

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Füüsika Instituut

Markus Veinla

**Ühekihilise grafeeni modifitseerimine laserableeritud
aineimpulssidega**

Bakalaureusetöö 12 EAP

Juhendajad: PhD Raivo Jaaniso

PhD Margus Kodu

Tartu 2016

Sisukord

Ühekihilise grafeeni modifitseerimine laserableeritud aineimpulssidega	3
Modification of single layer graphene with pulsed laser deposition	3
Sissejuhatus	5
1. Grafeen	6
2. Impulss-lasersadestus	7
3. Grafeeni Raman spetroskoopia	9
4. Aparatuur ja mõõtemetoodika	11
5. Uurimisobjektide valmistamine	13
5.1 Grafeen	13
5.2 Aluste lõhestamine	14
5.3 Ettevalmistus impulss-lasersadestuseks	15
5.4 Impulss-lasersadestus	15
6. Mõõtmistulemused	17
6.1 Sõltuvus laseri impulsi energiatihedusest	17
6.2 Sõltuvus laseri impulsside arvust	19
6.3 Sõltuvus gaasi rõhust vaakumkambris	21
7. Tulemuste analüüs	22
Kokkuvõte	28
Kasutatud kirjandus	29

Ühekihilise grafeeni modifitseerimine laserableeritud aineimpulssidega

Töö esimeseks eesmärgiks oli uurida, kuidas muutuvad grafeeni omadused, kui seda pommitada impulss-laserablatsiooniga tekitatud väikeste ainehulkadega. Uuriti modifitseeritud grafeeni omadusi (Raman spektreid ja elektrijuhtivust) sõltuvalt laseri energiatihedusest, laseri impulsside arvust ning gaasi rõhust vaakumkambris. Grafeeni defektsust iseloomustati G- ja D-joonte suhtega Raman-spektris. Leiti, et alates teatud ainehulgast tekib grafeeni defektsusel küllastus ning see ei suurene enam. Võimalikuks seletuseks pakuti välja, et teatud tingimustel on grafeeni omadus defekte likvideerida ning struktuuri korrastada.

Grafeeni juhtivus käitus sarnaselt. Juhtivus langes kuni teatud hetkeni, kus tekkis platoo ning juhtivus jäi konstantseks. Seletuseks on see, et grafeeni juhtivus oleneb otseselt pöördvõrdeliselt defektide arvust grafeenis.

Töö teine eesmärk oli töötada välja meetodika, mis lubaks ühe lasersadestuse protsessi käigus läbi viia mitu erinevate parameetritega sadestust. Selleks telliti uus spetsiaalne katik. Seade monteeriti kokku ning seda testiti. Testi tulemused olid rahuldavad. Katiku abil oli võimalik täpselt kontrollida, millisele alale aine sadeneb.

Märksõnad: grafeen, PLD, elektrijuhtivus, defektsus

CERCS kood: 4.12. Protsessitehnoloogia ja materjaliteadus

Modification of single layer graphene with pulsed laser deposition

The first aim of this study was to analyze how the properties of graphene change when it is bombarded with small doses of matter from a laser-induced plasma plume. Analysis of how the properties of graphene (Raman spectra and electrical conductivity) depend on the energy density of the laser beam, the number of laser pulses used and the pressure inside the vacuum chamber was conducted. The defectiveness of the graphene was characterised by the ratio of D- and G-peaks in the Raman spectrum of graphene. It was found that starting from a certain amount of deposited matter the defectiveness of graphene saturates and ceases to increase. A possible explanation was proposed: it is known that under certain conditions graphene exhibits a tendency to heal its defects.

The electrical conductivity of graphene behaved similarly. The conductivity decreased up to a certain point after which it remained constant. The explanation is that the conductivity of graphene is directly inversely dependent on the number of defects in the graphene.

The second aim of the study was to develop a method to perform several different depositions with different parameters during the course of a single PLD cycle. For this, a special new shutter was ordered. The equipment was assembled and tested. The results of the test were satisfactory, the area on to which the substance was deposited could be accurately controlled.

Keywords: graphene, PLD, conductivity, defectiveness

CERCS code: 4.12. Process Technology and Materials Science

Sissejuhatus

Euroopa liidus on hetkel käimas projekt Graphene Flagship, mille eesmärgiks on leida grafeenile praktilisi kasutusalasid. Projektis osaleb ka Tartu Ülikool, kus on eesmärgiks seatud grafeenil põhineva gaasisensori väljatöötamine. Sensori põhiliseks väljundiks oleks keskkonnalased mõõtmised, seega gaaside nagu NO_2 , SO_2 , CO , O_3 kontsentratsiooni määramine välisõhus. Omadus, mis annab grafeenile potentsiaali sellises rollis kasulik olla, on selle eriline elektronstruktuur, mis muudab grafeeni juhtivuse väga tundlikuks välismõjude suhtes, kaasaarvatud siis ka grafeeni pinnale adsorbeerunud gaasimolekulidele (1). Teiseks kasulikuks omaduseks on see, et grafeen on kahedimensionaalne materjal, mis tähendab, et kogu selle pind on keskkonnale avatud ja seetõttu saab grafeeni pinnale sadestuda väga palju gaasimolekule.

Labori töö käigus on leitud kinnitust, et grafeenipõhise sensori tundlikkust suurendab olulisel määral sensori kiiritamine UV-kiirgusega ning sensorile impulss lasersadestuse (inglise keeles *pulsed laser deposition* e. PLD) meetodiga õhukese kile sadestamine (2). PLD on vajalik grafeeni funktsionaliseerimiseks. PLD tekitab grafeenile juurde adsorptsioonitsentreid ning seeläbi suurendab oluliselt grafeeni vastasmõju gaasimolekulidega. Kuid puudub arusaamine selle kohta, kuidas täpselt erinevad PLD meetodi parameetrid sensorit mõjutavad. Antud töö üks eesmärk ongi uurida, kuidas PLD meetodi parameetrid mõjutavad grafeeni elektrijuhtivust ja defektsust. Grafeeni defektsust hinnati Raman spektrite põhjal.

Töö teiseks eesmärgiks oli optimeerida PLD osa sensori valmistamise protsessist. Varem oli võimalik iga PLD protsessi käigus viia läbi vaid üks sadestus korraga. Eesmärgiks seati PLD seadme täiustamine selliselt, et see võimaldab läbi viia mitmeid erinevate parameetritega sadestusi ühe PLD tsükli käigus. See vähendaks oluliselt ühe sensori valmistamise aega kuna PLD toimub vaakumis või madalatel rõhkudel ning seetõttu on enne igat kasvatust vaja vaakumkambrisse vaakum pumbata.

1. Grafeen

Grafeen on kahedimensionaalne ühe aatomkohi paksune süsinikmaterjal. Süsinikuaatomid grafeenis on sp^2 hübridisatsioonis ja moodustavad kuusnurkadest koosneva meekärge meenutava struktuuri. Grafeen sisaldab delokaliseeritud π -sidemeid. See on kõige tugevam materjal mida on kunagi mõõdetud (3). Peale grafeeni on teada vaid üksikuid kahedimensionaalseid kristallilisi materjale (silitseen, fosforeen, BN), seega on grafeeni ehitus väga unikaalne (4).

Grafeeni eripind on väga suur, iga aatom grafeeni struktuuris on ka pinna-aatom, kuna ideaalne grafeen vaid pinnast koosnebki. Seega on grafeeni potentsiaal adsorbendina väga suur. See omadus on gaasitundlikkuse eelduseks.

Teiseks asjaks, mis muudab grafeeni potentsiaalselt väga heaks sensoriks, on selle elektrilised omadused. Grafeenil on teada olevatest pooljuhtidest kõige suurem laengukandjate liikuvus (5) ning väga kõrge laengukandjate liikumiskiirus, ligikaudu 3 tuhandikku valguse kiirusest (6). Kasutades välist elektrivälja on võimalik reguleerida grafeeni juhtivust ning esile kutsuda kas auk- või elektronjuhtivust (7). Põhjuseks on see, et kuigi grafeeni valents- ja juhtivustsooni vahel langeb olekute tihedus nulli, puudub grafeenil keelutsoon (8).

Laengukandjad grafeenis käituvad kui massita Diraci fermionid. Kuna grafeeni kristallograafiline kvaliteet on väga suur, siis on grafeeni elektrooniline müra väga väike. See võimaldab registreerida ka väga väikseid muutusi grafeeni juhtivuses, mis muude materjalide korral ei oleks mürast eristatvad. Grafeeniga on läbi viidud katseid, kus on suudetud detekteerida isegi ühe gaasimolekuli adsorbtsiooni (9).

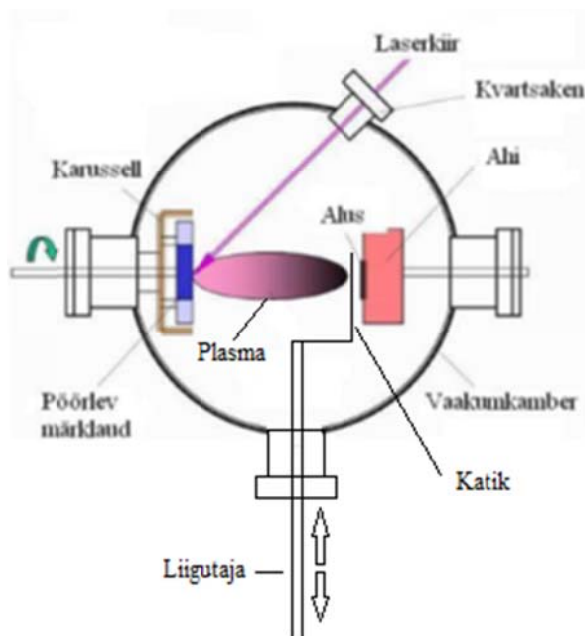
Kui gaasimolekul adsorbeerub grafeenile, muutub selle tulemusena grafeeni elektronstruktuur ja laengukandjate liikuvus, seega ka grafeeni juhtivus. Gaasimolekul võib olenevalt ainest anda grafeenile juurde kas auke või elektrone. Grafeeni elektrilised omadused on väga tundlikud selle pinnale adsorbeerunud molekulide suhtes (6).

Töös kasutatud grafeen on valmistatud vasest alusele CVD meetodil.

