TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
Matemaatika-Loodusteaduskond
Füüsikainstituut

Laur Peedu

Grafeeni optilised omadused kauge infrapuna piirkonnas

Bakalaureusetöö
Tehniline füüsika

Juhendajad:
PhD Urmas Nagel, KBFI
PhD Toomas Rõõm, KBFI

Tallinn
2011

Autorideklaratsioon

Deklareerin, et käesolev lõputöö on minu iseseisva töö tulemus. Esitatud materjalide põhjal ei ole varem akadeemilist kraadi taotletud. Kinnitan, et antud töö koostamisel olen kõikide teiste autorite seisukohtadele, probleemipüstitustele, kogutud arvandmetele jms viidanud.

Töö autor Laur Peedu

Allkiri ..... Kuupäev .....

Töö vastab bakalaurusetööle esitatud nõuetele.

Juhendaja Urmas Nagel

Allkiri ..... Kuupäev .....

Juhendaja Toomas Rõõm

Allkiri ..... Kuupäev .....

Sisukord

Sissejuhatus

Maailma kiire areng on loonud vajaduse arendada välja uusi, tugevamaid ja paremate elektriliste omadustega materjale. Üheks selliseks materjaliks on grafeen, mille elektriliste omaduste avastamise eest anti 2010. aasta füüsika Nobeli preemia. Grafeen on ühe aatomkihi paksune süsinikest koosnev materjal. Süsiniku aatomid paiknevad kuusnurga tippudes ning struktuurselt sarnaneb grafeen grafiidi ühe aatomikihiga. Lisaks, õhukese struktuuri stabiilsusele ja erakordsele tugevusele on ta hea elektrijuht, luues aluse uut tüüpi elektriliste komponentide väljatöötamiseks. Ühekihilise grafeeni hiljutine avastamine on innustanud paljusid teaduslaboreid alustama grafeeni uurimist. Bakalaureusetöö teemaks olen grafeeni uurimise valinud, kuna Tallinnas KBFIs kasutatavad optilised uurimismeetodid sobisid hästi Tartu Ülikooli Füüsika Instituudis kiletehnoloogia laboris keemilise auru faasist sadestamise meetodil (CVD) kasvatatud suure pindalaga grafeeni [1] omaduste hindamiseks. Antud töö eesmärgiks on määrata Tartus valmistatud grafeeni kilede optiline elektrijuhtivus, ning selle kaudu anda hinnang materjali elektriliste omaduste kõrvalekaldumise kohta ideaalse grafeeni omadustest. Optiline juhtivus sisaldab endas oluliselt rohkem teavet kui alalisvoolu juhtivus, sest alalisvoolu juhtivus on optilise juhtivuse piirjuht, valguse sageduse lähenemisel nullile. Töös uuritakse grafeeni suhtelist läbilaskvust kauginfrapunapiirkonnas, mis on saanud võimalikuks tänu sellele, et osatakse teha grafeeni, mille pindala on ruutsentimeetri suurusjärgus. Töös kasutatakse Fourier spektroskoopiat ja spektromeetrit Vertex 80v, mille töövahemik on 10 - 50 000 cm^{-1}.

Töö algab materjali optiliste konstantide ja mõõdetavate suuruste vaheliste seosete kirjeldamisest. Ühtlasi vaadatakse metalle ja pooljuhte iseloomustavaid Drude ja Lorenz'i mudeleid. Teises peatükis antakse ülevaade grafeenist ja selgitatakse grafeeni optilisi eripärasid. Seejärel antakse ülevaade valguse levimisest keskkondade vahel ja esitatakse teooria nii ühe-, kui mitmekihilise keskkonna läbilaskvuse arvutamiseks ja õhukese kilega dielektriku mitmekihilise struktuuri arvutamiseks. Antud peatükis esitatakse ka ränialusel grafeeni läbilaskvuse mudel. Neljandas peatükis kirjeldatakse Fourier

spektroskoopiat ja Vertex 80v tööpõhimõtteid. Viimases peatükis esitletakse mõõdetud ja arvutatud läbilaskvusspektrid ning määratakse nende abil grafeeni optiline juhtivus.

Peatükk 1

Aine optilised konstandid ja nende modelleerimine

1.1 Optilised konstandid ja nende seos mõõdetavate suurustega

Selle peatüki eesmärk on kirjeldada elektromagnetlaine vastasmõju ainega, selle iseloomustamiseks kasutatavaid optilisi konstante ning konstantide seost mõõdetava optilise läbilaskvusega. Elektromagnetlaine vastasmõju ainega on täielikult ära kirjeldatud Maxwelli võrranditega

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}, \tag{1.1}$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}, \tag{1.2}$$

$$\nabla \cdot \vec{H} = 0, \tag{1.3}$$

$$\nabla \times \vec{H} = \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \vec{j}, \tag{1.4}$$

kus $\vec{E}$ on elektrivälja tugevus, $\vec{H}$ magnetvälja tugevus, ρ on elektrilaengu tihedus, ϵ_0 on dielektriline konstant ($\epsilon_0 \approx 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{\mathrm{F}}{\mathrm{m}}$), μ_0 on magnetiline konstant ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{\mathrm{H}}{\mathrm{m}}$). Tasalaine korral saame kirjutada elektrivälja ja magnetvälja tugevuse välja võrranditega

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{q}\cdot\vec{r}-\omega t)}, \tag{1.5}$$

$$\vec{H} = \vec{H}_0 e^{i(\vec{q}\cdot\vec{r}-\omega t-\phi)}, \tag{1.6}$$

kus $\vec{E_0}$ on elektrivälja amplituud, $\vec{r}$ on kohavektor, ω on ringsagedus ($\frac{\text{rad}}{\text{s}}$), t on aeg, $\vec{H_0}$ on magnetvälja amplituud ja ϕ on elektrivälja ja magnetvälja faaside vahe. Kompleksne lainevektor $\vec{q}$ on esitatav kujul [2]

$$\vec{q} = \frac{\omega}{c} \cdot N(\omega) \cdot \vec{n_q}, \tag{1.7}$$

kus c on valguse kiirus vaakumis, $N(\omega)$ on kompleksne murdumisnäitaja ja $\vec{n_q}$ on $\vec{q}$ samasihiline ühikvektor. Valguse intensiivsuse I saame avaldada elektrivälja tugevuse $\vec{E}$ kaudu vaakumis valemiga [3]

$$I = \frac{1}{2}|E_0|^2, \tag{1.8}$$

Töös vaadatakse järgmisi mõõdetavaid suurusi:

- Läbilaskvus T(ω), mis on defineeritud kui läbinud ja pealelangenud valguse intensiivsuste suhe

$$T(\omega) = \frac{I_{inc}}{I_{tr}}. \tag{1.9}$$

- Läbistustegur t(ω) , mis on defineeritud kui läbinud ja pealelangenud elektromagnetlaine amplituudide (1.5) suhe

$$t(\omega) = \frac{E_{inc}}{E_{tr}}. \tag{1.10}$$

- Peegeldus $R(\omega)$, mis on defineeritud kui peegeldunud ja pealelangenud valguse intensiivsuste suhe

$$R(\omega) = \frac{I_{inc}}{I_{ref}}. \tag{1.11}$$

- Peegeldustegur r(ω) , mis on defineeritud kui peegeledunud ja pealelangenud elektromagnetlaine tugevuste (1.5) suhe

$$r(\omega) = \frac{E_{inc}}{E_{ref}}. \tag{1.12}$$

Läbilaskvuse $T(\omega)$ ja läbistusteguri $t(\omega)$ vaheline seos tuleneb valemitest (1.5), (1.8), (1.9) ja (1.10).

$$t(\omega) = \frac{\sqrt{T(\omega)}}{\sqrt[4]{\epsilon_{tr}}} e^{i\Phi(\omega)}, \tag{1.13}$$

kus $\Phi(\omega)$ on pealelangenud ja läbinud elektrivälja faaside erinevus, ϵ on materjali dielektriline konstant.
Peegelduse $R(\omega)$ ja peegeldusteguri $t(\omega)$ vaheline seos tuleneb valemitest (1.5), (1.8), (1.11) ja (1.12).

$$r(\omega) = \sqrt{R(\omega)}e^{i\Phi(\omega)} \tag{1.14}$$

Töös vaadatakse järgmisi optilisi konstante:

- Kompleksne murdumisnäitaja N(ω)

$$N(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)\mu(\omega)}, \tag{1.15}$$

  kus $\mu(\omega)$ on aine magnetiline läbitavus.

- Kompleksne erijuhtivus $\sigma(\omega)$, mis iseloomustab aine võimet juhtida elektrivoolu.

- Kompleksne dielektriline konstant $\epsilon(\omega)$, mis iseloomustab elektrinihkevektori $\vec{D}$ ja elektrivälja vektori $\vec{E}$ suhet,

$$\vec{D} = \epsilon(\omega)\vec{E}. \tag{1.16}$$

Kompleksse murdumisnäitaja $N(\omega)$ definitsioon on

$$N(\omega) = n(\omega) + ik_r(\omega), \tag{1.17}$$

kus $n(\omega)$ on murdumisnäitaja reaalosa ja $k_r(\omega)$ on murdumisnäitaja ekstinktsioonitegur.
Erijuhtivus ja dielektriline kontstant kompleksel kujul on

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega), \tag{1.18}$$

$$\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) + \sigma_2(\omega). \tag{1.19}$$

Kasutades valemeid (1.15), (1.17) ja (1.18) saame välja kirjutada dielektrilise konstandi reaal- ja imaginaarosa eeldusel $\mu = 1$,

$$\epsilon_1(\omega) = n^2 - k_r^2, \tag{1.20}$$

$$\epsilon_2(\omega) = 2nk_r. \tag{1.21}$$

Kompleksse dielektrilise funktsiooni $\epsilon(\omega)$ ja erijuhtivuse $\sigma(\omega)$ vahel on seos [2]

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{i\sigma(\omega)}{\omega\epsilon_0}. \tag{1.22}$$

Erijuhtivuse reaal- ja imaginaarosa eeldusel $\mu = 1$ saame tuletada valemist (1.22)

$$\sigma_1(\omega) = \epsilon_0 \epsilon_2(\omega)\omega, \tag{1.23}$$

$$\sigma_2(\omega) = [1 - \epsilon_1(\omega)]\, \epsilon_0 \omega. \tag{1.24}$$

Antud võrrandid saab ümber kirjutada praktilistes ühikutes kujule

$$\sigma_1(k) = \frac{k\epsilon_2(k)}{60}, \tag{1.25}$$

$$\sigma_2(k) = (1 - \epsilon_1(k))\frac{k}{60}, \tag{1.26}$$

kus k on lainearv (cm^{-1}), σ_1 ja σ_2 ühikuks on $\Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$. Suhteliseks murdumisnäitajaks valguse sisenemisel ühest keskkonnast teise nimetatakse suurust [4]

$$N_{21} = \frac{N_2}{N_1} = \frac{\sin(\Psi_i)}{\sin(\Psi_t)}, \tag{1.27}$$

kus N_1 ja N_2 on vastavalt esimese ja teise keskkonna murdumisnäitajad, Ψ_i on langemisnurk ja Ψ_t on murdumisnurk.

