesti. Hiiltä sisältävä molekyyli, usein metaani CH_4 , hajoaa reaktiossa ja hiili muodostaa kalvon pinnalle.³ Tarkkaa tietoa reaktiomekanismista ei ole, mutta kinetiikkaa selvitetään jatkuvasti tutkimuksilla ja tiheysfunktionaaliteoriapohjaisilla laskuilla ja simulaatioilla.

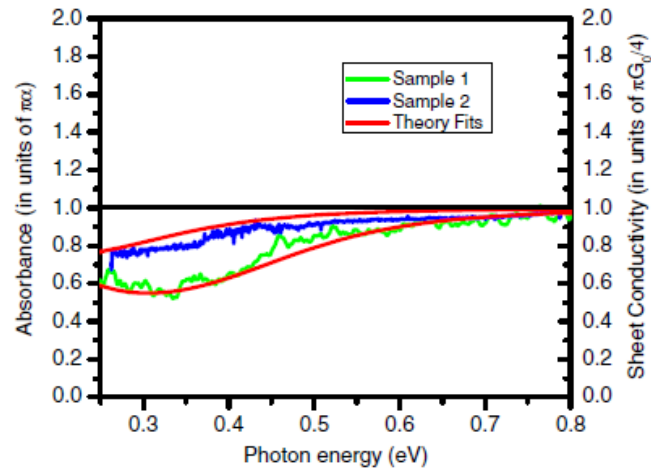
3 Optiikka ja kuvantaminen

3.1 Johdatus grafeenin optiikkaan

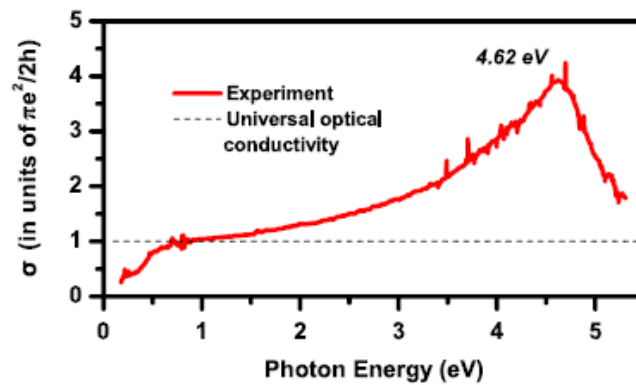
Grafeenin optiset ominaisuudet kattavat laajan alan. Grafeeni on puhtaasti kaksiulotteinen materiaali ja sen vyö rakenne on erikoinen. Grafeenin elektronit käyttäytyvät erikoisella tavalla, ja ne ovat niin kutsuttuja Diracin fermioneja. Grafeeni absorboi vain 2,3 % valosta, riippumatta taajuudesta, ja lisäkerrokset kasvattavat tätä lineaarisesti. Valon heijastus on puolestaan hyvin alhainen. Grafeenin vuorovaikutus valon kanssa on kattava, mikä on yhden atomikerroksen paksuiselle materiaalille erikoista. Tästä johtuen grafeenin pystyy kuvantamaan helposti näkyvällä valolla. Grafeenin absorptiospektri on näkyvän valon alueella melko tasainen ja UV-alueella havaitaan absorptiota. Grafeenin UV-vis -spektri on kuvassa 7.

Grafeenin absorptio johtuu elektronivöiden välisistä ja sisäisistä siirtymistä, joiden keskenäinen vaikutus riippuu tarkasteltavasta spektrialueesta. Kauko-infrapuna -alueella (noin 1.2 – 25 meV) grafeenin optinen vaste muodostuu varaustenkuljettajien vasteesta ja on siten vöiden välisen siirtymän vaste. Varaustenkuljettajina toimivat elektronit ja aukot, joiden kollektiivinen värähtely muodostaa grafeenin pintaplasmonit. Elektronivyöhön vaikuttamalla pystyy muokkaamaan grafeenin valon absorptiota, kauko-IR -alueella vaikutus johtuu vöiden välisistä siirtymistä.^{12–15} Lähi-IR (noin 0.4 – 1.6 eV) ja keski-IR (noin 0.025 – 0.4 eV) -alueella vaste syntyy puolestaan pääasiallisesti vöiden sisäisistä siirtymistä. Vaste on lähi-IR -alueella lähes taajuudesta riippumaton ja on verrannollinen hienorakennevakioon $e^2/\hbar c$. Vastetta pystyy muokkaamaan sähköstaattisilla porttijännitteillä.^{12, 14, 16} Kuvassa 5 on grafeenin absorbanssi virittävän fotonin energialla 0.5 – 1.2 eV ja yksinkertainen kuvaus grafeenin vöiden välisistä siirtymistä. Kuvassa **c** tarkastellaan IR:n aluetta 0.25 – 0.8 eV, jolla havaitaan jo huomattavaa eroavaisuutta universaalista hienorakennevakion määrittäjästä arvosta. Tämä johtuu douppauksen vaikutuksista, jotka estävät joitain elektronisia siirtymiä. Ultravioletialueel-

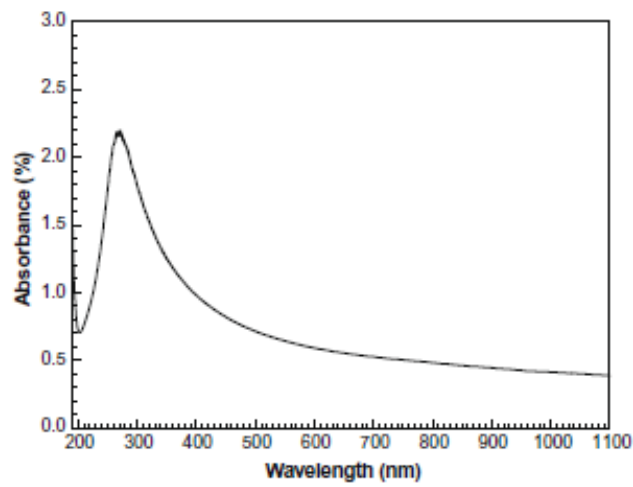
la vasteeseen vaikuttavat grafeenin eksitonit, eli elektronin ja aukon vuoro-vaikutuksesta syntyneet kvasipartikkelit, jotka voivat kuljettaa energiaa.^{12,18} Kuvassa 6 on grafeenin optinen johtavuus suurella aallonpituusvälillä, josta havaitaan piikki johtavuudessa UV-alueella.



Kuva 5: Mak et al¹⁷ mittaama grafeenin absorbanssi ja optinen johtavuus fotonin energialla 0.25 – 0.8 eV. Punaiset sovitukset vastaavat teoreettista arvoa, ottaen huomioon äärelliset lämpötilan ja douppauksen vaikutukset.

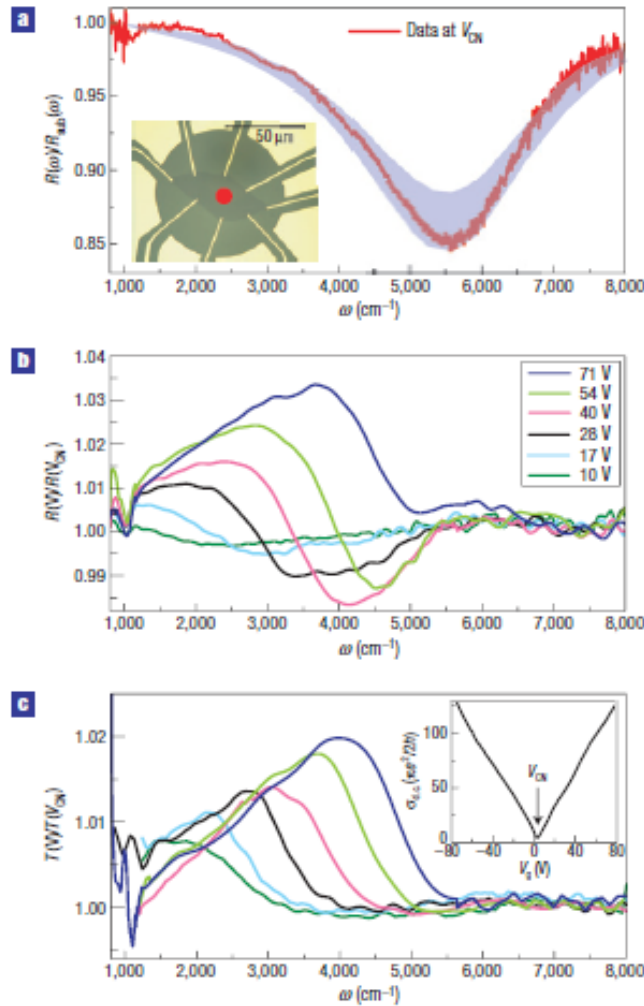


Kuva 6: Mak et al¹⁹ mittaama grafeenin optinen johtavuus infrapuna-alueelta ultravioletialueelle. Katkoviiva kuvaa absorbanssin universaalia arvoa $\pi\alpha = 2.293\%$.



Kuva 7: Wang et al¹¹ mittaama grafeenin absorptio näkyvän valon ja ultraviolettisäteilyn alueella.

Grafeenin plasmonimoodit vaikuttavat valon absorptioon ja niitä pystyy helposti muokkaamaan porttijännitteillä tai douppauksella. Kuvassa 8 on esimerkki grafeenin reflektanssista ja transmittanssista eri porttijännitteillä.



Kuva 8: Li et al²⁰ mittaamat grafeenin reflektanssi R ja transmittanssi T . Kuvassa **a** SiO_2/Si -pinnalle valmistetun grafeenilaitteen reflektanssi SiO_2/Si -substraatin reflektanssilla normalisoituna. Punainen viiva on reflektanssi nolla-jännitteellä V_{CN} . Kuvaan upotettuna kuva mitatusta grafeenilaitteesta. Kuvassa **b** on normalisoitu reflektanssi eri porttijännitteillä ja kuvassa **c** normalisoitu transmittanssi. Kuvaan upotettuna on grafeenin johtavuus porttijännitteen funktiona.

3.2 Grafeenin kuvantaminen

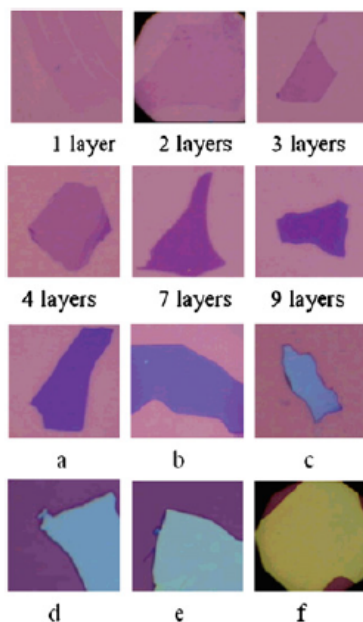
Eriaiset spektroskopian menetelmät ja elektronimikroskopia soveltuvat grafeenin tutkimiseen; niiden avulla pystytään tutkimaan grafeenikerrosten lu-

kumäärää, epäpuhtauksia, morfologiaa, topografiaa ja transmittanssia, sekä muita optisia ilmiöitä. Ramanspektroskopiolla saa havaittua grafeenin epäpuhtaudet helposti, minkä lisäksi grafeenikerrosten lukumäärän pystyy selvittämään. Elektronimikroskopiolla pystytään tarkastelemaan grafeeninäytteen muotoa ja laatua. Pyyhkäisyelektronimikroskoopi (SEM) on yleinen tapa tutkia pintoja ja sillä voidaan tarkastella näytteen kokoa, morfologiaa ja esimerkiksi kasvunopeutta. Läpivalaisuelektronimikroskopia (TEM), sekä etenkin tunnelointimikroskopia (STM), antavat mahdollisuuden tarkastella grafeenia atomin tarkkuudella ja niitä käytetään etenkin hilavirheiden ja epäpuhtauksien tutkimiseen.^{3,8}

Grafeeninäytteet valmistetaan nykyisin usein 300 nm paksuisen SiO₂-kerroksen päälle. Piioksidikerroksen interferenssin vaikutuksesta grafeeni näkyy paremmin optisessa mikroskoopissa.^{2-4,21} Grafeenikerrokset vaikuttaa SiO₂-pinnan heijastukseen. Yhden grafeenikerroksen paksuudella 0,34 nm heijastuminen on jo pienempi kuin puhtaalla SiO₂-pinnalla. Tämän seurauksena grafeeninäytteen paksuuden arvioiminen on helppoa.²¹

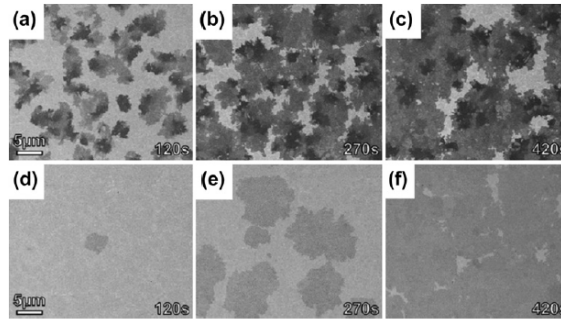
3.3 Optinen mikroskopia ja elektronimikroskopia

Optisella mikroskoopilla voidaan selvittää visuaalisesti grafeenikerrosten paksuutta ja muotoja. Optinen mikroskoopi toimii näytteestä heijastuneen valon talteenotolla, kameran linssille tai anturille, joka muuttaa signaalin sähköiseen muotoon. Diffraaktion vuoksi resoluutio on parhaimmillaan noin 0,2 mikrometriä. Optinen mikroskoopi on nopea väline grafeenikerroksen paksuuden määrittämiseen ennen varsinaisia tai tarkempia mittauksia.³ Optisella mikroskoopilla saatu kuva grafeeninäytteiden paksuuksista kuvassa (9).



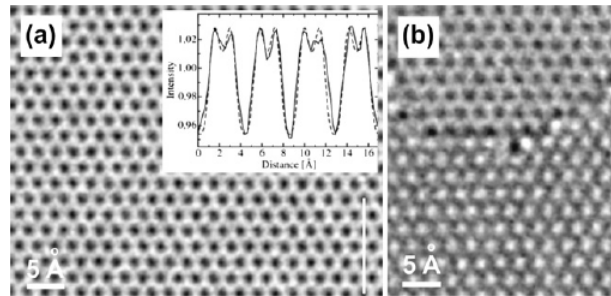
Kuva 9: Ni et al. Grafeeninäytteitä eri paksuuksilla optisella mikroskoopilla kuvattuna. Kuvat a-f ovat näytteitä, joissa on enemmän kuin kymmenen kerrosta kasvavassa järjestyksessä.²²

SEM on yleisesti käytetty metodi materiaalien karakterisointiin sen suurenuskyvyn, fokuksen syvyyden, korkean resoluution ja soveltamismahdollisuuksien vuoksi. Tekniikassa elektronisäde kohdistetaan näytepintaan, jolloin säteen primääristen elektronien vuorovaikutus näytteen kanssa muodostaa sekundäärisiä elektroneja, jotka muodostavat kolmiulotteisen kuvan näytteen pinnan topografiasta. SEM on helppo tapa seurata grafeenikerroksen kasvua, kuten on havainnollistettu Weatherup et al.²³ tutkimuksessa kuvassa (10).³



Kuva 10: Grafeenin kasvun seuranta SEM:lla 450°C nikkelipinnalla (a–c) ja vertailun vuoksi kultapinnan kasvu nikkelipinnalla (d–f) ajanhetkillä 120s (a,d), 270s (b,e) ja 420 s (c,f).²³

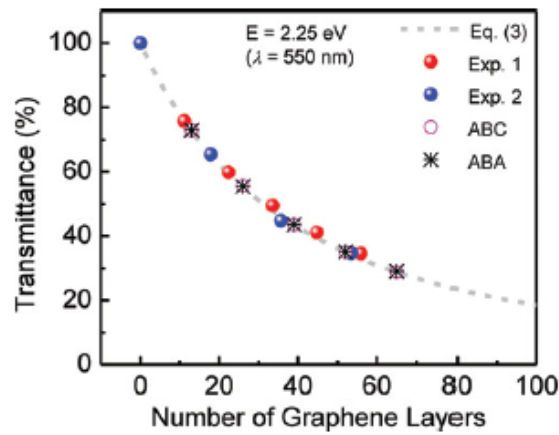
TEM on korkean resoluution tekniikka ohuiden kerrosten rakenteen ja muodon tutkimiseen. Mikroskooppi emittoi elektroneja UHV-olosuhteissa, eli alle 10^{-7} Pa paineessa, suurella nopeudella näytteen läpi. Elektronit siroavat näytteiden atomeista ja saadun kuvan kontrasti muodostuu elektronien siroamisesta ja diffraktiosta. Tekniikalla saadaan kuvattua grafeenia atomin tarkkuudella, joka mahdollistaa esimerkiksi hilavirheiden, epäpuhtauksien ja reunamuotojen selvittämisen ja tutkimisen.³ TEM:llä saatu kuva grafeenikerroksista kuvassa (11). Samoihin tarkoituksiin soveltuu hyvin myös tunnelointimikroskopia, STM. Tekniikassa metallinen kärki tuottaa jännitteen, joka johtaa elektronien tunneloitumiseen, mikä puolestaan luo sähkövirran näytteen ja kärjen välille. Tämä virta riippuu pinnan ja kärjen välisestä etäisyydestä, paikallisesta tilatiheydestä ja tuotetusta jännitteestä. Piezo-säädöillä kärkeä voidaan liikuttaa pikometrin tarkkuudella ja tällä saadaan kuva tutkittavasta pinnasta atomin tarkkuudella.³



Kuva 11: Meyer et al. (a) TEM -kuva yksikerroksisesta grafeenista, kuvaajassa kontrastiprofiili. (b) TEM -kuva yksi- ja kaksikerroksisesta grafeenista.²⁴

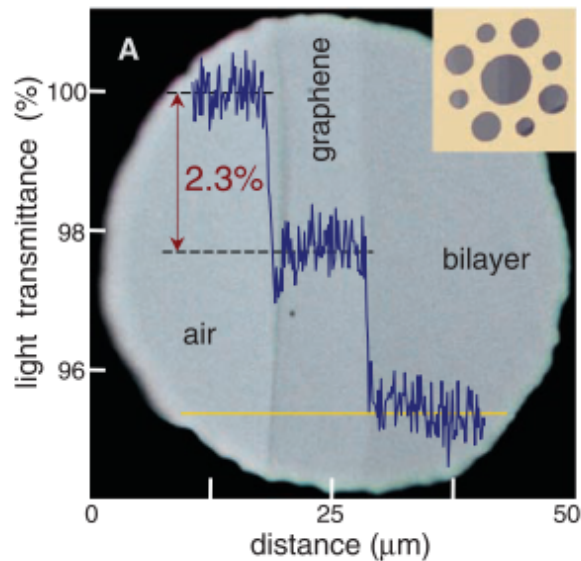
3.4 Transmittanssi

Grafeeni on läpinäkyvää ja yksi kerros päästää läpi 97,7% valkoisesta valosta.^{8,9,25} Grafeenin transmittanssin on havaittu olevan verrannollinen ai-noastaan kerrosten määrään, eli jokainen kerros lisää absorptiota 2,3 %.^{8,9,25} Kuva grafeenilla osittain peitetystä apertuurista kuvassa (13). Kuvaaja grafeenikerrosten vaikutuksesta transmittanssiin kuvassa (12).