2. Impulss-lasersadestus

Impulss-lasersadestuse korral tulistatakse sihtmärki võimsa ja lühikese laserimpulsiga, mis põhjustab pisikese ainehulga eraldumise sihtmärgist. Ableeritud materjal sadestub sihtmärgi kohale kuni mõnekümne sentimeetri kaugusele asetatud alusele, moodustades sellele õhukese kile. Sadestamine toimub vaakumkambris kas vaakumis või madalatel rõhkudel (<10 Pa). Kõrgematel rõhkudel hajub ableeritud aine pilv nii palju, et enamus sellest ei jõua kasvatusaluseni.

Impulss viib väikese osa ainest plasma kujule. Plasma paisub ainest eemale sihtmärgi normaali suunas ja jahtub. See koosneb neutraalsetest osakestest, ionidest ja ainetilgakestest, mille mõõtmed võivad ulatuda mikromeetriteni. Tilgakeste teke on meetodi juures enamasti segav faktor, kuna alandab kasvatatava kile kvaliteeti. (10).



Joonis 1: PLD skeem

PLD juures on hulk omadusi, mis teevad selle kasutamise grafeeni modifitseerimise jaoks kasulikuks.

PLD suureks eeliseks on võimalus kanda üle materjali sihtmärgilt alusele stöhhiomeetriliselt ja seda ka keerulise koostisega materjalide korral (10). Sadestada on võimalik väga suurt hulka erinevaid materjale, kuna peaaegu igat tahkel kujul ainet on võimalik laseriga ableerida (10). Laseri kasutamisel on see eelis, et see on vaakumkambrist väljas, mis lihtsustab nõudeid aparaaturile. Näiteks ei ole laseri suurus piiratud vaakumkambriga suurusega.

PLD võimaldab sadestada materjali võrdlemisi kiiresti. Kuigi iga impulss eemaldab vähe ainet, on võimalik laserimpulsse tulistada suure sagedusega, näiteks 10 Hz, seega sadestuskiirus on siiski võrdlemisi suur.

Kuna iga impulsi mõjul eraldub sihtmärgist vaid väga väike kogus ainet, siis on impulsside arvu järgi võimalik täpselt ja lihtsalt kontrollida kui palju ainet alusele sadestatakse. Väga üleüldiseks suurusjärguks on 1/100 monokihist ühe laserimpulsi kohta.

Kuna lasertäpi pindala on väike, suurusjärgus mõni ruutmillimeeter, siis on võimalik väga täpselt valida kohta, kust materjali eemaldada.

Aineosakeste, mis PLD käigus sihtmärgist välja lendavad, energiat on võimalik kahel viisil reguleerida. Esiteks saab muuta rõhku vaakumkambris. Gaasimolekulidega põrgates kaotavad energeetilised osakesed energiat. Teiseks saab muuta laseri intensiivsust ning seeläbi plasmapiilve osakestele antud energiat muuta.

Plasmapiilv võib sisaldab kõrge energiaga osakesi. Kui need põrkuvad juba kasvanud kilega võivad need kilet lõhkuda. Seetõttu võib olla keeruline PLD meetodit kasutades kasvatada suure kristallograafilise kvaliteediga kilesid. (10)

Selleks, et vältida sihtmärgi liigset uuristamist ühest kohast liigub see lasertäpi all ringi varieerides nii ableeritavat ala.

Olulised parameetrid laseri juures on energiatihedus, lasertäpi suurus, kiiratud lainepikkused. Energiatihedus on enamasti suurusjärgus mõni J/cm^2 .

Üldised sadestuse parameetrid on rõhk, aluse temperatuur, gaasikeskkond. Gaas põhjustab plasmapiilve hajumist ja selle osakeste energia vähenemist, kuna teekonnal sihtmärgist kasvatusaluseni toimub rohkem põrkeid võrdlemisi madala energiaga osakestega. Teatud juhtudel võib plasmapiilv ka gaasimolekulidega reageerida, muutes nii kile koostist. Aluse temperatuur mõjutab difusiooni selle pinnal. Suurem difusioonikiirus võimaldab osakestel liikuda termodünaamilisemalt stabiilsematele kohtadele ja seeläbi suurendada kile kristallilisust. Samas suurendab temperatuuri tõstmine ka desorptsioonikiirust ja seega vähendab kile kasvamise kiirust.

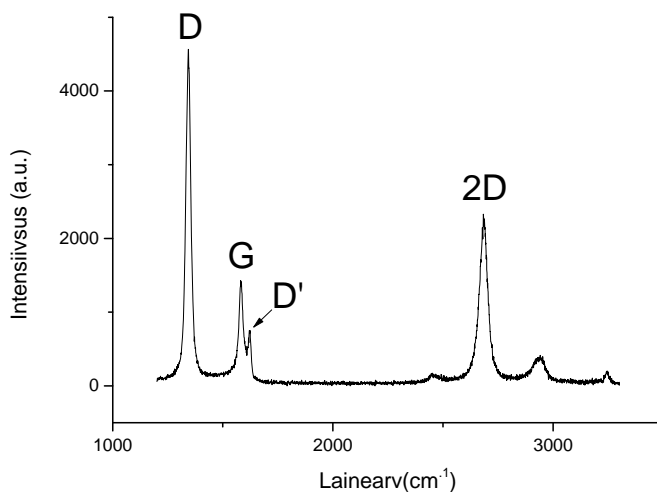
3. Grafeeni Raman spektroskoopia

Raman spektroskoopia on spektroskoopiline analüüsimeetod, mis põhineb footonite mitteelastsel hajumisel proovilt. See annab infot proovi osakeste vibratsiooniliste nivoode kohta.

Raman spektroskoopia on tuntud meetod süsinikmaterjalide uurimiseks (11) (12) (13). See on kiire ja lihtne protseduur, mis annab grafeeni kohta palju infot. Kasutades koos Raman spektroskoopiat ja optilist kontrasti on näiteks võimalik täpselt määrata grafeenikihtide arvu alusel. (5) (12)

Kaks iseloomulikku joont grafeeni Raman spektrile on niinimetatud D ja G joon. G joone põhjustavad sp^2 hübriidiseerunud süsinikuaatomite võnkumised grafeeni pinna tasandis. D joon on seotud grafeeni defektsusega. Kuna grafeeni struktuur moodustubki planaarsest sp^2 sidemetest ja D joon iseloomustab defekte siis saab nende kahe joone intensiivsuste või pindalade suhtega iseloomustada defektide hulka grafeenis (14) (15). Defekte iseloomustab ka D' joon. Nii D kui ka D' jooned on defektivabas grafeenis valikureeglite järgi keelatud (14) (15).

Veel on grafeenile iseloomulik 2D joon. See joon on alati grafeenis Ramani valikureeglite poolt lubatud (12). Joont kasutatakse ühekihilise grafeeni identifitseerimiseks, kuna joone omadused muutuvad kui muutub grafeenikihtide arv (5). Kui defektide arv grafeenis suureneb kahaneb 2D joone intensiivsus (12). Seega viitab joone kahanemine defektsuse suurenemisele.



Joonis 2: Tüüpiline defektse grafeeni Raman spekter

Ka antud töös kasutatakse Raman spektroskoopiat grafeeni korrastatuse hindamiseks. Kuna selle töö eksperimentaalses osas pommitatakse grafeeni energetiliste osakestega, mis lähtuvad sihtmärgist, mis asub otse kasvatusaluse all, langevad osakesed grafeenile 90° all grafeeni pinna suhtes või väga väikeses vahemikus selle nurga ümber. Ühesõnaga langevad kõik osakesed grafeenile põhimõtteliselt risti. Seega võib eeldada, et enamasti tekivad grafeeni punktdefektid. Seetõttu on heaks parameetriks grafeeni defektsuse kirjeldamiseks keskmine vahekaugus kahe punktdefekti vahel. Mida väiksem on see suurus, seda suurem on defektide tihedus. Kirjanduse andmetel ei ole D ja G joonte pindalade suhe punktdefektide keskmise vahekaugusega monotoonses seoses. Suhe on vahekauguse vähenedes algul võrdeline, saavutab maksimumi ning muutub siis pöördvõrdeliseks. Maksimum on punktis, kus vahekaugus on 3 nanomeetrit (16) (13). Antud töös võime eeldada, et asume võrdelises piirkonnas, kuna mida enam grafeeni aineosakestega pommitati seda suuremaks muutus D ja G joonte suhe.

Arikkel (17) pakub sellise sõltuvuse põhjuseks seda, et D joone aktiveerimiseks on vaja, et defekti ümber oleks terve grafeen, ainuüksi defektist endast ei piisa. Seega, kui defektide tihedus muutub mingil hetkel piisavalt suureks, nii et defektid ei ole enam ümbritsetud tervest grafeenist, hakkab D joone intensiivsus langema.

Kirjandusest leitud seoseid kasutates on võimalik D ja G joonte pindalade suhte järgi hinnata punktdefektide keskmist kontsentratsiooni grafeenis (16):

$$n_D \text{ (cm}^{-2}\text{)} = \frac{(1.8 \pm 0.5) \times 10^{22}}{\lambda_L^4} \left(\frac{I_D}{I_G} \right)$$

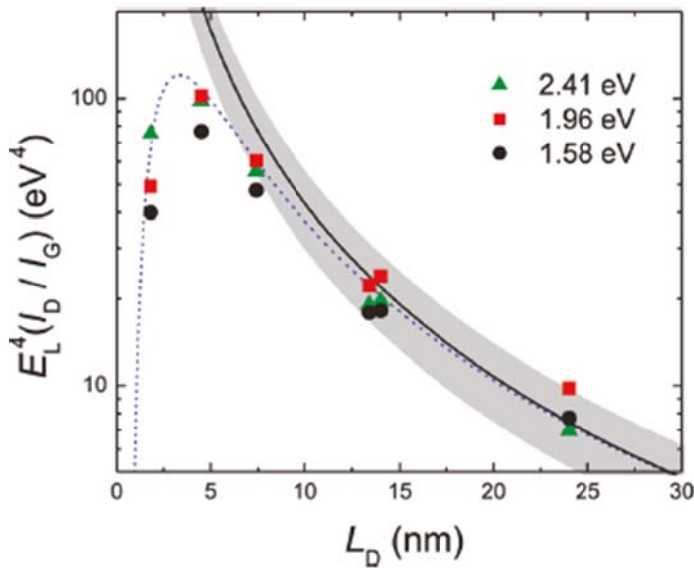
Võrrand 1: λ =Spektri registreerimisel kasutatud laseri lainepikkus nanomeetrites

I_D = D joone integraalne intensiivsus

I_G = G joone integraalne intensiivsus

Artikli 5 järgi kehtib võrrand 1 rangelt siis, kui defektide keskmine vahekaugus on suurem või võrdne kui 10 nm. Siin töös minnakse sellest alast välja, osade aluste puhul saadi keskmiseks vahekauguseks kuni 6 nm. Seega ei ole selle võrrandi järgi arvutatud tulemused rangelt täpsed, kuid nende abil võib siiski saada iseloomustavat infot.