1.2 Drude ja Lorentz'i mudelid

Optiliste omaduste kirjeldamiseks materjalis on mitmeid võimalusi. Selles peatükis vaadatakse Drude ja Lorentzi mudelit ja nende seoseid optiliste konstantidega.

1.2.1 Drude mudel

Klassikaline teooria metallides toimuvate nähtuste seletamiseks on Drude mudel. See põhineb elektronidel kui vabadel laengukandjatel ja kasutab gaaside kineetilist teooriat. Mudel eeldab, et positiivne laeng paikneb liikumatute ioonide tuumades, põrgete vahelisel ajal ioonide ja elektronide vaheline vastastikmõju puudub ja põrkel muutuvad elektronide kiirused hetkeliselt. Mudeli peamine oletus on, et tõenäosus elektroni põrkumiseks iooniga on võrdne kahe põrke vahelise aja pöördväärtusega $1/\tau$, kus τ on kahe põrke vaheline keskmine aeg. Välise elektrivälja $\vec{E}$ olemasolul saab esitada elektroni liikumisvõrrandi kujul

$$\frac{d}{dt}\langle\vec{p}\rangle = -\frac{\langle\vec{p}\rangle}{\tau} - e\vec{E}, \tag{1.28}$$

kus $\langle\vec{p}\rangle$ on keskmine impulss ja e on elektroni laeng $(-1,6 \cdot 10^{-19}C)$. Olgu meil ajast sõltuv ja ruumis konstante elektriväli

$$\vec{E}(t) = \vec{E_0}e^{-i\omega t}, \tag{1.29}$$

kus $\vec{E_0}$ on elektrivälja amplituud. Kuna $\vec{p} = m \cdot \vec{r}$ esimene tuletis aja järgi, siis liikumis vorrand on

$$m\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} + \frac{m}{\tau}\frac{d\vec{r}}{dt} = -e\vec{E}(t). \tag{1.30}$$

Et "seos sigma ja kiiruse vahel", siis elektriline erijuhtivus on

$$\sigma(\omega) = \frac{Ne^2\tau}{m}\frac{1}{1-i\omega\tau} = \frac{\omega_p^2}{4\pi}\frac{1}{1/\tau - i\omega}, \tag{1.31}$$

kus N on laengukandjate arv, m on elektroni mass ja ω_p on plasmasagedus

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi Ne^2}{m}\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{1.32}$$

Kasutades seost, et hajumissagedus $\Gamma = \frac{1}{\tau}$ ja valemeid (1.22), (1.31) ja (1.32) saab tuletada komplekse Drude dielektrilise funktsiooni.

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma} \tag{1.33}$$

1.2.2 Lorentzi mudel

Pooljuhtides toimuvaid võrevõnkumisi saab seletada Lorentzi mudeliga. Erinevalt Drude mudeliga põhineb Lorentzi mudel seotud laengukandjatel. Tuletame Lorentzi mudeli sarnaselt Drude mudelile. Olgu meil elektriväli kujul

$$\vec{E}(t) = \vec{E_0}e^{-i\omega t}. \tag{1.34}$$

Liikumisvõrrand on sel juhul esitatav kujul [2]

$$\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} + \Gamma\frac{d\vec{r}}{dt} + \omega_0^2 = -\frac{e}{m}\vec{E}(t), \tag{1.35}$$

kus $\omega_0 = (\frac{K}{m})^{\frac{1}{2}}$, m on elektroni mass, K on vedrukonstant. Arvestades, et elektriväli E on ajast sõltuv vastavalt eksponendile $e^{-i\omega t}$ saame lahendiks võrrandist (1.35)

$$\vec{r}(\omega) = \frac{-e\frac{\vec{E}}{m}}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\omega\Gamma}. \tag{1.36}$$

Kuna kompleksne dipooli moment $\vec{p}(\omega) = -e\vec{r}(\omega)$ saame, et

$$\vec{p}(\omega) = \frac{e^2}{m}\vec{E}\frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\omega\Gamma} = \alpha_a(\omega)\vec{E}, \tag{1.37}$$

kus $\alpha_a(\omega)$ on aatomi polarisatsioon. Makroskoopiline polarisatsioon on summa üle N aatomi

$$\vec{P} = N\langle\vec{p}\rangle = N\alpha_a\vec{E} = \chi_e(\omega)\vec{E}, \tag{1.38}$$

Dielektriline konstant ja dielektriline vastuvõtlikkus on seotud omavahel valemiga,

$$\epsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi_e(\omega). \tag{1.39}$$

Seega, kasutades valemeid (1.37), (1.38) ja (1.39) saame Lorentzi dielektrilise funktsiooni

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m}\frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\omega\Gamma} = 1 + \frac{\omega_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\omega\Gamma}. \tag{1.40}$$

Peatükk 2

Grafeen ja tema omadused

2.1 Grafeen

Grafeen (Gr) on hiljuti avastatud süsiniku allotroop, mis oma ehituselt kujutab ühe aatomi paksust planaarset lehte, kus süsinikud on jaotatud heksagonaalselt kärjekujulisse raamistikku. Esimest korda suudeti mõne aatomi paksune süsiniku planaarne leht eemaldada grafiidi pinnalt 2004. aastal Andre Geim'i ja Konstantin Novoselov'i poolt, Manchesteri Ülikoolis [5]. Grafeeni avastamise eest autasustati neid 2010. aastal Füüsika Nobeli Preemiaga. Algselt arvati, et planaarne üheaatomiline kiht ei ole stabiilne. Põhjalik kahemõõdulise kristalli stabiilsuse analüüs näitas, et grafeen saab eksisteerida, kui deformeerub kolmandasse mõõtmesse painutavate ja venitavate pikalaineliste foononite mõjul [6]. Alusmaterjalil olev grafeen saavutab enda termodünaamilise tasakaalu tänu alusmaterjalile ja seda saab vaadata, kui kahemõõtmelist lehte. Mehaaniliste omaduste poolest on grafeen senituntud materjalidest tugevaim, omades tugevuspiiri 130 GPa [7]. Keemiliste omaduste poolest on grafeen huvitav sellepärast, et ta on väga paljude keemiliste ühendite suhtes neutraalne. Enam pakuvad huvi grafeeni elektrilised omadused. Nimelt saavad grafeenis valentsstoon ja juhtivusstoon kokku Fermi nivool. Grafeeni üheks eriliseks omaduseks on see, et elektronide ja aukude dispersiooniseadus on Fermi nivoo lähedal lineaarne ning seega on nad massita laengukandjad ehk Diraci fermionid [5]. Grafeen võib tulevikus leida kasutust meditsiinis, elektroonikas, ehitusmatejalides, kattematerjalides, sensorites ja päikesepatareides.

2.2 Grafeeni optilised omadused

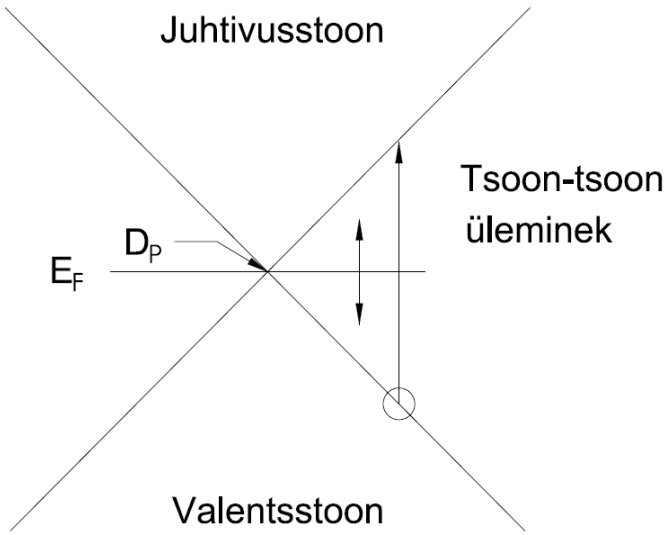
Grafeeni optiliseks eripäraks on see, et tsoonidevahelisest siiretest põhjustatud optiline juhtivus on sagedusest sõltumatu. Grafeeni juhtivus ei sõltu mikroskoopilistest parameetritest, mis tavaliselt kirjeldavad materjali optilisi omadusi. See on tingitud asjolust, et grafeenil on haruldaselt madala energiaga elektronide struktuur, mille tõttu saavad valentsstoon ja juhtivusstoon kokku Fermi nivool. Grafeeni optilised omadused on peamiselt määratud valguse ja vabade laengukandjate vastasmõjuga, sest võrevõnkumiste panus on väike. Grafeeni optiline juhtivus on laias footoni energiate vahemikus määratud vaid universaalsete konstantidega [8],

$$\sigma_{2D} = \frac{e^2}{4\hbar} \approx 6.08 \cdot 10^{-5} (\Omega^{-1}), \tag{2.1}$$

kus e on elektroni laeng, $\hbar$ on Plancki konstant ($\hbar \approx 1.055 \cdot 10^{-34}$ J $\cdot$ K).

