

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Fotonikos ir nanotechnologijų institutas

Rusnė Ivaškevičiūtė

ANGLIES NANOSLUOKSNIAI DIFRAKCINEI TERAHERCŲ RUOŽO OPTIKAI

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Medžiagotyros ir puslaidininkių fizikos studijų programa

Studentė

Rusnė Ivaškevičiūtė

Leista ginti

2018-05-25

Darbo vadovas

Prof. Dr. Gintaras Valušis

Instituto atstovas

Prof. Habil. Dr. Eugenijus Gaubas

Vilnius 2018

Turinys

Įvadas	4
Teorinis įvadas.....	5
1. Įvadas į terahercų fiziką.....	5
1.1. Terahercinė spinduliuotė	5
1.2. Terahercinės spinduliuotės generavimas ir registravimas.....	5
1.3. THz vaizdinimo sistemos	6
2. Grafenas	9
3. Grafeno optika	12
3.1. Grafeno optinės savybės.....	13
3.2. Grafeno plazmonika	16
4. Grafeno metamedžiagos	17
Baigiamojo darbo uždaviniai	22
5. Bandinių paruošimo technologija	23
5.1. Grafeno zoninės plokštelės paruošimo technologija	23
5.2. Bandinio su 1, 2 ir 3 grafeno sluoksniais paruošimo technologija.....	28
6. Eksperimentiniai metodai	31
6.1. Ramano spektroskopijos metodas	31
6.2. 4 zondų matavimo metodas.....	32
6.3. THz spektroskopijos su laikine skyra (THz-TDS) matavimo metodas	32
6.4. THz nuostovios veikos (CW) matavimo metodas.....	33
7. Bandinių charakterizavimai ir rezultatų analizė	35
7.1. Bandinių charakterizavimas naudojant Ramano spektroskopiją	35
7.1.1. Grafeno sluoksnių charakterizavimas	35
7.1.2. Grafeno zoninės plokštelės charakterizavimas	37
7.2. Grafeno tyrimai naudojant 4 zondų matavimo metodą	39
8. Grafeno tyrimai naudojant THz sistemas.....	40
8.1. Grafeno sluoksnių tyrimai naudojant THz-TDS sistemą.....	40
8.2. Grafeno tyrimai naudojant CW sistemą.....	46
9. Grafito zoninės plokštelės tyrimas	48
9.1. Grafito zoninės plokštelės paruošimo technologija.....	49
9.2. Grafito zoninės plokštelės tyrimai naudojant THz-CW sistemą	52
9.3. Grafito zoninės plokštelės tyrimai naudojant THz-TDS sistemą	54

Rezultāti ir i š vados.....	55
Literatūra.....	57
Santrauka	61
Santrauka angļu kalba	62
Padēkos	63
Priedai	64

Įvadas

Terahercų (THz) fotonika ir elektronika ($1 \text{ THz} = 10^{12} \text{ Hz}$) tebelieka viena iš „karščiausių“ ir aktualiausių optikos, optoelektronikos, kietojo kūno fizikos ir nanotechnologijos tyrimo kryptių. Jei prieš 40 ir daugiau metų ši sritis buvo įdomi tik astronomams ir astrofizikams, kuriantiems radioastronomijai skirtas spektrines sistemas ir jutiklius, apie 1990-uosius, atsiradus THz spektroskopijai su laikine skyra, atsirado spartus šios krypties kilimas dėl įvairaus ir plataus taikymo tiek įvairių medžiagų diagnostikai, molekulių spektroskopijai, tiek ir THz vaizdinimui, tapusiam pagrindu kurti naujos kartos saugumo sistemas. THz vaizdinimas remiasi tuo, jog dauguma medžiagų, kurios nėra skaidrios regimajam arba infraraudonajam ruožui – popierius, kartonas, plastikai, drabužiai, etc. – yra visiškai skaidrios THz dažniams, todėl, naudojant THz spinduliuotę, galima aptikti pakuotėse paslėptus sprogmenis, ginklus, narkotines medžiagas tų pakuočių neatidarius arba pastebėti plastikinius sprogmenis drabužių kišenėse. Toks pritaikymas yra naudingas oro uostų patikros punktuose ar kitose sustiprinto saugumo vietose. Pastaruoju metu THz mokslas ir technologija tapo tarpdisciplininiu mokslu, kuris siekia ne tik sukurti kuo labiau kompaktiškas ir patogias naudoti THz spektroskopines ir vaizdinimo sistemas, bet ir rasti naujus būdus spinduliuotei valdyti naudojant difrakcinės optikos komponentus, THz bangolaidžius, plazminius reiškinius, taip pat daug dėmesio skiriama naujiems jutiklių veikimo principams, sprendimams, kurie galėtų leisti kurti THz grandynus, integruoti jutiklius su pasyvios optikos komponentais, sukurti kambario temperatūroje veikiančias koherentes ir kompaktiškas detekcijos sistemas, artimojo lauko THz mikroskopus, etc [1].

Tačiau, mažėjant matmenims, kada sistemos turėtų tapti tokios mažos, kad tilptų ant vieno lusto, metalizacija, dėl santykinai didelio metalų difuzijos gylio juos atkaitinant, jau gali būti nebetinkami sprendimai THz difrakcinei optikai kurti. Todėl ieškoma alternatyvų, ir viena jų - anglies nanomedžiagos.

Daugiausia dėmesio sulaukianti nanomedžiaga - grafenas – dvimatis vieno atomo storio anglies sluoksnis, ėmė žaibiškai populiarėti 2004 m. K. Novoselov ir A. Geim paskelbus savo, kaip vėliau paasiškėjo “nobelišką” darbą [2]. Grafenas pasižymi labai geru elektriniu laidumu, lankstumu, skaidrumu ir geromis šiluminėmis savybėmis.

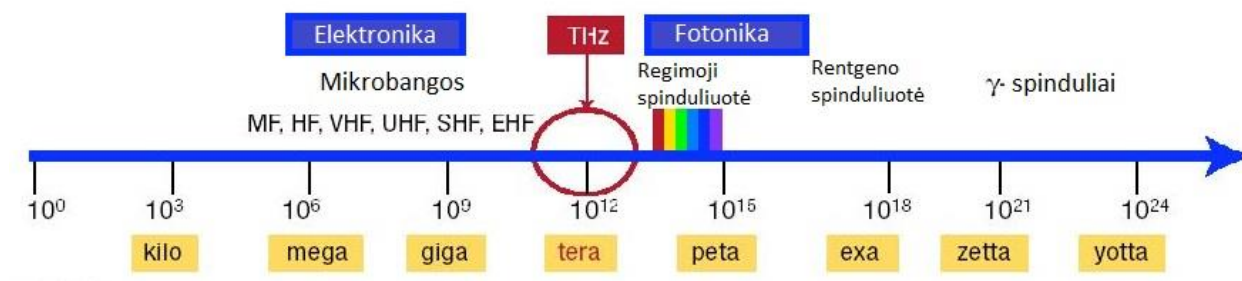
Šiame darbe yra aprašyti grafeno tyrimai terahercų optikos srityje. O atsižvelgiant į gautus rezultatus, aprašomas ir anglies nanosluoksnių pagrindu sukurtas difrakcinės optikos komponentas, kuris galėtų būti įdomus kuriant THz vaizdinimo sistemas.

Teorinis įvadas

1. Įvadas į terahercų fiziką

1.1. Terahercinė spinduliuotė

Terahercinė spinduliuotė elektromagnetinių bangų skalėje paprastai priskiriama spektriniam ruožui nuo ~0,1 THz iki 10 THz (atitinkamai, bangos ilgiams, $\lambda=3 \text{ mm} - 30 \mu\text{m}$), t. y. ji yra tarp mikrobangų ir infraraudonosios sričių. Kadangi THz spinduliuotės bangos ilgis prasideda ties 1mm ir pereina link trumpesnių bangos ilgių, ji dar dažnai yra vadinama ir submilimetrine spinduliuote. Skirtingai nuo Rentgeno, THz spinduliuotė nėra jonizuojanti, nes ties 1THz dažniu jos kvanto energija yra apie 4.1 meV. Dėl šios savybės THz spinduliuotė turi plačias pritaikymo galimybes, pvz.: ji gali būti tinkama medžiagų charakterizavimui, molekulių spektroskopijai, medicinai, farmacijos reikmėms ir t. t. [3, 4]. Dauguma medžiagų, kurios nėra skaidrios regimajai arba IR spinduliuotei, popierius, kartonas, drabužių audiniai, mediena, plastikas, keramika yra skaidrūs THz spinduliuotei, todėl tai gali būti panaudota aptikti įpakuotus pavojingus daiktus ar sprogmenis, atlikti produktų patikrą. Tačiau THz spinduliuotė yra stipriai sugerama vandens garų, todėl ji nėra tinkama naudoti komunikacijų technologijoms, nes tiesiog būtų sugerta Žemės atmosferoje [3, 5].



1 pav. THz spinduliuotės sritis dažnių spektre (adaptuota pagal [6])

1.2. Terahercinės spinduliuotės generavimas ir registravimas

Terahercinės spinduliuotės šaltiniai gali būti skirstomi į natūralius ir dirbtinius. Natūralūs šaltiniai yra tokie: kai THz spinduliuotė yra išspinduliuojama kartu su kita juodojo kūno spinduliuote, jei to

kūno temperatūra yra aukštesnė nei 10 K. Prie dirbtinių šaltinių priskiriami tokie įtaisai kaip girotronas, atgalinės bangos osciliatorius, tolimosios IR spinduliuotės lazeris, kvantinis kaskadinis lazeris, laisvųjų elektronų lazeris [3].