Jooniselt 3 on näha, et paremalt vasakule liikudes sõltuvuse tõus hakkab peale punkti $L_D=10$ nm tugevalt muutuma ning ei vasta enam võrrandile 1. Kuid siiski säilib proportsionaalsus ning võrrandi järgi arvatud tulemused on kasulikud töös tehtud kolme katse omavaheliseks võrdlemiseks, olenemata sellest, et ei ole enam täpsed. Kuna edaspidi kasutame defektide kontsentratsiooni pinnaühiku kohta siis arvutati, et punktile $L_D = 10$ vastab punkt $n_D=3.24 \cdot 10^{11}$. Sellest suuremate punktdefektide kontsentratsioonide puhul ei ole tulemused enam täpsed.

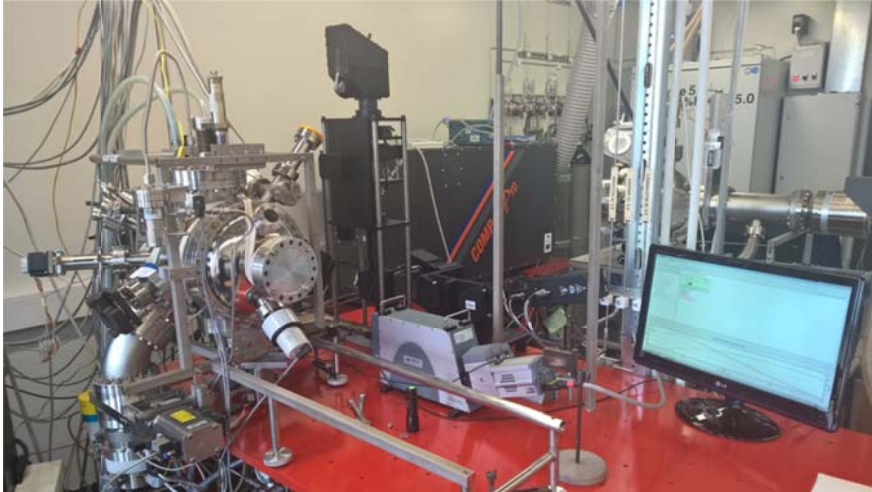


Joonis 3: Joonis võetud artiklist (16), L_D on defektide keskmine vahekaugus

4. Aparatuur ja mõõtemetoodika

Ablatsiooniks kasutatud laser oli firma Coherent KrF eksimeerlaser 205. Laseri lainepikkus oli 248 nm, maksimaalne impulsi sagedus oli 50 Hz ning maksimaalne energia 700 mJ. Laserkiir juhiti vaakumkambrisse dielektriliste peeglite abil. Laserkiire energia

reguleerimiseks kasutati intensiivsuse regulaatorit Estla Variable Attenuator.



Joonis 4: Pildil on näha vaakumkamber(vasakul) ning laser(keskel taga)

Kasvatusaluse kuumutamiseks kasutati AJA INTERNATIONAL SHQ400 seeria optilist ahju. Ahi küttis metallist plokki, mis on kontaktis kasvatusalusega.

Töö käigus kasutati esmakordselt spetsiaalselt valmistatud piluga katikut, mis võimaldas ühe PLD protsessi jooksul viia läbi viis erinevat kasvatust viiele eri alusele. Varem oli võimalik korraga läbi viia vaid üks kasvatus. Katik oli kinnitatud samm-mootoriga varustatud üheteljelise liigutaja külge, mis võimaldas katiku asendit kambri sees muuta. Katiku kasutamist on lähemalt kirjeldatud osas 5.4. Katik koos liigutajaga on kujutatud joonisel 5.

PLD märklaudaks oli firma Aldrich Chemistry poolt valmistatud 99.99 protsendise puhtusega hõbedatükk. Märklaud on 1mm paks ja kaalub 6.6 g.



Joonis 5: Katik(paremal) ja liigutaja(vasakul)

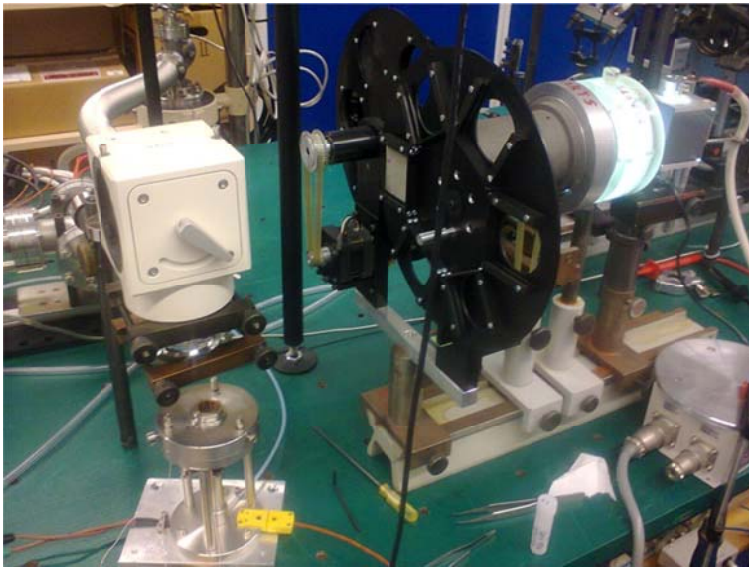
Vaakumi tekitamiseks kasutati õli-rotatsioonpumpa Alcatel PASCAL 2015 C1 ja

kõrgvaakumpumbana turbomolekulaarpumpa Pfeiffer TMU 2.

Et saada teada, kuidas PLD mõjutab grafeeni juhtivust, viidi läbi elektrilised mõõtmised enne ja pärast alusele PLD protsessi. Mõõtmine viidi läbi konstantsel pingel 100 mV ning mõõdeti voolutugevust aluse elektroodide vahel. Elektriliste mõõtmiste jaoks kasutati mõõteaparaati Keithley 2400 Sourcemeter. Mõõtmine toimus õhu käes.

Raman spektrite mõõtmiseks kasutati spektromeetrit Renishaw inVia Raman Microscope ning kasutatud laseri lainepikkus oli 514 nm. Et vältida objektide kahjustamist kasutati 10% laseri täisvõimsusest. Spekter mõõdeti kümne sekundi jooksul lainearvude vahemikus $1200\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$. Igalt aluselt mõõdeti kaks spektrit. Spektrid mõõdeti erinevatest punktidest.

Viidi läbi ka gaasitundlikkuse mõõtmised. Mõõtmine viidi läbi kaanega suletud kambris sünteetilise õhu käes. Mõõdeti aluse voolu muutust kui kambrisse lasti NO_2 kontsentratsiooniga 1ppm. Läbi akna kambri kaanes kiiritati alust mõõtmise ajal UV kiirgusega lainepikkusel 365 nm eesmärgiga alust puhastada ning tõsta tundlikkust.



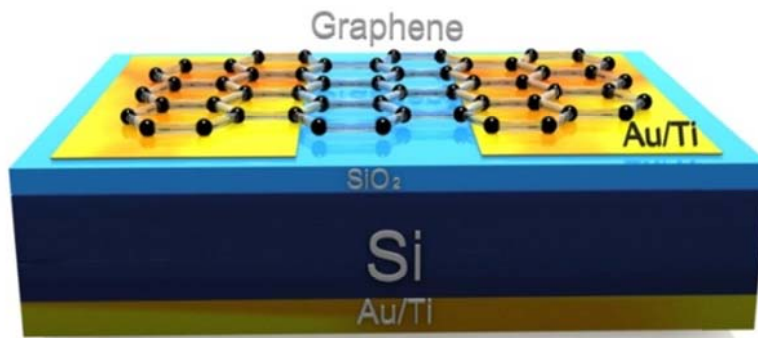
Joonis 6: Elektriliste mõõtmiste aparatuur, all vasakul kamber

5. Uurimisobjektide valmistamine

5.1 Grafeen

Antud töös kasutatud grafeen kasvatati CVD (*chemical vapour deposition* – keemiline sadestamine aurufaasist) meetodil vasest fooliumile. Lähteainena kasutati metaani. Grafeeni

ülekanamiseks ränialusele kasutati abiainena PMMA-d (polümetüülmetakrülaad). Grafeenile kanti PMMA kiht. Seejärel eemaldati vask söövitamise teel. Järele jäänud PMMA alusel grafeen kanti õhukese ränidioksiidiga kaetud ränialusele. PMMA eemaldati söövitamise teel. Tulemuseks on kolmest kihist objekt: räni, ränioksiid, grafeen.



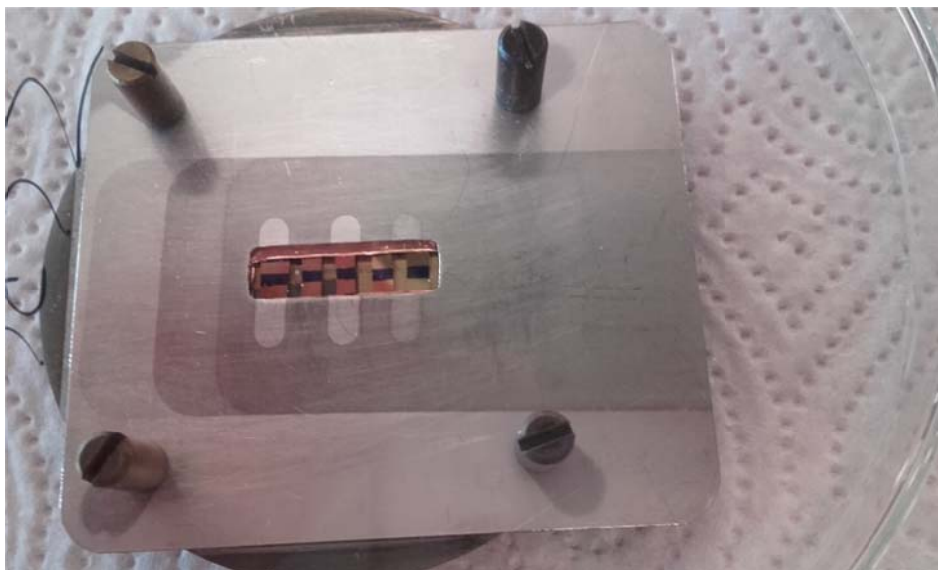
Joonis 7: Aluse skeem

Räniplaadi suurus oli 20x10 millimeetrit. Grafeenitüki mõõtmed olid sellest mõne millimeetri võrra väiksemad.