Grafeeni tsoonidevaheliste siirete temperatuurisõltuvust kirjeldab Fermi-Diraci jaotusfunktsioon

$$f(\omega, T) = \frac{1}{e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}} - \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}, \tag{2.2}$$



Joonis 2.1: Joonisel on näidatud juhtivus- ja valentsstooni kokkusaamine Diraci punktis D_P ja ideaalsel juhul Fermi nivool E_F ning optilised tsoon-tsoon üleminekud.

kus ω on valguse ringsagedus ja $\mathrm{k_B}$ on Boltzmanni konstant ($\mathrm{k_B} = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}$). Antud võrrandi saab ümber kirjutada lainearvust k (ühik cm^{-1}) ja temperatuurist T (ühik K) sõltuvana kujule

$$f(k,T) = \frac{1}{e^{-\frac{k1.44}{2T}}} - \frac{1}{e^{\frac{k1.44}{2T}}}. \tag{2.3}$$

Grafeeni optiline juhtivus avaldub seega valemiga,

$$\sigma_{Gr,2D} = \sigma_{2D} \left[\frac{1}{e^{-\frac{k1.44}{2T}}} - \frac{1}{e^{\frac{k1.44}{2T}}} \right], \tag{2.4}$$

millest saame leida kolmemõõtmelise grafeeni dielektrilise konstandi, kasutades valemeid (1.25) ja (2.4),

$$\epsilon_{Gr,3D} = \frac{60}{k} \frac{\sigma_{2D}}{d_{Gr}} \left[\frac{1}{e^{-\frac{k1.44}{2T}}} - \frac{1}{e^{\frac{k1.44}{2T}}} \right], \tag{2.5}$$

kus d_{Gr} on grafeeni paksus: σ_{2d} on läbi jagatud grafeeni paksusega, et tuua see kolmemõõtmelisse ruumi. Antud dielektriline konstant kirjeldab ideaalset grafeeni kilet. Antud töös on grafeen ränialusel, mis nihutab Fermi nivoo Diraci punktist eemale. Nüüd tekib olukord, kus peab arvestama tsooni siseste vabade laengukandjate liikumisega, mis vastab Drude metallide teooriale [8]. Tsoonidevahelisi üleminekuid on illustreerivalt näidatud joonisel 2.1. Kasutades valemeid (1.33) ja (2.5) saame antud töös kasutatava grafeeni dielektrilise konstandi

$$\epsilon_{Gr} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma} + \frac{60}{k} \frac{\sigma_{2d}}{d_{Gr}} \left[\frac{1}{e^{-\frac{k1.44}{2T}}} - \frac{1}{e^{\frac{k1.44}{2T}}} \right]. \tag{2.6}$$

Peatükk 3

Mõõtmismetoodika

3.1 Valguse läbiminek mitmekihilisest keskkonnast

Selle alampeatüki eesmärk on seletada lahti, kuidas levib valgus erinevate keskkondade vahel ja õhukestes plaatides.

3.1.1 Valguse levimine ühest keskkonnast teise

Elektromagnetlaine levimisel keskkondade vahel peegeldub osa lainest tagasi. Läbinud, langenud ja peegeldunud elektromagnetlaine vahel peab kehtima energia jäävuse seadus. Arvestades Maxwelli võrrandeid ja eeldades, et elektromagnetlaine levib vaakumist materjali, saame kirjutada välja seosed [2],

$$(\vec{E_{0i}} + \vec{E_{0r}} - \epsilon_1 \vec{E_{0t}}) \cdot \vec{n_s} = 0, \tag{3.1}$$

$$[(\vec{q_i} \times \vec{E_{0i}}) + (\vec{q_i} \times \vec{E_{0i}}) - (\vec{q_i} \times \vec{E_{0i}})] \cdot \vec{n_s} = 0, \tag{3.2}$$

$$(\vec{E_{0i}} + \vec{E_{0r}} - \vec{E_{0t}}) \times \vec{n_s} = 0, \tag{3.3}$$

$$[(\vec{q_i} \times \vec{E_{0i}}) + (\vec{q_i} \times \vec{E_{0i}}) - \frac{1}{\mu_1}(\vec{q_i} \times \vec{E_{0i}})] \times \vec{n_s} = 0, \tag{3.4}$$

kus $\vec{E_{0i}}$, $\vec{E_{0r}}$ ja $\vec{E_{0t}}$ on vastavalt langenud, peegeldunud ja läbinud elektrivälja amplituud, $\vec{q_i}$, $\vec{q_r}$ ja $\vec{q_t}$ on vastavalt langenud, peegeldunud ja läbinud elektrivälja lainevektor, $\vec{n_s}$ on ühikvektor, ϵ_1 on materjali dielektriline konstant ja μ_1 on materjali magnetiline läbitavus. Kui elektrivälja vektor on risti langemisvektoriga $\vec{q_i}$ ja asub langemistasandis, siis saab tuletada valemitest (3.1), (3.2), (3.4) võrrandid

$$(E_{0i} - E_{0r}) \cos(\Psi_i) - E_{0t} \cos(\Psi_i) = 0, \tag{3.5}$$

$$(E_{0i} + E_{0r}) - \sqrt{\frac{\epsilon_1}{\mu_1}} E_{0t} = 0, \tag{3.6}$$

kus Ψ_i on langemisnurk. Antud võrranditest saab tuletada Fresneli võrrandid juhule, kui elektrivälja vektor $\vec{E_i}$ on langemistasandis. Kasutades valemeid (1.5), (1.10), (3.5) ja (3.6) saame,

$$t = \frac{E_{0t}}{E_{0i}} = \frac{2\mu_1 N \cos(\Psi_i)}{N^2 \cos(\Psi_i) + \mu_1 \sqrt{(N^2 - \sin^2(\Psi_i))}}, \tag{3.7}$$

$$r = \frac{E_{0r}}{E_{0i}} = \frac{N^2 \cos(\Psi_i) - \mu_1 \sqrt{(N^2 - \sin^2(\Psi_i))}}{N^2 \cos(\Psi_i) + \mu_1 \sqrt{(N^2 - \sin^2(\Psi_i))}}, \tag{3.8}$$

kus N on kompleksne suhteline murdumisnäitaja. Eeldades, et kiirte langemisnurk dielektrikule on 0° ning kasutades valemeid (1.27), (3.7) ja (3.8) saame kahe keskkonna lahtusupinnal,

$$t_{12} = \frac{2N_1}{N_2 + N_1}, \tag{3.9}$$

$$r_{12} = \frac{N_1 - N_2}{N_1 + N_2}. \tag{3.10}$$

Tuletatud valemitest saab järeldub, et normaali suunalise langmise korral sõltuvad t_{12} ja r_{12} ainult komplekssetest murdumisnäitajatest.

3.1.2 Paralleelne plaat

Elektromagnetlainete levimisel läbi lõpliku paksusega materjali tuleb arvestada korduvaid peegeldusi ja läbiminekuid kahelt lahutuspinnalt. Peegeldustegur ja läbilaskvustegur paralleelse plaadi korral on esitatavad kujul [9],

$$r_{123} = \frac{r_{12} + r_{23}e^{2i\delta}}{1 + tr_{12}r_{23}e^{2i\delta}}, t_{123} = \frac{t_{12}t_{23}e^{2i\delta}}{1 + r_{12}r_{23}e^{2i\delta}}, \tag{3.11}$$

kus δ on kompleksne faasinurk. Indeks 1 tähistab esimest keskkonda, millest valgus siseneb plaati, indeks 2 plaati ja indeks 3 keskkonda, kuhu valgus plaadist väljub. Üksikasjalikult on antud valemid tuletatud artiklis [10]. Peegeldusteguri ja läbilaskvusteguri saab välja arvutada valemitega (3.9) ja (3.10). Komplekse faasinurga δ saab välja arvutada valemiga [2]

$$\delta = \frac{2\pi d N_2}{\lambda_0}, \tag{3.12}$$

kus d on plaadi paksus, λ_0 on lainepikkus vaakumis ja N_2 on plaadi materjali kompleksne murdumisnäitaja. Läbilaskvuse ja transmissiooni kui langeva

valguse lainevektor on paralleelne plaadi pinna normaaliga, saame arvutada dielektrikul kasutades valemeid (1.15), (1.13), (1.14), (1.27) ja (3.11),

$$R = |r|^2 = \frac{r_{12}^2 + r_{23}^2 e^{4i\delta} + 2r_{12}r_{23}e^{2i\delta}}{1 + r_{12}^2 r_{23}^2 e^{4i\delta} + 2r_{12}r_{23}e^{2i\delta}}, \tag{3.13}$$

$$T = \sqrt{\epsilon_1}|t|^2 = \frac{n_3}{n_1}\frac{t_{12}^2 t_{23}^2 e^{4i\delta}}{1 + r_{12}^2 r_{23}^2 + 2r_{12}r_{23}e^{2i\delta}}. \tag{3.14}$$

3.1.3 Kahekihiline plaat

Valemid kolme paralleelse lahutuspinnaga struktuuri läbilaskvusteguri ja peegeldusteguri jaoks saame, kui kirjutame välja valemi (3.11), kus t_{23} ja r_{23} asendame t_{234} ja r_{234}.

$$r_{1234} = \frac{r_{12} + r_{234}e^{2i\delta_{23}}}{1 + r_{12}r_{23}e^{2i\delta_{23}}} \qquad t_{1234} = \frac{t_{12}t_{234}e^{2i\delta_{23}}}{1 + r_{12}r_{234}e^{2i\delta_{23}}} \tag{3.15}$$

Läbistustegur t_{234} ja peegeldustegur r_{234} on defineeritud valemiga (3.11), kus on seejärel uued indeksid vastavalt üleminekule. Tehes antud asendused saame tulemuseks peegeldus- ja läbistusteguri kolme lahutuspinnaga materjali jaoks,

$$r_{1234} = \frac{r_{12} + r_{23}e^{2i\delta_2} + r_{34}e^{2i(\delta_2+\delta_3)} + r_{12}r_{23}r_{34}e^{2i\delta_3}}{1 + r_{12}r_{23}e^{2i\delta_2} + r_{23}r_{34}e^{2i\delta_3} + r_{12}r_{23}e^{2i(\delta_2+\delta_3)}}, \tag{3.16}$$

$$t_{1234} = \frac{t_{12}t_{23}t_{34}e^{i(\delta_2+\delta_3)}}{1 + r_{12}r_{23}e^{2i\delta_2} + r_{23}r_{34}e^{2i\delta_3} + r_{12}r_{23}e^{2i(\delta_2+\delta_3)}}. \tag{3.17}$$