Vienas iš populiariausių būdų THz spinduliuotei gauti yra optoelektroninis būdas: femtosekundinės trukmės lazerio impulsu apšvietus puslaidininkį, kuriame krūvininkų gyvavimo trukmės yra trumpos, jame atsiradę laisvieji krūvininkai (skylės ir elektronai) yra greitunami elektrinio lauko ir taip sukuriama elektros srovė, kuri sparčiai kinta laike. THz spinduliuotės impulse elektrinio lauko amplitudė atkartoja fotosrovės išvestinę laike, o THz spinduliuotės parametrai šiuo atveju labiausiai priklauso nuo puslaidininkio savybių. Toks sugeneruotas impulsas yra optiškai strobuojamas, o tokia matavimo sistema yra vadinama THz spektroskopija su laikine skyra (angl. *Terahertz time-domain spectroscopy*, TDS), apie kurią plačiau aprašyta 1.3. skyriuje [4].

Kitas būdas gauti THz spinduliuotės impulsą yra femtosekundinės trukmės lazerio impulsu apšviesti netiesišką optinį kristalą. Dar kitaip šis metodas yra vadinamas optiniu lyginimu. Šiuo atveju THz spinduliuotės impulse elektrinio lauko amplitudė atkartoja lazerio pluošto intensyvumo kitimo laike antrąją išvestinę ir THz spektras priklausys ne tik nuo netiesinio kristalo savybių, bet ir nuo lazerio impulsų trukmės [4].

THz spinduliuotė gali būti detektuojama dviem būdais. Pirmasis būdas – pasitelkiant fotolaidumo reiškinių, t. y. turint puslaidininkinį fotodetektorių, kuriam įtampa suteikiama iš laisva erdve atsklidusio THz spinduliuotės impulso. Kai THz spinduliuotė ir lazerio impulsas vienu metu ima veikti fotodetektorių, matuojama srovė. THz signalo forma yra strobuojama, keičiant lazerio impulsų vėlinimo laiką. Antrasis būdas – pasitelkiant tiesišką elektrooptinį (Pockel) efektą, kuris stebimas tada, kai prie medžiagos prijungus elektrinį lauką, keičiamas jos lūžio rodiklis [4].

1.3. THz vaizdinimo sistemos

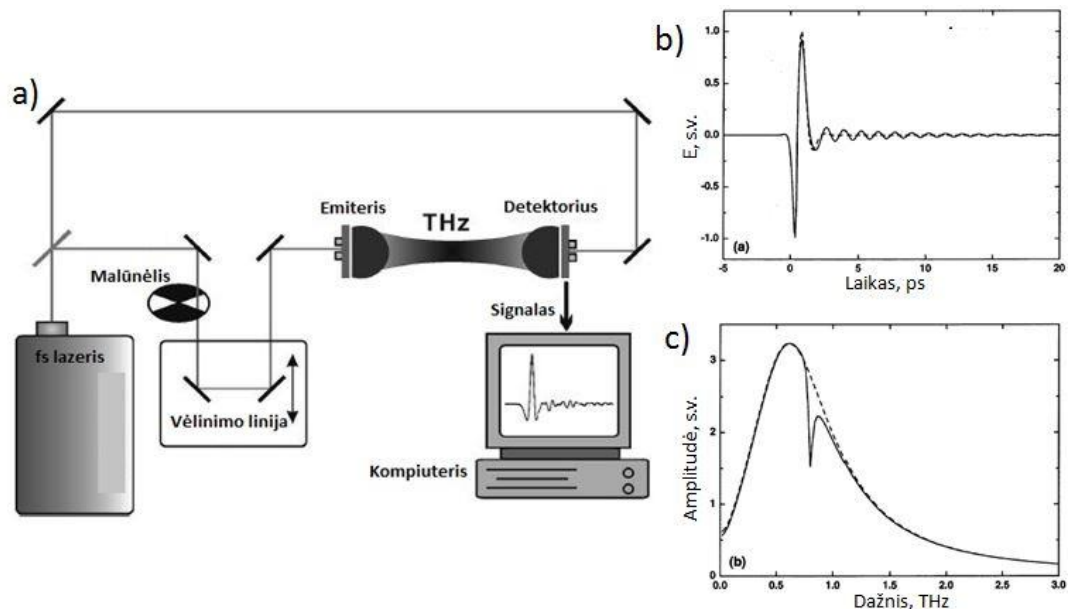
Priklausomai nuo naudojamų THz šaltinių ir detektorių gali būti naudojamos dvi skirtingos THz sistemos: spektroskopija su laikine skyra (angl. *Terahertz time-domain spectroscopy*, TDS) ir nuostoviosios veikos metodas (angl. *Continuous Wave*, CW).

THz laikinės srities spektroskopijos, TDS metodas leidžia surinkti daug informacijos apie tiriamą objektą (medžiagos sugerties/pralaidumo spektras ir laikinės procesų priklausomybės). Šiuo metodu matuojant, registruojamas elektrinio lauko pokytis. Naudojant nuostovios veikos, CW metodą,

gauname informaciją tik apie spinduliuotės intensyvumą, tačiau nei gylio, nei charakteringo spektro, nei laikinės srities informacija nebus gauta, nes šiuo atveju yra naudojamas vienadažnis THz šaltinis. Tačiau CW sistema yra pranašesnė tuo, kad joje nėra laiko vėlinimo nuskaitymo, todėl vaizdinimas vyksta greičiau [5].

Spektrų ir vaizdų gavimas naudojant THz-TDS sistemą:

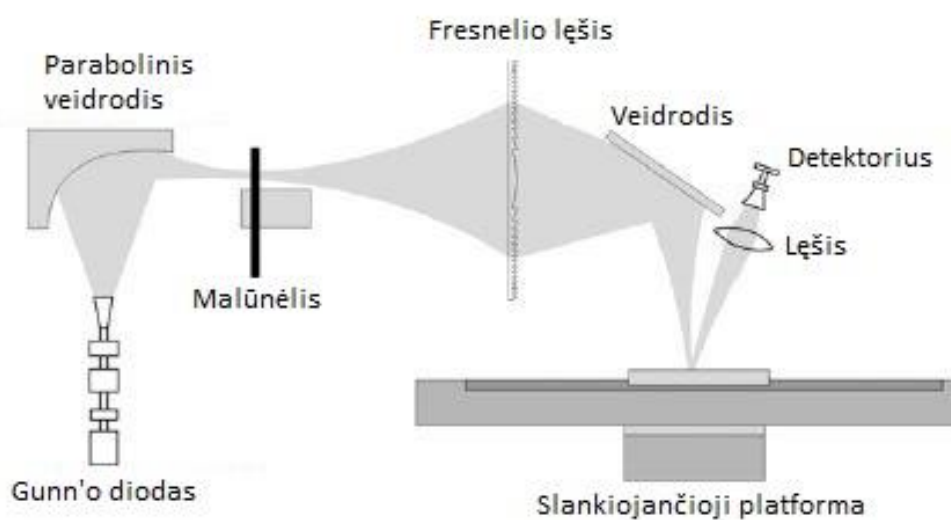
Tiek emiterį, tiek detektorių valdo femtosekundinis lazerio impulsas. Lazerio pluoštas yra padalinamas paprastai į dvi lygias dalis, iš kurių viena apšviečia emiterį, o kita naudojama strobavimui. Emiteris žadina puslaidininkio paviršių, sugeneruodamas THz spinduliuotės signalą, kuris gali skliti laisva erdve. Naudojant parabolinius veidrodžius, THz spindulys yra sufokusuojamas detektoriuje. Antroji lazerio pluošto dalis, per vėlinimo liniją, keliauja į detektorių. Detektoriuje šis lazerio pluoštelis persikloja erdvėje su jau sugeneruotu THz pluošteliu, ateinančiu iš emiterio. Naudojant vėlinimo liniją, galima išmatuoti ne tik THz spinduliuotės elektrinio lauko amplitudę, bet ir jo fazę. Naudojant šią schemą, gali būti atliekama bandinių koherentinė spektrinė analizė, kuri yra pranašesnė nei naudojant įprastus spektrometrus su nekoherentine IR spinduliuote, nes naudojama sinchroninio detektavimo schema, leidžianti ženkliai pagerinti signalo-triukšmo santykį [4, 7].



2 pav. Vaizdų gavimo, naudojant THz-TDS sistemą, schema (a). Femtosekundinio lazerio pluoštas dalinamas į dvi dalis, pirmoji patenka į emiterį, kuriame sugeneruojamas THz impulsas, antroji pluošto dalis, praėjusi vėlinimo liniją, nukreipiama į detektorių, kuriame registruojamas THz signalas. THz srovės transientas (b) ir jo Fourier vaizdas (c) [7]

Vaizdų gavimas naudojant THz-CW sistemą:

Kaip matome iš 3 pav., THz-CW sistemoje THz šaltinis yra ne femtosekundinis lazeris, o, pvz.: *Gunn*'o diodas arba elektroninis daugintuvas, todėl šiuo atveju turime vienadažnį šaltinį. Parabolinis veidrodis sufokusuoja spindulį, o malūnėlis jį moduliuoja. Tuomet jau sumoduliuotas pluoštas yra fokusuojamas naudojant bet kokį lęšį ar veidrodį (3 pav. kaip pvz. pavaizduotas Fresnelio lęšis). Tiriamas bandinys turi būti lęšio židinio taške. Tuomet spindulys sufokusuotas sferinio lęšio keliauja į detektorių. Iš detektoriaus ateinantis signalas ties atraminiu moduliacijos dažniu yra registruojamas sinchroninio (*lock-in*) stiprintuvo [5].