Grafeenile sadestatakse magnetron-pihustamist kasutades kaks paralleelset kullast elektroodi suurusega 1,5x17 mm. Elektroodide vahekaugus oli ligikaudu poolteist millimeetrit ning elektroodide pikem külj oli paralleelne ränialuse pikema küljega. Töö käigus kasutatud alused valmistas Tauna Kahro ning elektroodide sadestamise viis läbi Aarne Kasikov.

5.2 Aluste lõhestamine

Selleks, et valmistada 20*10 mm suurusest algsest objektist rida väiksemaid, kasutati lõhestamiseks teemantlõikurit ja skalpelli. Alus asetati tagurpidi (grafeeniga pool all) puhtale linapaberile. Risti aluse pikema küljega tõmmati kohta, kust alust taheti lõhestada, sellele teemantlõikuriga joon. Alus keerati õiget pidi ning vastavasse kohta sellel aluse poolel suruti skalpelli tera otsaga. Kuigi alused ei lõhenenud täpselt mööda tõmmatud joont oli täpsus siiski piisavalt suur, et valmistada kontrollitud suurusega aluseid. Keskmiseks aluse suuruseks saadi umbes 2x10 mm, elektroodid olid paralleelsed aluse lühema küljega. Aluse laiuks valiti 2 mm kuna see oli kõige väiksem suurus, mille juures alust oli veel võimalik kontrollitult lõhestada.



Joonis 8: 5 alust kinnitatuna PLD maski ja metallist ploki vahele

5.3 Ettevalmistus impulss-lasersadestuseks

Enne igat sadestust kuumutati kasvatusaluseid 150 °C juures umbes 2 tundi. See protseduur puhastab alust selle peale adsorbeerunud osakekestest.

Enne sadestusi puhastati ka hõbedast märklauda. Katikuga kaeti kinni kasvatusalused, et puhastuse käigus nende peale hõbedat ei satuks, ning hõbedat pihta tulistati 1200 laserimpulssi samal ajal hõbedast märklauda pöörates ning lasertäpi all edasi-tagasi liigutades. Niimoodi eemaldati hõbedalt pealmine saastunud kiht, et sadestamise ajal saaks kasutada puhast märklauda.

5.4 Impulss-lasersadestus

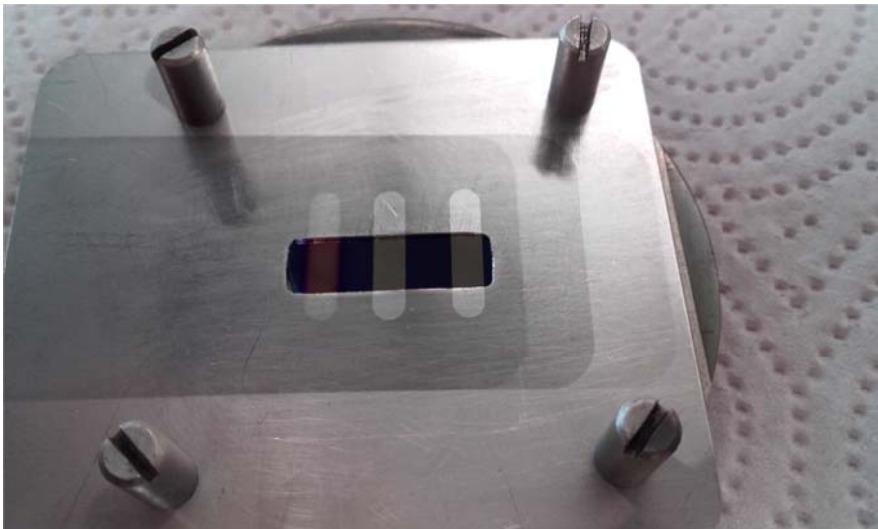
Enne antud töö läbiviimist oli võimalik ühe PLD protsessi käigus viia läbi vaid üks sadestus korraga. Vaakumkambrisse oli küll võimalik panna korraga mitu alust, kuid sadestust sai läbi viia vaid täpselt samades tingimustes kõigile alustele korraga. Seega, erinevate parameetritega sadestuste tegemiseks oli vaja vahepeal aluseid vahetada. Iga kord pärast aluse vahetust on vaja vaakumkambrisse uuesti vaakum pumbata ning viia läbi sihtmärgi ning aluse puhastust. Need protsessid võtavad aega tunde.

Et ühe PLD protsessi käigus oleks võimalik teha mitu erinevat kasvatust lasti valmistada spetsiaalse kujuga katik (joonis 5). Kasvatuse ajaks paigutatakse katik aluste ette,

nii et see varjab neid plasmapilve eest. Katikus on ühe aluse suurusel pisut suuremate mõõtmetega pilu. Pilu võimaldab sadestuse ajaks varjata kõik peale ühe aluse, seega on võimalik erinevatele alustele teha erinevate parameetritega sadestusi, ilma et vahepeal peaks aluseid vahetama, tuleb vaid pilu liigutada õige aluse ette. Nii hoitakse ära suur ajakulu.

Alused kinnitatakse PLD maski ning ringikujulise metallploki vahele (joonis 8). Aluste kõrgust sihtmärgi kohal saab reguleerida nii, et katik on PLD maski vastas (joonis 1). Seega on aluste ja katiku vahel väga väike vahe. Sellest tulenevalt saavad märklauast pärit osakesed sadestuda vaid aluse alale, mis on täpselt pilu taga ehk alale, mis pole katiku poolt varjatud.

Enne muude katsete läbi viimist, tehti kolm kasvatust, et testida kui hästi töötab uus katik. Oli vaja teada, kui hästi on katikuga võimalik piirata ala, kuhu aine sadeneb. Tulemused on näidatud joonisel 9. Kaks parempoolset kilet on kasvatatud vaakumis (10^{-6} mbar). Sadestati 12 nm hõbedat. On näha, et tulemused on head, kile piirid on väga selged ning kile on sadestunud ainult pilu tagusele alale. Vasakpoole kile on sadestatud rõhu $5 \cdot 10^{-2}$ mbar juures. Kile piirid on hägused ja on näha, et plasmapilv on rohkem hajunud, kuid ka sellistel tingimustel saab kontrollida, kuhu täpselt aine sadestub.



Joonis 9: 3 sadestust, mis on tehtud uut katikut kasutades

Töö käigus viidi läbi kolm erinevat katset, mille käigus uuriti kolme erineva parameetri mõju objektide omadustele. Kolmeks parameetriks olid laserimpulsi energia pindtihedus, laserimpulsside arv ning rõhk vaakumkambris. Iga katse jaoks kasutati viit alust eesmärgiga saada iga katse jaoks 5 katsepunkti. Töö käigus said kaks alust kahjustada ning neis tekkis lekkevool. Seetõttu on kahe katse jaoks 4 katsepunkti. Kaks esimest katset viidi läbi vaakumis, viimase puhul tehti kasvatused erinevate rõhkude juures.

Märklauaks valiti hõbe, kuna võrreldes mitmest komponendist koosnevate märklauadega on see lihtsa ehitusega ning see oli laboris kättesaadav.

Esimesena viidi läbi sadestus, kus varieeritavaks parameetriks oli laserimpulsi energia pindtihedus. Selline katsete järjekord võimaldab järgnevate katsete jaoks paremini hinnata, milline oleks sobiv laseri energia, mida kasutada.

Teisena viidi läbi sadestus, kus muudetavaks parameetriks oli laserimpulsside arv. Eelnevast katsest saadud andmete põhjal hinnati, et sobivaks laseri energiatiheduseks võiks olla 3 J/cm^2 . Igale alusele tulistati erinev arv impulsse, impulsside arv oli vahemikus 1-5.

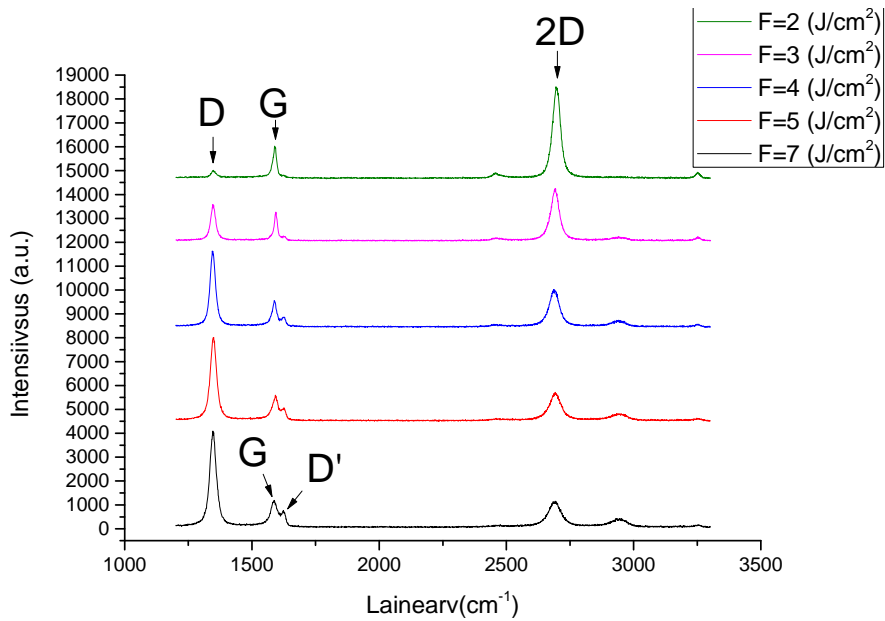
Kolmandas sadestuses kasutati samuti energiatihedust 3 J/cm^2 . Igale aluse puhul kasutati viit impulssi ning iga aluse sadestus toimus erineva rõhu juures. Gaasina vaakumkambris kasutati lämmastikku.