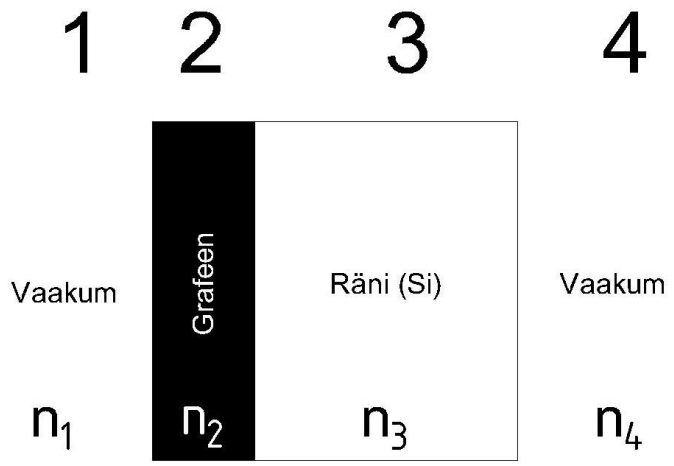
Läbilaskvuse ja transmissiooni saame arvutada kasutades valemeid (1.15), (1.13), (1.14), (1.27), (3.16) ja (3.17),

$$R = |r|^2 = |\frac{r_{12} + r_{23}e^{2i\delta_2} + r_{34}e^{2i(\delta_2+\delta_3)} + r_{12}r_{23}r_{34}e^{2i\delta_3}}{1 + r_{12}r_{23}e^{2i\delta_2} + r_{23}r_{34}e^{2i\delta_3} + r_{12}r_{23}e^{2i(\delta_2+\delta_3)}}|^2, \tag{3.18}$$

$$T = \sqrt{\epsilon_1}|t|^2 = \frac{n_4}{n_1}|\frac{t_{12}t_{23}t_{34}e^{i(\delta_2+\delta_3)}}{1 + r_{12}r_{23}e^{2i\delta_2} + r_{23}r_{34}e^{2i\delta_3} + r_{12}r_{23}e^{2i(\delta_2+\delta_3)}}|^2. \tag{3.19}$$

3.1.4 Ränialusel grafeeni läbilaskvuse mudel

Antud töös uurime ränialusel oleva grafeeni läbilaskvuse spektrit vaakumis, joonis 3.1.4. Mitmekihilise optilise süsteemi läbilaskvuse ja peegelduse valemid tõime välja eelmises alampeatükis. Grafeeni suhtelise läbilaskvuse saamiseks peame tegema kaks mudelit, ühe etalonile ehk räniplaadile ja teise ränialusel grafeenile.



Joonis 3.1: Katsekeha kihiline jaotus

Räni läbilaskvusteguri vaakumis saab arvutada ühekihilise struktuuri valemiga (3.11), kus kahe pinna läbilaskvus- ja peegeldustegur on avaldatavad valemitega (3.9) ja (3.10). Komplekse nurga (3.12) kirjutame välja lainearvust sõltuvana,

$$\delta_{Si} = 2\pi d_{Si} N_{Si} k, \tag{3.20}$$

kus k on lainearv, d_{Si} on räni paksus, N_{Si} on kompleksne räni murdumisnäitaja, mille reaalosa n_{Si}=3.4 [11]. Kuna objekt asub vaakumis, siis $N_1 = N_3 = 1$. Räni dielektriline konstant avaldub Lorentzi valemiga (1.40) kujul,

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\omega_{p,Si}^2}{\omega_0^2 - k^2 - ik\Gamma_{Si}}, \tag{3.21}$$

kus Γ on $\omega_0 = 612.85\,\mathrm{cm}^{-1}$ sagedusega optilise foononi joone laius ja $\omega_{p,Si}$ foononi plasmasagedus. ϵ_∞ arvestab kõigi teiste ostsillatorite, mille sagedus on suurem kui $612.85\,\mathrm{cm}^{-1}$ foononil, panust räni dielektrilisse konstanti, $\epsilon_i nfty \approx n_{\mathrm{Si}}^2$. Valemist (1.15) ja (3.21) saame avaldada Si murdumisnäitaja,

$$N_{Si} = \sqrt{\epsilon_\infty + \frac{\omega_{p,Si}^2}{\omega_0^2 - k^2 - ik\Gamma_{Si}}}, \tag{3.22}$$

Käesolevas töös on kasutatud räni optilise foononi plasmasageduse, hajumissageduse ja asukoha määramiseks RefFit programmi [12], $\Gamma_{Si} = 30.312(\frac{1}{cm})$ ja $\omega_{p,Si} = 13.942(\frac{1}{cm})$.

Grafeeni läbilaskvusteguri saab arvutada mitmekihilise struktuuri valemiga (3.17), kus kahe pinna läbilaskvus- ja peegeldustegur on avaldatavad

valemitega (3.9) ja (3.10). Grafeeni komplekse faasinurga (3.12) kirjutame välja sarnaselt ränile lainearvust sõltuvana,

$$\delta_{Gr} = 2\pi d_{Gr} N_{Gr} k, \tag{3.23}$$

kus $d_{Gr} = 3.4 \cdot 10^{-9}$m on grafeeni paksus [11], N_{Gr} on grafeeni murdumisnäitaja. Kuna objekt asub vaakumis siis N_1 ja N_4 on võrdsed ühega. Grafeeni murdumisnäitaja saame avaldada, kasutades valemeid (1.15) ja (2.6)

$$N_{Gr} = \sqrt{1 - \frac{\omega_{p,Gr}^2}{k^2 - ik\Gamma_{Gr}} + \frac{i60\sigma_{2D}}{kd_{Gr}} \left(\frac{1}{1 + e^{-\frac{k1.44}{2T}}} - \frac{1}{1 + e^{\frac{k1.44}{2T}}} \right)}, \tag{3.24}$$

kus $\omega_{p,Gr}$ on grafeeni Drude komponendi plasmasagedus ja Γ_{Gr} hajumissagedus, T on temperatuur. Antud töös on kasutatud grafeeni plasmasageduse ja hajumissageduse määramiseks vabavaralist programmi RefFit ja tuletatud teooriat Wolfram Mathematica's, $\Gamma_{Gr} = 95(\frac{1}{\text{cm}})$ ja $\omega_{p,Gr} = 20050(\frac{1}{\text{cm}})$.

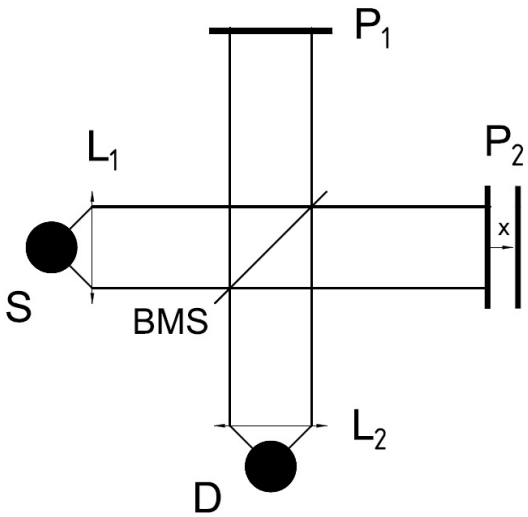
3.2 Fourier spektroskoopia

Fourier spektroskoopiaks nimetatakse moodust saada spekter, läbi interferogrammi Fourier teisenduse. Interferogramm on saadud läbi interferomeetria, mis tähendab kahe või rohkema laine interferentsi mõõtmist. Selles alampeatükis seletatakse lahti, mis on Fourier spektroskoopia, kuidas töötab Michaelsoni interferomeeter ja antakse ülevaade katseaparatuurist. Interferomeetritest ja Fourier' spektroskoopiast võib lähemalt lugeda raamatust [13].

3.2.1 Michelsoni interferomeeter

Fourier spektroskoopiaks kasutatakse tavaliselt Michelsoni interferomeetrit liikuva peegliga. Selle tööpõhimõte seisneb interferogrammi saamises läbi kiirte jagamise ja kokkuliitmise erinevate käiguvahede korral.

Valgusallika S poolt kiiratud kiirgus koondatakse paralleelseteks kiirteks läätse L_1 poolt. Seejärel langevad kiired kiirtejagajale (BMS), kust nad jaotatakse kaheks. Üks osa kiirtest liigub peegli P_1 poole ja teine osa kiirtest liigub peegli P_2 poole. Liigutades peeglit P_2 on võimalik muuta kiirtejagajalt peegeldunud kiirte teepikkust 2x võrra. Pärast peegeldumist peeglitel P_1 ja P_2 kohtuvad kiired taas kiirtejagajal, ning nad interfereeruvad detektoris.



Joonis 3.2: Michelsoni interferomeeter. S - kiirgusallikas, D - detektor, P_1 - paigalolev peegel, P_2 - liigutatav peegel, BMS - kiirtejagaja, L_1 ja L_2 on koondavad läätsed

3.2.2 Spektri arvutamine interferogrammist

Monokromaatse kiirgusallika puhul jõuab detektorisse koherente valgus faasivahega $2\pi\tilde{\nu}x$. Detektorile langeva valguse intensiivsus lainevahemiku d$\tilde{\nu}$ ja käiguvahega x on

$$I(x) = B(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} + B(\tilde{\nu})\cos(2\pi\tilde{\nu}x)d\tilde{\nu}, \tag{3.25}$$

kus $B(\tilde{\nu})d\tilde{\nu}$ on valguse võimsus vahemikus $\tilde{\nu}, \tilde{\nu} + d\tilde{\nu}$. Mittemonokromaatse valgusallika puhul tuleb arvestada kõiki lainepikkusi ning seeläbi on valguse intensiivsus avaldatav integraalidega üle piirkonna,

$$I(x) = \int_0^\infty B(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} + \int_0^\infty B(\tilde{\nu})\cos(2\pi\tilde{\nu}x)d\tilde{\nu}. \tag{3.26}$$

Kui käiguvahe x=0, siis on detektorile langev intensiivsus

$$I(0) = 2\int_0^\infty B(\tilde{\nu})d\tilde{\nu}. \tag{3.27}$$

Asendame (3.27) valemisse (3.26) saame,

$$I(x) = \frac{1}{2}I(0) + \int_0^\infty B(\tilde{\nu})\cos(2\pi\tilde{\nu}x)d\tilde{\nu}, \tag{3.28}$$

mis kirjeldab valguskiirguse interferentsi. Esimene liidetav on valgusallika poolt kiiratav intensiivsus I, kui tuua see teisele poole võrdusmärki saame interferogrammi funktsiooni sõltuvalt käiguvahest, $I(x) - I = F(x)$.

$$F(x) = \int_0^\infty B(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}x) d\tilde{\nu} \tag{3.29}$$