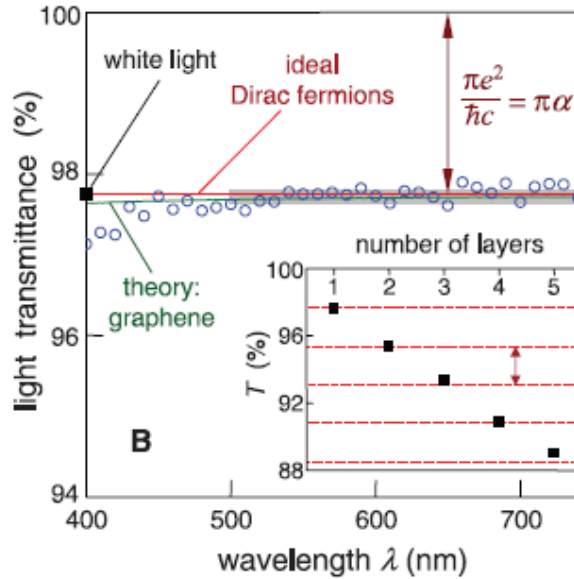


Kuva 12: Grafeenikerrosten määrän vaikutus CVD-metodilla valmistetun näytteen transmittanssiin. Punaiset ja siniset pisteet Zhu et al. mittaamat kokeelliset arvot, katkoviiva teoreettinen käyttäytyminen.⁹

Optisella kuvantamisella voidaan havaita grafeeni piioksidisubstraatilla, jolloin optisiakin ominaisuuksia pystytään tutkimaan. Jos fotonin energia, $\hbar\omega$, on suurempi kuin $2E_F$, fotonin virittää elektronin johtavuusvyölle. Tämän vuoksi grafeenin johtavuus on universaali vakio, $e^2/4\hbar$, jolloin on myös syytä olettaa, että grafeenin transmittanssi ja reflektanssi olisivat universaaleja, ja niiden arvot $T = (1 + 2\pi G/c)^{-2} = (1 + 1/2\pi\alpha)^{-2}$ ja $R = 1/4\pi^2\alpha^2 T$.^{25,26} Tällöin grafeenin opaasisuus on $(1 - T) \approx \pi\alpha$. Grafeenin läpinäkyvyys siis määräytyy ainoastaan hienorakennevakioilla, $\alpha = e^2/\hbar c = 1/137$. Yksi kerros grafeenia absorboi määrän $\pi\alpha = 2,3\%$ valkoisesta valosta, ja heijastaa sen sijaan vain alle 0,1% valkoisesta valosta.²⁵ Kuvassa (14) näkyy grafeenin valkoisen valon transmittanssi eri aallonpituksilla. Tärkeää grafeenin fotonin absorptiossa on, että grafeenin Fermienergiaa pystyy säätämään esimerkiksi douppaamisella tai ulkoisella jännitteellä, mikä voi mahdollistaa säädettävän valon absorptio.²⁶



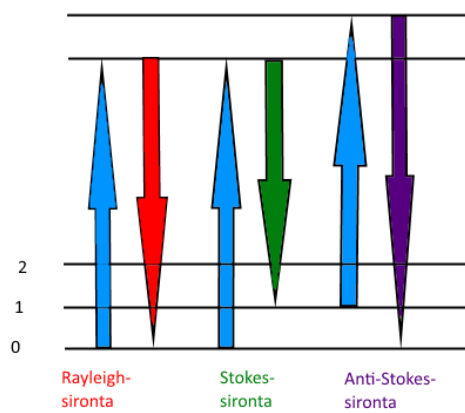
Kuva 13: Apertuuri, joka on osittain peitetty grafeenilla. Havaittavissa valkoisen valon transmittanssin muutos 2,3% per kerros.²⁵



Kuva 14: Grafeenin transmittanssi eri aallonpituuksilla Nair et al. mittaamana. Siniset pallot mitatut arvot, punainen viiva on yhtälön $T = (1 + 0.5\pi\alpha)^{-2}$, missä α on grafeenin hienorakennevakio, mukainen ideaalisten Diracin fermionien käyttäytyminen, vihreään on otettu huomioon epälineaarisuus ja elektronispektrin vääristymä. Upotetussa kuvassa valkoisen valon transmittanssi grafeenikerrosten funktiona, jossa katkoviivat kuvaavat $\pi\alpha$ suuruista eroa.²⁵

3.5 Raman-spektroskopia

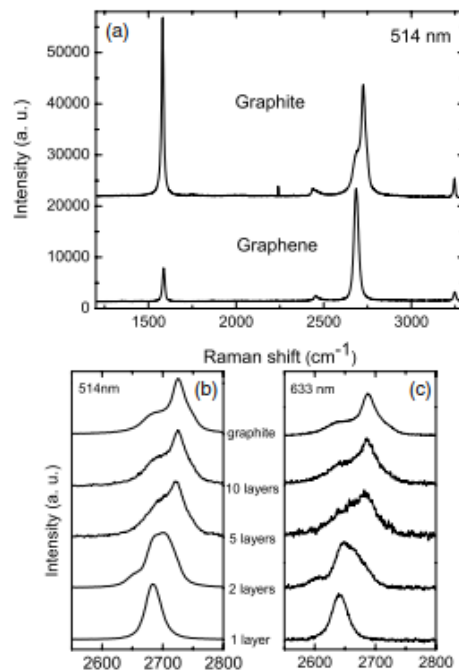
Raman-spektroskopia on spektroskopian laji, jossa tutkittavan molekyylin värähdyksistä saadaan tietoa säteilyttämällä sitä monokromaattisella valonlähteellä, käytännössä laserilla, ja havaitsemalla näytteestä sironnutta valoa. Ramanin ilmiö on sähkömagneettista sirontaa, jossa sen taajuus muuttuu. Suurin osa valosta siroaa samalla taajuudella kuin tullut valo, mitä kutsutaan Rayleigh-sironnaksi. Pieni osa saa eri energian molekyylin värähdystilojen aiheuttamasta vuorovaikutuksesta, mistä saadaan muodostettua Raman-spektri. Jos sironnut fotoni luovuttaa molekyylille energiaa kyseessä on Stokes-säteily. Jos se puolestaan vastaanottaa molekyyliltä energiaa kyseessä on anti-Stokes -säteilystä.²⁷ Tämä on kuvattuna yleisesti kuvassa (15).



Kuva 15: Raman-spektroskopian mahdolliset siirtymät.

3.5.1 Grafeenin Raman-spektri

Puhtaan grafeenin Ramanspektri on kuvassa (16). Grafeenin spektrin karakteriset piikit ovat G-piikki 1580 cm^{-1} ja G' -piikki 2700 cm^{-1} . Epäpuhtaudet aiheuttavat D-piikin 1350 cm^{-1} .²⁸ Ramanspektroskopiolla voi tutkia grafeenin puhtautta nopeasti ja tarkasti, ilman, että näyte tuhoutuisi.

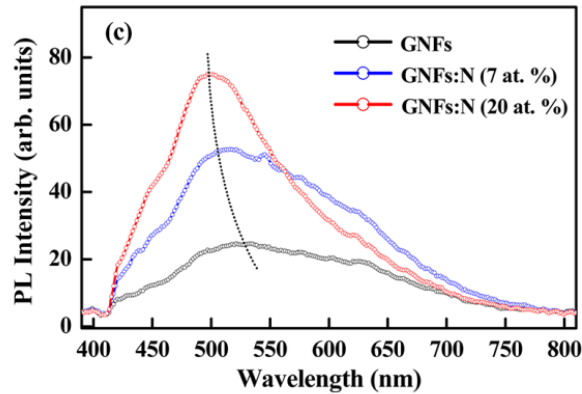


Kuva 16: a) Grafeenin ja grafiitin Ramanspektrien vertailu 514 nm. b) Grafeenikerrosten määrän vaikutus Ramanspektriin 514 nm. c) Grafeenikerrosten määrän vaikutus Ramanspektriin 633 nm.²⁸

3.6 Luminesenssi

Puhtaalla grafeenilla ei ole aukkoa johtavuus- ja valenssivöiden välissä, joten viritetyn tilan purkautuminen on nopeaa, eikä puhdas grafeeni siten tuota luminesenssia. Hapettaminen tuottaa grafeenille aukon, mikä mahdollistaa fotoluminesenssin, kun viritetty tila purkautuu, joka esimerkiksi mahdollistaa sen käytön optoelektronikan komponenteissa.^{8,29,30} Esimerkiksi Chiou et

al.³⁰ ovat havainneet, että grafeenin fotoluminesenssi voimistuu seostamalla siihen typpiä, ja typpipitoisuuden kasvattaminen voimistaa ilmiötä, minkä voi nähdä kuvassa (17).



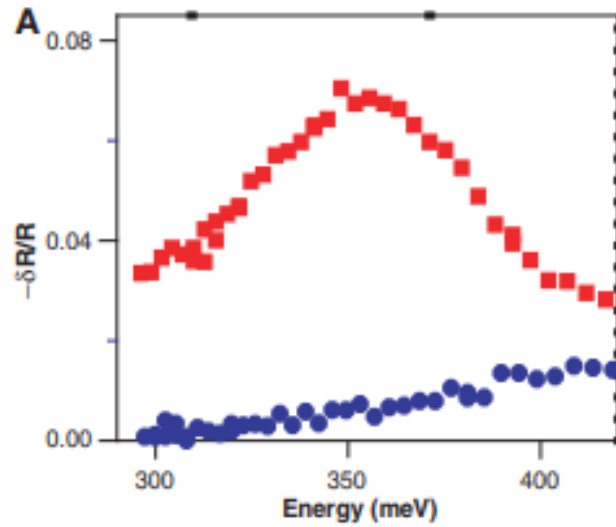
Kuva 17: Typpiseostetun grafeenin fotoluminesenssin intensiteetti verrattuna puhtaaseen grafeeniin. Puhdas grafeeni mustalla, 7% typpipitoisuuden grafeeni sinisellä ja 20% pitoisuuksellinen punaisella.³⁰

3.7 Grafeenin optisten ominaisuuksien muokkaaminen

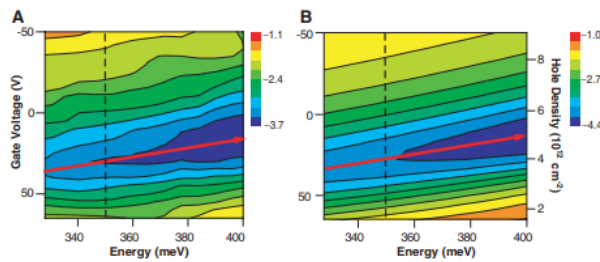
Grafeenin optiset ominaisuudet ovat erikoiset sen lineaarisen vyörakenteen, vyöaukon puutteen ja Diracin fermionien vuoksi. Elektronivöiden sisäiset ja väliset siirtymät johtavat siihen, että grafeeni absorboi aallonpituuksia näkyvästä valosta infrapuna-alueelle. Puhtaassa grafeenissa plasmonit eivät edesauta valon absorptiota plasmonien ja fotonien suuren momenttieron vuoksi, mutta esimerkiksi douppaamalla saadaan aikaan vuorovaikutusta ja plasmonien virittymistä. Monet grafeenin optisia ominaisuuksia muokkaavat asiat vaikuttavat myös sen sähköisiin ominaisuuksiin.^{3,12}

Wang et al. esimerkiksi selvittivät IR-säteiden reflektanssia piioksidi-substraatille valmistettuun näytteeseen lisätyn jännitteen vaikutuksesta.¹⁶ Tutkimuksessa havaittiin vyönsisäisiä siirtymiä IR-heijastus spektroskopiolla. Ensimmäisenä tutkittiin yksi- ja kaksikerroksisen grafeenin reflektanssia eri viritysfotonin energioilla, ote mittauksista on kuvassa (18). Sitten tutkittiin porttijännit-

teen vaikutusta reflektanssiin, $\frac{\partial(\delta R/R)}{\partial V}$, eli reflektanssin muutoksen derivaattaa porttijänniteeseen verrattuna. Tulokset ovat kuvattuna kuvassa (19), jossa nähdään porttijänniteen vaikutus reflektanssiin eri viritysfotonin energioilla. Kuvajasta nähdään, että reflektanssin maksimin saavuttamiseksi tarvittava jännite laskee fotonin energian kasvaessa. Porttijännite muuttaa grafeenin varaustenkuljettajien tiheyttä, joka vaikuttaa IR-spektriin.



Kuva 18: Reflektanssin muutos yhdelle grafeenikerrokselle (sininen) ja kahdelle kerrokselle (punainen) eri viritysfotonin energioilla.¹⁶



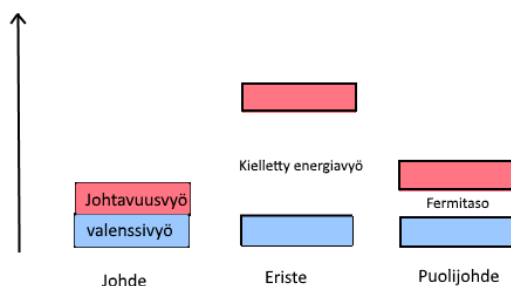
Kuva 19: Yhden grafeenikerroksen reflektanssi eri jännitteillä ja virittävän fotonin energioilla; kuvassa A mitatut arvot ja kuvassa B lasketut arvot. Punainen viiva kuvaa reflektanssin maksimia.¹⁶

Pereira et al. puolestaan tutkivat rasituksen vaikutusta grafeenin optisiin

ominaisuuksiin analyytisesti.³¹ Tutkimuksessa huomattiin, että kaikki tutkitut rasituksen aiheuttamat efektit riippuvat lineaarisesti pitkittäissuuntaisesta deformaatiosta. Esimerkiksi suurempi deformaatio tarkoittaa pienempää transmittanssia. Syy näihin vaikutuksiin on tilatiheyden tapahtuvat muutokset, jotka vaikuttavat tilatiheyden Van Hove -singulariteetteihin.³¹

4 Grafeenin sähköiset ominaisuudet

Grafeenin sähköisiä ominaisuuksia voidaan tarkastella vyörakenteen kautta. Energiatilat muodostavat kiinteässä aineessa jatkumon, jota kutsutaan vyöksi.³² Valenssivyö on miehitetty ja johtavuusvyö miehittämätön. Näiden välinen energiaero, eli kielletty energiavyö, määrittää, onko kyseessä johde, puolijohde, vai eriste. Vyörakennetta on havainnollistettu kuvassa (20).



Kuva 20: Johdetyyppien vyörakenteet havainnollistettu, johde, eriste ja puolijohde.

Materiaalin sähkönjohtokyky riippuu kielletyn energiavyön suuruudesta.³² Eristeellä valenssivyön ja johtavuusvyön välillä on laaja kielletty vyö, johteilla ei ole kiellettyä vyötä lainkaan. Puolijohteilla elektronit ovat joko johtavuusvyöllä tai valenssivyöllä ja näiden välissä on kielletty energiavyö. Puolijohteita on kahta tyyppiä; n-tyyppin puolijohteissa varauksenkuljettajina toimivat elektronit ja p-tyyppin puolijohteissa näennäisesti positiiviset aukot. Kielletyn vyön ansiosta elektronit eivät liiku puolijohteissa voiden välillä 0 K:ssä, mutta korkeammilla lämpötiloilla osa elektroneista pääsee kielletyn vyön yli. 0 K lämpötilassa korkeimman energiabilan, jolla fermioni voi sijaita, energia, on fermienergia, ϵ_F .³³ Fermienergia määrää muun muassa nopeimman elektronin kineettisen energian absoluuttisessa nolapisteessä. Fermienergia määrittää p-avaruudessa fermipallon pinnan, fermipinnan. Fermienergian ja johtavuusvyön välinen energiaero vaikuttaa paljon aineen sähköisiin ominaisuuksiin. Vyörakenteensa ansiosta grafeeni voi absorboida valoa suurelta aal-

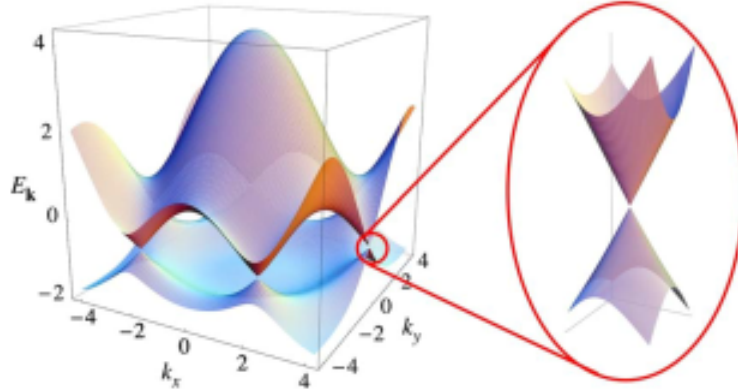
lonpituusalueelta, ultravioletista terahertsi-alueelle.

Puhdas grafeeni on puolimetalli, jolla ei ole kiellettyä energiavyötä. Fermi-taso on valenssi- ja johtavuusvyön välissä, jolloin 0 K lämpötilassa ei grafeenilla ole varauksenkuljettajia. Sitovat ja hajottavat π -orbitaalit muodostavat grafeenin johtavuusvyön ja nämä vyöt koskettavat toisiaan Brillouin-alueen Dirac-pisteissä K ja K' , jotka on esitetty kuvassa (21).¹ Dirac-pisteissä varauksenkuljettajat käyttäytyvät tavallisista elektroneista poiketen ja niitä kutsutaan Diracin fermioneiksi, joita voidaan kuvata Diracin yhtälön avulla. Diracin fermionit ovat massattomia, relativistisia hiukkasia, jotka liikkuvat nopeudella $v_F = 10^6$ m/s. Tämän vuoksi grafeenissa varausten liikkuvuus on korkeimmillaan $10^6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ja niiden vapaa matka mikrometrin kerta-luokkaa.^{1,2,34,35} Diracin pisteet ovat niin sanottuja kriittisiä pisteitä Brillouin alueessa. Näitä pisteitä kutsutaan myös Van Hove -singulariteeteiksi, eli singulariteeteiksi materiaalin tilatiheydessä.