6. Mõõtmistulemused

6.1 Sõltuvus laseri impulsi energiatihedusest

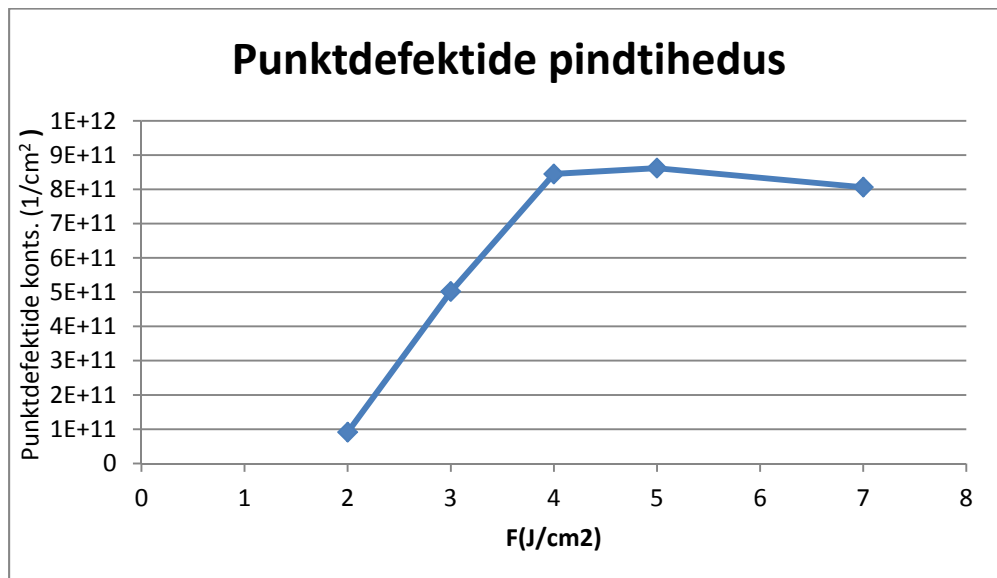
Joonisel 10 on näidatud kõigi viie objekti Raman spektrid. Kasutatud laserimpulsside energiatihedus kasvab mööda spektreid allapoole liikudes. Spektritelt on näha, et impulsi energia suurenemisega kasvab D ja D' joonte intensiivsus, kahaneb 2D joone intensiivsus. Seega, koos impulsi energia kasvuga suureneb grafeeni defektsus.

Katse viidi läbi vaakumis ning iga aluse puhul kasutati ühte laserimpulssi.



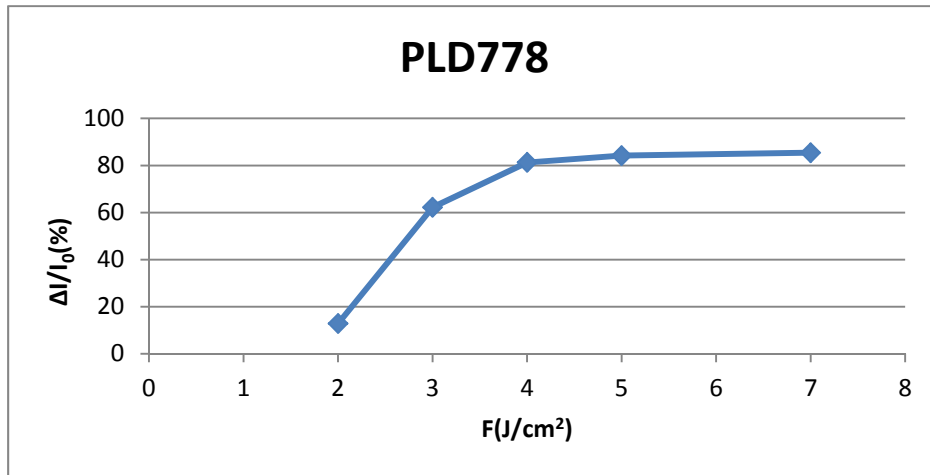
Joonis 10: Raman spektrid, PLD778

Joonisel 11 on näidatud grafeeni punktdefektide kontsentratsiooni sõltuvus laserimpulsi energiatihedusest. Punktdefektide kontsentratsioon on arvatud valemiga 1. Graafikult on näha, et kõige suurem muutus kontsentratsioonis toimub vahemikus 2-4 J/cm². Alates laserimpulsi energiatihedusest F=4 J/cm² kontsentratsioonis enam praktiliselt muutust ei toimu.



Joonis 11: Punktdefektide kontsentratsiooni sõltuvus energia pindtihedusest

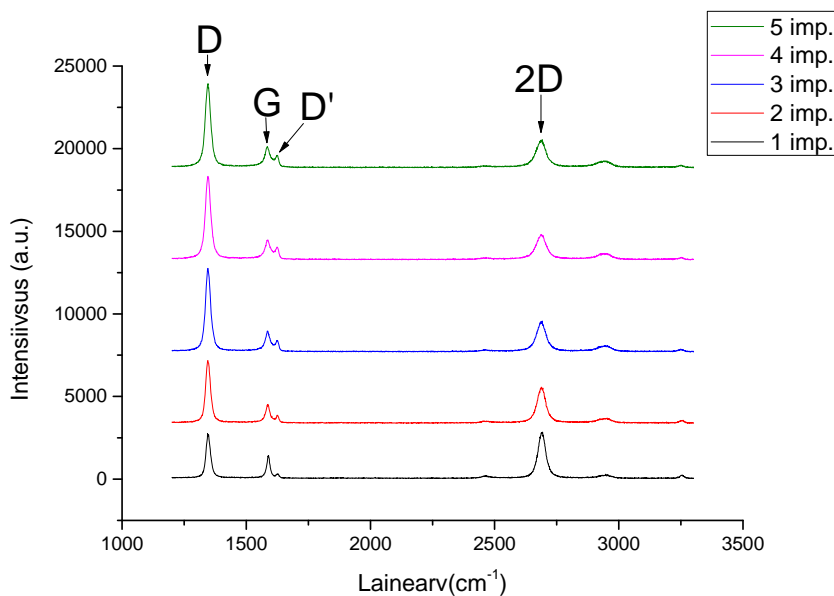
Joonisel 12 on näha voolutugevuse suhtelist kahanemist ($\Delta I/I_0$) grafeenis mõõdetuna konstantsel pingel 100 mV. Ka siin tekib punktis $F=4 \text{ J/cm}^2$ graafikule platoo, grafeeni juhtivus ei muutu enam.



Joonis 12: Voolu kahanemine vs laseri energia pindtihedus

6.2 Sõltuvus laseri impulsside arvust

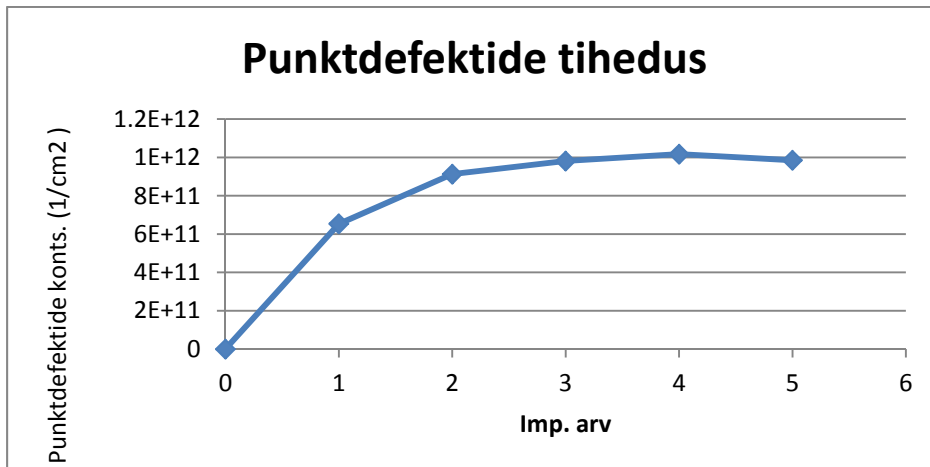
Joonisel 13 on näidatud Raman spektrid, mis on mõõdetud erinevate laserimpulsside arvuga mõjutatud objektidelt. Liikudes mööda spektreid alt üles kasvab kasutatud laserimpulsside arv. Graafikult on näha, et koos impulsside arvu kasvuga suureneb D joone intensiivsus ning väheneb 2D joone intensiivsus, ehk jällegi väheneb terve grafeeni hulk ning tõuseb punktdefektide tihedus.



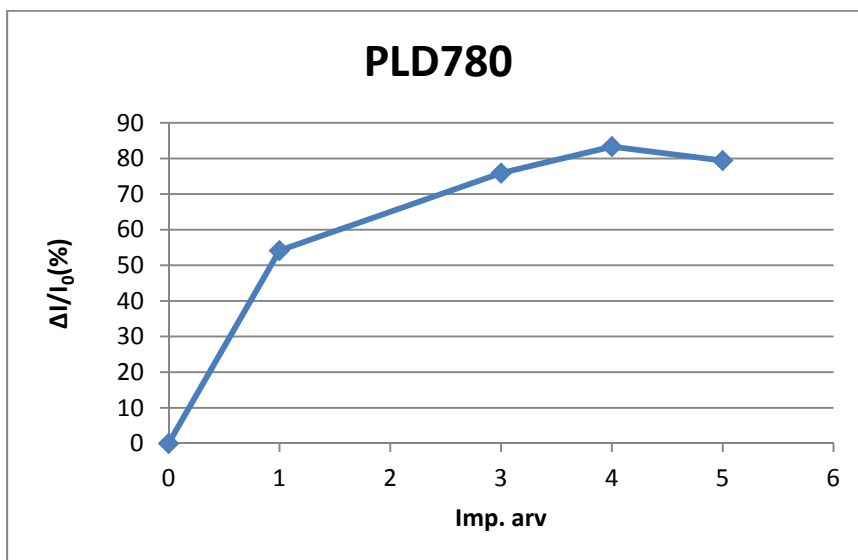
Joonis 13: Raman spektrid, PLD780

Joonisel 14 on kujutatud grafeeni punktdefektide tiheduse sõltuvust kasutatud impulsside arvust. Ka siin tekib mingi hetk küllastus ning alates kolmest laserimpulsist grafeeni defektsus enam eriliselt ei muutu.

Joonisel 15 on näha voolutugevuse suhtelst kahanemist grafeenis konstantsel mõõdetuna pingel 100 mV.