Antud valem näitab, et interferogrammi sõltuvust spektrist kirjeldab täpselt Fourie koosinusteisendus. Avaldades valemist (3.29) spektri sõltuvuse lainepikkusest saame,

$$B(\tilde{\nu}) = 4 \int_0^\infty F(x) \cos(2\pi\tilde{\nu}x) d(x) \tag{3.30}$$

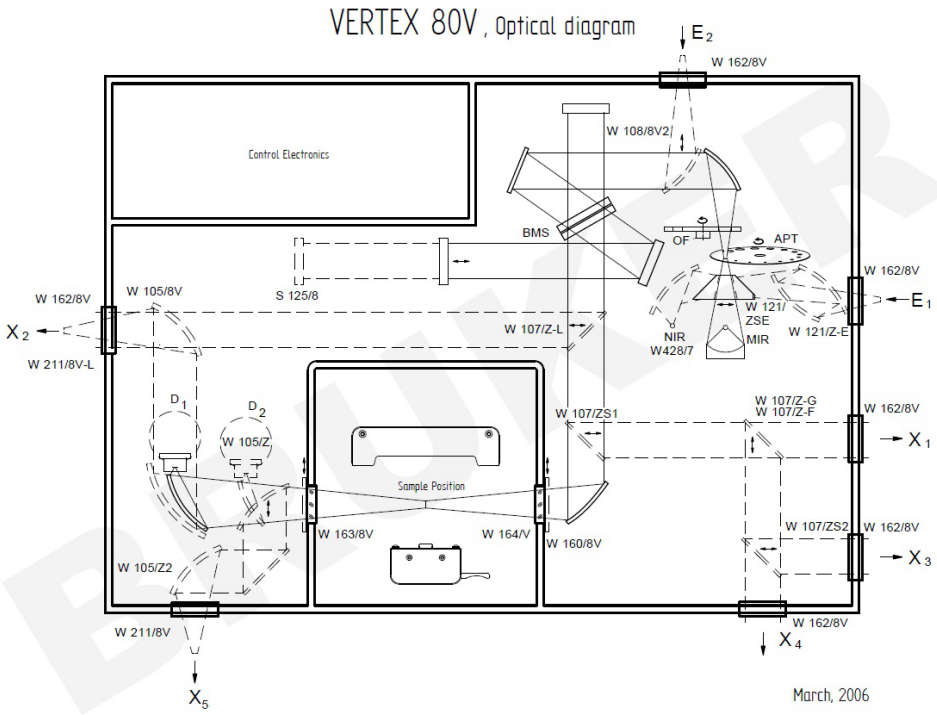
Selles töös kasutati spektri arvutamiseks spektromeeter Vertex 80v tarkvara. Suhtelise läbilaskvusspektri saamiseks tuli mõõta etaloni (Si) ja objekti (SiGr) võimsusspekter ning need omavahel jagada,

$$T_{rel}(\tilde{\nu}) = \frac{T_{obj}(\tilde{\nu})}{T_{ref}(\tilde{\nu})}, \tag{3.31}$$

kus T_{rel} on suhtelise läbilaskvuse spekter, T_{obj} on objekti võimsusspekter ja T_{ref} on etaloni võimsusspekter.

3.2.3 Spektromeeter Vertex80v

Kõik mõõtmised selles töös on tehtud spektromeetril Vertex80v, millega on võimalik mõõta spektraalvahemikus $10\,\mathrm{cm}^{-1} - 50\,000\,\mathrm{cm}^{-1}$. Antud töös on tehtud kõik mõõtmised kaug-infrapuna piirkonnas $10\,\mathrm{cm}^{-1} - 1\,000\,\mathrm{cm}^{-1}$. Vertex80v optiline skeem on esitatud joonisel (3.2.3). Tööpõhimõte sarnaneb Michelsoni interferomeetrile. Erinevate vahemike mõõtmiseks kasutatakse erinevaid kiirgusallikaid, kiirtejagajaid ja detektoreid ning vajadusel muudetakse peeglite asendit allikate ümber. Erinevustena Michelsoni interferomeetrist võib välja tuua, et Vertex80v koondavad kiiri aluminiseeritud paraboolsed peeglid. Lisaks on asetatud liikuva peegli ette lisapeegel, et parandada liikuva peegli mittelineaarsest liikumisest tingitud vigu. Peeglid mis suunavad objekti läbinud kiired bolomeetrisse on kaetud õhukese kulla kihiga, et vähendada võimalikke kadusid peegeldumisest.



Joonis 3.3: Spektromeeter Vertex80v optiline skeem. MIR – keskinfrapunase kiirguse allikas, APT – apertuuri ketas, mis määrab valguslaigu suuruse objekti peal, BMS – kiirtejagaja, D2 – vahetatava detektori asukoht, X2 – bolomeetri asukoht, Sample Position ja seda übritsev ruum – objektikamber.

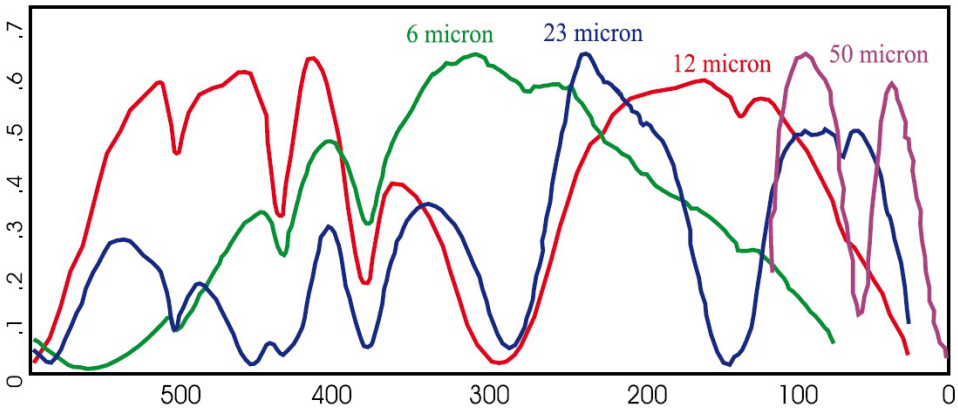
Järgnevalt on kirjeldatud töös kasutatavaid kiirtejagajaid ja detektoreid, kiirgusallikat ja krüostaat:

1. **Kiirgusallikas**

   (a) Globar (inglise keeles glow - helendama ja bar latt)- U-kujuline ränikarbiidist kesk-infrapunakiirguse allikas (MIR), mille kiirgusjaotus vastab Plancki jaotusele. Töös kasutatav globar asub joonisel 3.2.3 seal, kus on kirjutatud MIR.

2. **Kiirtejagajad**
   Töös kasutatavad kiirtejagajad on õhukesed kiled, valmistatud polüetüleentereftalaadist (PET), mille üheks kaubanduslikuks nimetuseks on Mylar. Kuna erineva paksusega kiledel on interferentsist tingitud peegelduse miinimumid eri lainepikkustel ja nad neelavad elektromagnetkiirust erinevates vahemikes, siis on vajalik parema mõõtmistulemuse

saamiseks kasutada erinevaid kiirtejagajaid ja nende spektrid pärast kokku liita. Erineva paksusega PET kilesid läbinud energia sõltuvus lainearvust on esitatud joonisel 2.



Joonis 3.4: Erineva paksusega Mylar kiirtegajajat läbinud energia (vertikaalteljel) sõltuvus lainearvust (horisontaalteljel) [14].

(a) Mylar 6 μm, töövahemikuga $30\,\mathrm{cm}^{-1} - 680\,\mathrm{cm}^{-1}$.

(b) Mylar 50 μm, töövahemikuga $10\,\mathrm{cm}^{-1} - 60\,\mathrm{cm}^{-1}$.

3. **Optiline heeliumi läbivoolu krüostaat KONTI-Cryostat-Spektra-A**
Objektide hoidmiseks ja jahutamiseks kasutati KONTI-Cryostat-Spektra-A. Krüostaati jahutatakse vedela heeliumi läbivooluga. Antud krüostaadiga on võimalik teha mõõtmisi temperatuurivahemikus 4.5 K kuni 325 K. Töös kasutatud objekt oli jahutatud külma sõrme abil 20 K ja asus vaakumis olles eraldatud spektromeetri objektikambrist akendega. Käesolevas töös kasutati polüpropüleen ($(C_3\ H_6)_n$) aknaid, mille kasulik lainearvu vahemik, kus aken laseb enamuse temale langevast valgusest läbi on 10 cm^1 - 1 000 cm^1 ning läbilaskvus T on 93%. Töös kasutati krüostaadiga koos järgmisi seadmeid:

(a) Temperatuurikontroller CryoVac TIC 304-MA, mis reguleeris temperatuuri ja heeliumi läbivoolu.

(b) Berger Lahr samm-mootor koos TwinLine TLC 411 kontrolleriga, mis liigutas objektihoidjat etaloni ja objekti vahel.

(c) Turbomolekulaarpump, mis hoidis krüostaadi objektikabris vaakumit.

4. **Detektorid**
Detektori tundlikkust hinnatakse dektektiivsusele vastava võimsuse järgi. Detektiivsus on defineeritud järgnevalt

$$D^* = \frac{\sqrt{S_D}}{NEP}, \tag{3.32}$$

kus S_D on detektori pindala $\mathrm{cm}^2 - \mathrm{s}$, NEP (noise equivalent power) on mürale vastav võimsuse, mis on defineeritud valemiga

$$NEP = \frac{\phi}{\sqrt{\Delta f \frac{S}{N}}}, \tag{3.33}$$

kus ϕ on kiirguse võimsus, $\Delta\ f$ on elektriline ribalaius, $\frac{S}{N}$ on signaali ja müra suhe. Detektiivsust D^* mõõtühik on $\frac{cm}{W}\sqrt{\mathrm{Hz}}$ ja NEP mõõtühikuks on $W\sqrt{\mathrm{Hz}}$. Antud töös on kasutatud Si bolomeetrit, mis mõõdab Si takistuse muutust, mis on põhjustatud pealelangenud kiirguse neeldumisest tekkinud temperatuurimuutustest elemendis. Uuritava spektriosa parema mõõtmistulemuse saamiseks on kasutusel kaks filtrit. Esimene filter (F1) on tehtud 4,6 mikromeetrisest polüetüleenist, mille peale on puistatud 5-10 μm teemandi puru. F1 lõikab ära spektriosa, mis on kõrgemal, kui 800 cm^{-1}. Teine filter (F2) on tehtud 0.8 mm kvartsist, mille peale on puistatud granaati ($A_3B_2(SiO_4)_3$, kus A on Ca, Mg, Fe^{2+} või Mn ning B on Al, Fe^{3+}, Mn^{3+}, V^{3+} või Cr^{3+}). F2 lõikab ära spektriosa, mis on kõrgemal, kui 100 cm^{-1}. Filtri täpne põhimõte seisneb selles, et lõigates ära ebavajaliku spektriosa, langeb vähem valgust bolomeetrile, mille tõttu ta soojeneb vähem ning seetõttu on ränikristalli takistus suurem. Suurema takistusega on takistuse muutused suuremad ja detektor tundlikum.