Grafeenin vyörakenne voidaan laskea Tight Binding -metodilla, jolloin vyörakenne saa muodon

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t \sqrt{3 + f(\mathbf{k})} - t' f(\mathbf{k}),$$

missä $f(\mathbf{k}) = 2\cos(\sqrt{3}k_y a) + 4\cos((\sqrt{3}k_y a)/2)\cos((3k_x a)/2)$, t on eri alihilojen välinen lähimpien naapurien siirtymisenergia, t' saman hilan sisäinen lähimpien naapurien siirtymisenergia ja k_x ja k_y liikemäärät x ja y -suunnissa.²⁶ Nollaenergian ympärillä voi nähdä, että $E(\mathbf{k})$:lla on lineaarinen suhde liikemäärään. Lähellä Diracin pistettä grafeenin tilatiheys on $\rho(E) = (2A_c/\pi)(|E|/v_F)$, missä A_c on yksikkökopin ala, $3\sqrt{3}a^2/2$ ja $v_F = \hbar k_F/m \approx 1 \cdot 10^6$ m/s on Diracin fermionien nopeus, missä vielä k_F on Fermi liikemäärä, joka riippuu elektronitiheydestä. Tästä voi nähdä, että tilatiheydellä on lineaarinen suhde energiaan. Elektroni-aukko -jatkumoa kuvataan aaltovektorilla $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{K}$, missä k on liikemäärävektori kahdessa ulottuvuudessa ja K Diracin piste. Elektronien dispersiorelaatio Diracin pisteissä on $E^{\pm}(k) = \hbar v_F |\mathbf{q}|$,^{1,3,26,34}



Kuva 21: Grafeenin vyörakenne. Tarkennus yhteen Dirac-pisteistä.¹

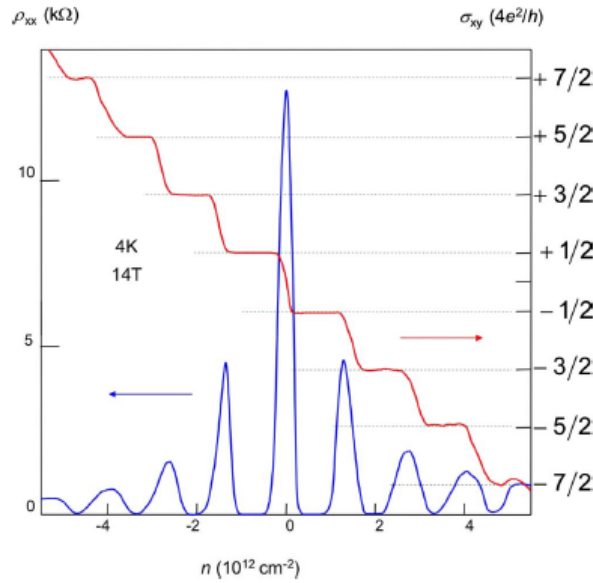
Puhtaassa grafeenissa Diracin pisteissä tilatiheys on nolla, jolloin sen sähköjohtokyky on huono. Elektronikan sovellusten vuoksi grafeenille on luotava kielletty energiavyö, mikä onnistuu esimerkiksi lisäämällä grafeeniin epäpuhtauksia.^{1,3,36}

Toisaalta kaksikerroksisessa grafeenissa ei ole vyöaukkoa ja lähimpien naapurien siirtymäenergia kerrosten välillä on noin 0,4 eV, joten tällä energialla esiintyy piikki optisessa absorbtiossa.¹⁵

4.1 Kvantti-Hallin ilmiö

Grafeenin johtavuuselektronit käyttäytyvät Diracin fermioneina, minkä vuoksi grafeenissa havaitaan kvantti-Hallin ilmiö,^{34,35} mikä on tärkeä syy monille grafeenin sähkönjohtumisen erikoisuuksille. Hallin ilmiössä magneettikenttään asetettuun johteeseen indusoituu sähkökenttä varauksenkuljettajiin aiheutuneen voiman vuoksi.³⁷ Magneettikenttä saa varauksenkuljettajat liikkumaan ympyräradoilla, joiden energiat ovat kvantittuneet ja muodostavat Landau-tasoja energiaspektriin. Varaustenkuljettajien tiheys on esitetty kuvassa (22). Kvantti-Hallin ilmiössä ilmiön luoma Hallin jännite on siis magneettikentän muuttuessa suhteellisen pitkällä välillä vakio.^{3,34,35,37} Johtavuus-

den arvo on $\sigma_{xy} \pm 2(2N+1)\frac{e^2}{h}$, missä N on kokonaisluku; positiivinen arvo pätee johtavuuselektroneihin ja negatiivinen johtavuusaukkoihin.^{1,34} Yksi Diracin fermioneihin liittyvä ominaisuus on Kleinin paradoksi, eli elektronit, joilla on korkeampi energia kuin $2mc^2$ pystyvät tunneloitumaan potentiaalivallin läpi 100% todennäköisyydellä.^{1,26}

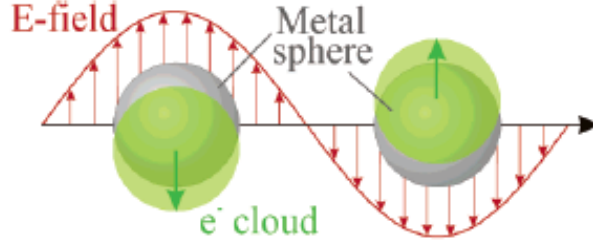


Kuva 22: Kvantti-Hall-ilmio grafeenissa varaustenkuljettajien tiheyden funktiona 4 K lämpötilassa ja 14 T magneettikentässä. Punaisesta viivasta näkee johtavuuden Landau-tasot.¹

4.2 Grafeenin plasmoniikka

Plasmoni on plasman värähtelyenergian kvantti, eli plasmonit kuvaavat vapaiden elektronien värähtelyä. Metallissa liikkuvat delokalisoituneet valensielektronit muodostavat plasman, eli eräänlaisen elektroninesteen. Pintaplasmonit ovat sähkömagneettisia aaltoja, jotka aiheutuvat plasman tiheyden muutoksista ja kulkevat materiaalin pinnan suuntaisesti. Näitä on havainnollistettu kuvassa 23. Yksi pintaplasmonien tärkeimpiä ominaisuuksia on niiden rajoittuminen paljon pienemmille mitoille kuin valon aallonpituus vapaassa avaruudessa. Tämä mahdollistaa nanomittakaavan optiset laitteet ja

komponentit ja on elektroniikan tulevaisuuden kannalta merkittävää.^{13–15}



Kuva 23: Sähkökentän vaikutus elektronipilveen nanopartikkelissa. Sähkökenttä aiheuttaa elektronien kollektiivista oskillointia materiaalin pinnalla.³⁸

Metallien plasmonisten ominaisuuksien soveltamisessa on ongelmana niiden resistiivisyyden käyttäytyminen ja muokkaantumattomuus, mutta grafeenin plasmoneilla puolestaan on epätavallisia ominaisuuksia, koska grafeenin elektronit ovat Diracin fermioneja. Plasmonien ominaisuuksia on myös helppo muokata sähköstaattisilla menetelmillä ja douppauksella.^{13–15}

Grafeenin plasmoneita voidaan kuvata klassisesti värähtelevänä aaltona. Kun elektronit liikkuvat sähkökentän muutoksen vuoksi, ne liikkuvat hieman liian pitkän matkan ja palaavat takaisin, mikä synnyttää vaimenevaa oskillointia. Pitkän aallonpituuden rajalla, eli kun aaltovektori $q \ll k_F$ voidaan käyttää makroskooppista tarkastelua ja saadaan Eulerin yhtälö lämpötilassa nolla

$$\frac{\partial \mathbf{j}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{D}{\pi e^2} \nabla_r \int d^2 r' \frac{e^2}{\epsilon |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta n(\mathbf{r}', t), \quad (1)$$

jossa $\delta n(\mathbf{r}', t)$ on elektronitiheyden poikkeama keskiarvosta ja $j(\mathbf{r}, t)$ on virrantiheys. D on Druden paino. Tästä saadaan taajuusesitys tekemällä Fourier'n muunnos, jolloin saadaan jatkuvuus huomioon ottaen

$$\left[\omega^2 - \frac{D}{\pi e^2} q^2 u_q \right] \delta n(q, \omega) = 0 \quad (2)$$

missä $u_q = 2\pi e^2 / \epsilon q$, eli elektronien välisen potentiaalin Fourier'n muunnos. Tavallisille fermioneille Druden paino on $D = \pi n e^2 / m$ ja pätee $\omega_{pl} =$

$\sqrt{2\pi n e^2 q / (\epsilon m)}$. Massattomille Diracin fermioneille Druden paino on $D_{MDF} = 4E_F \sigma / \hbar$, missä σ on $e^2 / (4\hbar)$ ja $E_F = \hbar v_F \sqrt{\pi |n|}$, jolloin saadaan pitkän aallonpituuden rajalla plasmonien taajuudeksi

$$\omega_{pl}(\mathbf{q}) = \sqrt{\frac{8E_F \sigma}{\hbar \epsilon}} \quad (3)$$

Yhtälöstä (3) nähdään, että plasman taaajuus grafeenissa on verrannollinen elektronitiheyteen tavalla $\omega_{pl} \propto n^{1/4}$, mikä poikkeaa tavallisesta 2D systeemistä, jolla relaatio tulee Fermi liikemäärästä, $k_F = \sqrt{\pi |n|}$ ja on siis $\omega_{pl} \propto n^{1/2}$.^{12,15,39} Kun vektori $q \approx k_F$ ei esitetty hydrodynamiikka riittä kuvaamaan plasmaa, vaan tarvitaan kvanttimekaanista tarkastelua.

Doupatun grafeenin pintaplasmonien dispersiorelaatioksi saadaan, kun $|\mu| \gg k_B T$ doupatulle grafeenille,

$$k_{SP} = \frac{\pi \hbar^2}{e^2 E_F} \epsilon_0 (\epsilon_r + 1) \omega \left(\omega + \frac{i}{\tau} \right), \quad (4)$$

missä ϵ_r on substraatin dielektrisyysvakio ja τ plasmonin relaksaatioaika.¹⁴ Tästä saadaan pintaplasmonien aallonpituudeksi

$$\lambda_{SP} = \lambda_0 \alpha \frac{4E_F}{\epsilon_r + 1} \frac{1}{\hbar(\omega + i\tau^{-1})} \quad (5)$$

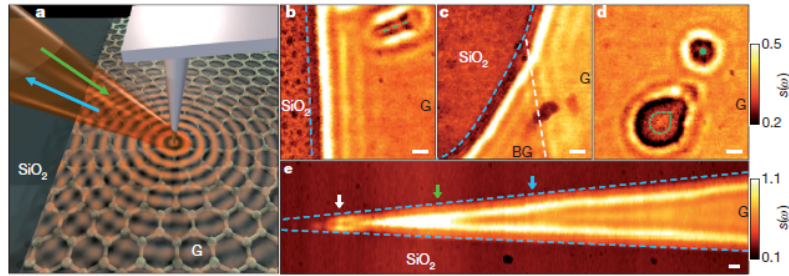
missä λ_0 on aallonpituus vapaassa avaruudessa ja α on hienorakennevakio $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hbar c} \approx 1/137$.^{8,14,25} Tästä näkee, että pintaplasmoniin pystyy vaikuttamaan muokkaamalla grafeenin dielektrisyysvakiota tai Fermienergiaa, eli esimerkiksi käyttämällä porttijännitteitä ja douppaamalla grafeenia eri tavoin. Grafeenin plasmoneiden aallonpituus on paljon pienempi kuin tyhjiössä olevien. Niiden eteneminen grafeenissa on myös merkittävän pitkä, noin sata plasmonin aallonpituutta.^{13,15}

Pintaplasmonit voivat pariutua muiden hiukkasten kanssa, muodostaen kvasipartikkeleita ja tuoden esille uusia ominaisuuksia. Esimerkiksi fotonien kanssa pintaplasmoni muodostaa pintaplasmoni -polaritonin ja elektronien kanssa

plasmaronin.

Fotoneilla voi saada plasmonin havaittavaan muotoon. Pintaplasmonin liike-määrän ja valon energian välinen ero tekee tästä hankalaa, joten käytetään erilaisia keinoja tämän eron kuromiseen. Pintaplasmoni -polaritonin virittä-miseksi virittävän valon taajuuden tulee olla sama kuin pintaplasmonin, ja virittävän valon pinnansuuntaisen aaltovektorin komponentin $k_0 \sin \theta$, mis-sä θ on virityksen kulma, oltava sama kuin pintaplasmonien aaltovektorin k_{SP} . Taajuus ei ole ongelma, mutta k_{SP} on suurempi kuin k_0 , joten suo-ra havainnointi fotoneilla ei onnistu.^{15,40} Yksi menetelmä aaltovektoreiden yhdensuuruiseksi saattamiseen on prisman käyttäminen; prisma on optises-ti tiheää ja kasvattaa valon aaltovektoria. Myös diffraktiolla saadaan aikaan haluttu lopputulos, sillä osa diffraktoituneesta valosta pariutuu polaritonien kanssa.⁴⁰

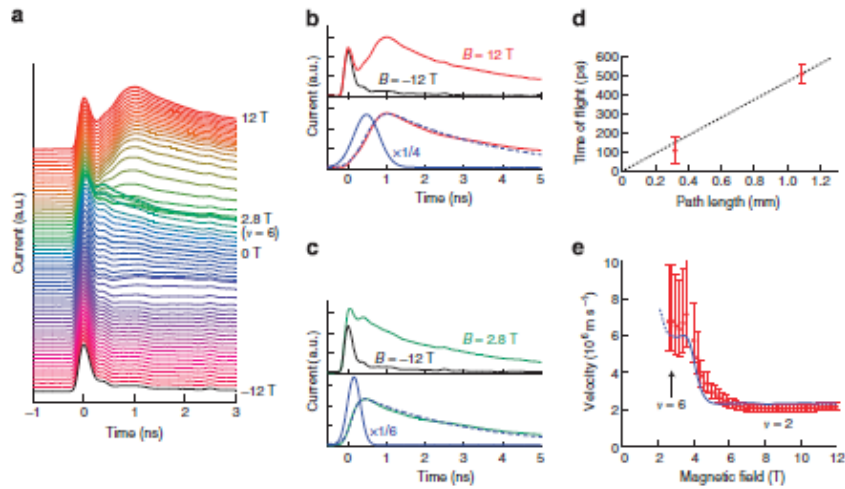
Yhden tavan havaita ja kuvantaa Diracin plasmoneita keksivät Fei et al, jot-ka käyttivät sironta-tyyppistä lähi-kenttä -optista mikroskopia (SNOM) tek-niikkaa säteilyttämällä AFM:n kärkeä infrapunasäteilyllä.⁴¹ Kuvassa (24) on yksinkertaistettuna käytetty menetelmä ja saatuja kuvia. Valaistun kärjen virittämät pintaplasmoni polaritonit muodostavat seisovia aaltoja materiaa-lin pinnalle aallonpituudella noin 200 nm, joita pystyy havaitsemaan melko helposti. Aallot syntyvät, kun lähetetyt aallot heijastuvat näytteen reunoista ja interferoivat keskenään.



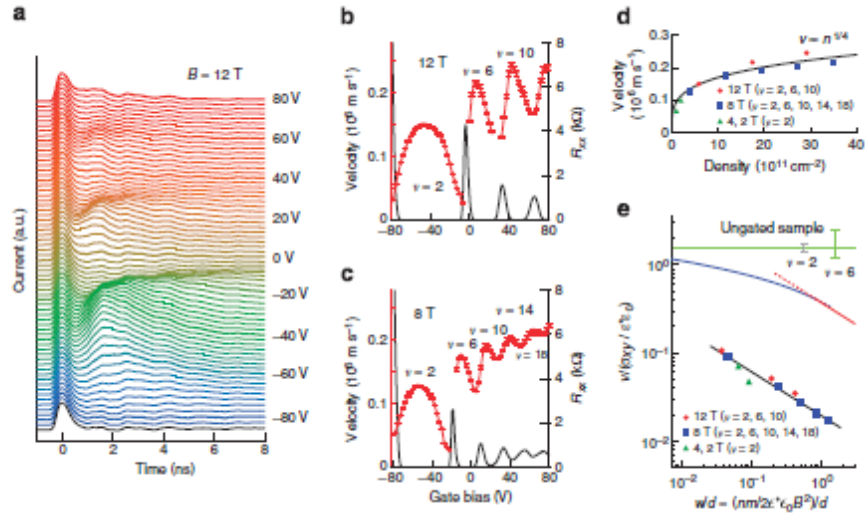
Kuva 24: Kuva Fei et al suorittamasta sironta-tyyppisestä SNOM kokeesta. kuvassa **a** AFM-kärkeä säteilytetään IR-säteillä ja kärjen lähettämiä plasmoneita kuvataan punaisilla ympyröillä. Kuvissa **b–e** laboratorion olosuhteissa saadut kuvat grafeenista. Grafeenin reuna kuvattu sinisellä katkoviivalla ja yksi- ja kaksikerroksisen grafeenin reuna valkoisella katkoviivalla. Havaittavissa interferenssikuviot näytteiden reunoilla. Skaala on normalisoitu virittyneiden plasmonien amplitudi.⁴¹

Grafeenin pintaplasmonien absorptiota ja profiileja on mitattu paljon, usein elektronitiheyden muutoksien selvittämiseksi defektien tai porttijännitteiden vaikutuksesta.

Kumada et al⁴² tutkivat plasmonien liikettä grafeenissa käyttämällä hyväksi varauspulssin liikettä plasmon-moodissa. He suorittivat mittauksia sähkövirralle magneettikentän vaikutuksesta porttina toimivan metallin kanssa. Näyte valmistettiin SiC-pinnalle, ja se oli päällystetty vetysileskvioksaanilla (HSQ), joka tekee näytteestä n-tyypin puolijohteen, ja eristävällä SiO₂-kerroksella. Varauspulssi generoitiin antamalla jännitepulssi näytteen reunalta. Pulssi eteni grafeenissa plasmon-moodissa ja havaittiin detektorilla käyttäen oskilloskooppia. Tuloksena saatiin aikaerotteinen virta näytteen läpi. Varauspulssin nopeus riippui magneettikentän voimakkuudesta ja tuloksista voitiin päätellä, että varauspulssi todella kulki plasmon-moodissa. Lopputuloksina havaittiin, että ilman porttia plasmonien nopeus oli kertaluokkaa 10⁶ ms⁻¹ ja laski magneettikentän voimakkuuden kasvaessa. Portin kanssa nopeus oli kertaluokkaa 10⁵ ms⁻¹ ja laski portin muuttamisen mukaan. Portin vaikutus oli paljon suurempi kuin teoria oli ennustanut. Tuloksia on näytetty kuvissa (25) ja (26).