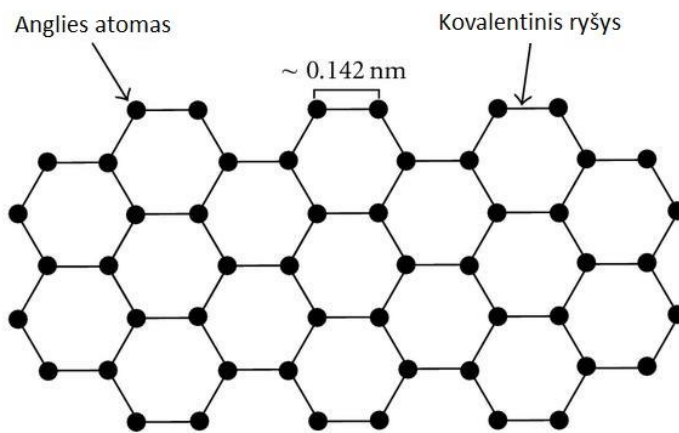
3 pav. Nuostovios veikos (CW) THz sistemos pavyzdys. THz spinduliuotė sugeneruojama naudojant diodą ir paraboliniu vaidrodžiu nukrepiama į malūnėlį, kuris moduliuoja THz spindulį. Sumoduliuotas pluoštas, naudojant Fresnelio lęšį, sufokusuojamas į bandinio paviršių, o nuo bandinio atsispindėjusi THz spinduliuotė keliauja į detektorių [5]

Naudojant nuostovios veikos (CW) sistemą gauti duomenys yra užrašomi pataškiui ir laikomi matricioje, iš kurios formuojamas paveikslėlis. Tuo tarpu laikinės srities spektroskopijos (TDS) būdu gauti duomenys talpina spektrinę informaciją, todėl norint gauti paveikslėlį reikalinga sudėtingesnė apdorojimo sistema [5].

2. Grafenas

Grafenas – dvimatis vieno atomo storio anglies sluoksnis, kuomet anglies atomai yra išsidėstę heksagonine struktūra (4 pav.). Grafenas tampa vis populiariesnis dėl tokių savybių kaip geras laidumas, lankstumas, skaidrumas bei geros šiluminės savybės [8, 9].

Nors grafenas pirmą kartą buvo paminėtas dar 1987 m., iš pradžių buvo manoma, jog 2D grafenas (2D - dvimatis, aprašomas tik x ir y plokštumoje) negali egzistuoti laisvoje būsenoje ir kad jis yra nestabilus. Tačiau A. Geim ir K. Novoselov pavyko paruošti vieno anglies atomo storio grafeno sluoksnį ir įrodyti, jog, nepaisant grafeno plonumo ir galimo nestabilumo, medžiaga išlieka labai kokybiška ir esant submilimetriniams atstumams, elektronų pernaša joje yra balistinė. Nėra žinoma jokia kita medžiaga, kuri būdama tokio storio kaip grafenas, turėtų tokias geras metalams būdingas savybes [2, 10, 11].

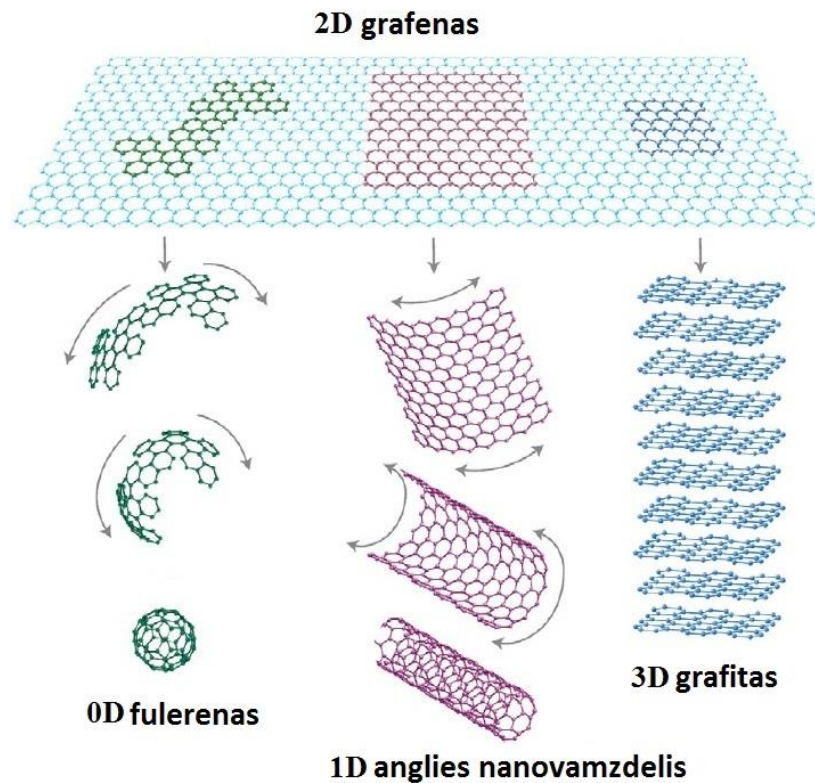


4 pav. Grafeno gardelės struktūra [11]

Grafeno sluoksnyje anglies atomai yra susijungę sp^2 ryšiais, o atstumai tarp jų yra maždaug 1,4 Å. Tai nulemia grafeno sluoksnio tvirtumą. Jei ant pirmo grafeno sluoksnio uždėdami dar mažiau nei 10 grafeno sluoksnių, tokia struktūra vis dar vadinama grafenu. Jei struktūrą sudaro daugiau nei dešimt sluoksnių, gauname grafitą [12].

Verta paminėti, kad anglis turi keletą alotropinių modifikacijų, t.y. deimantas, fulerenas, grafitas ir sintetinė medžiaga karbinas [13]. Tokie anglies alotropai pasižymi plačiu cheminių, fizinių ir morfologinių savybių spektru. Tai reiškia, jog anglis skirtingose struktūrose gali turėti visiškai skirtingas savybes. Iki šiol deimantas buvo žinomas kaip tvirčiausia medžiaga. Tuo tarpu grafitas yra laikomas viena minkščiausių medžiagų, kuri naudojama kaip labai efektyvus kietosios būsenos

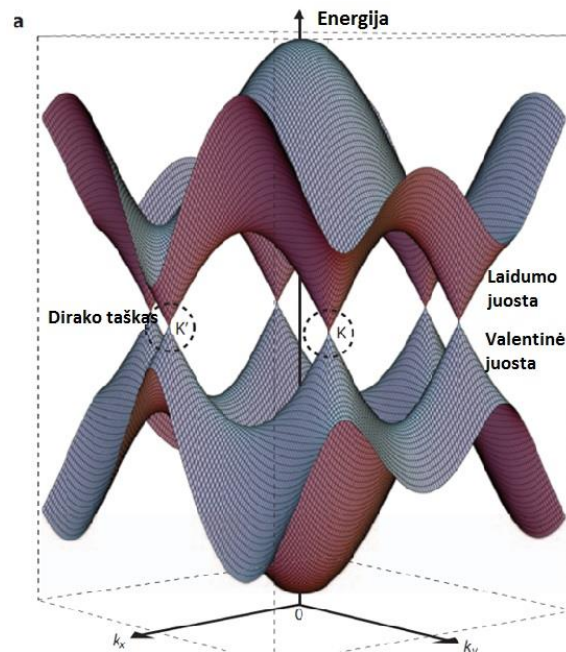
lubrikantas. Tokiose medžiagose kaip grafitas, grafenas, fulerenai ir anglies nanovamzdeliai anglies atomai priklauso D_{3h} taškinei grupei, kur atstumas tarp anglies atomų yra maždaug $1,42 \text{ \AA}$, o kampai tarp atomų yra lygūs maždaug 120° . Šiuo atveju grafenas yra dvimatė anglies atomų, turinčių sp^2 hibridizaciją, heksagoninė struktūra. Grafenas yra pagrindinė kitų anglies medžiagų dalis. Pavyzdžiui, grafitas (3D) gaunamas sukeliant vieną ant kito grafeno (2D) lakštus, anglies nanovamzdeliai (1D) gaunami grafeną susukant į vamzdelį, o jį sulanksčius į sferinę formą gaunamas fulerenas (0D). Iš visų anglies formų, grafenas yra labiausiai chemiškai reaktyvus, nes kiekvienas jame esantis anglies atomas dėl 2D struktūros gali dalyvauti cheminėse reakcijose ir abiejų grafeno lakšto pusių [10, 14].