(a) Si bolomeeter, töövahemikuga $8\,\mathrm{cm}^{-1} - 600\,\mathrm{cm}^{-1}$, $NEP < 10^{-13}$ $\frac{W}{\sqrt{\mathrm{HZ}}}$, jahutatud vedela heeliumiga (He) temperatuurini 4.2K, et tõsta bolomeetri tundlikust.

Peatükk 4

Mõõtmiste tulemused ja järeldused

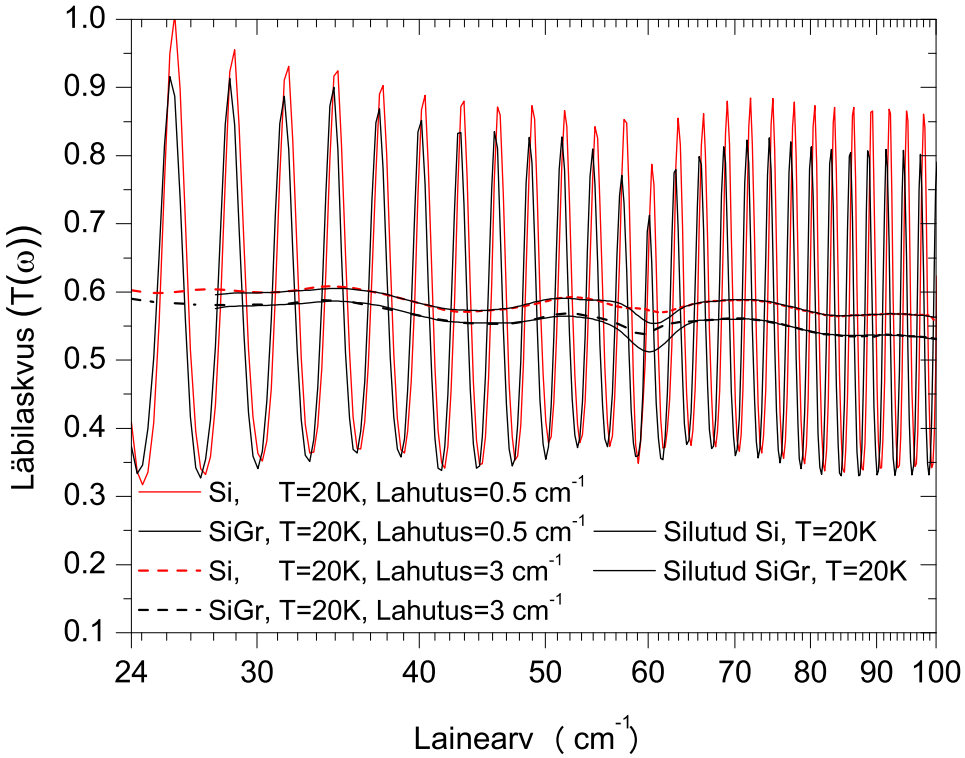
4.1 Ränialusel grafeeni läbilaskvusspektrid

Ränis võivad olla lisandid, mis muudavad räni elektrijuhtivust ja seega ka optilist juhtivust. Kuna räni puhtus ei olnud täpselt teada, tegime läbilaskvsuspektri mõõtmised temperatuuril 20 K, mille juures lisanditest tingitud juhtivus on nulli lähedane. Vaadatakse kaug-infrapuna spektri piirkonda $0-680\,\mathrm{cm}^{-1}$, kus grafeeni omadused tulevad kõige paremini esile. Spektraalvahemikus $0-100\,\mathrm{cm}^{-1}$ kasutati Mylar50 kiirtejagajat koos filter F2-ga ja piirkonnas $100-680\,\mathrm{cm}^{-1}$ kasutati Mylar6 kiirtejagajat koos filter F1-ga. Kuna tegemist on õhukese plaadi mõõtmisega, tekib meile interferentsi spekter, mis on tingitud mitmekordsetest sisepeegeldustest materjalis. Antud inerferentsispektri saame ära siluda kasutades Vertex80v mõõtmistel madalat spektraalset lahutust. Kontrolliks, et antud madala resolutsiooniga mõõtmine annab meile õige läbilaskvusspektri, kasutasime programmis Origin signaali silmumise Savitzky-Golay meetodit interferentsispektri silumiseks. Mõõdetud kõrge ja madala resolutsiooniga spektrid ning silutud interferentsispekter on esitatud joonisel 4.1. Numbriliselt silutud läbilaskvusspektrid langevad peaaegu täielikult kokku mõõdetud madala lahutusega spektritega, millest saab järeldada, et madala lahutusega mõõdetud spektrid on õiged. Joonisel 4.1 on selgesti näha interferentsiribade erinevad asukohad, mis tuleneb räniplaatide $0.3{\cdot}10^{-3}$ cm paksuse erinevusest. Räniplaadid on enne grafeeni peale panemist lihvitud ja ühelt poolt poleeritud, mistõttu võivad plaatide paksused erineda. Kuna interferents oleneb lainepikkusest, mis on võrreldes paksusega väike suurus, siis on väiksemadki paksuse erinevused kergesti interferentsispektrites eristatavad. Madala lahutusega spektrite läbilaskvuse nivoo kõrguse ja

kõrge lahutusega interferentsiribade kõrguse erinevusest Si ja SiGr objektis saame järeldada, et SiGr plaadil on grafeen.

Üheks peamiseks probleemiks lähenduse loomisel katse tulemustele oli see, et räniplaadid olid ainult ühelt poolt poleeritud. Poleerimata pinnalt toimub hajumine, mille tugevus kasvab lainearvu (lainepikkuse) kasvades (vähenedes). Antud hajumisest tingitud spektri muutust on eriti näha Si ja SiGr madala resolutsiooniga läbilaskvuse spektrist joonisel 4.2. Kui objektid oleksid poleeritud mõlemalt poolt, siis läbilaskvusspektrid peaksid olema ühtlasel nivool, kõrgustel, mis on määratud vahemikus $24 - 50\,\mathrm{cm}^{-1}$.

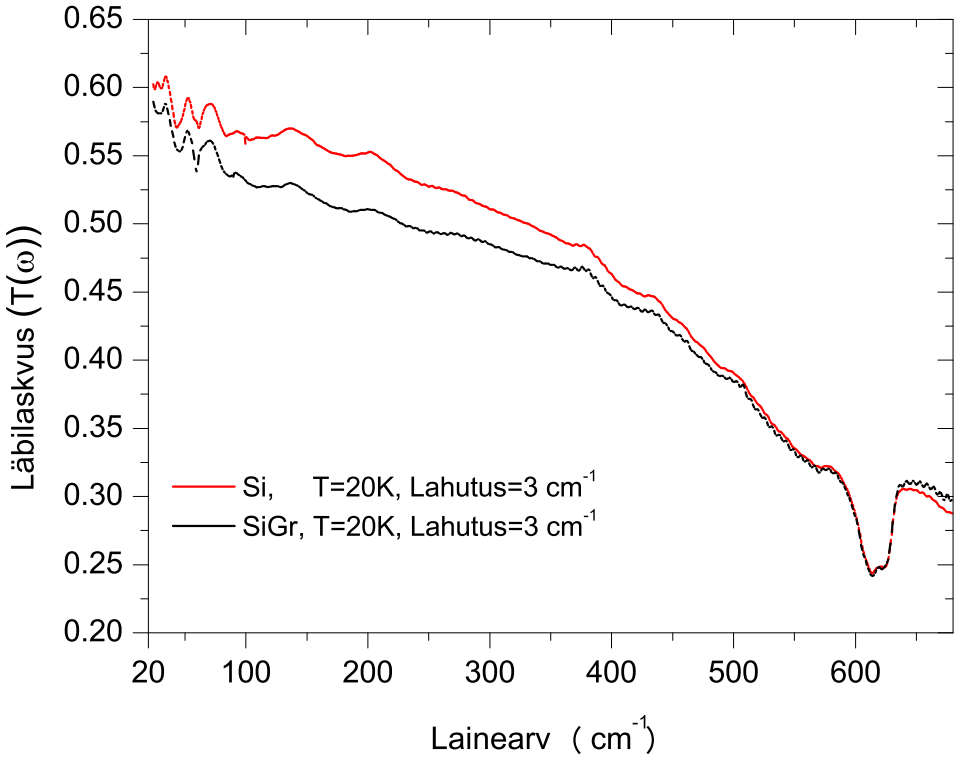
Peatükis 4.1.4 esitatud teoreetiline lähendus mõõdetud spektritele on esitatud joonisel 4.3 allpool $100\,\mathrm{cm}^{-1}$, kus hajumine peaks kõige vähem mõju avaldama. Mõõdetud ja lähendatud suhteline läbilaskvusspekter ei lange vä-



Joonis 4.1: Mõõdetud Si ja SiGr läbilaskvusspekter kõrge ja madala lahutusega temperatuuril 20 K. Lisaks Savitzky-Golay meetodiga numbriliselt silutud kõrge lahutusega spektrid. Joonisel kujutatud punased jooned - räni plaat, mustad jooned - grafeen räni alusel.

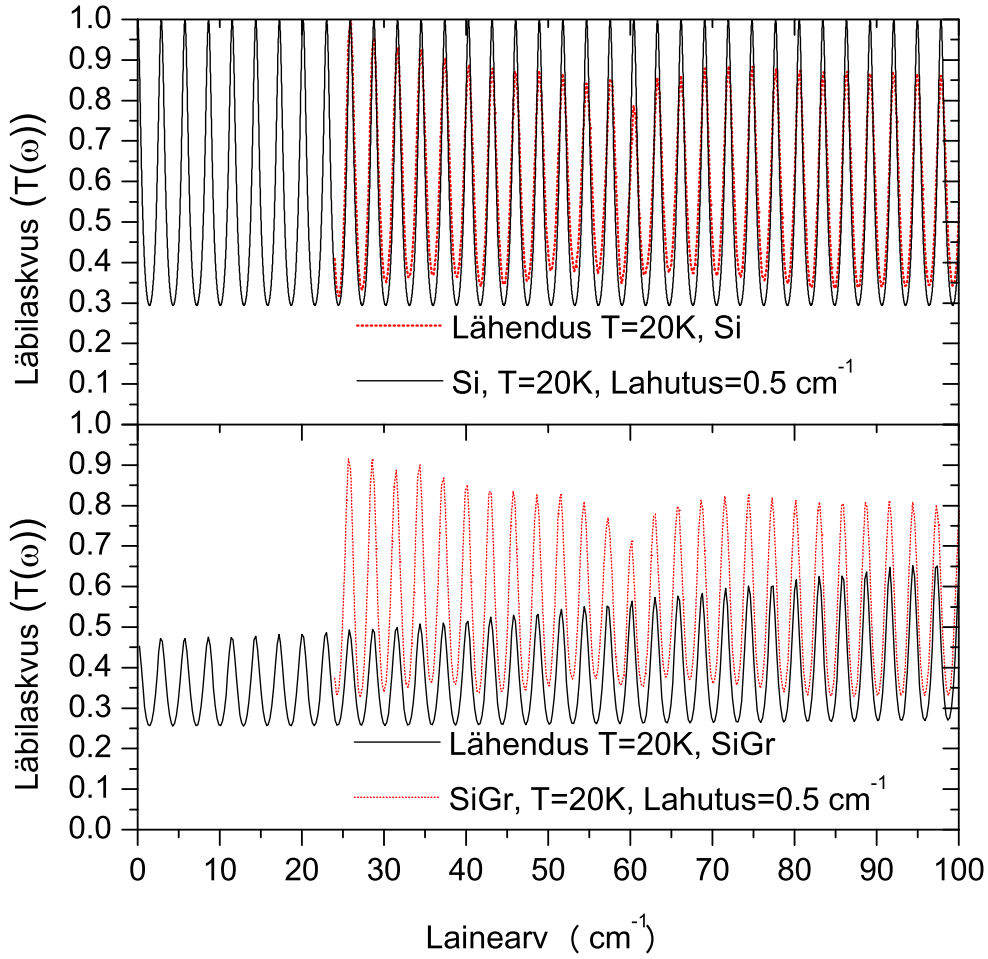
ga täpselt kokku. See on tingitud peamiselt eelnevalt seletatud hajumisest poleerimata ränipinnal ja selle peatüki lõpus lahti seletatud metallvõre interferentsist, mis ilmneb grafeenis.