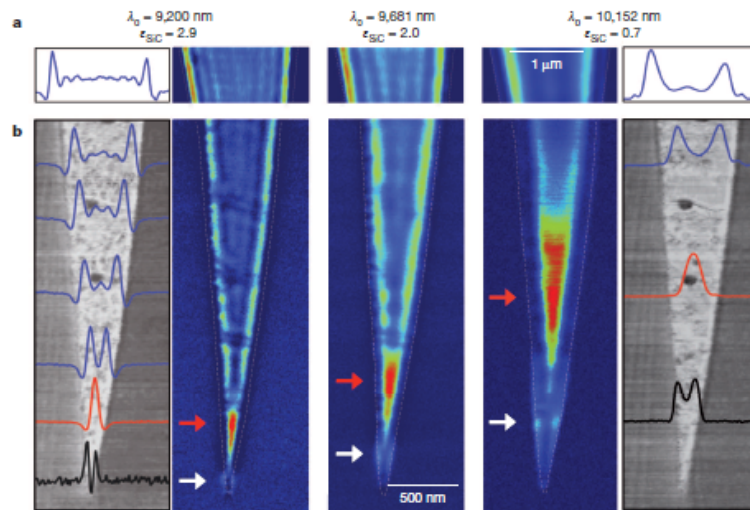


Kuva 25: Kumada et al saadut tulokset ilman porttia. Kuvassa **a** virta ajan funktiona eri magneettikentän voimakkuuksilla -12–12 T. Merkki on positiivinen, kun magneettikenttä tulee näytteen takaa. Kuvissa **b** ja **c** on esimerkkejä datan analyysistä, kuvissa on varauspulssin muoto kahdella eri magneettikentän voimakkuudella (punainen ja vihreä viiva). Alemmissä kuvissa on vähennetty virran jäämä -12 T magneettikentän voimakkuudella (musta viiva). Sininen viiva on Gaussinen sovitus ja katkoviivat sen konvoluution sovitus. Gaussisesta sovituksesta saatiin varauspulssin kulkea aika. Kuvassa **d** lyhyemmällä matkalla suoritetun vastaavan mittauksen vertaaminen, josta näkee, että kulkea aika on suoraan verrannollinen matkan pituuteen. Kuvassa **e** punaiset pallot ovat varauspulssin laskettu nopeus ja sininen viiva teoreettinen nopeus. Merkittynä kuvaan Kvantti-Hallin ilmiön tilat $\nu = 2$ ja 6.⁴²



Kuva 26: Kumada et al saadut tulokset porttijännitteen kanssa. Kuvassa **a** virta ajan funktiona eri porttijännitteillä magneettikentän voimakkuudella 12 T. Kuvissa **b** ja **c** on varauspulssin nopeus porttialueella magneettikentän voimakkuuksilla 12 T (ylempi kuva) ja 8 T (alempi kuva). Musta viiva kuvaa vastusta R . Kuvassa **d** varauspulssin nopeus kvantti-Hallin eri tiloilla varauksenkuljettajien tiheyden funktiona. Punaiset pallot magneettikentän voimakkuudella 12 T, siniset neliöt 8 T ja vihreät kolmiot 4 ja 2 T. Musta viiva esittää nopeuden riippuvuutta $v \propto n^{1/4}$. Kuvassa **e** nopeus huippukohdissa logaritmisellä skaalalla ja normalisoituna. Musta viiva kuvaa teoreettista suhdetta. Sininen ja punainen viiva ovat teoreettiset nopeudet ja vihreä ja harmaa viiva ovat portittoman näytteen nopeus kvantti-Hallin kohdissa $\nu = 2$ ja 6.⁴²

Chen et al¹³ tutkivat ohuiden grafeeninauhojen plasmoneita SNOM -tekniikalla, eli valaisemalla AFM-kärkeä infrapunavalolla ja havaitsemalla takaisin edeneviä aaltoja. Tutkimuksissa havaittiin, että plasmonien aallonpituus oli noin 40 kertaa pienempi kuin vapaan avaruuden viritysaallonpituus oli. He tutkivat myös porttijännitteen vaikutusta plasmoneihin ja osoittivat mahdollisuuden käyttää grafeenia erinäisissä optoelektronikan komponenteissa, kuten transistoreissa. Plasmonimoodit grafeeninauhoissa on kuvattuna kuvassa (27).



Kuva 27: Chen et al grafeeninauhan plasmonien kuvaus. Värilliset kuvat ovat lähikentän kuvantamisella saadut kuvat aallonpituuksilla 9,200 nm (vasen), 9,681 nm (kekellä) ja 10,152 nm (oikealla), jotka vastaavat SiC pinnan dielektrisyysvakioita 2,9, 2,0 ja 0,7. Kuvassa **a** nauha noin 1 μm leveydeltä. Kuvassa **b** vasen ja oikea kuva näyttävät nauhan topografian AFM:llä kuvattuna. Värilliset kuvat näyttävät plasmonien lokalisoituneet moodit nauhan pituudelta.¹³

4.3 Grafeenin sähköisten ominaisuuksien muokkaaminen

Grafeeni on yhden atomikerroksen paksuista, joten sen sähköisiin ominaisuuksiin on helppo vaikuttaa. Minkä tahansa substraatin lisääminen grafeenipinnalle vaikuttaa sen elektronitiheyteen ja siten sähköisiin ominaisuuksiin.

Grafeenia voi douppata lisäämällä sen rakenteeseen epäpuhtauksia, kuten typiatomeita, jolloin grafeenin vyö rakenne muuttuu ja siitä tulee sähköä johtavaa. On tutkittu myös sähköistä douppausta, jossa aiheutetaan potentiaaliero grafeenin ja jännitelähteen välille, mikä lisää materiaalille varauksenkuljettajia, jonka seurauksena Fermitaso siirtyy.^{1,36}

Grafeenin hilavirheet voivat aiheuttaa muutoksia sen elektronirakenteeseen. Hilavirheen ympäristön elektroni-aukko -symmetrian puute ja virheen itsensä vaikutus liikuttaa elektronitilaa Fermitason ylä- tai alapuolelle, mikä luo varaustenkuljettajien liikkumista.¹

Douppaamisella grafeenista saa tehtyä puolijohteen. Esimerkiksi korvaamalla hilan atomeita boorilla saa aikaan p-tyypin puolijohteen. Vastaavasti typellä saa n-tyypin puolijohteen. Vastaavanlaista douppausta voi tehdä adsorboidamalla grafeenin pinnalle molekyyliä, esimerkiksi H_2O_2 ja NO_2 vastaanottavat voimakkaasti elektroneja ja siten tekevät grafeenista p-tyypin puolijohteen.²⁶

Grafeenia voi ajatella suurena aromaattisena molekyylinä, siihen esimerkiksi pystyy liittämään vedyn tai fluorin jokaiseen hiileen, mikä vaikuttaa sen ominaisuuksiin. Oleellisesti vety tai fluori tekevät hiilestä sp^3 -hybridisoituneen, mikä vaikuttaa grafeenin vyö rakenteeseen.¹⁵

5 Optoelektroniset sovellukset

Grafeenin erinomainen sähkön- ja lämmönjohtavuus muiden ominaisuuksien, kuten lujuuden, elastisuuden ja läpinäkyvyyden yhteydessä mahdollistavat grafeenin käytön monenlaisissa elektroniikan ja fotonikan sovelluksissa. Joi-tain ehdotettuja tai jo valmistettuja sovelluskohteita ovat aurinkokennot, fo-todetektorit, laserit, transistorit, paristot ja metamateriaalit.

Grafeenista pystyy valmistamaan läpinäkyvää johtavaa materiaalia. Sen transmittanssi on $\approx 97,7\%$, mikä on parempi kuin suosituimman läpinäkyvien joh-teiden materiaalin, indiumtinaoksidin, noin 80% . Grafeeni on parempi myös resistanssin puolesta.^{8,26}

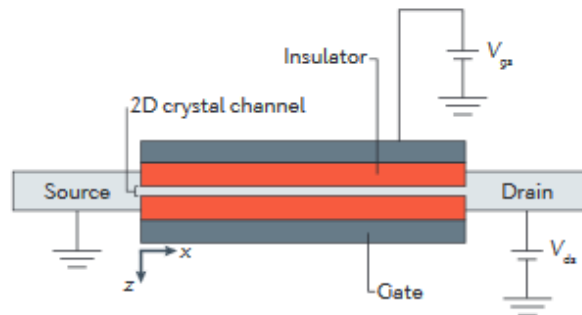
Grafeenista voi muodostaa valosähköistä ilmiötä hyväksi käytettäviä laitteita, kuten aurinkokennoja.^{8,26} Nykyiset valosähköiset kennot ovat pääasiassa pii-tä, jonka hyötysuhde on noin 25% . Orgaaniset kennot käyttävät varauksen kuljettamiseen ja muodostamiseen polymeerejä, koska niitä on ekologisempi valmistaa, mutta niillä on heikompi hyötysuhde. Orgaaninen kenno koostuu läpinäkyvästä johtimesta, fotoaktiivisesta kerroksesta ja elektrodista. Grafee-ni voisi toimia kennossa johtimena, fotoaktiivisena materiaalina, varauksen-kuljettajana ja katalyyttinä. Prototyypikenoja on valmistettu grafeenista, toistaiseksi melko huonoin tuloksin, parhaimmillaan hyötysuhteella $1,4\%$.⁴⁵ Väriainetta käyttävissä kennoissa grafeenilla on saatu parempia tuloksia, esi-merkiksi Yang et al. saivat 7% hyötysuhteen.⁴⁶

Fotodetektorit mittaavat fotonivuota muuttamalla fotonin sähkövirraksi. Ylei-nen toimintamekanismi on fotonien aiheuttama varauksenkuljettajien virit-tyminen valenssivyöltä johtavuusvyölle. Monilla puolijohde-detektoreilla on-gelmana on, että pidemmillä aallonpituuksilla tuotettu energia on pienempi kuin vöiden energiaero. Grafeeni sen sijaan absorboi valoa suurella aallon-pituusvälillä.^{8,26} Lisäksi grafeenilla on suuri varauksenkuljettajien nopeus. Ongelmana puolestaan on, että grafeenilla on pieni absorptio.

Grafeenia voidaan käyttää tuottamaan ultranopeita laserpulsseja. Ultrano-

peat lasersysteemit käyttävät epälineaarista optista materiaalia lasermoodin lukitukseen. Epälineaarisen materiaalin vaatimuksia ovat nopea vasteaika, laaja aallonpituusalue, alhainen optinen häviö, korkean tehon kestäminen, matala tehon kulutus, alhainen hinta ja optisiin laitteisiin integroinnin helpous.^{8,26} Grafeeni sopii hyvin tällaiseksi materiaaliksi sen Diracin elektronien vuoksi. Sun et al. ovat valmistaneet toimivan laserin käyttämällä grafeenia moodin lukitukseen. Laser toimii 1559 nm aallonpituudella noin 460 fs:n pulseilla.⁴⁷ Grafeeni on myös halpaa ja sitä on helppo muokata.

Kanavatransistorit (FET) ovat monen sähkölaitteen olennainen osa. FET koostuu lähde- nielu- ja porttielektrodeista, joista lähde ja nielu on yhdistetty puolijohde-materiaalilla kanavaksi, ja porttielektrodi on eristetty. Rakenne on tarkemmin nähtävissä kuvassa (28). Niiden toiminta perustuu elektrostaattiseen pariutumiseen porttielektrodin luoman jännitteen aiheuttaman sähkökentän takia. Transistorien koko pienenee jatkuvasti, Mooren lain mukaisesti, ja tämän vuoksi uusia pienemmissä mittakaavoissa toimivia materiaaleja tarvitaan jatkuvasti. Tärkeä rajoite kanavan materiaalille on sen kyky hajauttaa lämpöä. Kaksiulotteiset materiaalit ovat toivottavia, sillä niissä ei esiinny hilan rajoilla irtonaisia sidoksia, jotka hajauttaisivat virtaa tai lämpöä. Grafeenia on tutkittu paljon 2D-materiaalina FET:n kanavamateriaaliksi, mutta sen energiavyöaukon puuttuminen on ollut ongelma.⁴⁸ Grafeenille kuitenkin pystyy luomaan vyöaukon, esimerkiksi douppaamalla sitä tyypellä. Grafeenilla on myös suuri varaustenliikkuvuus ja -konsentraatio sekä hyvä lämmönjohtokyky.



Kuva 28: 2D-materiaalista valmistetun kenttäefektitransistorin kaavio. 2D-materiaalista valmistettu kanava on eristetty porttijännitteestä, joka saa sähkökentän avulla kanavan johtamaan elektroneja lähde-elektrodilta nieluelektrodille.⁴⁸

Grafeenin rakenteellisen ja sähköisen muokattavuuden vuoksi sen käyttö optoelektronikan sovelluksissa on jatkuva kiinnostuksen kohde. Teoreettisia käyttökohteita on keksitty viime vuosina useita ja keksitään edelleenkin. Sovellusten käytäntöönpano tapahtuu hitaasti, mutta lupaavia tuloksia on paljon. Grafeenista on mahdollista tulla yksi tärkeimmistä materiaaleista tulevaisuuden elektroniikassa.

Viitteet

- 1 A.C.Neto, F.Guinea, N.M.Peres, K.S.Novoselov ja A.K.Geim, *The Electronic Properties of Graphene*. Reviews of modern physics, **2009**, *81*(1) s.109.
- 2 K.S.Novoselov, A.K.Geim, S.V.Morozov, D.Jiang, Y.Zhang, S.V.Dubonos, I.V.Grigorieva ja A.A.Firsov, *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. Science, **2004**, *306*(5696) s.666-669.
- 3 J.W.Warner, F.Schäffel, A.Bachmatiuk ja M.H.Rümmeli, *Graphene: Fundamentals and emergent applications*. Elsevier **2013** 1. painos
- 4 D.S.L.Abergel, A.Russell ja V.I.Fal'ko, *Visibility of graphene flakes on a dielectric substrate*. Applied Physics Letters, **2007**, *91* 063125. DOI: 10.1063/1.2768625
- 5 A.Johansson, P.Myllyperkiö, P.Koskinen, J.Aumanen, J.Koivistoinen, H.Tsai, C.Chen, L.Chang, V.Hiltunen, J.J.Manninen, W.Yen Woon ja M.Pettersson, *Optical Forging of Graphene into Three-Dimensional Shapes*. Nano Letters, **2017**, *17*(10)
- 6 C.Lee, X.Wei, J.W.Kysar ja J.Hone *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene*, Science, **2008**, *321*(5887), s.385–388. DOI: 10.1126/science.1157996
- 7 M.J.Madou, *Fundamentals of Microfabrication The Science of Miniaturization* CRC, 2.painos, **2002**.
- 8 F.Bonaccorso, Z.Sun, T.Hasan ja A.C.Ferrari, *Graphene photonics and optoelectronics*. Nature Photonics, **2010**, *4*(9) s.611–622. DOI: 10.1038/NPHOTON.2010.186
- 9 S.Zhu, S.Yuan ja G.C.A.M.Janssen, *Optical transmittance of multilayer graphene*. Europhysics Letters, **2014**, *108*(1) 17007.

- 10 A.Relna, X.Jia, J.Ho, D.Nezich, H.Son, V.Bulovic, M.S.Dressalhaus ja J.Kong *Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition*, Nano Letters, **2009**, 9(1) s.30–35.
DOI: 10.1021/nl801827v
- 11 G.Wang, X.Shen, J.Yao ja J.Park, *Graphene nanosheets for enhanced lithium storage in lithium ion batteries*, Carbon, **2009** 47, s. 2049–2053.
DOI: doi:10.1016/j.carbon.2009.03.053
- 12 K.F.Mak, L.Ju, F.Wang ja T.F.Heinz, *Optical spectroscopy of graphene: From the far infrared to the ultraviolet*, Solid state comm., **2012**, 152(15), s. 1341–1349. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2012.04.064>
- 13 J.Chen, M.Badioli, P.Alonso-Gonzales, S.Thongrattanasiri, F.Huth, J.Osmond, M.Spasenovic, A.Centeno, A.Pesquera, P.Godignon, A.Elorza, N.Camara, F.de Abajo, R.Hillenbrand ja F.Koppens *Optical nano-imaging of gate-tunable graphene plasmons*, Nature, **2012**, 487(11254), s. 77–81.
DOI: 10.1038/nature11254
- 14 F.Koppens, D.Chang ja J.de Abajo, *Graphene Plasmonics: A Platform for Strong Light–Matter Interactions*, Nano Lett., **2011**, 11(8), s.3370–3377. DOI: 10.1021/nl201771h
- 15 A.N.Grigorenko, M.Polini ja K.S.Novoselov *Graphene plasmonics*, Nature photonics, **2012**, 6, s.749–758. DOI: 10.1038/NPHOTON.2012.262
- 16 F.Wang, Y.Zhang, C.Tian, C.Girit, A.Zettl, M.Crommie ja Y.R.Shen, *Gate-Variable Optical Transition in Graphene*, Science 320(206), **2008**.
DOI: 10.1126/science.1152793
- 17 K.F.Mak, M.Y.Sfeir, Y.Wu, C.H.Lui, J.A.Misewich ja T.F.Heinz, *Measurement of the Optical Conductivity of Graphene* Phys. rev. lett. **2008**, 101(19), s. 196405.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.196405>
- 18 L.Yang, J.Deslippe, C. Park, M.L.Cohen ja S.G.Louie, *Excitonic Effects on the Optical Response of Graphene and Bi-*

- layer Graphene*, Phys. rev. lett., **2009**(18), 103, s. 186802.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.186802>
- 19 K.F.Mak, J.Shan ja T.F.Heinz, *Seeing Many-Body Effects in Single- and Few-Layer Graphene: Observation of Two-Dimensional Saddle-Point Excitons*, Phys. Rev. Lett., **2011**, 106(4), s. 046401.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.046401>
- 20 Z.Q.Li, E.A.Henriksen, Z.Jiang, Z.Hao, M.C.Martin, P.Kim, H.L.Stormer ja D.N.Basov, *Dirac charge dynamics in graphene by infrared spectroscopy*, nature physics lett., **2008**, 4, s.532–535. doi:10.1038/nphys989
- 21 S.Roddaro, P.Pingue, V.Piazza, V.Pellegrini ja F.Beltram, *The Optical Visibility of Graphene: Interference Colors of Ultrathin Graphite on SiO₂* Nano Letters **2007**, 7(9), s.2707–2710.
- 22 Z.Ni, H.Wang, J.Kasim, H.Fan, T.Yu, Y.Wu, Y.Feng ja Z.Shen *Graphene Thickness Determination Using Reflection and Contrast Spectroscopy*, Nano Letters, **2007**, 7(9), s.2758–2763. DOI: 10.1021/nl071254m
- 23 R.S.Weatherup, B.C.Bayer, R.Blume, C.Ducati, C.Baetz, R.Schlögl ja S.Hofmann *In Situ Characterization of Alloy Catalysts for Low-Temperature Graphene Growth*, Nano Letters, **2011**, 11(10), s.4154–4160.
DOI: <https://doi.org/10.1021/nl202036y>
- 24 J.C.Meyer, C.Kisielowski, R.Erni, M.D.Rossel, M.F.Crommie ja A.Zettl *Direct Imaging of Lattice Atoms and Topological Defects in Graphene Membranes*, Nano Letters, **2008**, 8(11), s.3582–3586.
DOI: 10.1021/nl801386m
- 25 R.R.Nair, P.Blake, A.N.Grigorenko, K.S.Novoselov, T.J.Booth, T.Stauber, N.M.R.Peres ja A.K.Geim, *Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene*. Science, **2008**, 320(5881) s.1308.
DOI: 10.1126/science.1156965
- 26 X.Li, L. Tao, Z.Chen, H.Fang, X.Li, X.Wang, J-B.Xu ja H.Zhu *Graphene and related two-dimensional materials: Structure-property rela-*