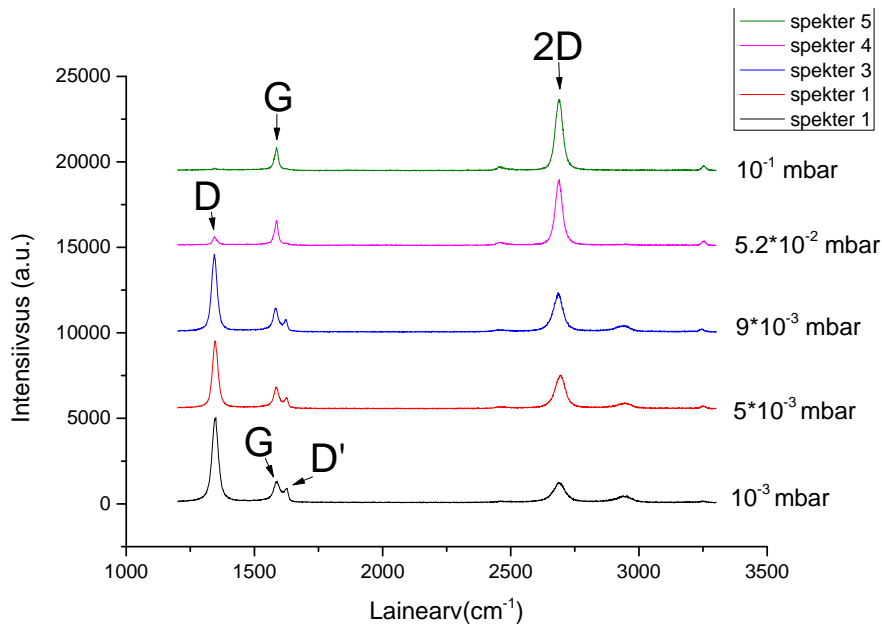
Joonis 14: Grafeeni punktdefektide tiheduse sõltuvus impulsside arvust



Joonis 15: Voolu kahanemise sõltuvus imp. arvust

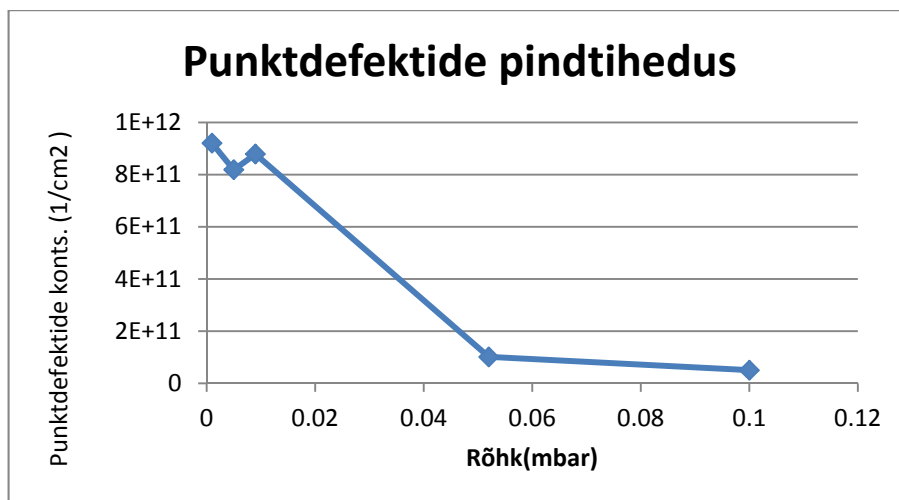
6.3 Sõltuvus gaasi rõhust vaakumkambris

Joonisel 11 on kujutatud 3. katse objektide Raman spektrid. Spektri kõrval on näidatud vastava objekti PLD käigus kasutatud rõhk. Graafikul on näha väga järsk muutus D ja 2D joone intensiivsuses rõhu $5,2 \cdot 10^{-2}$ mbar juures.



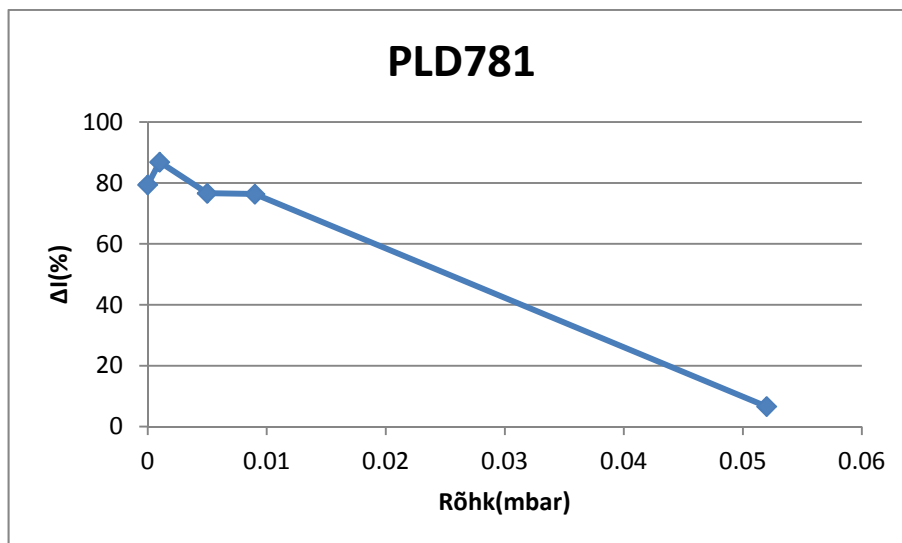
Joonis 16: : Raman spektrid, PLD 781

Joonisel 12 on kujutatud grafeeni punktdefektide tiheduse sõltuvus rõhust vaakumkambris kasvatusel ajal.



Joonis 17: Punktdefektide tiheduse sõltuvus rõhust

Joonisel 15 on näha voolutugevuse suhtelist kahanemist grafeenis mõõdetuna konstantsel pingel 100 mV.



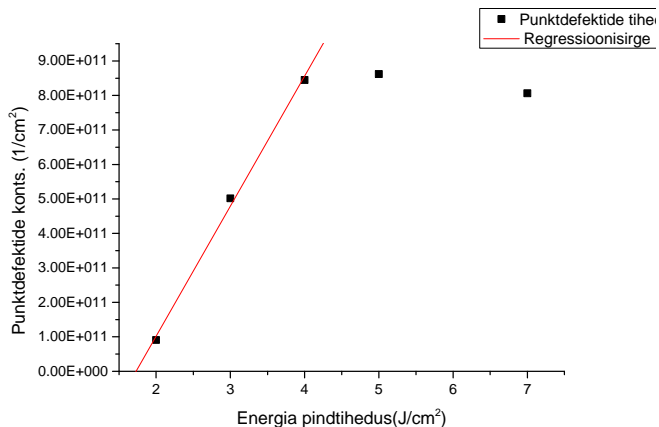
Joonis 18: : Voolu kahanemine vs rõhk

7. Tulemuste analüüs

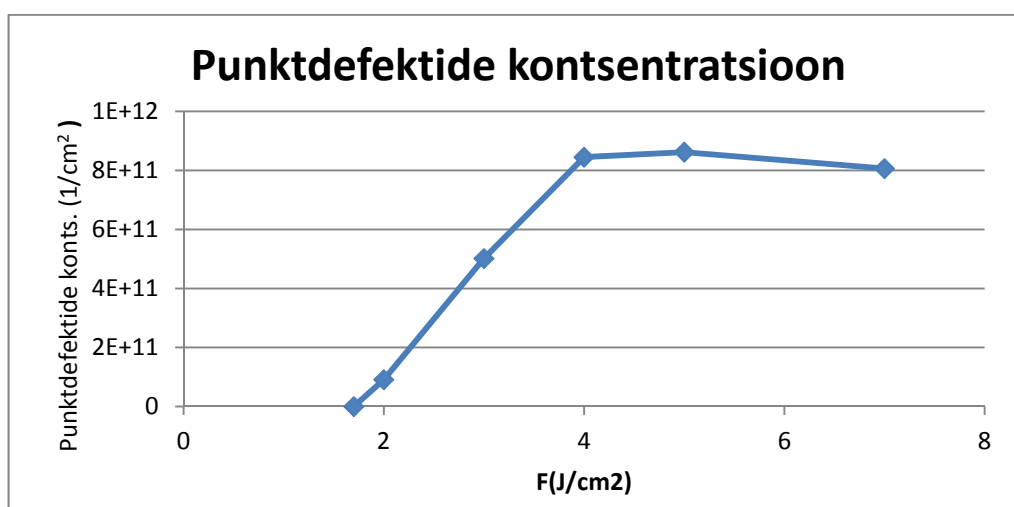
Joonisel 11 on näha, et graafiku esimese kolme punkti alas on graafik lineaarne. Kui nende punktide alas viia läbi lineaarne regressioon ja regressioonisirget pikendada kuni see lõikub x-teljega, siis on võimalik hinnata laserimpulsi energiatiheduse lävi alates millest laserimpulss suudab hõbedat ableerida. Sellest väiksematel energiatiheduse suurustel ei ole impulsi energiatihedus piisav, et hõbedat märklauda ableerida. Energiatiheduse läveks saadi 1.7 J/cm^2 . Joonisel 10 on näha, et olukorras, kus märklauda on tulistatud üks kord laserimpulsi energiatihedusega $F=2 \text{ J/cm}^2$, on grafeen enamasti terve: D joon on väga väikese intensiivsusega ning D' intensiivsus on eristamatu nullist. Seega on selles punktis märklauast eraldunud väga vähe ainet. Järelikult on tulemus, et lävi on 1.7 J/cm^2 mõistlik.

Impulsside arvul läve ei ole. Kui laserkiire energiatihedus on piisavalt suur siis materjal ableerub olenemata impulsside arvust.

Joonisel 20 on graafikule lisatud lävele vastav punkt. Joonisel 19 on kujutatud katsepunktid koos leitud regressioonisirgega.