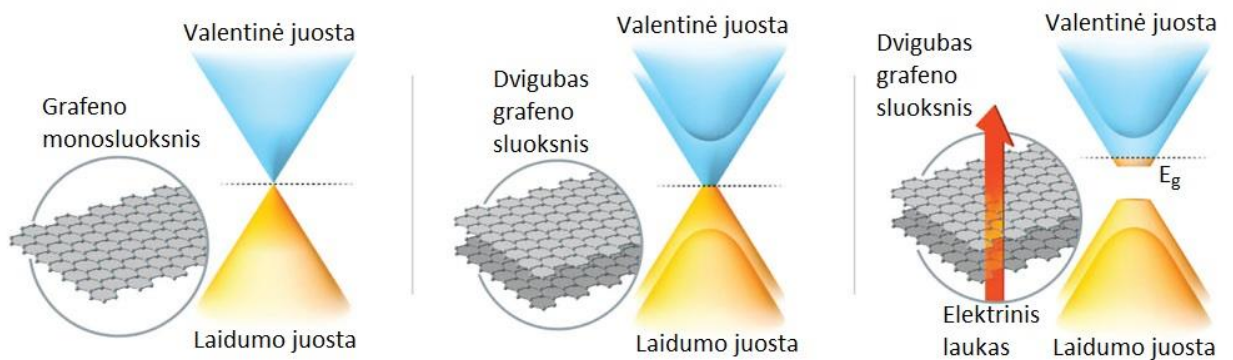
5 pav. Grafeno transformavimas į fulereną, anglies nanovamzdelį ir grafitą [9]

Kadangi vienasluoksnis grafenas pasižymi tuo, jog jo laidumo bei valentinė juostos susikerta Dirako taške, jis neturi draustinių energijų juostų tarpo E_g . Dėl tokios unikalios topologijos, grafeno energijos dispersijos kreivės yra kitokios palyginus su puslaidininkiu, nes yra tiesinės. Dėl kvantinių mechaninių šuolių tarp grafeno sub-gardelių susiformuoja dvi energijos juostos. Šios juostos kertasi Briuleno zonos krašte, suformuodamos kūginį energijos spektrą ties K ir K' Dirako taškais (6 pav.) [14]. Jei turėsime dviejų ar daugiau sluoksnių grafeną, tarp sluoksnių atsiras elektrinis laukas, dėl kurio

valentinė ir laidumo juostos atsiskirs. Tokiu atveju bus sukurtas draustinių energijų juostų tarpas (7 pav.) [8].



6 pav. Grafeno energijos juostų diagrama. Laidumo ir valentinė juostos susikerta taškuose K ir K', kurie dar yra vadinami Dirako taškais [14]



7 pav. Grafeno juostinė sandara ir draustinės juostos tarpo priklausomybė nuo grafeno sluoksnių skaičiaus [15]

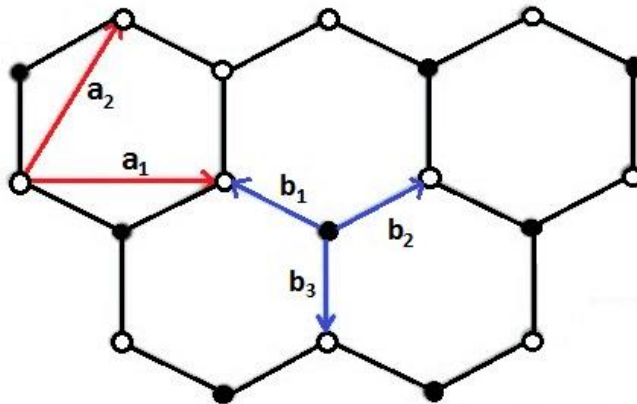
Nelegiruotame grafene Fermi lygmuo yra ties Dirako tašku. Šiame taške būsenų tankis yra lygus 0, todėl grafeno elektrinis laidumas yra labai mažas. Tačiau Fermi lygmuo gali būti keičiamas, veikiant elektriniu lauku ir, priklausomai nuo to elektrinio lauko poliarizavimo, grafenas gali būti n tipo arba p tipo, t. y. grafenas gali būti legiruotas elektriniu lauku. Taip pat grafenas gali būti legiruojamas jo

paviršiuje sugeriant vandenį arba amoniaką. Legiruoto grafeno elektrinis laidumas yra gana didelis, o kambario temperatūroje gali būti aukštesnis net už vario elektrinį laidumą [16].

Arti Fermi lygmens elektronų ir skylių dispersija yra tiesinė. Kadangi efektinė krūvininkų masė priklauso nuo energijų juostų išlinkimo, šiuo atveju esant tiesinei santykinai dispersijai, galima teigti, jog eksitonai neturi masės. Lygtis, aprašanti krūvininkų sužadinimą grafene yra visiškai tokia pat kaip Dirako lygtis masės neturintiems fermionams, judantiems pastoviu greičiu [16].

3. Grafeno optika

Norint nagrinėti optinius reiškinius grafene, pirmiausia detaliau susipažinsime su grafeno gardelė.



8 pav. Grafeno gardelė [17]

Grafeno gardelė pavaizduota 8 pav. Jos pagrindiniai vektoriai aprašomi taip: $a_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}\right) a$ ir $a_2 = (0,1)a$, kai a yra gardelės konstanta $a \approx 0,14 \text{ nm}$. b vektoriai aprašomi: $b_j = \left(\frac{a}{2}\right) (\cos\varphi_j, \sin\varphi_j)$, kur $\varphi_j = \frac{\pi}{3} + \frac{2\pi j}{3}$, $j=0,1,2$.

Elektronų, esančių grafene, spektras aprašomas tokia formule:

$$E_{kl} = \frac{(-1)^l \Delta |e^{ikb_1} + e^{ikb_2} + e^{ikb_3}|}{3}, \quad l=1,2 \quad (1)$$

čia $k = (k_x, k_y)$ yra elektronų bangos skaičius. b_1 , b_2 , b_3 žymi gardelės vektorius, o l valentinę (1) ir laidumo (2) juostas.

Kaip jau minėta 2 skyriuje, laidumo ir valentinė juostos liečiasi šešiuose taškuose (6 pav.), kurie vadinami Dirako taškais ir žymimi $Q_1, Q_2 \dots Q_6$.

Esant nulinei temperatūrai, kai grafenas yra nelegiruotas, valentinė juosta yra pilnai užpildyta, tuo tarpu laidumo juosta yra tuščia. Tokiu atveju Fermi lygmuo yra ties šešiais Dirako taškais, ties kuriais elektronų dispersija yra tiesinė [18, 19].

$$E_{kl} = (-1)^l V |\tilde{k}|, \quad (2)$$

$$\text{kai } \tilde{k} = k - Q_i, |\tilde{k}|a \ll 1, V \cong 10^6 \frac{m}{s}.$$

Tokia tiesinė dispersija ties Fermi lygmeniu sąlygoja neįprastus elektrodinaminius reiškinius, tokių kaip grafeno laidumo priklausomybė nuo dažnio, tiesinė judesio kiekio relaksacija, kurie gali būti naudingi pritaikant grafeną THz fizikoje.

3.1. Grafeno optinės savybės

Grafeno pralaidumas $T = |t|^2$, atspindys $R = |r|^2$ bei sugertis $A = 1 - T - R$ yra priklausomi nuo laidumo $\sigma(\omega)$. Taip yra todėl, kad pralaidumo amplitudė t , aprašoma formule:

$$t = 1 + r = \frac{1}{1 + \frac{2\pi\sigma(\omega)}{c}} \quad (3)$$

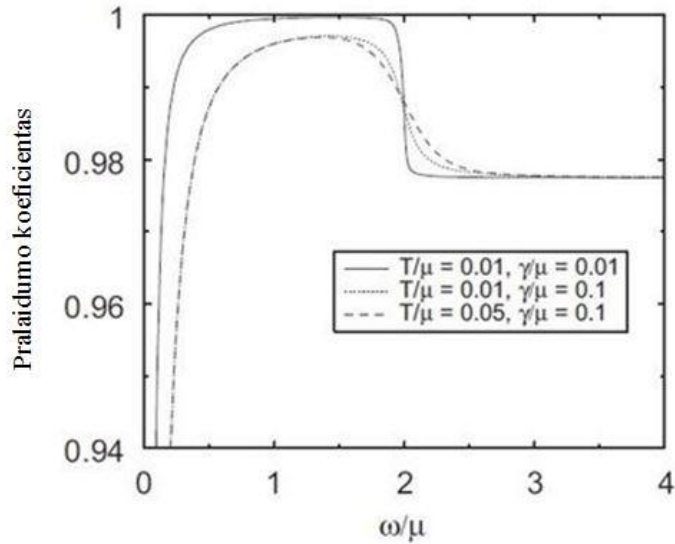
Tuo tarpu laidumas priklauso nuo dažnio. Laidumas grafene yra tarpjuostinio (*inter-band*) laidumo ir subjuostinio (*intra-band*) laidumo suma [19, 20]:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{intra}(\omega) + \sigma_{inter}(\omega) \quad (4)$$

Esant labai aukštiems dažniams (t. y. $\omega \gg \max\{T, \mu\}$, T - temperatūra, μ - cheminis potencialas), pralaidumo (T) ir sugerties (A) koeficientai [18, 19]:

$$T = 1 - A = \frac{1}{\left(1 + \frac{\pi\alpha}{2}\right)^2} \approx 1 - \pi\alpha, \quad (5)$$

kur $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$ [18, 19]. Pralaidumo koeficiento priklausomybė nuo dažnio pavaizduota 9 pav.



9 pav. Grafeno pralaidumo koeficiento priklausomybė nuo ω/μ santykio [18]

Taip pat, žinodami grafeno laidumą, galime apskaičiuoti ir grafeno lūžio rodiklį [20]. Kadangi, Ampero dėsnis nusako, jog

$$\nabla \times H = J + \frac{\partial D_0}{\partial \tau} = \frac{\partial D}{\partial \tau}, \quad (6)$$

čia J yra srovės tankis, aprašomas formule

$$J = \frac{\sigma_0}{\delta} E, \quad (7)$$

kur σ_0 žymi elektrinį laidį, δ – grafeno storį, E – elektrinio lauko vektorių, kuris nusakomas $E = E_0 e^{+i\omega\tau}$ formule, $D_0 = \varepsilon_0 E$ – dielektrinė slinktis vakuume, $D = \varepsilon_r \varepsilon_0 E$ - grafeno dielektrinė slinktis [20].