- tionship for electronics and optoelectronics*, App. Phys. rev. **4** **2017**.
DOI: 10.1063/1.4983646
- 27 P.W. Atkins ja J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, Oxford, 10. painos, **2014**.
- 28 A.C.Ferrari, J.C.Meyer, V.Scardaci, C.Casiraghi, M.Lazzeri, F.Mauri, S.Piscanec, D.Jiang, K.S.Novoselov, S.Roth ja A.K.Geim, *Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers*. Physical Review Letters, **2006**, *97*(18) 187401.
- 29 G.Eda, Y.Lin, C.Mattevi, H.Yamaguchi, H.Chen, I.Chen, C.Chen ja M. Chhowalla, *Blue Photoluminescence from Chemically Derived Graphene Oxide*. Advanced Materials, **2010**, *22*(4) s.505–509.
DOI: 10.1002/adma.200901996
- 30 J.W.Chiou, S.C.Ray, S.I.Peng, C.H.Chuang, B.Y.Wang, H.M.Tsai, C.W.Pao, H.-J.Lin, Y.C.Shao, Y.F.Wang, S.C.Chen, W.F.Pong, Y.C.Yeh, C.W.Chen, L.-C.Chen, K.-H.Chen, M.-H.Tsai, A.Kumar, A.Ganguly, P.Papakonstantinou, H.Yamane, N.Kosugi, T.Reiger, L.Liu ja T.K.Sham *Nitrogen-Functionalized Graphene Nanoflakes (GNFs:N): Tunable Photoluminescence and Electronic Structures*, J. Phys. Chem. C, **2012**, *116*(30), s. 16251–16258. DOI: 10.1021/jp303465u
- 31 V.M.Pereira, R.M.Ribeiro, N.M.R.Peres ja A.H. Castro Neto, *Optical properties of strained graphene* epl, *92*, **2010**.
DOI: 10.1209/0295-5075/92/67001
- 32 H.Chenming, *Modern Semiconductor Devices for Integrated Circuits*, Berkeley, **2010** 1. painos.
- 33 F.Mandl *Statistical Mechanics*, Wiley, **1988** 2. painos.
- 34 K.S.Novoselov, A.K.Geim, S.V.Morozov, D.Jiang, M.I.Katsnelson, I.V.Grigorieva, S.V.Dubonos ja A.A.Firsov, *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*. Nature, **2005**, *438*(7065) s.197–200.
DOI: 10.1038/nature04233

- 35 K.S.Novoselov, Z.Jiang, Y.Zhang, S.V.Morozov, H.L.Stormer, U.Zeitler, J.C.Maan, G.S.Boebinger, P.Kim ja A.K.Geim, *Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene*. Science, **2007**, *315*(5817) s.1379. DOI: 10.1126/science.1137201
- 36 R.Lv ja M.Terrones, *Towards new graphene materials: Doped graphene sheets and nanoribbons*. Materials Letters, **2012**, *78* s.209–218. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.04.033>
- 37 I.S.Grant ja W.R.Phillips *Electro-magnetism*, Wiley, **1990** 2. painos.
- 38 K.L. Kelly, E.Coronado, L.L.Zhao ja G.C.Schatz, *Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment* J. Phys. Chem. B, **2003** *107* s.668–677. DOI: 10.1021/jp026731y
- 39 J.Horng, C.Chen, B.Geng, C.Girit, Y.Zhang, Z.Hao, H.A.Bechtel, M.Martin, A.Zettl, M.F.Crommie, Y.R.Shen ja F.Wang *Drude conductivity of Dirac fermions in graphene*, Phys. rev. B, **2011**, *83*(16), s.165113. DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.165113>
- 40 A.V.Zayats, I.I.Smolyaninov ja A.A.Maradudin, *Nano-optics of surface plasmon polaritons*. Phys. Rep., **2005**, *408*(131), s.131–314. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.physrep.2004.11.001>
- 41 Z.Fei, A.S.Rodin, G.O.Andreev, W.Bao, A.S.McLeod, M.Wagner, L.M.Zhang, Z.Zhao, M.Thiemens, G.Dominguez, M.M.Fogler, A.H.Castro Neto, C.N.Lau, ja D.N.Basov, *Gate-tuning of Graphene Plasmons Revealed by Infrared Nano-imaging*, Nature, **2012**, *487*, s. 82–85. doi:10.1038/nature11253
- 42 N.Kumada, S.Tanabe, H.Hibino, H.Kamata, M.Hashisaka, K.Murai ja T.Fujisawa, *Plasmon transport in graphene investigated by time-resolved electrical measurements* nature commun., **2013**, *4*(1363). DOI: 10.1038/ncomms2353

- 43 A.A.Balandin, S.Ghosh, W.Bao, I.Calizo, D.Teweldebrhan, F.Miao ja C.Ning Lau *Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene*, Nano Lett., **2008**, 8(3) s.902–907. DOI: 10.1021/nl0731872
- 44 C.Faugeras, B.Faugeras, M.Orlita, M.Potemskit, R.R.Nair ja A.K.Geim *Thermal Conductivity of Graphene in Corbino Membrane Geometry*, ACS Nano, **2010**, 4(4), s.1889–1892. DOI: 10.1021/nn9016229
- 45 Z.Liu, Q.Liu, Y.Huang, Y.Ma, S.Yin, X.Zhang, W.Sun ja Y.Chen, *Organic Photovoltaic Devices Based on a Novel Acceptor Material: Graphene*, Advanced Materials, 20(20), **2008**. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200800366>
- 46 N.Yang, J.Zhai, D.Wang, Y.Chen ja L.Jiang *Two-Dimensional Graphene Bridges Enhanced Photoinduced Charge Transport in Dye-Sensitized Solar Cells* ACS Nano, **2010**, 4(2), s. 887–894. DOI: 10.1021/nn901660v
- 47 Z.Sun, T.Hasan, F.Torrise, D.Popa, G.Privitera, F.Wang, F.Bonaccorso, D.M.Basko ja A.C.Ferrari *Graphene Mode-Locked Ultrafast Laser* ACS Nano, **2010**, 4(2), s. 803–810. DOI: 10.1021/nn901703e
- 48 M.Chhowalla, D.Jena ja H.Zhang, *Two-dimensional semiconductors for transistors* Nature reviews materials, 1(11), **2016**. DOI: 10.1038/natrevmats2016.52

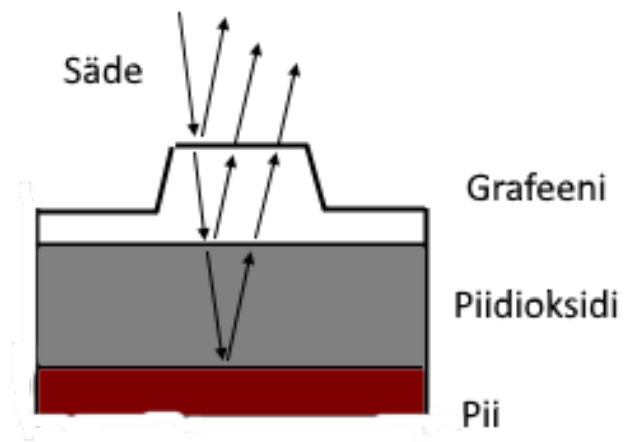
Kokeellinen osa

6 Johdanto

Tämän erikoistyön kokeellisen osuuden tarkoituksena oli selvittää optisella takomisella luotujen grafeenin 3D-rakenteiden heijastuksen optisia ominaisuuksia. Päätaivoitteena oli määrittää tarkkoja heijastuspektrejä näille rakenteille ja verrata niitä piidioksidissa tapahtuvaan interferenssiin. Mittausten perusteella haluttiin ratkaista 3D-grafeenin rakenne ja suunnitella jatkotutkimuksia.

3D-grafeenia valmistetaan optiseksi taonnaksi kutsutulla menetelmällä, jossa piidioksidi-substraatille valmistettua grafeenia säteilytetään femtosekunti-laserpulsseilla typpi-atmosfäärissä. Laserin teho ja säteilytysaika määräävät, kuinka korkeaksi grafeeni nousee, joten metodi on helposti säädettävissä.

Heijastuksessa kahden eri taitekertoimisen aineen rajapinnasta, kuten tässä tapauksessa ilman ja grafeenin, valo heijastuu ja taittuu. Grafeenista taittunut valo kulkee kohonneen kaviteetin sisällä, kunnes kohtaa piidioksidin, josta se jälleen heijastuu ja taittuu. Nämä heijastuneet säteet interferoivat keskenään, muodostaen niin kutsutun resonanssin. Tämän seurauksena eri pituisen matkan kulkenut valo tuottaa erilaisen resonanssin. Resonanssi riippuu myös läpäistyn materiaalin taitekertoimesta, joten korkeuden muuttuessa resonanssin tulee muuttua eri tavalla riippuen materiaalin taitekertoimesta. Piidioksidin taitekerroin mittausten kannalta merkittävällä alueella on noin 1,45 ja ilman taitekerroin on 1,0. Kuva (29) havainnollistaa heijastuksen resonanssia.

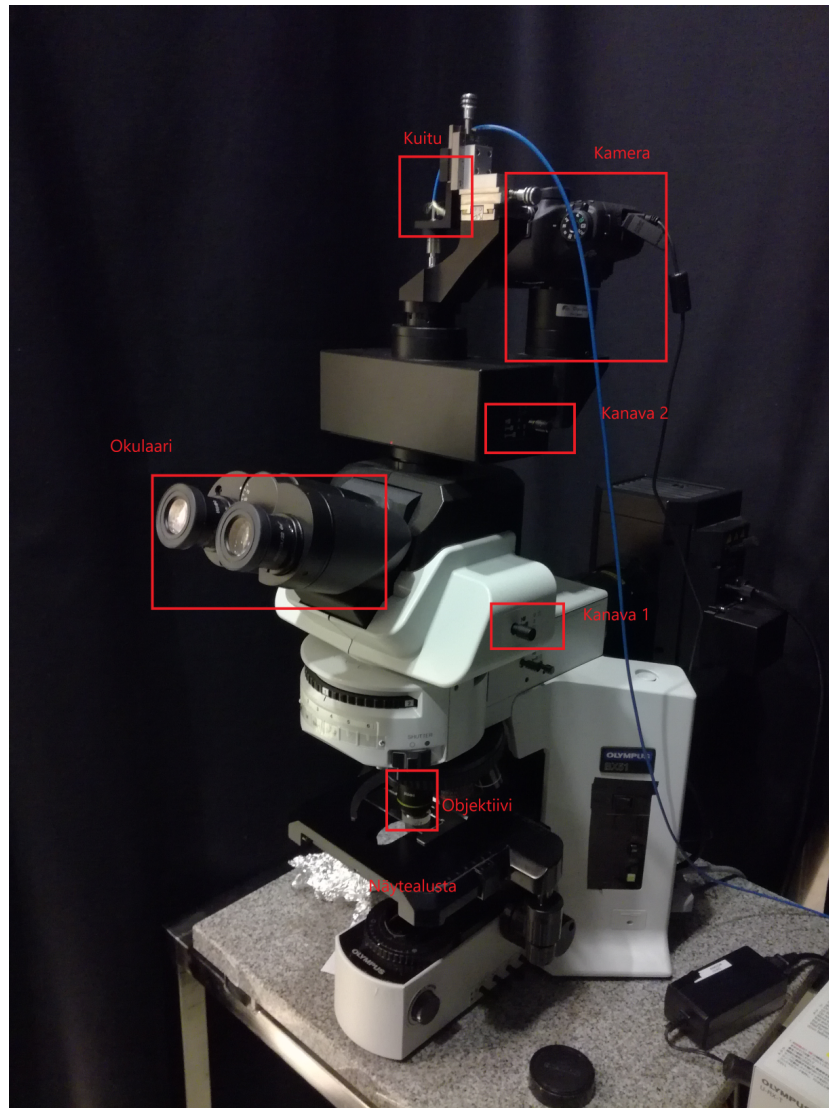


Kuva 29: Kuva heijastuksen aiheuttamasta interferenssistä.

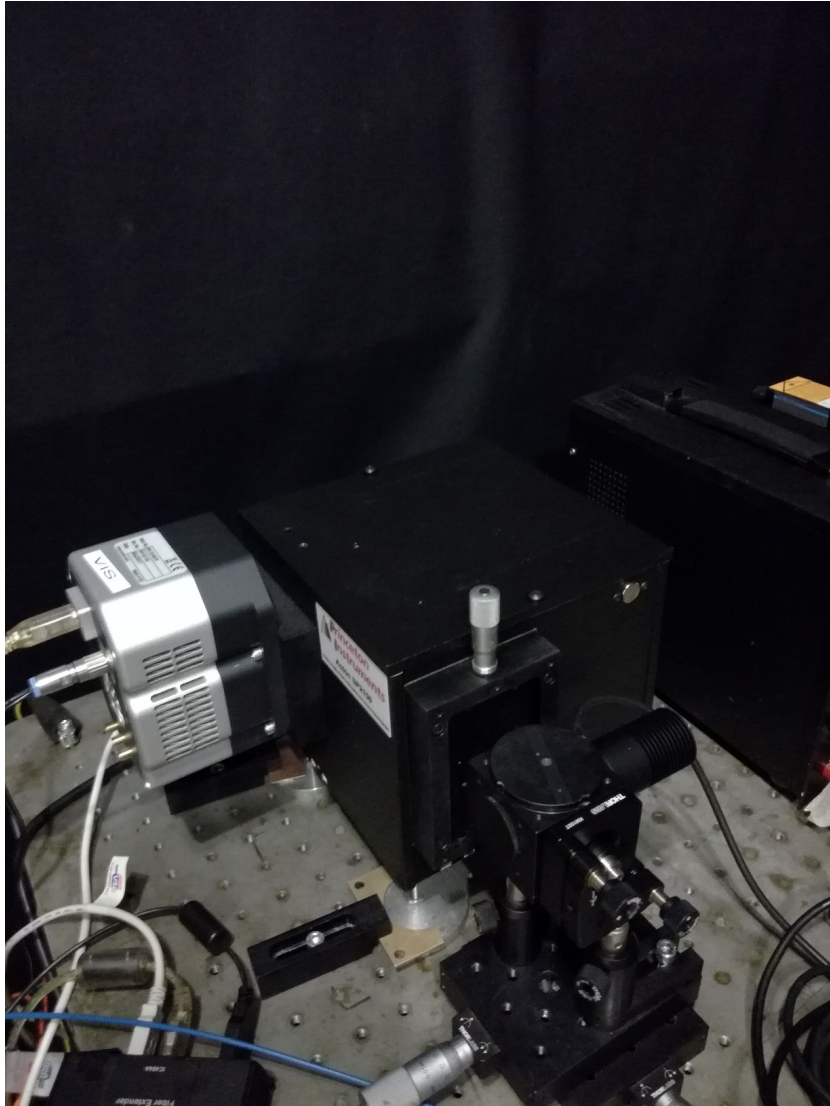
7 Kokeelliset menetelmät

7.1 Mittauslaitteisto

Kokeellisen työn laitteisto on kuvattuna kuvissa (30), (31) ja (32). Mittauslaitteisto koostui Olympus BX51 -mikroskoopista, johon oli kiinnitetty optinen kuitu, joka oli halkaisijaltaan $300\mu\text{m}$ ja sen numeerinen aperttuuri (NA) oli 0,22. Mikroskoopin lamppuna toimi Olympuksen U-RX-T Xe-lamppu. Mikroskooppiin oli myös kiinnitetty Canon kamera, jolla voitiin ottaa optisia kuvia näytteistä. Mikroskoopissa oli kaksi säädintä, joista ensimmäinen jakoi valon okulaareille ja toinen kameralle. Molemmat säätimet pystyi asettamaan niin, että valo kulki niistä läpi, kulki vain okulaarille tai kameralle, tai kulki molemmille. Optinen kuitu johti kerätyn valon Princeton Instruments Acton SP2150i -monokromaattorille, joka hajotti valon osasikseen 150 1/mm hilalla ja heijasti sen Andor CCD-kennolle, josta saatiin signaali tietokoneelle. Myöhemmin mittauksissa käytettiin ThorLabsin CCS200/M Compact Spectrometer -spektrometriä, jonka mittausalue oli $200\text{--}1000\text{ nm}$. Mittausdataa käsiteltiin Origin ja Matlab -ohjelmistoilla. Kuvassa (30) on kuvattuna mikroskooppi ja sen tärkeimmät osat, kuvassa (31) on monokromaattori ja CCD-kenno, ja kuvassa (32) on lopullisiin mittauksiin käytetty ThorLabsin spektrometri.



Kuva 30: Mittauksissa käytetty Olympus BX51 mikroskooppi. Kuvaan on merkitty oleellisia osia mikroskoopista.



Kuva 31: Spektrometri ja CCD-kenno.



Kuva 32: ThorLabs:in spektrometri.

Laitteiston tarkoituksena oli, että optisen kuidun pää keräsi valon juuri tietystä pieneltä alueelta, jolla kohonnut osa grafeenia sijaitti. Kuidun pää paikan pystyi havaitsemaan johtamalla peilin avulla sille vihreää LED-valoa, joka sitten näkyi mikroskoopilla. LED-valon avulla siis kohdistettiin näytteen oikea kohta kuidulle. Kuitua pystyi liikuttamaan mikrometriruuveilla.

7.2 Mittaukset

7.2.1 Kalibraatio

Mittausten aluksi kalibroitiin monokromaattorin ojainohjelmisto HgAr-lampun avulla mittaamalla lampun spektri ja asettamalla kalibraatiospektrin avulla mitatut piikit oikeille aallonpituusarvoille. Spektrin keskikohtana oli 600 nm. Kalibraatiota käytettiin kaikissa seuraavissa mittauksissa.

7.2.2 Mittausjärjestely

Mittaus suoritettiin asettamalla tutkittava näyte lasilevyllä objektiivin alle. Käytettiin 100x objektiivia, jonka numeerinen aperttuuri oli 0,95. Näyte valaistiin ja heijastunut valo ohjattiin mikroskoopin säätimien avulla okulaareille kohdistamista varten, kuidulle mittauksia varten, tai kameralle otettaessa kuvaa mitattavasta alueesta. Ensin asetettiin valaistun kuidun kuva mahdollisimman tarkaksi ja keskelle okulaarien koordinaatistoa kuidun kohdistamisen helpottamiseksi.

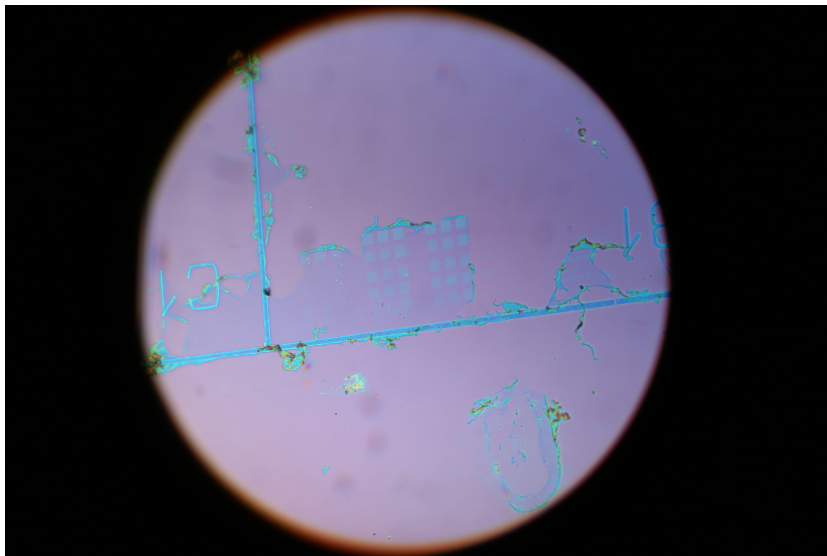
7.2.3 Näytteet

Näytteet oli valmistettu säteilyttämällä piidioksidisubstraatille valmistettua grafeenia femtosekuntilaserilla. Alueet oli muodostettu säteilyttämällä samalla teholla eri kohtia eri aikoja. Myöhemmissä näytteissä oli myös alueita, joita oli säteilytetty eri tehoilla. Mittauksissa käytettiin kaikkiaan neljää eri näytettä, joissa osassa oli useita eri alueita. Näytteet olivat VMH333, VMH382, VMH401 ja VMH499. Näistä lopullisiin mittauksiin käytettiin näytettä VMH401.