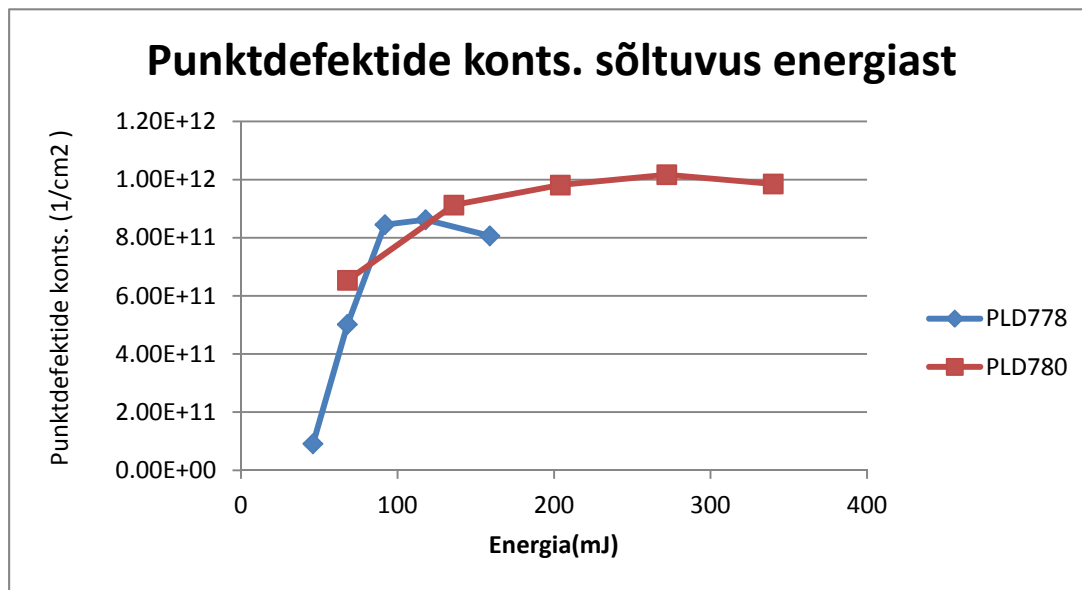
Joonis 19: PLD778 esimese kolme punkti regressioonisirge



Joonis 20: Punktdefektide kontsentratsiooni sõltuvus energia pindtihedusest

Esimese katse järgselt mõõdeti ära laserimpulsi energia erinevatel juhtpuldil seatud energia pindtihedustel. Järgnevates katsetes kasutati energia pindtihedust $F=3 \text{ J/cm}^2$. Kui korrutame sellele vastava energia katses PLD780 kasutatud impulsside arvuga, saame kogu energia, mis igal kasvatusel sihtmärgile anti. Nii on võimalik minna energia pindtiheduse ning impulsside arvu pealt üle energiale. See võimaldab panna esimese ja teise katse punktid ühele graafikule. Ka kolmanda katse puhul on võimalik arvutada summaarset energiat, mis sihtmärgile anti, kuid see ei oleks põhjendatud. Kuna kolmas katse viidi läbi teiste katsetega võrreldes suurte rõhkude juures, toimus selles katses protsess, mis teistes puudus: plasmapilve osakeste pörkumine gaasikeskkonna osakestega, mille käigus plasmapilve osakesed kaotavad energiat. Seega kolmanda katse puhul ei kirjelda ainuüksi sihtmärgile antud energia enam

adekvaatselt protsessi.

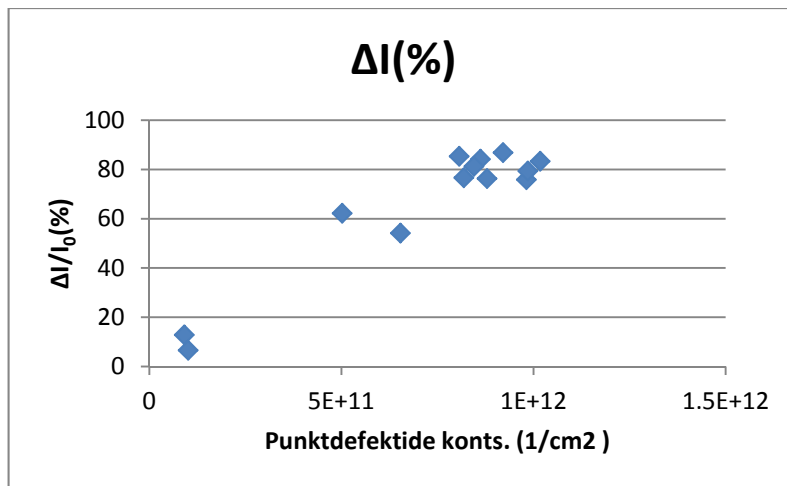


Joonis 21: Punktdefektide tiheduse sõltuvus energiast

Kahe esimese katse puhul, kus varieeriti laserimpulsi energia pindtihedust (joonis 11) ning impulsside arvu (joonis 14), on näha, et alates mingist hetkest grafeeni punktdefektide pindtihedus enam erilisel ei suurene, tekib küllastus. Sama on näha joonisel 21. Ometigi alas, kus küllastus tekib, suurenevad siiski parameetrid, mille suurenemisel peaks grafeen olema defektsem. Suurendades laserimpulsi energiat ableeritakse sihtmärgist suurem hulk osakesi ning nende osakeste energia on suurem, seega peaks grafeen olema ka defektsem. Samuti, suurendades laserimpulsside arvu, pommitame grafeeni rohkemate osakestega, seega defektide arv peaks suurenema.

Potentsiaalselt võiks küllastuse tekkimise seletuseks olla Raman spektri ning punktdefektide pindtiheduse sõltuvuse iseärasused. Joonisel 3 on näha, et ligikaudu punktis $L_D=4$ nm, on graafikul maksimum. Maksimumis on I_D/I_G hetkeks punktdefektide tiheduse suurenemise suhtes tundetud. Kuid kõige väiksem arvutatud punktdefektide vahekaugus antud töös on 5.7 nm. Seega ei asu katsepunktid piirkonnas kus Raman spektroskoopia oleks defektide arvu suurenemise suhtes tundetud.

Iga katse puhul on grafeeni juhtivuse ja defektsuse sõltuvus katses varieeritud parameetrist sarnase kujuga. Joonisel 22 on kujutatud grafeeni läbinud voolu suhtelise kahanemise sõltuvus punktdefektide tihedusest grafeenis. Graafikupunktid viitavad lineaarsele sõltuvusele.



Joonis 22: Voolu suhtelise muutuse sõltuvus punktdefektide tihedusest

Grafeeni juhtivus oleneb otseselt selle kristallograafilisest kvaliteedist. Üks faktoritest, mis annab grafeenile nii hea juhtivuse, on see, et π -sidemed on delokaliseeritud üle kogu grafeeni kristalli. Seega tekitab grafeeni defekte ning lõhkudes selle kristalli, peab alanema selle juhtivus (12). Grafeenis on elektronide keskmine vaba tee pikkus väga suur (17). Tekitades grafeenile defekte suurendame takistuste arvu ning seeläbi vähendame laengukandjate keskmist vaba tee pikkust. Elektronlained hajuvad defektidelt ning sellel on väga suur mõju juhtivusele (4).

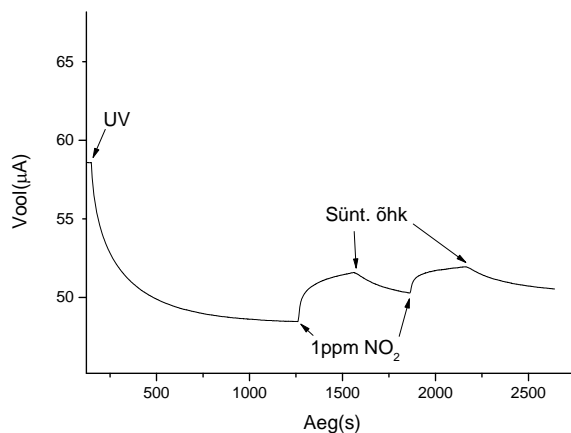
Kuna grafeeni juhtivus oleneb selle defektsusest ja defektide arv grafeenis ning grafeeni läbinud voolu suhteline kahanemine käituvad sarnaselt, siis võiks järeldada, et Raman spektroskoopia andmete põhjal hinnatud grafeeni punktdefektide tihedus tõepoolest käitub ka reaalsuses nii nagu antud töös arvatud. Seega ei ole platoo tekkimine joonistel 11 ja 14 põhjustatud grafeeni Raman spektri ning punktdefektide tiheduse iseäralikust sõltuvusest. Defektide arv tõepoolest lõpetab mingil hetkel muutumise.

On leitud, et grafeenil on teatud tingimustel võime likvideerida defekte enda struktuuris. Defektse grafeeni kuumutamine 750 °C juures vähendab märkimisväärselt defektide tihedust (18). On ka leitud, et defektse grafeeni soojustöötlemisel väheneb defektide arv grafeenis seda rohkem, mida kõrgem on temperatuur (14). Seega on võimalik vähendada grafeeni defektsust seda kuumutades. Ka grafeeni pommitamisel aineosakestega annab grafeenile energiat. Mingi osa sellest energiast kulub defektide tekitamiseks, kuid põhimõtteliselt võib ka mingi osa sellisel viisil grafeenile antud energiast grafeeni defektsust hoopiski vähendada. Kui olukord on tõepoolest selline, siis võibki küllastuse tekkimise põhjuseks olla see, et mingist hetkest alates muutub defektide vähenemise kiirus võrdseks defektide tekitamise kiirusega ning defektide arv jääb konstantseks.

Iga katse puhul grafeeni defektide tiheduse kasvu kiirus väheneb defektide tiheduse kasvuga. Üheks potentsiaalseks seletuseks võib ka olla see, et grafeeni lagunemine sellises olukorras käitub kui esimest järku reaktsioon. Grafeeni lõhuvad energeetilised osakesed plasmapiilvest. Tõenäosus, et iga järgmine energeetiline osake defekti põhjustab, on väiksem kui iga eelneva osakese puhul, kuna grafeeni pind on jäänud väiksemaks. Grafeeni pinna vähenedes väheneb ka tõenäosus, et mõni osakene langeb tervele grafeenile, ning suureneb tõenäosus, et osake langeb juba lõhutud grafeenile ning seega alles jäänud grafeeni defektsust ei mõjuta. Seega väheneb ajas grafeenile defektide tekitamise kiirus.

Leiti, et gaasi rõhu suurenedes vaakumkambris tekib grafeenile vähem defekte. Põhjus on selles, et rõhu suurenedes väheneb gaasis osakese keskmine vaba tee pikkus. See tähendab, et teekonnal sihtmärgist kasvatusaluseni toimub rohkem põrkeid teiste osakestega ning osake kaotab rohkem energiat.

Viidi läbi modifitseeritud grafeeni gaasitundlikkuse mõõtmised. Uuriti ka kuidas sõltub grafeeni elektrijuhtivuse tundlikkus 1 ppm NO₂ suhtes grafeeni defektide tihedusest. Leiti, et gaasikoste suurenes defektide arvu kasvades paarist protsendist kuni 14%-ni.