Hajumisefektide väljataandamiseks jagame mõõdetud ränialusel grafeeni läbilaskvusspektri mõõdetud räni läbilaskvusspektriga. Joonisel 4.4 on toodud välja mõõdetud suhteline grafeeni läbilaskvus T_{GrSi}/T_{si} ja modelleeritud läbilaskvuste suhe. Võrdluseks on toodud eksperimentaalne suhteline spekter, mis on mõõdetud sarnase aine peal [11]. Nagu järeldub, langevad mõõdetud ja arvutatud tulemused kokku 200 cm^{-1} ja 450 cm^{-1} vahel. Üle 450 cm^{-1} läheb mõõdetud läbilaskvus suuremaks, kui lähendatud spektril. Antud erinevus on tõenäoliselt tingitud müra suurenemisest, mis tulenes filter F1 ja Mylar6 töövahemiku lõpule lähenemisest. Mylar6-l on läbilaskvuse miinimum 560 cm^{-1}, joonis 2. Allpool 200 cm^{-1} tõuseb läbilaskvus järsult üles, mis on tõenäoliselt tingitud ebakvaliteetsest grafeeni kilest. Võimalik seletus on, et

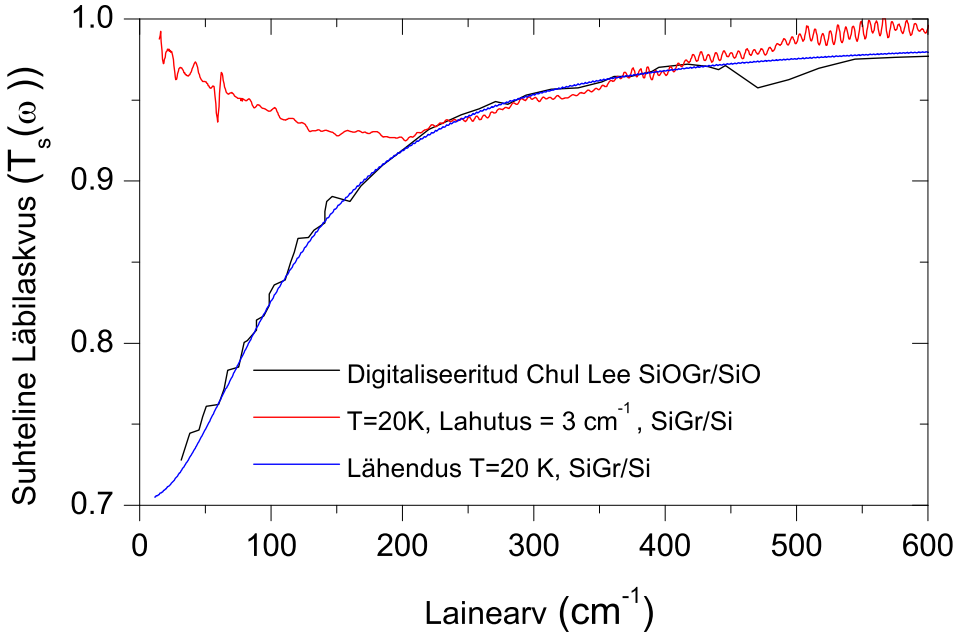


Joonis 4.2: Mõõdetud Si ja SiGr läbilaskvusspekter madala lahutusega temperatuuril 20K.

grafeeni kile ei ole pidev ja moodustab saarekesi, millede vahel elektrijuhtivus puudub. Kuni teatud lainepikkuseni tekitab valguse elektriväli saare peal juhtivusvoolu. Kui lainepikkus ületab saare suuruse tekib olukord, kus laengud ei saa liikuda elektrivälja mõjul, sest saarekesed on eraldatud isoleerivate piludega. See põhjustab sagedusest sõltuva takistuse järsu kasvu lainepikkuse kasvades. Optikas põhjustab see peegelduse vähenemise ja läbilaskvuse kasvu madalatel sagedustel. Antud olukord on aluseks kaug-infrapuna



Joonis 4.3: Mõõdetud ja arvutatud Si ja SiGr läbilaskvusspekter kõrge lahutusega temperatuuril 20 K.



Joonis 4.4: Mõõdetud ja arvutatud SiGr/Si suhteline läbilaskvusspekter 20 K juures ja artiklist [11] digitaliseeritud SiOGr/SiO suhteline läbilaskvus.

madalpääsfiltrite tööpõhimõttele. Metallilise kile läbilaskvus hakkab kasvama, kui valguse lainepikkus ületab juhtivate saarekeste läbimõõtu [15]. Seega hinnanguliselt oleks grafeeni saarekeste läbimõõt meie poolt uuritud kiles $(200\,\mathrm{cm}^{-1})^{-1} = 50\mu$ m. Spektriosa langus vahemikus $400\,\mathrm{cm}^{-1}$ kuni $200\,\mathrm{cm}^{-1}$ on tingitud Drude juhivusest, mille põhjustab peatükis 2.2 räägitud Fermi nivoo nihkumine Diraci punktist.

4.2 Grafeeni optiliste omaduste määramine

Kuna grafeen on eriline oma elektriliste omaduste poolest, siis antud peatükis iseloomustame grafeeni optilisi omadusi juhtivuse $\sigma(\omega)$ kaudu. Grafeeni murdumisnäitaja on avaldatud valemiga (3.24) ja seos dielektrilise konstandiga tuleneb valemist (1.15). Avaldame antud valemitest dielektrilise konstandi reaal- ja imaginaarosa kasutades praktilisi ühikuid,

$$\epsilon_{1,Gr} = \frac{w_p^2}{k^2 + \Gamma^2}, \tag{4.1}$$

$$\epsilon_{2,Gr} = \frac{w_p^2 \Gamma}{k^3 + k\Gamma^2} + \frac{60\sigma_{2D}}{k d_{Gr}} \left(\frac{1}{1 + e^{-\frac{k1.44}{2T}}} - \frac{1}{1 + e^{\frac{k1.44}{2T}}} \right). \tag{4.2}$$

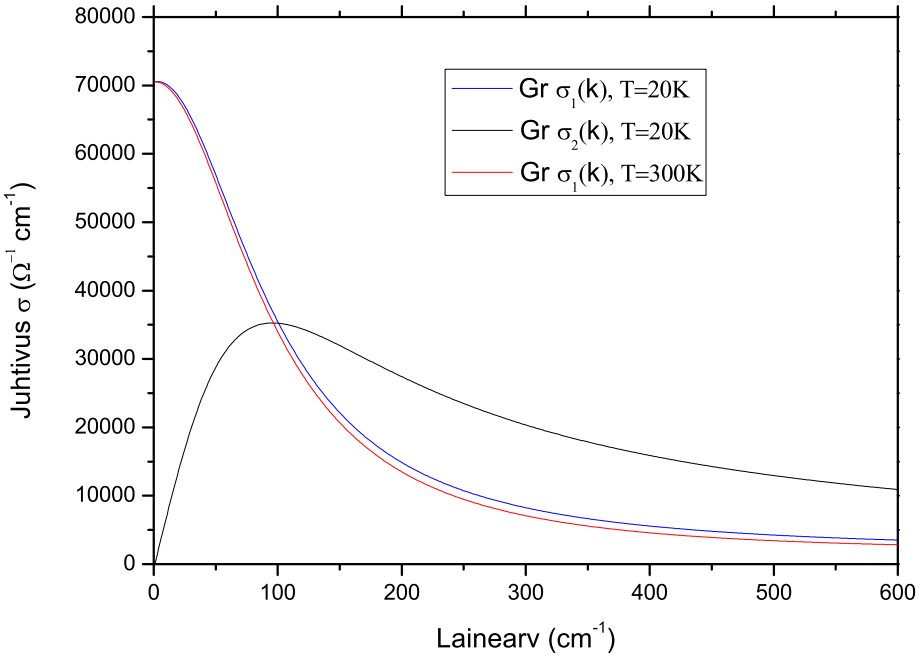
Dielektriline konstant ja juhtivus on seotud omavahel valemitega (1.25) ja (1.26). Grafeeni juhtivus on seega määratud järgmiste valemitega

$$\sigma_{1,Gr} = \frac{w_p^2 \Gamma}{60(k^2 + \Gamma^2)} + \frac{\sigma_{2D}}{d_{Gr}} \left(\frac{1}{1 + e^{-\frac{k1.44}{2T}}} - \frac{1}{1 + e^{\frac{k1.44}{2T}}} \right), \tag{4.3}$$

$$\sigma_{2,Gr} = \frac{w_p^2 k}{60(k^2 + \Gamma^2)}, \tag{4.4}$$

kus $\Gamma_{Gr} = 95\,\mathrm{cm}^{-1}$, $\omega_{p,Gr} = 20050\,\mathrm{cm}^{-1}$, $d_{Gr} = 3.4 \cdot 10^{-9}\,\mathrm{m}$ ja $\sigma_{2d} \approx 6.08 \cdot 10^{-5}\,\Omega^{-1}$. Grafeeni arvutatud juhtivus on toodud välja joonisel 4.5. Nagu eelnevalt oli teada, siis grafeeni juhtivus on väga suur ja $\sigma_{1,Gr}$ läheneb $70\,500\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$. Juhtivuse kiire kasv alates $200\,\mathrm{cm}^{-1}$ suuremate lainepikkuste poole, seletab ära, miks läbilaskvusspektris toimub suur langus allpool $200\,\mathrm{cm}^{-1}$. Nimelt ergastab siis elektromagnetkiirgus vabu laengukandjaid, mis neelavad antud energia ära sellega, et hakkavad selle arvelt liikuma. Antud nähtust nimetatakse Drude neeldumiseks [11]. Kuna tsoon-tsoon üleminekud annavad panuse ainult juhtivuse reaalossa, valem (2.4), siis juhtivuse imaginaarosa on määratud Drude juhtivusega, mis meie mudelis on temperatuurist sõltumatu.