7.3 Näytteiden mittaukset

7.3.1 Näyte VMH333

Mittausten aluksi HGAr-lampun annettiin lämmitä noin kymmenen minuuttia. Mittaukset aloitettiin näytteellä VMH333. Näytteestä otettiin kuva kameralla, mikä on kuvassa 33. Okulaarien koordinaatiston keskikohta kohdistettiin mitattavalle alueelle ja otettiin uusi kuva kameralla. Mikroskoopin kanavat asetettiin siten, että valo kulki suoraan kuidulle ja spektri mitattiin. CCD-kennon valotusaikana oli 5.0 s ja kerralla tehtiin kymmenen valotusta. Mittaus toistettiin jokaiselle näytteen kohoamalle. Kohoamien jälkeen valittiin näytteeltä kohta, jossa ei ollut grafeenia ja mitattiin siitä piidioksidisubstraatin spektri. Lopuksi poistettiin näyte ja asetettiin tilalle hopeapeili ja mitattiin siltä lampun kokonaisheijastuksen spektri. Nämä spektrit ja yhden näytteen kohoaman spektri ovat kuvassa (34)



Kuva 33: Grafeeninäyte VMH333 kohdassa B1. Mikroskooppiin kiinnitetyllä kameralla otettu kuva.

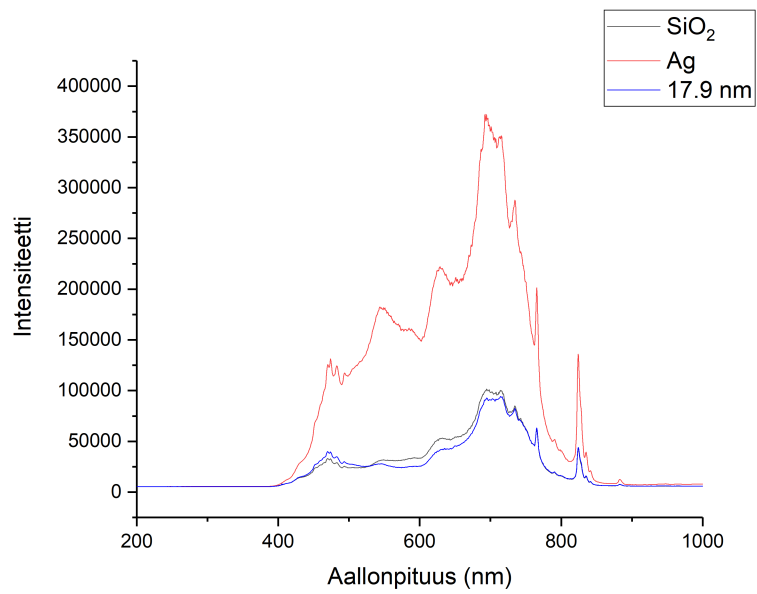
Spektreistä piirrettiin heijastuvuus eri kohoamista suhteessa piidioksidin heijastukseen ja hopeapeilistä mitattuun kokonaisheijastukseen, eli mate-

maattisesti y-akselin intensiteettiä jaettiin keskenään, mistä saatiin suhteelliset spektrit, eli

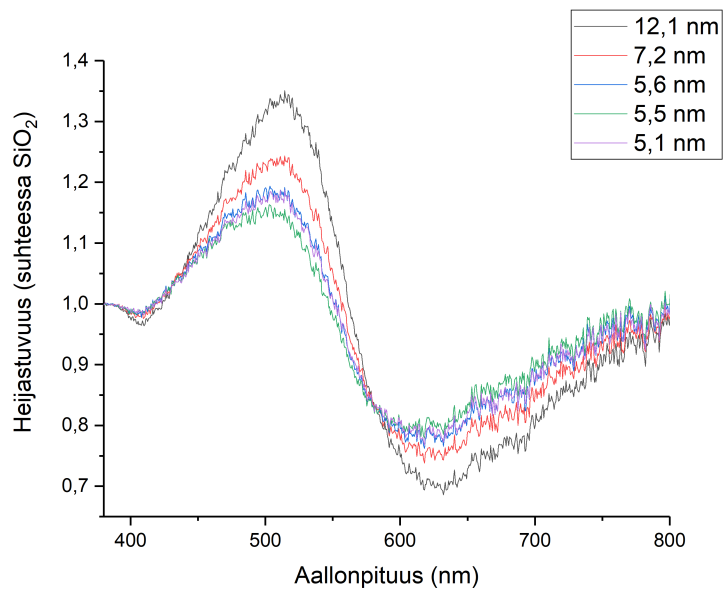
$$\text{Suhteellinen heijastuvuus} = \frac{\text{Signaalin intensiteetti}}{\text{Taustan intensiteetti}}.$$

Nämä spektrit näytteelle VMH333 yhdelle riville kohoamia ovat kuvassa (35). Vastaavasti spektrit suhteessa kokonaisheijastukseen ovat kuvassa (36). Havaittiin, että piidioksidin spektri vaihteli melko paljon eri mittauskohdista, joten pyrittiin pääasiallisesti vertailemaan kokonaisheijastusta. Spektreissä nähtiin odotettua käytöstä, eli joillain aallonpituuksilla suhteellinen heijastuvuus kasvaa ja joillain pienenee kohoaman korkeuden kasvaessa. Havaittiin myös lievää siirtymää suuremmalle aallonpituudelle piikin paikassa noin 475 nm kohdalla korkeuden kasvaessa. Mittaustekniikka todettiin käyttökelpoiseksi myöhempien mittausten suorittamiseen.

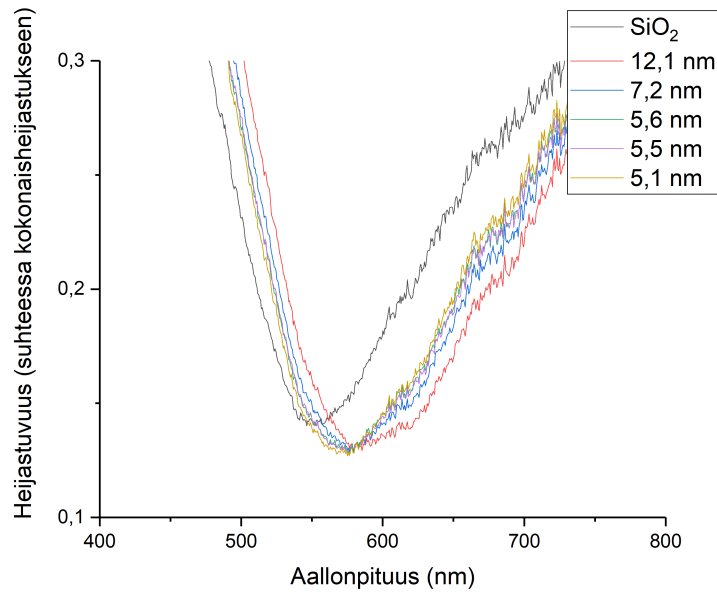
Seuraavaksi selvitettiin kuidun mittauksen resoluutiota mittaamalla spektri vertikaalisesti ja horisontaalisesti muuttamalla kuidun paikkaa vähän kerrallaan. Mittaukset todettiin riittävän tarkkoiksi.



Kuva 34: Heijastus-spektri hopeapeelistä, piidioksiditaustasta ja yhdestä kohoamasta.



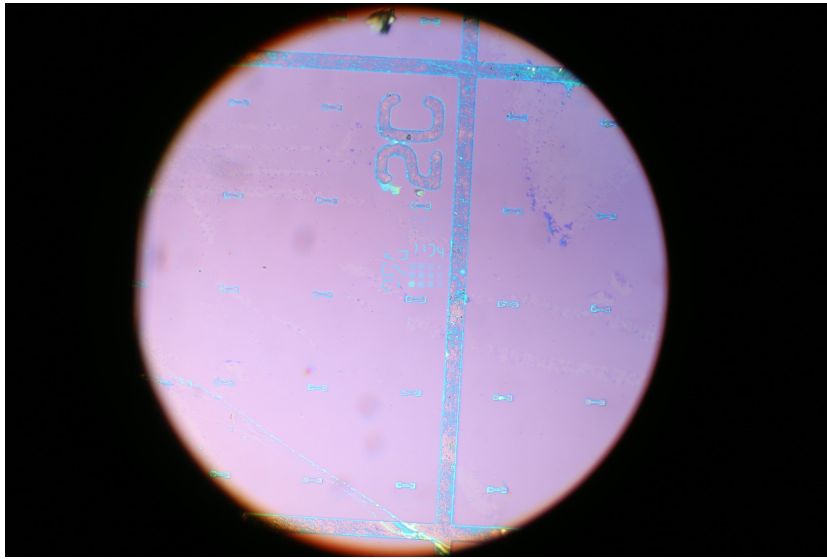
Kuva 35: VMH333 näytteen rivin c1 spektrit suhteessa piidioksidiin.



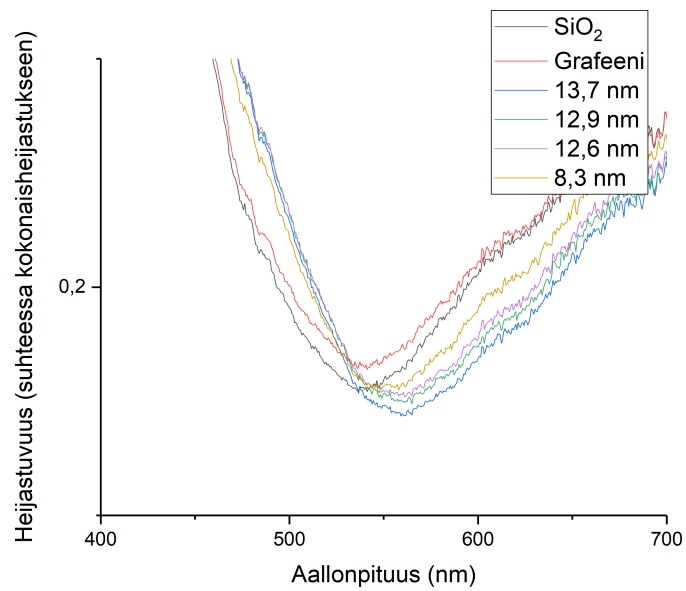
Kuva 36: VMH333 näytteen rivin c1 spektrit suhteessa kokonaisheijastukseen.

7.3.2 Näyte VMH401

Toistettiin mittaukset näytteelle VMH401, jonka kuviot olivat pinta-alaltaan pienemmät. Kuva näytteestä on kuvassa 37 Kuidun kohdistaminen suoritettiin laittamalla valo kulkemaan okulaarien sijaan kameralle ja käyttämällä kameran ohjelmiston kuvaa tietokoneen näytöllä valaistun kuidun ohjaamiseen. Tämä tapa todettiin helpommaksi ja nopeammaksi kuin aikaisempi. Havaittiin kuitenkin, että mikroskoopin kanavien muuttaminen liikutti melko helposti kuidun kuvan paikkaa, joten mittaukset pyrittiin suorittamaan muuttamatta välissä kameran kanavaa. Tämä heikensi hieman saadun signaalin intensiteettiä, mutta vaikutus ei ollut merkittävä mittausten onnistumisen kannalta ja valotusaika oli edelleen riittävä. Spektrit suhteessa kokonaisheijastukseen yhdelle riville näytteessä 401 ovat kuvassa (38). Spektrien käyttäytyminen oli vastaavaa kuin edellisessä mittauksessa.



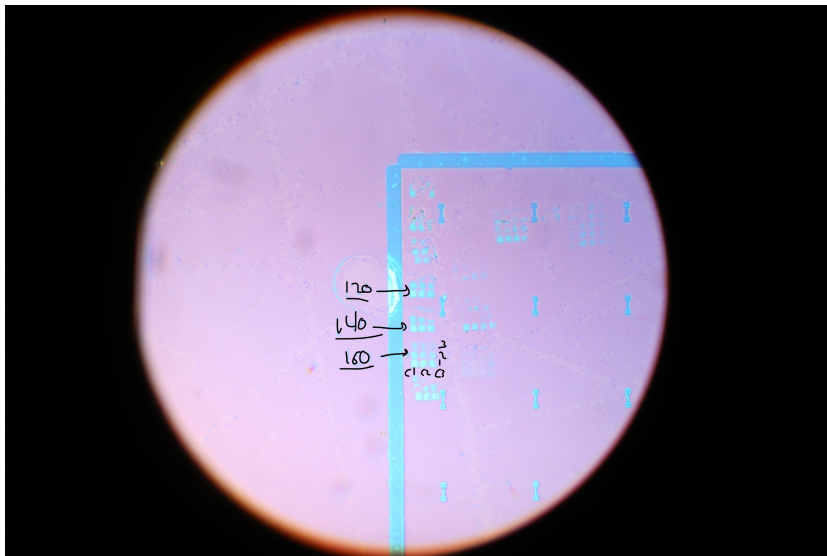
Kuva 37: Grafeeninäytteen VMH401 alue C2. Mikroskooppiin kiinnitetyllä kameralla otettu kuva. Kuvaan on merkitty kohoamien nimeämiseen käytetty järjestelmä. Kuvassa myös näkyy kuidun läpi valaistu alue.



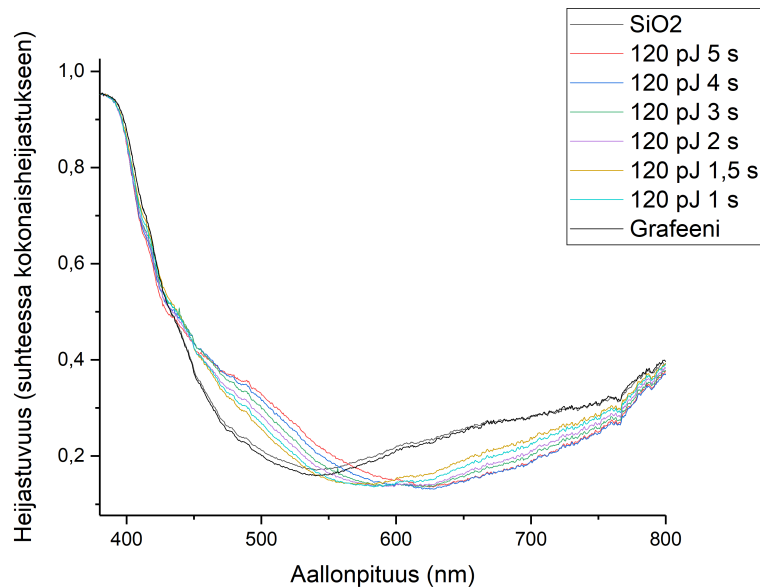
Kuva 38: VMH401 näytteen alueen 2C rivin c2 spektrit suhteessa kokonaisheijastukseen.

7.3.3 Näyte VMH382

Toistettiin mittaukset näytteelle VMH382, jonka kuviot olivat korkeampia kuin aikaisemmissa näytteissä. Näytteessä oli monta aluetta, jotka oli valmistettu eri laser-tehoilla, mutta vain osa niistä oli säilynyt tarpeeksi ehjinä muotojen korkeuksien määrittämiseen. Kuva näytteestä on kuvassa (39). Mittattiin spektrit alueilta 120 pJ ja 160 pJ. Kuva alueen 120 pJ spektristä suhteessa kokonaisuheijastukseen on kuvassa (40) Käyttäytyminen oli vastaavaa kuin aikaisemmissa näytteissä.



Kuva 39: Grafeeninäyte VMH382 kohdassa 1A. Mikroskooppiin kiinnitettyllä kameralla otettu kuva. Kuvaan on merkitty kohoamien nimeämiseen käytetty järjestelmä ja eri laser-tehoilla valmistetut alueet, joilta suoritettiin mittauksia.



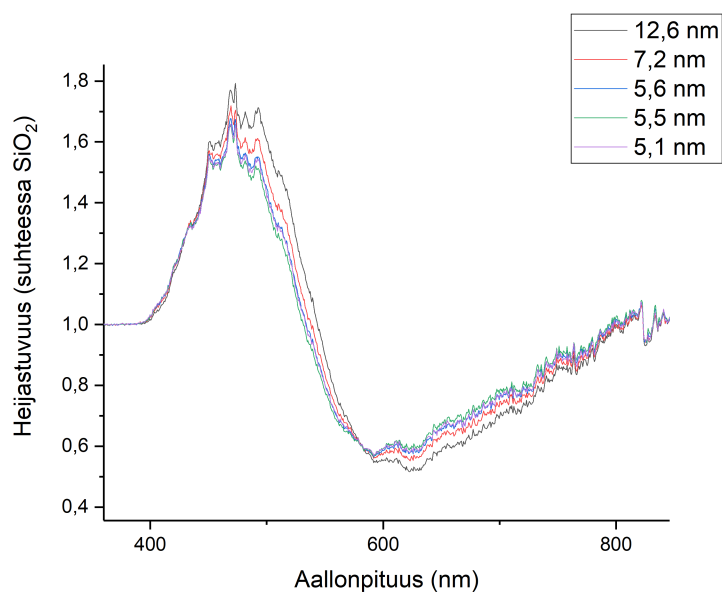
Kuva 40: VMH382 näytteen alueen 120 pJ spektrit suhteessa kokonaisheijastukseen.

7.3.4 Lisämittaukset

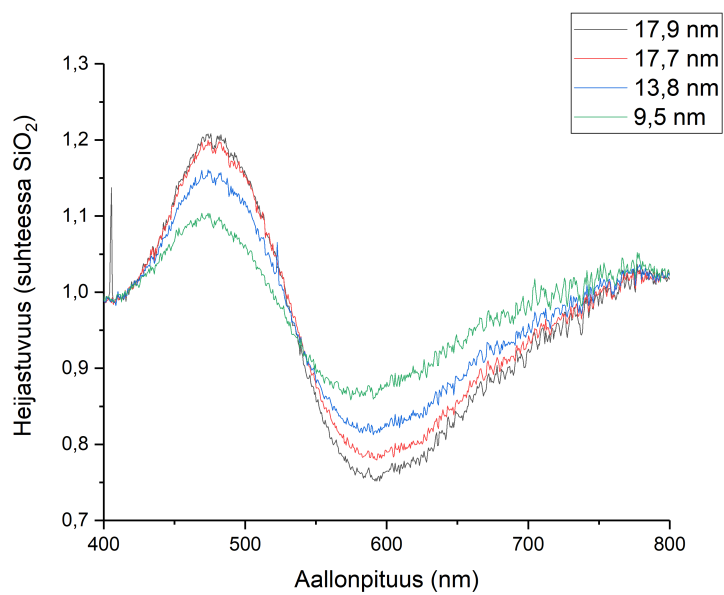
Suoritettiin mittaukset näytteelle VMH401 laboratorion valot päällä ja pois päältä; vaikutus ei ollut merkittävä, joten mittausolosuhteita ei tarvinnut muuttaa. Tarkistettiin myös mittausten toistettavuutta mittaamalla kolmesti näytteen VMH401 spektrit poistamalla näyte välillä mikroskoopista ja vertailemalla tuloksia. Kaksi kolmesta mittauksesta olivat lähes identtisiä. Todettiin, että on syytä olla varovainen, mutta mittaukset ovat helposti toistettavissa.