Viską perkėlus į (6) lygtį, gauname:

$$\frac{\sigma_0}{\delta} E + i\omega \varepsilon_0 E = i\omega \varepsilon_r \varepsilon_0 E \quad (8)$$

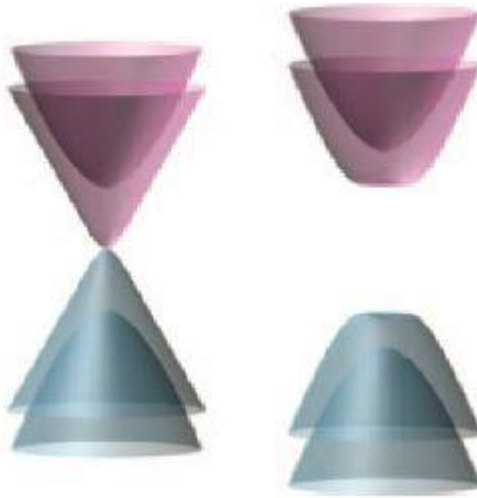
Iš (8) lygties gauname santykinę dielektrinę konstantą:

$$\varepsilon_r = 1 - i \frac{\sigma_0}{\omega \varepsilon_0 \delta} \quad (9)$$

Į (9) įrašius $\sigma_0 = \frac{\pi\alpha}{z_0}$ ir $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$, gauname lūžio rodiklį [22]:

$$n = \sqrt{\varepsilon_r} = \sqrt{1 - i \frac{\alpha\lambda}{2\delta}} \quad (10)$$

Draustinės juostos tarpas tarp valentinės ir laidumo juostų (vienasluoksniame arba dvisluoksniame grafene) yra nusakomas subgardelės simetrijos. Dvisluoksniame grafene tokia simetrija gali būti gana lengvai modifikuojama, chemiškai legiruojuojant grafeną arba pridodant skersinį elektrinį lauką (keičiant užtūros įtampą). Tokia grafeno gardelės simetrijos modifikacija keičia draustinės juostos tarpo dydį, t. y. keičia grafeno optinę sugertį [21].



10 pav. Kairėje - švaraus grafeno energijos spektras, dešinėje - legiruoto grafeno energijos zonos [21]

Renkantis grafeno legiravimą cheminiu būdu, cheminis potencialas, žymimas μ , gali keisti krūvininkų koncentraciją (žymima η) [22].

$$\mu = E_F = \frac{\sqrt{\pi\eta}}{h} \quad (11)$$

Jei fotonų, krentančių į vienasluoksnių grafeno paviršių, energijos yra $\hbar\omega < 2|\mu|$, dėl Pauli principo, kai laidumo juosta yra pilnai užpildyta elektronais ir kiti krūvininkai nebegali būti sužadinti į aukštesnį lygmenį, todėl tarpjuostiniai šuoliai nėra įmanomi. Tokia savybė leidžia keisti sugertį grafene [22].

Grafene esančių laisvųjų elektronų optiniai šuoliai lemia grafeno absorbciją EM spinduliutei, apimančiai spektrą nuo regimosios spinduliuotės iki tolimojo IR ir terahercinio ruožo. Optinis laidumas šiame ruože gali būti aprašomas Drudes formule:

$$\sigma(\omega) = \frac{iD_{Gr}}{\pi(\omega+i\Gamma)}, \quad (12)$$

kur $D_{Gr} = \frac{2E_F\sigma_{uni}}{\hbar}$ žymi Drudės svorio koeficientą grafene, $\sigma_{uni} = \frac{\pi e^2}{2h}$ yra universali optinio laidumo konstanta grafene, kai turime tiesinę dispersiją, Γ^{-1} – slopinimo greitis. Naudodamiesi užtūros lauku, galima padidinti krūvininkų tankį net iki $\eta \sim 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ [22].

3.2. Grafeno plazmonika

Infraraudonojoje ir terahercinėje srityje optines savybes nulemia plazmonai. Plazmonai yra kvazidalelės arba kitaip – kolektyvinis elektronų dujų tankio svyravimas kristale [20]. Įprastai metaluose plazmoniniai dažniai stebimi ties regimąja ir artima IR spektro sritimis. Tuo tarpu grafene plazmonai stebimi spektro diapazone nuo artimosios IR iki tolimosios IR bei (0,1 – 10) THz srityje. Taip pat, kaip jau minėta anksčiau, skirtingai nei metaluose, grafene krūvininkų tankis gali būti keičiamas naudojant elektrostatinį arba cheminį legiravimą [22].

Plazmonų dažnis grafene gali būti aprašomas tokia formule [21, 22]:

$$\omega_{pl}(q) = \left[\frac{8E_F\sigma_{uni}k_{pl}}{\hbar\varepsilon} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (13)$$

kur $\sigma_{uni} = \frac{\pi e^2}{2h}$ yra universali optinio laidumo konstanta grafene, E_F – Fermi energija, k_{pl} – plazmonų impulsas, ε – dielektrinė konstanta [21, 22].

Kadangi grafeno Fermi energija $E_F \propto \eta^{\frac{1}{2}}$, tai iš (13) formulės gaunamas grafeno plazmonų dažnis $\omega_{pl} \propto \eta^{\frac{1}{4}}$ [21, 22].

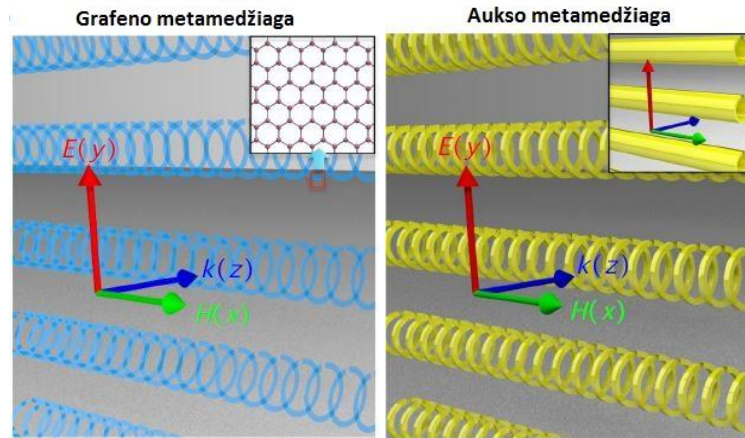
Paviršiniai plazmonai yra labai svarbūs ultrajautriuose optiniuose biojutikliuose, kvantiniame informacijos apdorojime ir optinėse metamedžiagose. Grafenas yra pranašesnis už metalus, nes metaluose plazmoninis rezonansas yra nekoherentiškas, todėl metalai yra mažiau tinkami optiniams prietaisams, todėl plazmonikoje grafenas tampa patrauklesnis nei metalai [23].

4. Grafeno metamedžiagos

Metamedžiagos – tai periodinės metalo-dielektriko struktūros, sudarytos iš pasikartojančių elementų, dar dažnai vadinamų metaatomais. Metaatomų matmenys yra mažesni už tiriamo diapazono bangos ilgį, todėl jie su šviesa sąveikauja kitaip nei įprastiniai atomai. Metamedžiagos pasižymi savybėmis, kurios natūraliai gamtoje nėra aptinkamos. Tokių metamedžiagų veikimą lemia ne pačio metalo, iš kurio jos padarytos, fizinės savybės, bet struktūrų matmenys bei forma. Naudojant metamedžiagas, stebimas neigiamas lūžio rodiklis, hiper rezoliucija, tobula sugertis, optinis netiesiškumas ir t.t. Metamedžiagos gali veikti visiems bangos ilgiams: UV, regimasis spektras, IR, THz, mikrobangos, radijo bangos [24, 25].

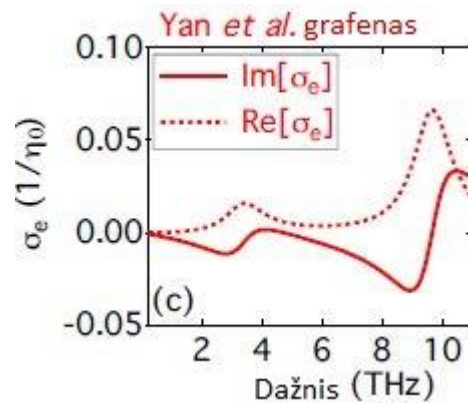
Kadangi natūraliai medžiagos turi gana prastą elektrinį ir magnetinį atsaką THz spinduliuotei, metamedžiagos yra tinkamas pasirinkimas kuriant optinius komponentus THz spektrinei sričiai [25]. Todėl šiame skyriuje apžvelgiu keletą straipsnių, aprašančių metamedžiagų sąveiką su THz spinduliuote.

Grafenas pasižymi ypatingomis elektrinėmis bei mechaninėmis savybėmis, jis yra labai perspektyvus sumažintuose iki atominės skalės įrenginiuose. Kadangi grafenas šiuo metu yra populiarus THz optikos tyrimuose, Nian-Hai Shen et al. straipsnyje [26] lyginamos metamedžiagos, pagamintos iš c formos grafeno ir aukso elementų. Plačiausiai naudojamas metamedžiagų elementas – žiedas su tarpeliu, arba kitaip c formos elementas. Būtent tokia geometrija pasirenkama todėl, kad turint metamedžiagą, sudarytą iš žiedelių su tarpeliu, yra įmanoma pasiekti neigiamą magnetinę skvarbą [26].