Ideaalse grafeenikile dielektrilise konstandi valemist (2.5), ja kasutades valemit (1.25) järeldub, et täiusliku grafeeni sagedusest sõltumatu juhtivus on ainult $1750\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$. Kui meie poolt uuritud ränilusel grafeen oleks pidev kile, siis alalisvooulu juhtivus tingituna Drude komponendist oleks $70\,500\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$, seega palju suurem kui grafeeni universaalne juhtivus, $1750\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$. See tähendab, et grafeeni juhtivus sõltub väga palju alusmaterjalist. Antud alusmaterjalist tingitud lengukandjate arvu ja juhtivuse erinevusest on räägitud artiklis [16]. Täiusliku grafeeni kile korral vaakumis saime, et läbilaskvus on sagedusest soltumatu, 97.7 %.



Joonis 4.5: Grafeeni juhtivuse reaalosa, σ_1, ja imaginaarosa, σ_2, temperatuuridel 20 ja 300 K.

Kokkuvõte

Töös näidati, et ränialusel grafeeni läbilaskvuse mõõtmine kaug-infrapuna piirkonnas on võimalik ja et infrapunaspektritest saab koostatatud mudeli abil arvutada grafeeni optilised konstandid. Töös on seletatud lahti elektronide käitumine grafeenis, kui õhukeses kiles ja mitmekihilises süsteemis SiGr, grafeen ränialusel, ning nende käitumistest tulenevad juhtivuse ja läbilaskvuse spektri muutused. Optilist läbilaskvut mõõdeti spektromeetriga Vertex80v koos 4 K Si-bolomeetriga ja krüostaadiga KONTI-Cryostat-Spektro-A. Mõõtmised teostati temperatuuril 20 K, et vältida võimalikku Si ebapuhtusest tingitud juhtivust.

Peatükis 2.2 on seletatud lahti grafeeni omapärane valentstsooni ja juhtivustsooni kokkusaamine Fermi nivool ning on esitatud valemid täiusliku grafeeni dielektrilise konstandi leidmiseks. Peatükkides 4.1.1 kuni 4.1.3 on seletatud lahti valguse levimine keskkonadede vahel ja mitmekordsetest sisepeegeldusest tingitud läbilaskvuse ja peegelduse muutused. Peatükis 4.1.4 võetakse kokku eelnevad seaduspärasused grafeenile ja ränile ning esitatakse ränialusel grafeeni läbilaskvusspektri leidmiseks vajalikud valemid. Viimases peatükis 5 esitatakse mõõdetud spektrid koos järgmiste järeldustega:

- Mitmekihilise struktuuri läbilaskvust mõõtes kõrge lahutusega saame interferentsispektri, mille interferentsiribad võib alla suruda mõõtes madala lahutusega.

- Kuna katseobjektidel oli üks räni pool poleerimata, siis tekkis seal difuusne peegeldus mille tõttu ei saanud lähendada Si ja SiGr absoluutseid läbilasvkusspektreid.

- Käesolevas katses mõõdetud grafeeni suhtelise läbilaskvusspektri, joonisel 4.4, tõus $200\,\mathrm{cm}^{-1}$ väiksemate lainearvude poole ja kõrvalekaldumine Drude-tüüpi juhtivusest on tingitud tõenäoliselt piludest grafeeni kiles, või mittehomogeensustest alusmaterjalis.

- Grafeeni head elektrilised omadused on tingitud ta erilisest Fermi pinnast ja alusmaterjali poolt põhjustatud Fermi nivoo nihkumisest Diraci

punktist.

Meie ränialusel grafeeni optiline mudel ei seleta grafeeni madalsagedusliku juhtivuse kõrvalekaldumist Drude mudelist, mis avaldub grafeeni kile optilise läbilaskvuse kiire lähenemisega ühele allpool $200\,\mathrm{cm}^{-1}$, joonis 4.4. Et puudusi oli ka mõõtmismetoodikas, siis esitan täpsemate mõõtetulemuste saamiseks ja katse edasiseks arendamiseks järgmised ettepanekud:

- Grafeeni alused peavad olema mõlemalt poolt poleeritud, et vältida valguse hajumist, mis vähendab optiliste konstantide määramise täpsust.
- Grafeeni sadestamise või ülekandmise meetodit tuleb täiustada. Halb juhtivus võib olla tingitud katkevustes grafeeni kiles.
- Kuna grafeeni omadused olenevad alusmaterjalist, siis oleks huvitav uurida erinevate alusmaterjalidega grafeeni juhtivust.
- Antud lainearvu piirkonna $0-600\,\mathrm{cm}^{-1}$ ülemises otsas parema tulemuse saamiseks peaks kasutama veel kolmandat Vertex 80v kiirtejagajat.

Summary

The subject of this thesis is "Optical properties of graphene in far infrared" and it is written in Estonian.

World's rapid development has created a need to develop stronger materials with better electrical properties. Few atoms thick graphene was first separated from graphite in 2004 by Andre Geim and Konstantin Novoselov who were honored with Nobel Prize in Physics in 2010. At first scientists thought that this kind of material cannot exist because of its thermodynamical unstability. Thorough research showed that two-dimensional materials can exist if they deform to the third dimension. The cause of Tartu University Physics Institute film laboratory research to graphene chemical vapor deposition process (CVD) to make large scale graphene sheets (LSG) and the Terahertz spectroscopy laboratory in National Institute of Chemical Physics and Biophysics appropriate equipment to determine the optical properties and quality of this material, is why I chose this subject for my thesis.

The aim of this work is to determine the optical properties of produced LSG deviation from perfect graphene film by measuring the transmission of graphene (Gr) on silicon (Si). Because of graphene's interesting electrical properties the primary aim is to determine the optical conductivity of Gr on Si.

The transmission measurements were conducted with using a Fourier' spectrometer Vertex 80v and cryostat KONTI-Cryostat-Spektro-A. The object was cooled to temperature 20 K to eliminate possible impurities of silicon on its conductance. For separating the Gr spectrum from SiGr we had to measure both Si and SiGr transmission spectra and divide the former by the latter to get relative transmission.

The relative transmission spectrum was modeled with the program RefFit and our own theoretical equations in Wolfram Mathematica where we could find optical constants and parameters. In addition we compared our measurements with the far infrared spectrum from the paper [11].

The following conclusions can be made, based on our experiment:

- When measuring the transmission of a multilayer structure with high

resolution, the result is an interference spectrum. When the interference fringes are smoothed out the spectrum is identical to a spectrum that is measured with a suitably low resolution.

- As the samples in this work were polished only on one side, we could not compare the absolute spectra of Si and SiGr to the theoretical spectra.
- In figure 4.4 the deviation of our relative transmission from theoretical under $200\,\mathrm{cm}^{-1}$ wavelengths is likely caused of slits in the graphene sheet.
- The good electrical properties of graphene are due to the unusual shape of the Fermi surface and secondly from the substrate material that shifts the Fermi level away from the Dirac point.

Kirjandus

[1] A. M. van der Zande, R. A. Barton, J.Š. Alden, C.Š. Ruiz-Vargas, W.Š. Whitney, P. H. Q. Pham, J. Park, J. M. Parpia, H. G. Craighead, and P. L. McEuen. Large-scale arrays of single-layer graphene resonators. *Nano Letters*, 10:4869–4873, 2010.

[2] Martin Dressel and George Grüner. *Electrodynamics of solids.* Cambridge University Press, 2002.

[3] Eugene Hecht. *Optics Fourth Edition.* Addison Wesley, 2002.

[4] Michael Bass, Eric W. Van Stryland, David R. Williams, and William L. Wolfe, editors. *Handbook of Optics, Volume I - Fundametals, Techniques and Design.* McGRAW-HILL, INC, 1995.

[5] K.Š. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y.Žhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306:666–669, 2004.

[6] Jannik C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K.Š. Novoselov, T.J.Booth, and S. Roth. The structure of suspended graphene sheets. *Nature Letters*, 446:60–63, 2007.

[7] Changgu Lee, Xiaoding Wei, Jeffrey W.Kysar, and James Hone. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321:385–388, 2008.

[8] A.B. Kuzmenko, E. van Heumen, F.Carbone, and D. van Der Marel. Universal optical conduction of graphite. *Physical Review Letters*, 100:117401, 2008.

[9] Max Born and Emil Wolf. *Principles of Optics.* Cambridge University Press, 1999.

[10] G. B. Airy. *Philosophical Magazine*, 2:20, 1833.

[11] Chul Lee, Joo Youn Kim, Sukang Bae, KeunŠoo Kim, Byung Hee Hong, and E. J. Choi. Optical response of large scale single layer graphene. *Applied Physics Letters*, 98(7):071905, 2011.

[12] Alexey Kuzmenko. *Guide to RefFIT - Software to Fit Optical Spectra*, Apr 2009.

[13] John Chamberlain. *The principles of interferometric spectroscopy ; completed, collated, and edited by G. W. Chantry and N. W. B. Stone*. Wiley, Chichester [Eng.] ; New York :, 1979.

[14] Bruker Optics. Product note t20-05/08, t222 broad band far-infrared beamsplitter.

[15] Paul F.Goldsmith, L. T. Greenber, J. E. Harries, G. D. Holah, D. H. Martin, P. L. Richards, and M. V. Schneider. *Infrared and Millimeter Waves, Volume 6, Systems and Components*. Academic Press, 1982.

[16] Joo Youn Kim, Chul Lee, Sukang Bae, KeunŠoo Kim, Byung Hee Hong, and E. J. Choi. Far-infrared study of substrate-effect on large scale graphene. *Applied Physics Letters*, 98:201907, 2011.