Yritettiin saada uusi näyte, jossa olisi alaltaan suuremmat kohoamat ja useita eri korkeuksia, mutta näytteen valmistaminen ei onnistunut halutulla tavalla. Saatiin näyte VMH499, jossa alueet 1I ja 2J oli säteilytetty, sekä näytteen VMH401 alue 5A. Näistä mitattiin spektrejä siltä osin, kuin alueet pystyttiin havaitsemaan mikroskoopilla. Spektrit käyttäytyivät kuten aiemmissä näytteissä.

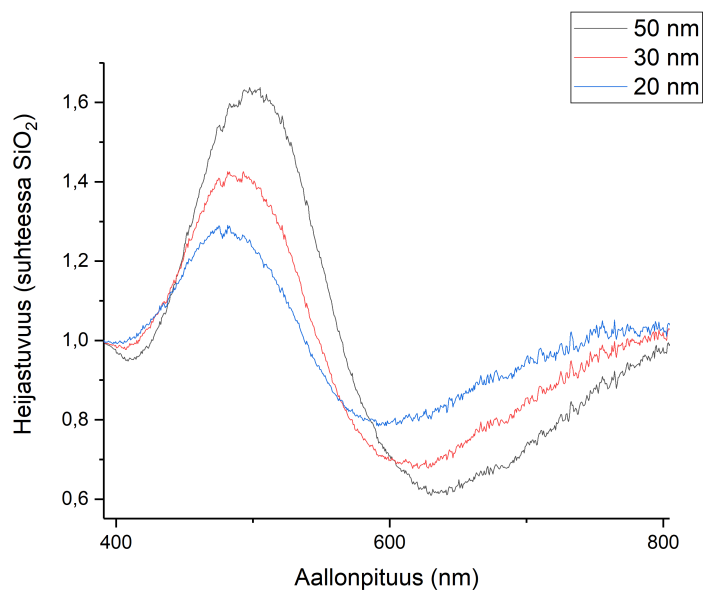
Mittauksissa havaittiin yleisesti eroja spektrien intensiteeteissä, joten asiaa tutkittiin. Verrattiin mittauksia eri päiviltä ja todettiin, että piidioksidiin verrattu arvo vaihteli huomattavasti. Suoritettiin datan käsittely vertaamalla jokaista mittausta samaan taustaan näytteestä VMH401. Näistä huomattiin, että VMH333:n spektri muodosti aaltoilua, toisin kuin 401 ja 382. Spektrit ovat kuvissa (41), (42) ja (43). Päätettiin, että peilin suhteen vertaileminen oli hyödyllisempää ja toistettavampaa, mutta loput vertaamiset piidioksidiin tehtiin alustavasti VMH401:n taustalle.



Kuva 41: Näytteen VMH333 mittaukset verrattuna näytteen VMH401 piidioksidi-taustaan.



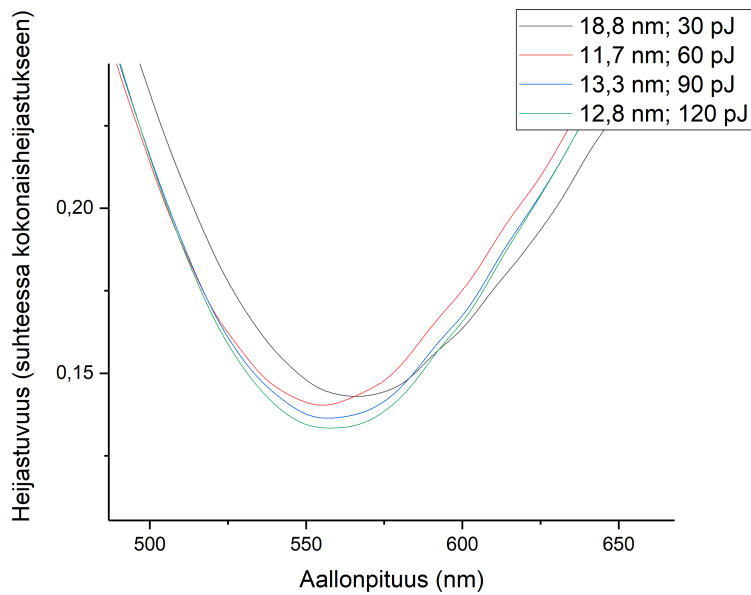
Kuva 42: Näytteen VMH401 mittaukset verrattuna näytteen VMH401 piidioksiditaustaan.



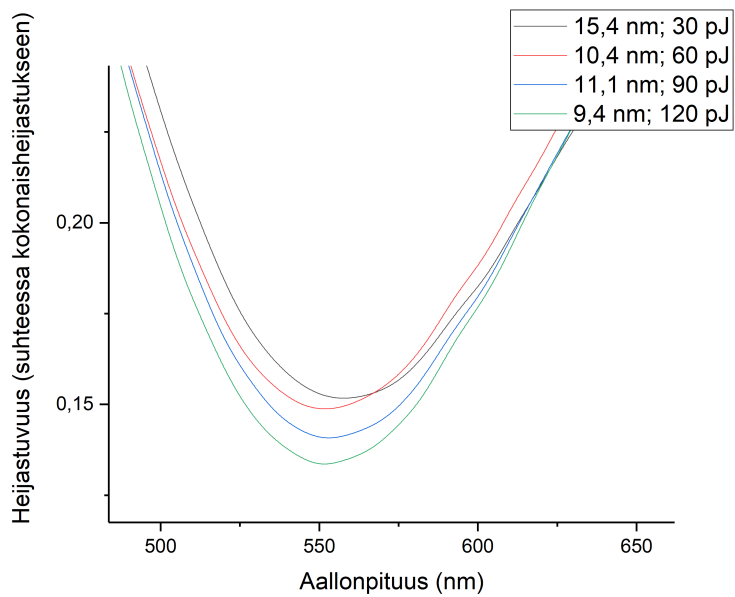
Kuva 43: Näytteen VMH382 mittaukset verrattuna näytteen VMH401 piidioksiditaustaan.

7.3.5 Uusi spektrometri

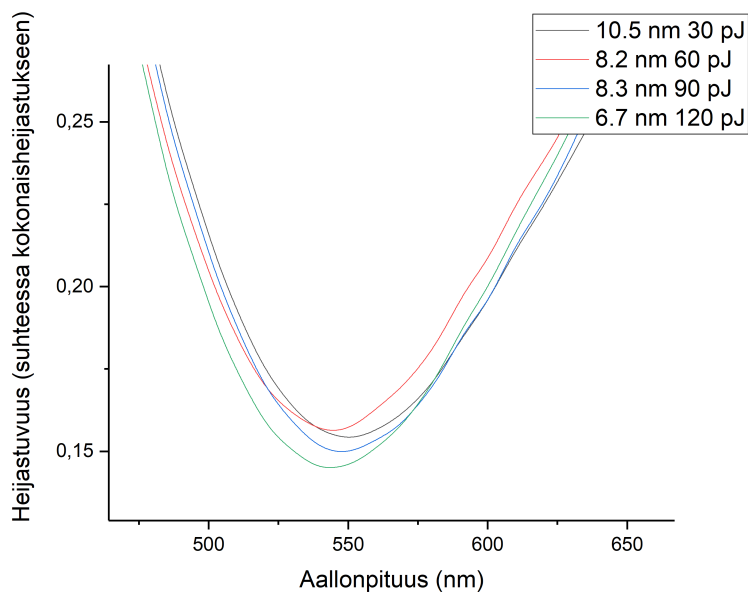
Mittauksissa havaitun aaltoilun vuoksi vaihdettiin spektrometriä ThorLabs:in spektrometriin, mikä poisti aaltoilun. Mittaukset toistettiin uudella spektrometrillä näytteille VMH401 ja VMH499. Uudella spektrometrillä ei pystynyt tarkistamaan kuidun paikkaa, joten paikan varmistamiseksi kuitu tuli siirtää mittausten välissä takaisin vanhalle spektrometrille, jolloin sen pystyi kohdistamaan kameran avulla. Uudella ohjainohjelmistolla mittausten parametrit muuttuivat hieman. Nyt otettiin sadan 300 ms:n valotuksen keskiarvo. Mittaukset käsiteltiin Origin-ohjelmistolla. Saadut kuvaajat näytteestä VMH401 ovat kuvissa (44), (45) ja (46)



Kuva 44: Näytteen VMH401 alueen 5A rivin c1 spektrit suhteessa kokonaisheijastukseen mitattuna ThorLabs:n spektrometrillä.



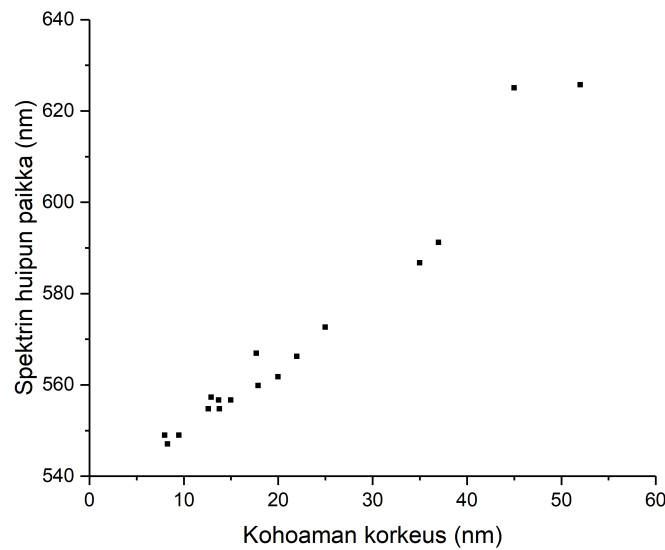
Kuva 45: Näytteen VMH401 alueen 5A rivin c2 spektrit suhteessa kokonaisheijastukseen mitattuna ThorLabs:n spektrometrillä.



Kuva 46: Näytteen VMH401 alueen 5A rivin c3 spektrit suhteessa kokonaisheijastukseen mitattuna ThorLabs:n spektrometrillä.

7.4 Mittausten käsittely

Kokonaisheijastuksen spektreistä selvitettiin tarkasti huippujen paikat ja intensiteetit niiden muutoksen karakterisoimiseksi. Data tasoitettiin Origin-ohjelmalla FFT-metodilla käyttäen 30 datapistettä. Tasoitetuista kuvaajista saatiin huippujen paikkojen aallonpituusarvot ja intensiteettien arvot. Kuvaajat normalisoitiin, jotta huippujen siirtymät näkisi selkeämmin. Intensiteeteille ja paikoille piirrettiin kuvaajat kohoamien korkeuksien funktioina. Intensiteetti ja paikka vaikuttivat käyttäytyvän lineaarisesti korkeuden funktioina näytteiden sisällä. Kuvassa (47) on näytteiden VMH401 ja VMH382 spektrien huippujen paikat korkeuksien funktioina piirrettynä yhteen kuvaajaan.

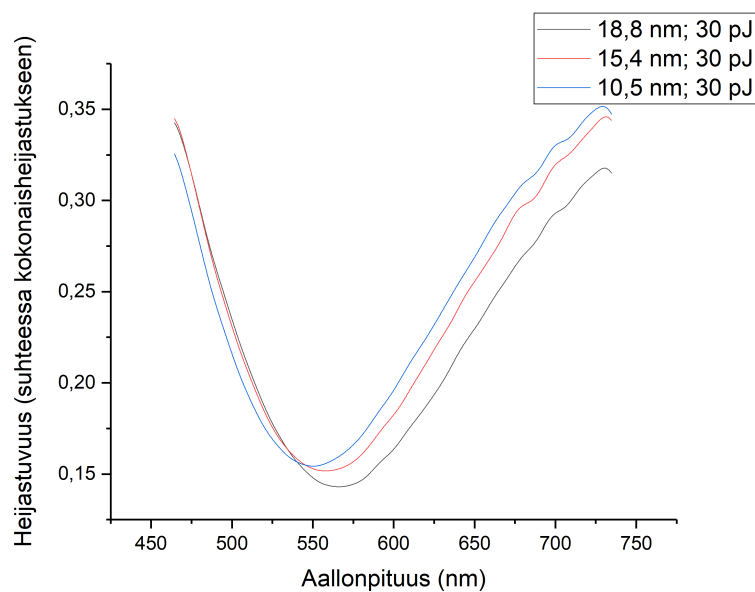


Kuva 47: Näytteiden VMH401 ja VMH382 kokonaisheijastuksen spektrien huippujen siirtymä korkeuden muutoksen funktioina.

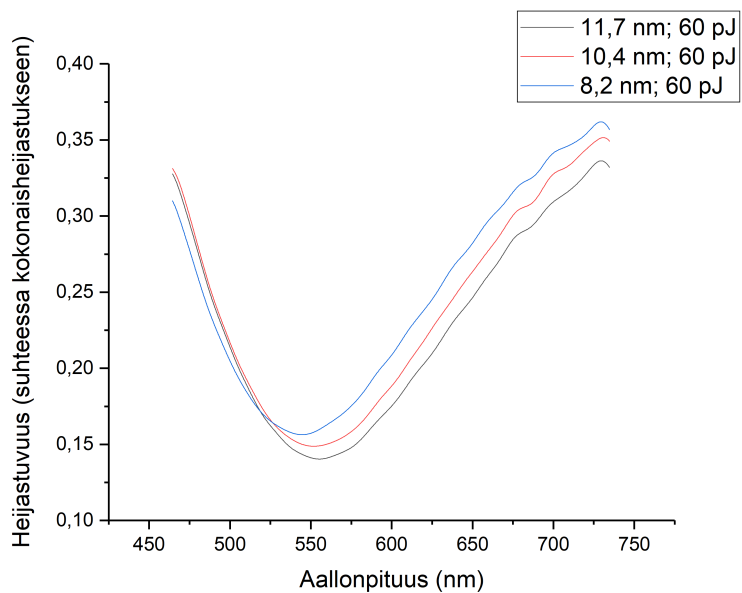
Tarkasteltiin saatuja tuloksia pelkästään valmistuksessa käytetyn laserin tehon suhteen. Käsittelyssä havaittiin, että tehon kasvaessa myös spektrin piikin intensiteetti kasvoi samoin kuin korkeuden tarkastelussa. Yleisesti kor-

keus kasvoi laserin intensiteetin ja säteilytysajan suhteen. Näytteessä VMH499 ei muodostunut samanlaisia korkeuksia kuin aiemmissä näytteissä, mutta sen mitattujen spektrien intensiteetit käyttäytyivät edelleen samalla systematiikalla kuin aiemmissä näytteissä. Kun vertailtiin säteilytystehoon ja -aikaan, käyttäytyminen oli lineaarista ja spektrin huipun siirtymä näytti olevan epätasaista. Tarkemmin tarkasteltuna siirtymä vaikutti edelleen johtuvan korkeudesta. Näiden havaintojen seurauksena aiempia mittaustuloksia tarkasteltiin uudelleen.

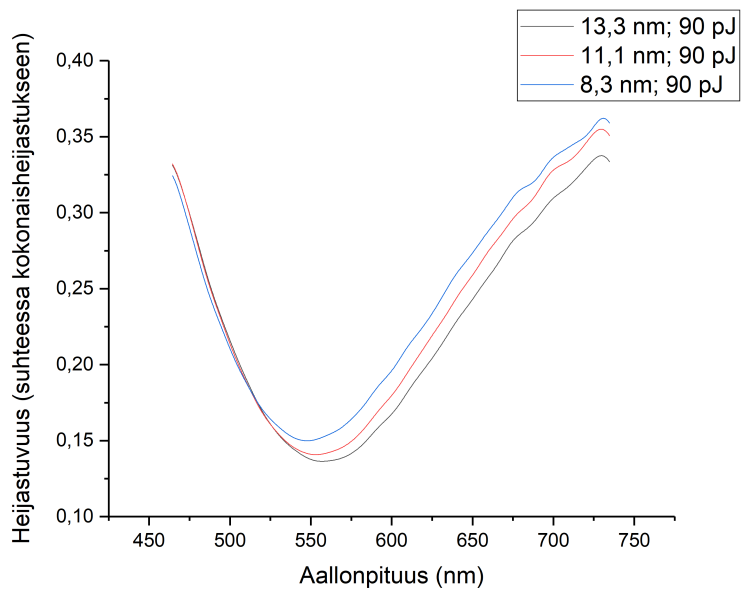
Lasertehon vaikutuksen tarkastelemiseksi verrattiin mitattuja spektrejä tehon ja säteilytysajan suhteen. Verrattiin näytteen VMH401 samoilla laserin parametreilla valmistettuja kohoamia toisiinsa. Spektrejä samoilla laserin tehoilla on kuvissa (48), (49), (50) ja (51). Samoin tarkasteltiin näytteiden välistä systematiikkaa vertaamalla näytteiden VMH401 ja 382 samojen tehojen alueita. Yksi tällainen spektri on kuvassa (52).



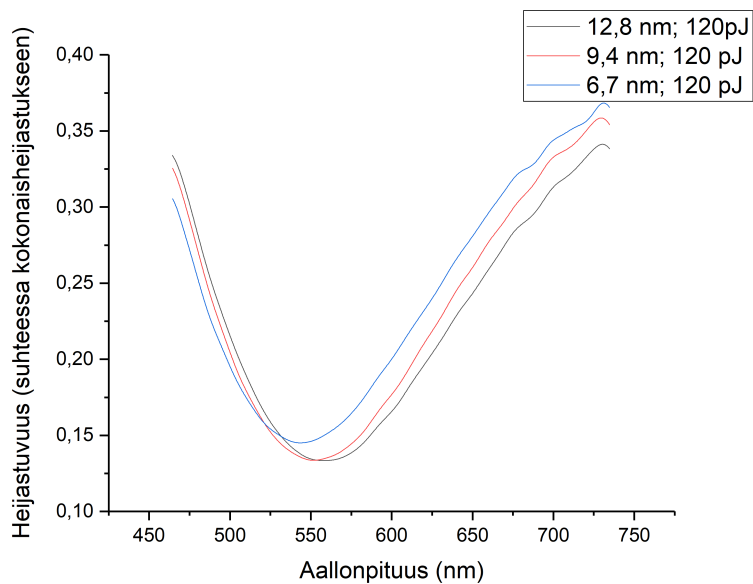
Kuva 48: Näytteen VMH401 alueen 5A laserin energialla 30 pJ valmistettujen kohoamien spektrit suhteessa kokonaisheijastukseen.