11 pav. Metamedžiagos struktūra su grafeno (kairėje) ir aukso (dešinėje) elementais. Elementų diametras $D = 5 \mu\text{m}$, gardelės konstanta $a = 6 \mu\text{m}$, žiedo plotis $w = 500 \text{ nm}$, tarpelio dydis $g = 500 \text{ nm}$ [26]

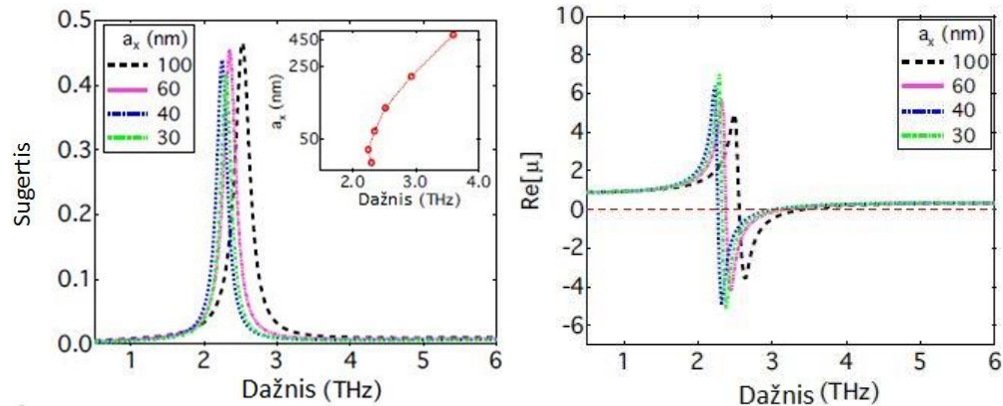
THz spinduliuotė krinta lygiagrečiai metamedžiagos struktūrai, kuri pavaizduota 11 pav. Metamedžiagos elementai atskiriami dielektriniu sluoksniu (polimeru). Modeliuojant grafeno metamedžiagos ir THz spinduliuotės sąveiką buvo pasitelkti realiai eksperimentiškai gauti grafeno elektriniai parametrai, publikuojami Yan et al. Straipsnyje (12 pav.) [27].



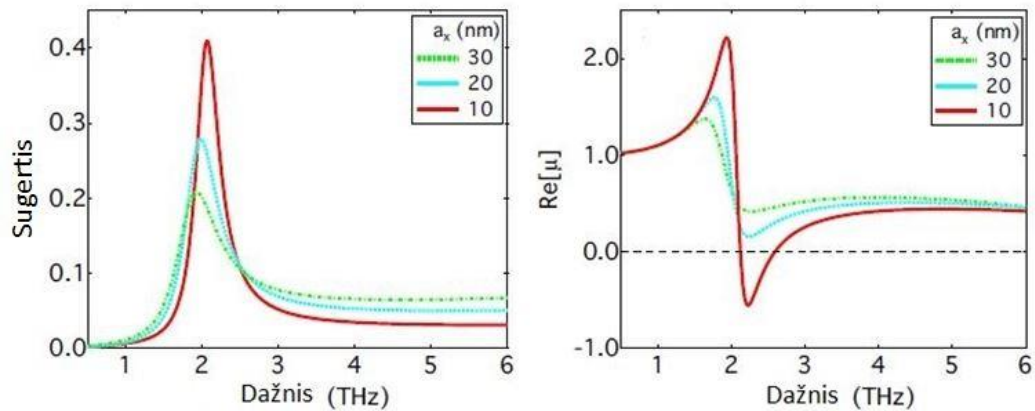
12 pav. Efektyvaus grafeno elektrinio laidumo priklausomybė nuo dažnio, modeliuojama pagal eksperimentiškai gautus grafeno parametrus, publikuotus Yan et. al. straipsnyje [26]

Varijuojant tarpus tarp žiedelių a_x (nuo 100 iki 30 nm) buvo modeliuojamas tiriamų metamedžiagų magnetinis atsakas. Mažiausias galimas tarpas tarp aukso žiedelių yra 30 nm, nes juos suartinus dar labiau, aukso žiedeliai susijungtų į vamzdelius ir struktūra netektų metamedžiagos savybių. Taigi, mažinant a_x , grafeno medžiagoje magnetinis rezonansas stiprėja, tačiau net kai $a_x=30 \text{ nm}$, jis nėra pakankamas pasiekti neigiamą efektyviąją magnetinę skvarbą. Tuo tarpu visais atvejais, kai a_x variuoja nuo 100 iki 30 nm, metamedžiagoje iš aukso žiedelių stebimas stiprus

magnetinis rezonansas ir neigiama magnetinė skvarba. Dėl mažų sklaidos nuostolių auksinėje metamedžiagoje pasiekiamas magnetinis rezonansas yra stipresnis nei metamedžiagoje su grafeno žiedeliais. Todėl šiuo atveju aukso metamedžiaga yra pranašesnė už grafeno metamedžiagą. Tačiau toliau mažinant atstumą tarp grafeno metamedžiagos elementų ($a_x=30-10$ nm), magnetinis rezonansas ima sparčiai stiprėti ir kai $a_x=10$ nm, pasiekiamaneigiama magnetinė skvarba [26].



13 pav. Metamedžiagos su aukso elementais sugerties spektras (a) bei magnetinės skvarbos priklausomybė nuo dažnio (b) [26]

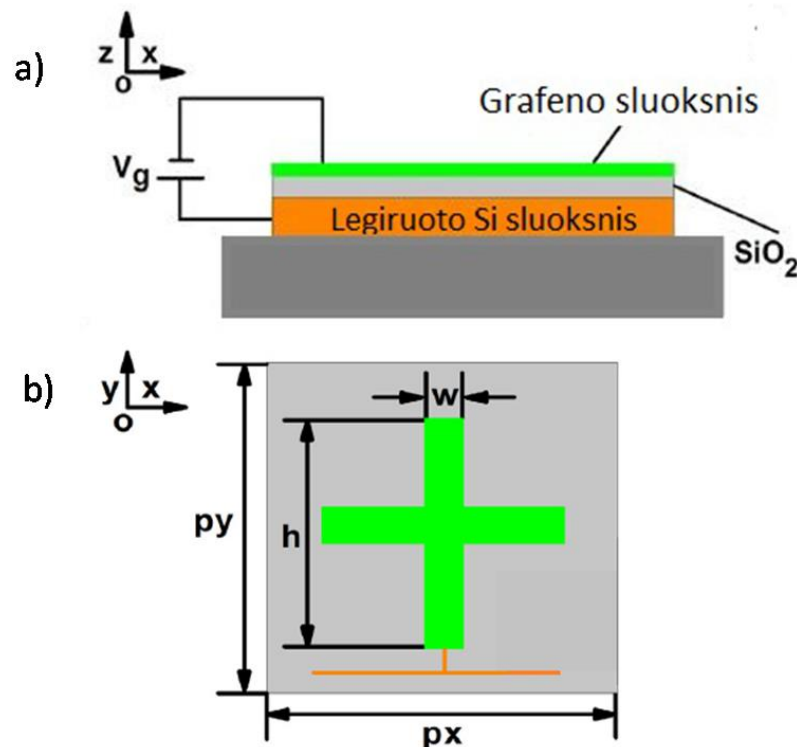


14 pav. Metamedžiagos su grafeno elementais sugerties spektras (a) bei magnetinės skvarbos priklausomybė nuo dažnio (b) [26]

Taigi, lyginant grafeno ir aukso metamedžiagas, grafenas pasižymi neigiama magnetine skvarba ir gana stipriu magnetiniu rezonansu, tačiau jis nėra toks stiprus kaip magnetinis rezonansas auksinėje metamedžiagoje. Tačiau nanometrinėje skalėje grafenas yra pranašesnis dėl savo reguliuojamų elektrinių savybių [26].

Xiaoyong He straipsnyje [28] taip pat nagrinėjamos grafeno metamedžiagos, tačiau vietoj grafeno lyginimo su kita medžiaga, čia buvo atliktas modeliavimas metamedžiagos, suformuotos iš

kryžiaus formos grafeno elementų, kurie yra užkelti ant SiO_2/Si padėklo, pralaidumas THz spinduliuotei.



15 pav. Grafeno/ SiO_2 /Si struktūros pjūvis (a), metamedžiagos elementas suformuotas iš grafeno (b) [28]

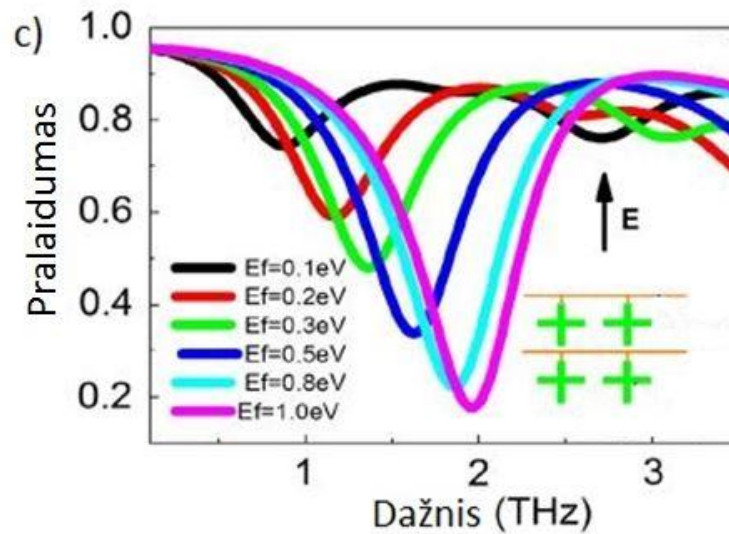
Prie tokios struktūros pridėjus elektrinį lauką galima keisti grafeno dielektrinę skvarbą, todėl grafeno metamedžiagos pralaidumas THz spinduliuotei gali būti moduluojamas. Grafeno metamedžiagos struktūros moduliacija priklauso nuo dipolinio rezonanso, atsirandančio ties aukštais dažniais (įprastos metamedžiagos su metaliniais elementais derinimas priklauso nuo LC rezonanso, kuriais aprašomas toks darinys) [28].