Joonis 23: Tüüpiline gaasitundlikkuse mõõtmise graafik

Tulemus on ka kooskõlas kirjanduses avaldatuga. Grafeeni defektsus suurendab selle vastasmõju NO₂ molekulidega (9) (19).

Varasematest katsetest on leitud, et ühe impulsi kohta sadeneb aluse peale $9.4 \cdot 10^{12}$ hõbeda-aatomit ruutsentimeetri kohta, juhul kui vaakumkambris on vaakum ning laserimpulsi energiatihedus on 5 J/cm^2 . Grafeenis süsinikuaatomite pindtihedus on $3.9 \cdot 10^{15}$ ruutsentimeetri kohta (20). Nende andmete põhjal võib hinnata, et sellistel tingimustel

sadestatud hõbeda korral on iga tuhande süsinikuaatomi kohta ligikaudu $[(9.4 \cdot 10^{12}) / (3.9 \cdot 10^{15})] \cdot 1000 = 2.4$ hõbeda-aatomit.

Teades süsinikuaatomite ning punktdefektide pindtihedust grafeenis on võimalik leida nende suhe. Kasutame antud töös tihti esinenud punktdefektide tihedust $9 \cdot 10^{11}$ defekti ruutsentimeetri kohta. Tulemuseks saame, et iga 10 000 süsinikuaatomi kohta on grafeenis $[(9 \cdot 10^{11}) / (3.9 \cdot 10^{15})] \cdot 10\,000 = 2.4$ punktdefekti.

Kokkuvõte

Antud töös uuriti, kuidas mõjutavad impulss-lasersadestuse parameetrid grafeeni elektrijuhtivust ning Raman spektrite põhjal hinnatud punktdefektide tihedust. Uuriti kolme parameetri mõju järgnevas järjekorras: laserimpulsi energia pindtihedus, laserimpulsside arv ning rõhk vaakumkambris. Grafeeni analüüsimiseks mõõdeti Raman spekterid ning juhtivuse muutus lasersadestuse toimel.

Töö käigus töötati ka välja meetoodika, millega on võimalik ühe protsessi käigus viia läbi mitu erinevate parameetritega sadestust. Selle saavutamiseks võeti kasutusele uus piluga katik. Selle abil on võimalik tekitada olukord, kus plasmapiilvest pärit osakestel on võimalik sadeneda vaid ühele alusele, teised alused on blokeeritud. Meetoodika testimiseks viidi läbi kontrollsadestus, mille tulemusel veenduti, et katiku abil on võimalik täpselt reguleerida, millisele alale ainet sadestada kuni rõhuni vähemalt $5 \cdot 10^{-2}$ mbar sadestuskambris.

Leiti, et laseri energiatiheduse ning impulsside arvu suurendamisel grafeeni punktdefektide tihedus suurenes, kuid seda vaid parameetrite vaid teatud väärtuseni. Parameetrite suurendamisel grafeeni defektsus enam ei kasvanud, kuigi seda pommitati energeetiliste osakestega edasi. Samamoodi käitus grafeeni juhtivuse suhteline muutus: algul juhtivus kahanes, kuid mingil mingil hetkel jäi see konstantseks. Leiti, et Raman spektrite põhjal hinnatud punktdefektide tihedus ning grafeeni juhtivuse suhteline kahanemine olid väga heas lähenduses võrdelised.

Kirjanduse uurimisel leiti, et defektse grafeeni kuumtöötlemine vähendab defektide hulka grafeenis. Selle põhjal pakuti välja võimalik seletus defektide hulga küllastumisele: grafeenile energiat andes on võimalik, et grafeeni defektsus väheneb. Seega on võimalik, et osa energiast, mis grafeenile seda aineosakestega pommitades antakse, kasutatakse ära defektide likvideerimiseks.

Viidi läbi ka esialgsed elektrijuhtivuse gaasitundlikkuse mõõtmised levinud saastegaasi NO₂ korral. Leiti, et gaasikoste suureneb oluliselt koos defektide tiheduse suurenemisega grafeenis. Töö tulemused on osaliselt ettekantud konverentsil E-MRS Spring Meeting 2016 (21).

Töö autor tänab juhendajaid Margus Kodu ning Raivo Jaanisod ning katseobjektide valmistamise ning analüüsimise eest Ahti Niiliskit ja Tauno Kahrot, Aarne Kasikovi, Peeter Ritslaidu.

Kasutatud kirjandus

1. *Carbon dioxide gas sensor using a graphene sheet.* **Hyeun Joong Yoon, Do Han Jun, Jin Ho Yang, Zhixian Zhou, Sang Sik Yang, Mark Ming-Cheng Cheng.** s.l. : Sensors and Actuators B: Chemical, 2011. a., Kd. Vol. 157.
2. *Recent advances in graphene based gas sensors.* **Seba S. Varghese, Sunil Lonkar, K.K. Singh, Sundaram Swaminathan, Ahmed Abdala.** 2015. a., Sensors and Actuators B: Chemical Vol 218, lk 165.
3. *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene.* **Changgu Lee, Xiaoding Wei, Jeffrey W. Kysar, James Hone.** 2008. a., Science Vol. 321, lk 385.
4. *Structural Defects in Graphene.* **Florian Banhart, Jani Kotakoski, Arkady V. Krasheninnikov.** 2010. a., ACS Nano Vol. 5 No. 1, lk 26.
5. *Raman spectroscopy and imaging of graphene.* **Zhenhua Ni, Yingying Wang, Ting Yu, and Zexiang Shen.** 2008. a., Nano Research October 2008 Vol. 1, lk 273- 276.
6. *Toward Ubiquitous Environmental Gas Sensors-Capitalizing on the Promise of Graphene.* **Kyler. Ratinac, Wenrong Yang, Simon P. Ringer, Filip Braet.** 2010. a., Environ. Sci. Technol. 2010 44, lk 1167.
7. *Rise of Graphene.* **A. K. Geim, K. S. Novoselov.** 2007. a., Nature Materials Vol. 6 March, lk 185.
8. *Electronic doping of graphene by deposited transition metal atoms.* **Jaime E. Santos, Nuno M. R. Peres, João M. B. Lopes dos Santos, António H. Castro Neto.** 2011. a., Physical Review B 84, 085430, lk 1.
9. *Graphene-based gas sensors.* **Wenjing Yuan, Gaoquan Shi.** 2013. a., Journal of Materials Chemistry A 2013 1, lk 10080-10082.
10. *Pulsed laser vaporization and deposition.* **P. R. Willmott, J. R. Huber.** 2000. a., Reviews of Modern Physics, Vol. 72, lk 317-320.
11. *Defects and impurities in graphene-like materials.* **Paulo T. Araujo, Mauricio Terrones, Mildred S. Dresselhaus.** 2013. a., Materials Today Vol. 15, lk 100.
12. *Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy.* **Axel Eckmann, Alexandre Felten, Artem Mishchenko, Liam Britnell, Ralph Krupke, Kostya S. Novoselov, Cinzia Casiraghi.** 2012. a., Nano Lett. 2012, 12, lk 3925-3927.
13. *Mechanism of the Defect Formation in Supported Graphene by Energetic Heavy Ion Irradiation: the Substrate Effect.* **Weisen Li, Xinwei Wang, Xitong Zhang, Shijun Zhao, Huiling Duan, Jianming Xue.** 2015. a., Scientific Reports 5 : 9935, lk 1-2.

14. *Tunable Stress and Controlled Thickness Modification in Graphene by Annealing.* **Zhen Hua Ni, Hao Min Wang, Yun Ma, Johnson Kasim, Yi Hong Wu, Ze Xiang Shen.** 2008. a., ACS Nano Vol. 2 No. 5, lk 1034-1035.
15. *Raman study on defective graphene: Effect of the excitation energy, type, and amount of defects.* **Axel Eckmann, Alexandre Felten, Ivan Verzhbitskiy, Rebecca Davey, and Cinzia Casiraghi.** 2013. a., Physical Review B 88, 035426, lk 035426-2.
16. *Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies.* **L. G. Cançado, A. Jorio, E. H. Martins Ferreira, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, M. V. O. Moutinho, A. Lombardo, T. S. Kulmala, A. C. Ferrari.** 2011. a., Nano Letters 11(8), lk 3190-3193.
17. *Electronic Properties of Graphene.* **A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim.** 2009. a., Reviews of Modern Physics Vol 81, lk 154.
18. *Self healing of defected graphene.* **Jianhui Chen, Tuwan Shi, Tuocheng Cai, Tao Xu, Litao Sun, Xiaosong Wu, Dapeng Yu.** 2013. a., Applied Physics Letters 102, 103107, lk 103107-3.
19. *Highly sensitive NO₂ gas sensor based on ozone treated graphene.* **Min Gyun Chung, Dai Hong Kim, Hyun Myoung Lee, Taewoo Kim, Jong Ho Choi, Dong kyun Seo, Ji-Beom Yoo, Seong-Hyeon Hong, Tae June Kang, Yong Hyup Kim.** 2012. a., Sensors and Actuators B: Chemical Vol. 166-167, lk 172.
20. **Jean-Noël Fuchs, Mark Oliver Goerbig.** [Vörgumaterjal]
http://web.physics.ucsb.edu/~phys123B/w2015/pdf_CoursGraphene2008.pdf.
21. *Laser deposition on graphene – a versatile method for developing environmental sensors.* **Margus Kodu, Artjom Berholts, Tauno Kahro, Markus Veinla, Tea Avarmaa, Ahti Niilisk, Harry Alles, Raivo Jaaniso.** Lille : E-MRS, 2016.
22. *In-situ observation and atomic resolution imaging of the ion irradiation induced amorphisation of graphene.* **C.-T. Pan, J. A. Hinks, Q. M. Ramasse, G. Greaves, U. Bangert, S. E. Donnelly, S. J. Haigh.** 2014. a., Scientific Reports 4 : 6334, lk 2.
23. —. **C.-T. Pan, J. A. Hinks, Q. M. Ramasse, G. Greaves, U. Bangert, S. E. Donnelly, S. J. Haigh.** s.l. : Scientific Reports 4 : 6334, 2014. a., Scientific Reports 4 : 6334, lk 2.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, _____ Markus Veinla _____,

(autori nimi)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Ühekihilise grafeeni modifitseerimine impulss-
lasersadestusega

(lõputöö pealkiri)

mille juhendaja on _____ Raivo Jaaniso ja Margus Kodu _____,

(juhendaja nimi)

1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **1.06.2016**