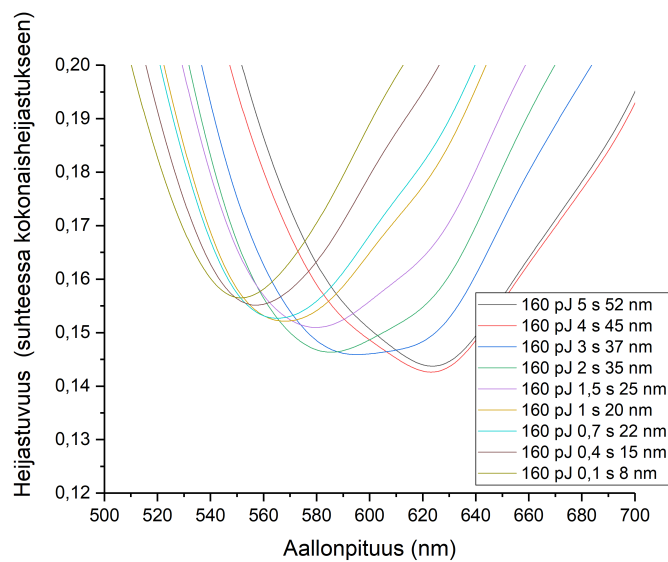
Kuva 49: Näytteen VMH401 alueen 5A laserin energialla 60 pJ valmistettujen kohoamien spektrit suhteessa kokonaisheijastukseen.



Kuva 50: Näytteen VMH401 alueen 5A laserin energialla 90 pJ valmistettujen kohoamien spektrit suhteessa kokonaisheijastukseen.

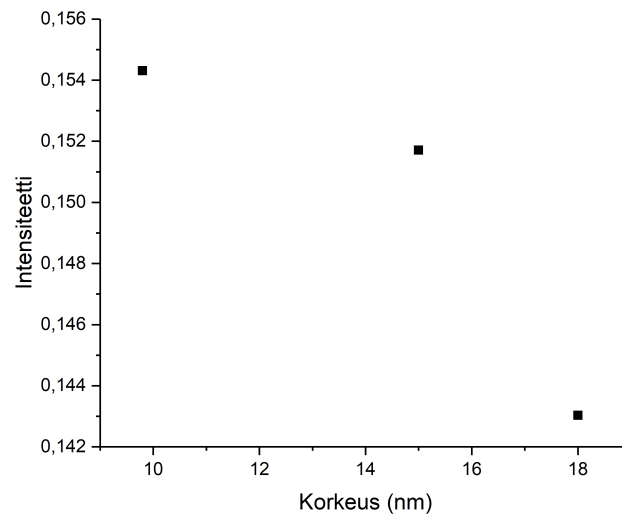


Kuva 51: Näytteen VMH401 alueen 5A laserin energialla 120 pJ valmistettujen kohoamien spektrit suhteessa kokonaisheijastukseen.

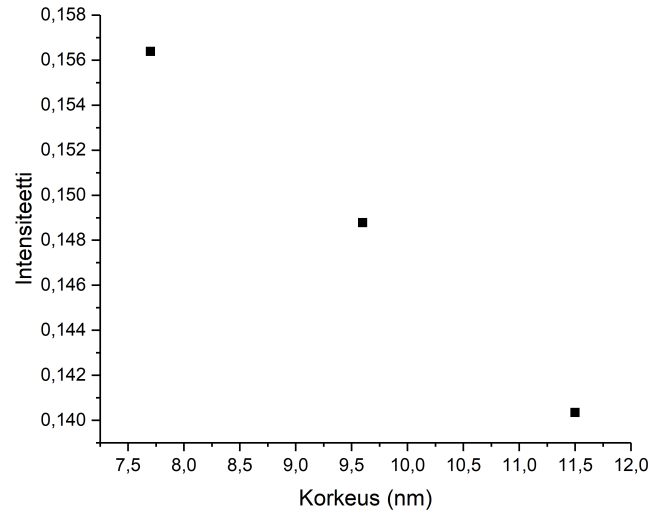


Kuva 52: Näytteiden VMH401 ja VMH382 laserin 160 pJ teholla valmistettujen kohtien spektrit.

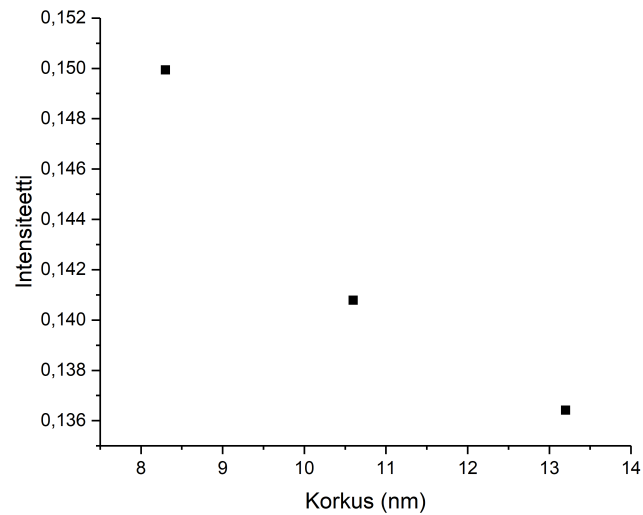
Todettiin, että spektrien intensiteetit eivät riippuneet korkeuksista, ja todettiin koko spektrin siirtyneen sen verran, että intensiteettien muutos johtui ainakin suurimmalta osin sironnasta, joka näytti kasvavan laserin tehon ja säteilytysajan kasvaessa. Tätä tukivat optiset kuvat näytteistä – kuvat (33) (37) ja (39) – joissa näkyi kirkastumista kohoamissa lasertehon kasvaessa. Kuvaajat näytteen VMH401 alueelta 5A mitatuista eri lasertehojen intensiteetin muutoksista ovat kuvissa (53), (54), (55) ja (56). Kuvassa (57) on nämä yhdistettynä yhdeksi kuvaajaksi.



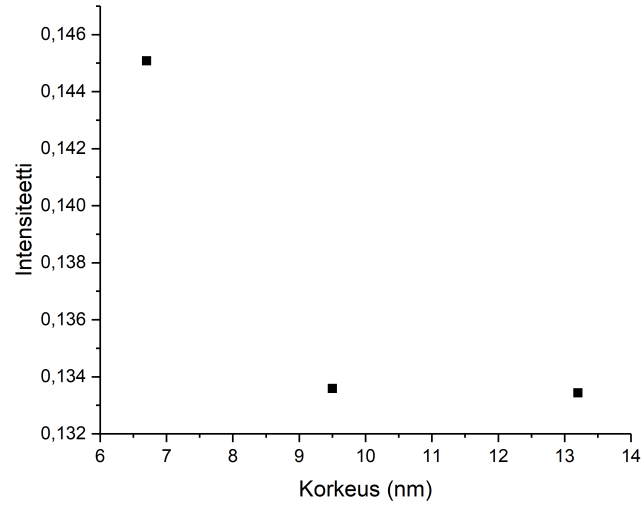
Kuva 53: Näytteen VMH401 alueen 5A 30 pJ:n laserilla valmistettujen kohoamien spektrin huipun intensiteetit kohoaman korkeuden funktiona.



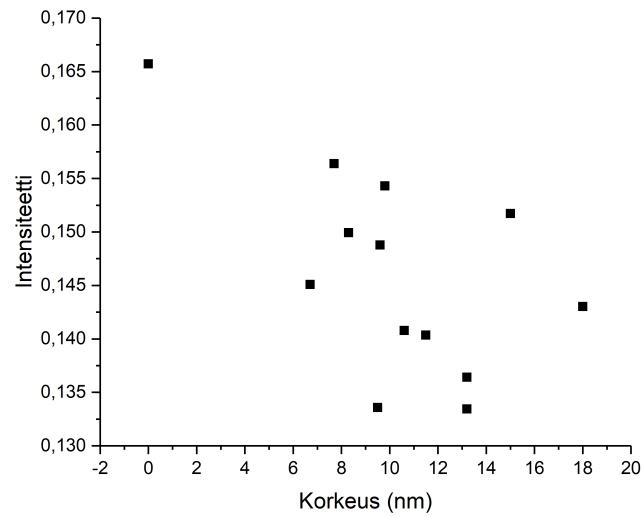
Kuva 54: Näytteen VMH401 alueen 5A 60 pJ:n laserilla valmistettujen kohoamien spektrin huipun intensiteetit kohoaman korkeuden funktiona.



Kuva 55: Näytteen VMH401 alueen 5A 90 pJ:n laserilla valmistettujen kohoamien spektrin huipun intensiteetit kohoaman korkeuden funktiona.



Kuva 56: Näytteen VMH401 alueen 5A 120 pJ:n laserilla valmistettujen kohoamien spektrin huipun intensiteetit kohoaman korkeuden funktiona.



Kuva 57: Näytteen VMH401 alueen 5A kohoamien spektrin huipun intensiteetit kohoaman korkeuden funktiona.

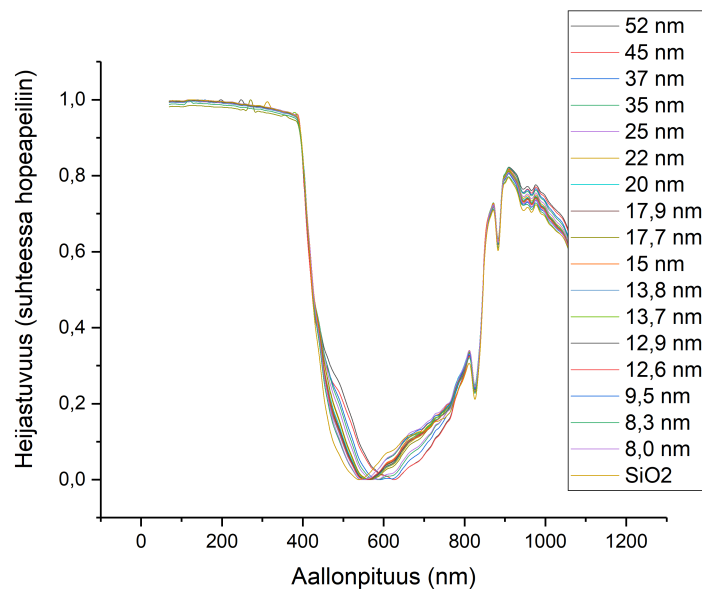
8 Tulosten tarkastelu

Tuloksista voi nähdä kokonaisheijastuksen piikkien siirtymälle lineaarisen käyttäytymisen näytteiden sisällä. Tarkempi tarkastelu usean näytteen suhteen osoittaa, että piikin intensiteetillä ei ole korrelaatiota näytekohdan korkeuteen. Kuvassa (59) on näytteestä VMH401 mitattujen spektrien huippujen paikat kohoamien korkeuksien funktiona. Kuvaaajaan pystyy sovittamaan suoran järkevissä virherajoissa, mutta on syytä huomata, että kohoamien korkeuksien virhe on arvioiden noin ± 2 nm, mikä on joissain tapauksissa yli kymmenen prosenttia korkeudesta. Kuvassa (58) on näytteistä VMH401 ja VMH382 mitattuja ja normalisoituja kokonaisheijastuksen spektrejä.

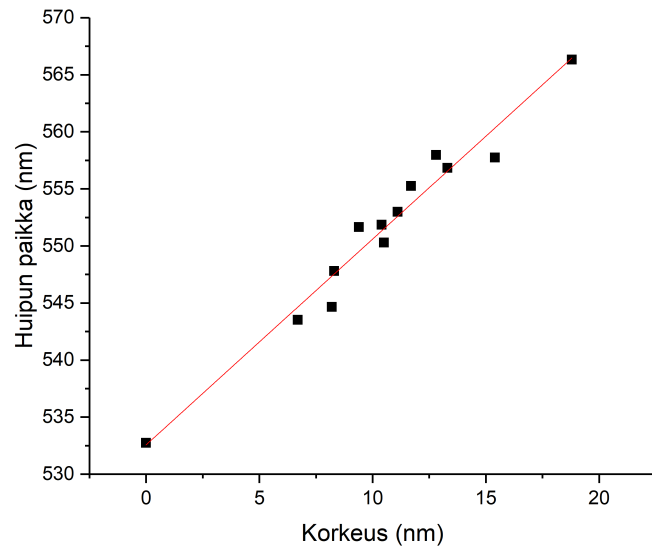
Mitattujen spektrien intensiteetit vaihtelevat näytteiden välillä melko paljon, mikä voi johtua näytteen laadusta tai pienistä eroista mittauksissa, vaikka metodiikassa pyrittiin tasaisuuteen ja toistettavuuteen. Piidioksidi-substraatin spektri vaihteli huomattavasti näytteiden sisällä ja välillä, vaikka substraatin pitäisi tietääkseni olla sama joka näytteessä, mikä vaikutti paljonkin intensiteettien arvoihin siihen verratessa. Kuitenkin erot eri alueilla kokonaisheijastukseenkin verrattuna ovat korkeimmillaan vain noin 1,5 %. Verrattuna piidioksidiin tai säteilyttämättömään grafeeniin ero on alhaisimpaan kohoamaan puolestaan noin 2 %, eli muutos on noin 2–3,5 %. Vertailtavuus intensiteetin suhteen jopa näytteen sisällä on siis jossain määrin epävarmaa. Siirtymä aallonpituudessa on huomattavampi, esimerkiksi 160 pJ näytteissä siirtymää tapahtuu noin 70 nm noin 45 nm:n korkeuden muutoksella. Tämä muutos käyttäytyy lineaarisesti näytteen korkeuden suhteen, riippumatta säteilytystehosta ja on siten todennäköisesti vain korkeudesta riippuvaa.

Piirrettyjen intensiteetin kuvaajien perusteella spektrometrille heijastunut valomäärä vähenee – eli sironta lisääntyy – kohoamien korkeuksien kasvaessa. Tämä käytös on kuitenkin kuvaajan (57) perusteella lineaarista vain samalla laserteholla valmistetuissa näytteissä, eikä korkeudella ole suoraa korrelaatiota intensiteetin laskuun.

Mittauksien jatkon kannalta olisi hyödyllistä saada yksi näyte, joka pitää sisällään monta aluetta useilla eri korkeuksilla. Systematiikan kannalta on hyvä tarkastella yhtä näytettä, jotta esimerkiksi substraatin tai epäpuhtauksien vaikutukset eivät häiritse mittausten vertailua. Mittauksia voisi jatkaa mittaamalla pelkälle piidioksidisubstraatille säteilytetyn alueen spektrit ja tarkastelemalla, vaikuttaako laser sen heijastuvuuteen, jotta nähtäisiin, miten substraatti vaikuttaa mittauksiin. Mittaustuloksia olisi myös syytä tarkastella teoreettisten mallien yhteydessä.



Kuva 58: Näytteiden VMH401, VMH382 mitattuja kokonaisheijastuksen spektrejä.



Kuva 59: Näytteen VMH401 alueen 2C ja näytteen VMH382 alueen 160 pJ mitattujen spektrien huippujen paikat kohoamien korkeuksien funktiona. Pistejoukkoon on sovitettu suora, jonka kulmakerroin on $(1,80 \pm 0,11)$. Mitattu alkuperäisellä spektrometrillä.

9 Yhteenveto

Tämän tutkielman tarkoituksena oli perehtyä grafeenin optisiin ominaisuuksiin ja niihin liittyviin sähköisiin ominaisuuksiin, kuten plasmonien propaatioon ja vyörakenteisiin. Grafeenin historiaa ja sovelluksia tarkasteltiin näiden ilmiöiden ja ominaisuuksien kannalta ja sen tulevaisuuden mahdollisuuksia tutkittiin. Työn kokeellisessa osassa mitattiin 3D-grafeenin heijastuskykyä, jonka riippuvuutta taottujen muotojen korkeuksista tarkasteltiin 3D-grafeenin tarkemman rakenteen määrittämiseksi. Työssä käytettiin sovellettua mikroskooppia ja spektrometriä grafeeninäytteiden tarkasteluun ja mittaamiseen. Myöhemmin mittauksissa käytettiin valmista spektrometriä laitehäiriöiden poistamiseksi. Saatua dataa käsiteltiin tietokoneella, jolloin tutkittiin eri näytteiden heijastuvuutta suhteessa kokonaisheijastukseen ja näytteiden substraatin heijastuvuuteen. Tuloksista havaittiin, että näytteen korkeudella on vaikutusta heijastus-spektrin huipun paikkaan. Toinen havainto oli, että spektrin intensiteettiin vaikuttaa erikseen näytekohdan valmistuksessa käytetty laserin teho, joka näyttää tulosten perusteella aiheuttavan näytteessä heijastuneen valon sirontaa. Mittauksista ei saatu varmaa tietoa 3D-grafeenin rakenteesta, joten jatkotutkimuksia tulosten pohjalta tarvitaan.

Näytteissä havaittu spektrin siirtymä käyttäytyi lineaarisesti kohoaman korkeuden funktiona, joten sen alkuperän voi selittää näytteiden rakenteella. Näytteestä heijastunut valo on lopputulema heijastuksesta eri rajapinnoista, joita 3D-grafeenin rakenteen perusteella ovat kohoaman pinta, kohoaman ja piidioksidi-substraatin rajapinta ja piidioksidi-substraatin ja piin välinen rajapinta. Näistä heijastuvat säteet interferoivat keskenään tavalla, joka riippuu säteiden kulkemasta matkasta eri materiaaleissa, joten kohoaman kasvaessa kuljettu matka kohoaman sisällä kasvaa, mikä muuttaa interferenssiä. Interferenssiin vaikuttaa kuljetun matkan lisäksi materiaalin taitekerroin, eli sen, onko kohoamien sisällä ilmaa, piidioksidia, osittain kumpaakin, vai kenties jotain muuta, pystyy periaatteessa selvittämään mittauksen perusteella. Mittauksista ei kuitenkaan pysty suoraan päättämään 3D-grafeenin kohoamien

sisältämää materiaalia, mutta mittauksien yhdistäminen simuloituun dataan saattaa ratkaista asian. Lasertehon vaikutus näytteisiin oli kohoamien korkeudesta riippumaton sironnan lisääntyminen. Yleisesti voimakkaampi ja pidempiaikainen altistaminen laserille kasvatti sirontaa näytteissä, mutta tämä muutos ei vaikuttanut korreloivan suoraan kohoaman korkeuteen. Laser saattaa vaikuttaa grafeenin tai piidioksidin rakenteeseen tai sähköisiin ominaisuuksiin, mutta tämän selvittäminen ei ole näillä mittauksilla mahdollista. Tulosten vertailemista eri näytteiden välillä hankaloitti se, että substratin tarkkaa rakennetta ei tiedetty, joten piidioksidikerroksen paksuus saattoi vaihdella merkittäväällä tavalla.

Mittauksia voi jatkaa esimerkiksi mittaamalla hajonneista näytteistä spektritaannon vaikutuksen tarkkailun vuoksi. On syytä myös mitata piidioksiditausta puhtaasta näytelevystä, jotta vertailu olisi yhdenmukaista, sekä selvittää tarkemmin piidioksidikerroksen paksuus. Olisi toivottavaa saada näyte, joka pitää sisällään useita alueita eri laser-tehoilla ja eri korkeuksilla yhdenmukaisuuden vuoksi. Mitattuja spektrejä on myös syytä vertailla vastaaviin teoreettisiin, jotta voitaisiin toisaalta tarkastella mittausten luotettavuutta, toisaalta saada yhdistettyä tuloksista käsitys 3D-grafeenin rakenteesta. Lopulta saaduista tuloksista ei pysty suoraan päättelemään mitään varmaa, mutta mittauksilla on luotu pohja myöhempien mittausten ja teoreettisten tulosten vertailuun.