Modeliuojant THz spinduliuotės pralaidumo spektrą grafeno metamedžiagos elementuose, grafeno Fermi lygmeniui kylant, pralaidumo amplitudė smarkiai mažėja, o rezonanso smailė slenka į didesnių dažnių pusę, t.y. stebimas mėlynasis poslinkis (16 pav.). Taip pat, esant aukštai Fermi energijai, grafenas labiau pasižymi metalinėmis savybėmis, o tai lemia didesnę atspindį bei stipresnę sugertį. Tačiau jei krūvininkų koncentracija grafene yra pakankamai didelė, tuomet dominuoja atspindys, o spinduliuotės sugertis mažėja. Kylant Fermi lygmeniui, atspindys ir absorbcija didėja, todėl pralaidumas mažėja. Tuo tarpu mėlynąjį poslinkį lemia tai, jog grafeno metamedžiagos elemento

matmenys yra mažesni nei krintančios bangos ilgis, todėl toks metamedžiagos elementas gali būti prilyginamas dipolinei antenai. Santykis tarp dipolinės antenos ilgio ir jos rezonansinio bangos ilgio yra nusakomas:

$$2L_{antena} = \lambda_{rezonanso}, \quad (14)$$

kur $\lambda_{rezonanso} = \alpha + \beta \times n_{eff}$, α , β – koeficientai, nusakantys elementų geometriją ir dielektrines savybes. Kylant Fermi lygmeniui, n_{eff} mažėja, todėl mažėja ir $\lambda_{rezonanso}$, vadinasi, rezonansinis dažnis didėja [28].



16 pav. THz spinduliuotės pralaidumas grafeno metamedžiagoje, sudarytoje iš kryžiaus formos elementų, esant skirtingoms Fermi energijoms [28]

Nors tokia grafeno metamedžiaga eksperimentiškai nebuvo tyrinėta, atliekant teorinius modeliavimus su grafeno metamedžiagomis pastebėta, jog jos pasižymi geresniu THz spinduliuotės dažnio moduliavimu f_{mod} bei pralaidumo moduliavimo gyliu ($\approx 80\%$) nei įprastiniai THz spinduliuotės modulatoriai [28].

Baigiamojo darbo uždaviniai

Iš pateiktos literatūros apžvalgos seka tokie darbo uždaviniai:

Šiuo metu grafenas yra populiariausia anglies nanomedžiaga, kuri, kaip manoma, gali būti puikiai pritaikoma THz srities optikoje. Tačiau, fokusuojantys grafeno optiniai elementai dar nebuvo detaliam ištyrimui, o tai būtų labai svarbus uždavinys, siekiant sukurti kompaktiškas ir ant lusto talpinamas THz vaizdinimo sistemas.

Dar daugiau, mažėjant matmenims ir padėklų storiams, metalų difuzijos naudojimas formuojant planarinę struktūrą tampa problematišku, ir reikia ieškoti alternatyvių būdų difrakcinei medžiagų optikai kurti. Grafenas ir/ar kiti anglies nanodariniai dėl savo metalinių savybių galėtų būti tinkami kandidatai šiam pasirinkimui.

Tam reikia įsisavinti tinkamą grafeno perkėlimo ant silicio technologiją, kuri būtų tinkama naudoti aukštaomius silicio padėklus, kurie yra skaidrūs THz spinduliuotei.

Šiam tikslui pasiekti taip pat būtina įsisavinti įvairiapuses – elektrinę ir optinę – grafeno sluoksnių kokybės tikrinimo technologijas, kurios leistų įvertinti „Graphenea“ įmonės auginamo grafeno, uždėto ant aukštaomio silicio, parametrus.

Tam būtina įvertinti gautų grafeno sluoksnių galimybę juos panaudoti THz pasyvių optinių elementų formavimui, teoriškai modeliuojant optines savybes bei eksperimentiškai ištyrimui grafeno savybes THz dažnio elektriniuose laukuose.


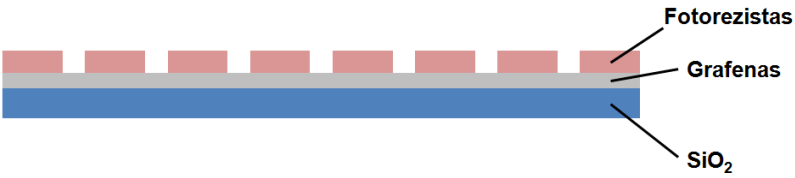


Šiame darbe, remiantis Optoelektronikos skyriaus Terahercų fotonikos laboratorijoje sukaupta patirtimi, konstruojant Frenelio zonines plokšteles ir fokusuojančius filtrus THz dažnių ruožui, išplečiame analogiškus tyrimus į anglies nanodarinių sritį.

5. Bandinių paruošimo technologija

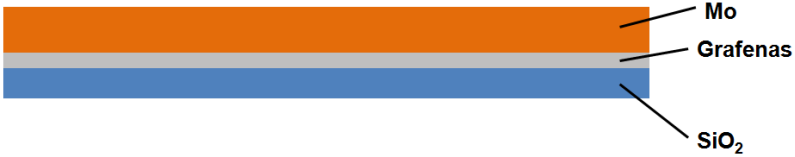



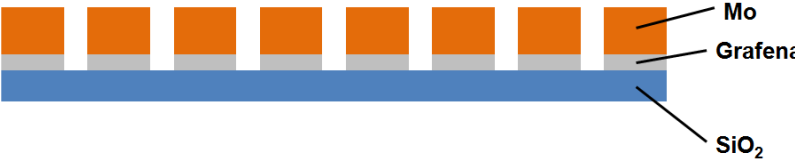

5.1. Grafeno zoninės plokštelės paruošimo technologija

Prieš atliekant grafeno tyrimus bei grafeno zoninės plokštelės veikimo THz srityje teorinius modeliavimus buvo tikimasi rasti tinkamą grafeno zoninės plokštelės gamybos technologiją. Eksperimentai buvo atliekami su dviem bandiniais F5784-54 ir F5784-32. Bandinių dizainas – fokusuojantys filtrai, išdėstyti zoninės plokštelės principu, dar kitaip vadinami „kryžiukais“ – buvo toks pats kaip tyrinėtuose darbuose [29, 30].

1 lentelė. F5784-32 bandinio zoninės plokštelės formavimo technologijos žingsniai.

Bandinys Nr. F5784-32		
1.	 <p>The diagram shows a cross-section of a substrate. At the bottom is a blue layer labeled 'SiO₂'. On top of this is a thin, light grey layer labeled 'Grafenas'.</p>	Grafenas perkeliamas ant SiO ₂ padėklo.
2.	 <p>The diagram shows the substrate from step 1. A red layer labeled 'Fotorezistas' is applied over the graphene. The red layer is patterned into a series of rectangular blocks, leaving gaps between them. Labels 'Grafenas' and 'SiO₂' point to the underlying layers.</p>	Bandinys padengiamas fotorezistu (AZ1518), atliekama lazerinė litografija, kurios metu fotoreziste suformuojamos kryžiukų struktūros.
3.	 <p>The diagram shows the substrate after the photoresist has been removed. The red blocks are gone, and the light grey graphene layer is now missing in the gaps between the remaining red blocks. Labels 'Fotorezistas', 'Grafenas', and 'SiO₂' are present.</p>	Bandinys laikomas Argono plazmoje 1 val. Kryžiukų vietose (kur nėra fotorezisto) pašalinamas grafenas.
4.	 <p>The diagram shows the final stage. The red photoresist has been completely removed. The substrate now consists of a blue SiO₂ layer with a pattern of light grey graphene blocks (the 'kryžiukai') on top. Labels 'Grafenas' and 'SiO₂' are present.</p>	Bandinys virinamas acetone (30 min, 80°C). Pašalinamas rezisto sluoksnis. Lieka tik SiO ₂ /grafenas su tuščiomis kryžiukų struktūromis.

2 lentelė. F5784-54 bandinio zoninės plokštelės formavimo technologijos žingsniai.

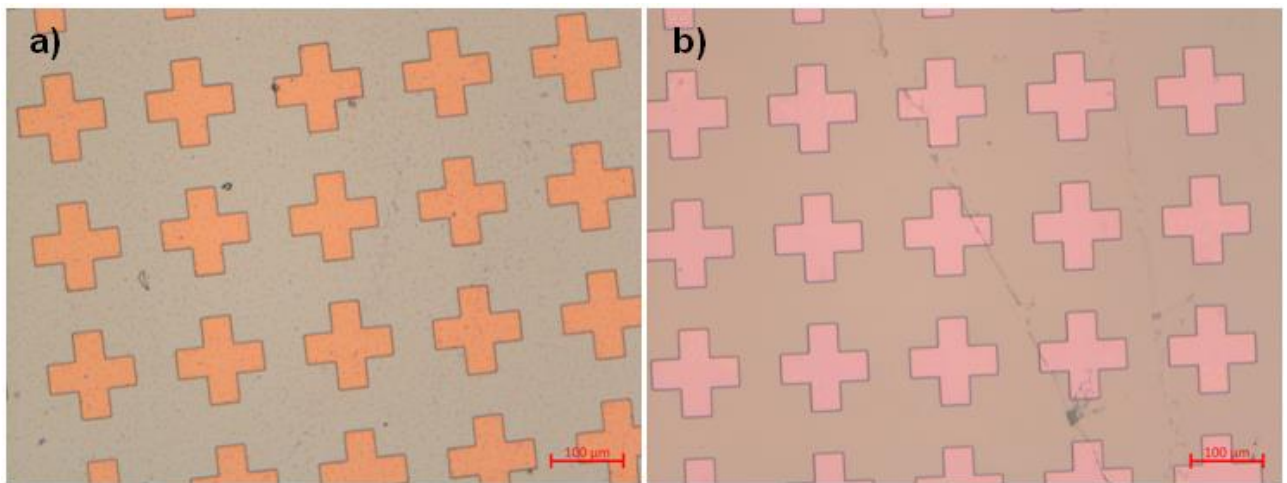
Bandinys Nr. F5784-54		
1.		Grafenas perkeliamas ant SiO ₂ padėklo. Ant grafeno užgarinamas ~160 nm molibdeno (Mo) sluoksnis.
2.		Bandinys padengiamas fotorezistu (AZ1518), atliekama lazerinė litografija, kurios metu fotoreziste suformuojamos kryžiučių struktūros.
3.		Bandinys 45 s laikomas Chromo tirpale Cr:H ₂ O (1:1). Kryžiučių vietose (ten, kur nėra fotorezisto) nuėsdinamas molibdenas.
4.		Bandinys laikomas Argono plazmoje 1 val. Kryžiučių vietose (kur nėra fotorezisto ir molibdeno) pašalinamas grafenas.
5.		Bandinys laikomas acetone, pašalinamas rezisto sluoksnis.
6.		Bandinys 3 min 30 s laikomas chromo šėdiklyje (etch 18), tuomet

		nuplaunamas vandeniū. Pašalinamas molibdeno sluoksnis. Lieka tik SiO ₂ /grafenas su tuščiomis kryžiukų struktūromis.
--	--	---

Pirmiausia ant SiO₂ padėklo buvo perkeltas grafeno monosluoksnis (grafeno perkėlimo technologija aprašyta 5.2. skyriuje). Tam, kad būtų pasiekta geresnė adhezija tarp SiO₂ padėklo ir grafeno sluoksnio, bandiniai buvo atkaitinami krosnyje Argono atmosferoje 300°C temperatūroje 15 min.

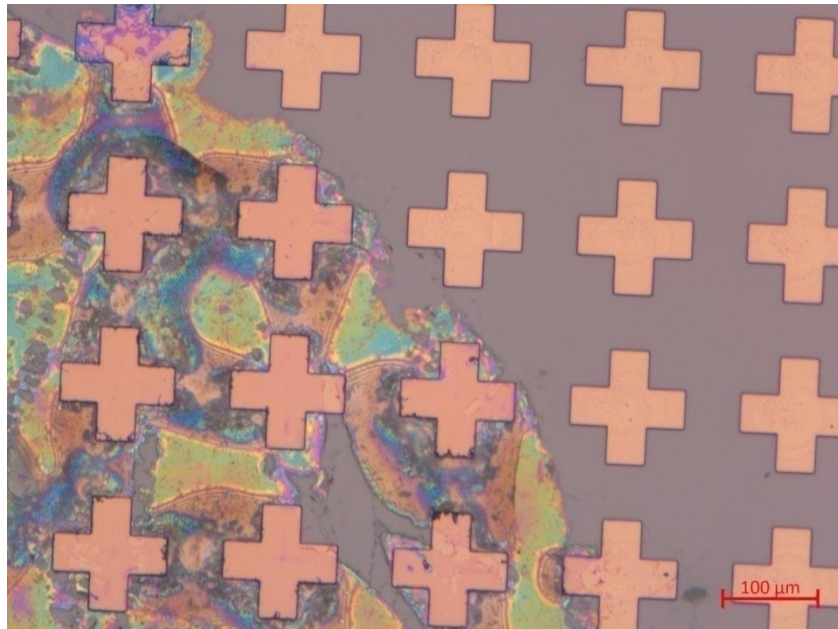
Ant F5784-54 bandinio magnetronu užauginamas ~160 nm Molibdeno sluoksnis (Mo garinimo laikas 800 s). Tuomet tam, kad būtų pasiekta geresnė adhezija tarp Molibdeno ir grafeno, bandinys vėl buvo atkaitinamas krosnyje Argono atmosferoje 300°C temperatūroje 15 min. Ant F5784-32 bandinio niekas užgarinta nebuvo.

Su abiem bandiniais buvo atlikta lazerinė litografija, kurios metu ant bandinių paviršiaus buvo suformuotos kryžiukų struktūros (kryžiuko aukštis 150 μm, šakos plotis 40 μm).



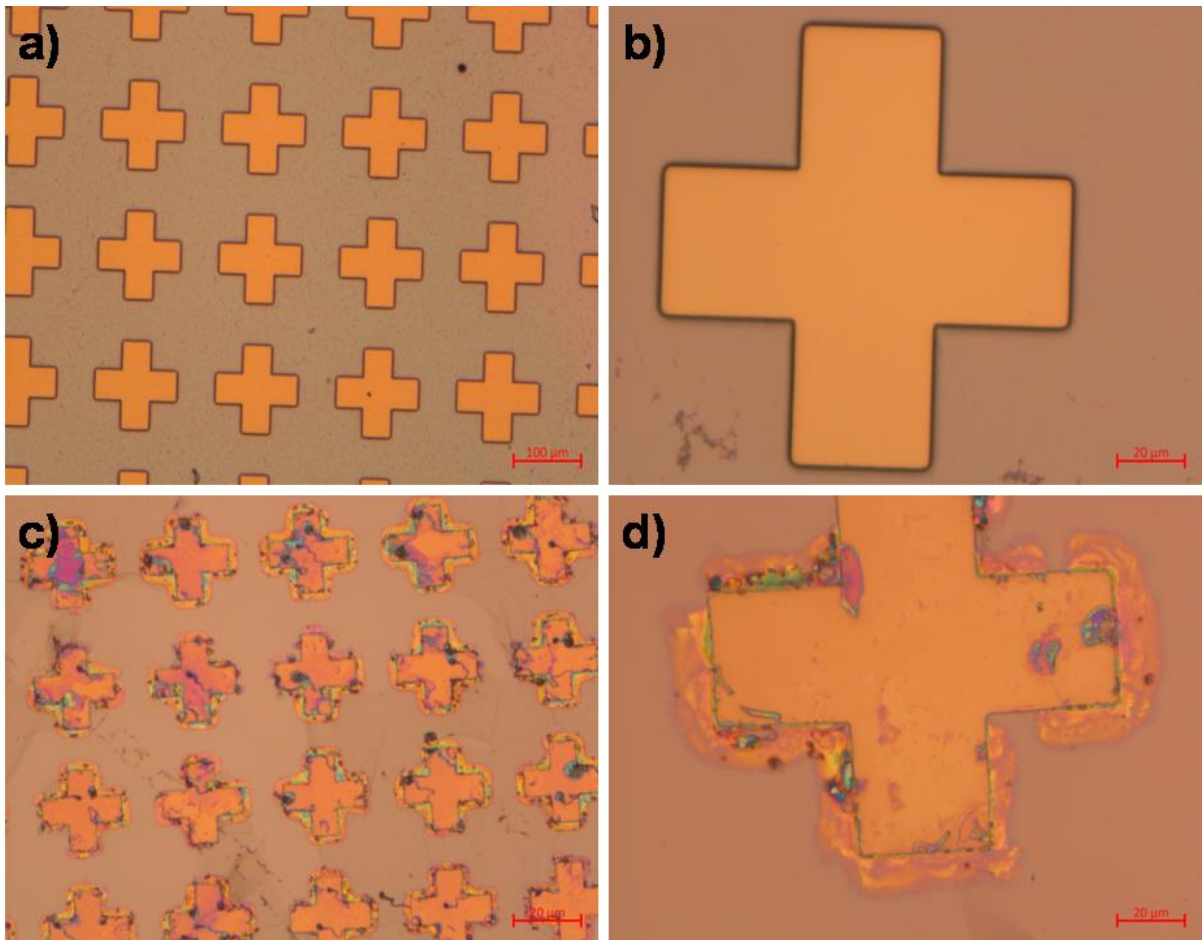
17 pav. Lazerinės litografijos būdu suformuotos kryžiukų struktūros F5784-32 (a) ir F5784-54 (b) bandiniuose, matomos per optinį mikroskopą

Tam, kad kryžiukų vietose grafenas liktų atviras, turi būti nuėsdintas molibdenas. Tuo tikslu acetone buvo pašalintas fotorezistas, tuomet bandinys 45s buvo laikomas Chromo tirpale Cr:H₂O (1:1), kol „kryžiukų“ vietose (ten, kur nėra rezisto) buvo nuėsdintas molibdeno sluoksnis.



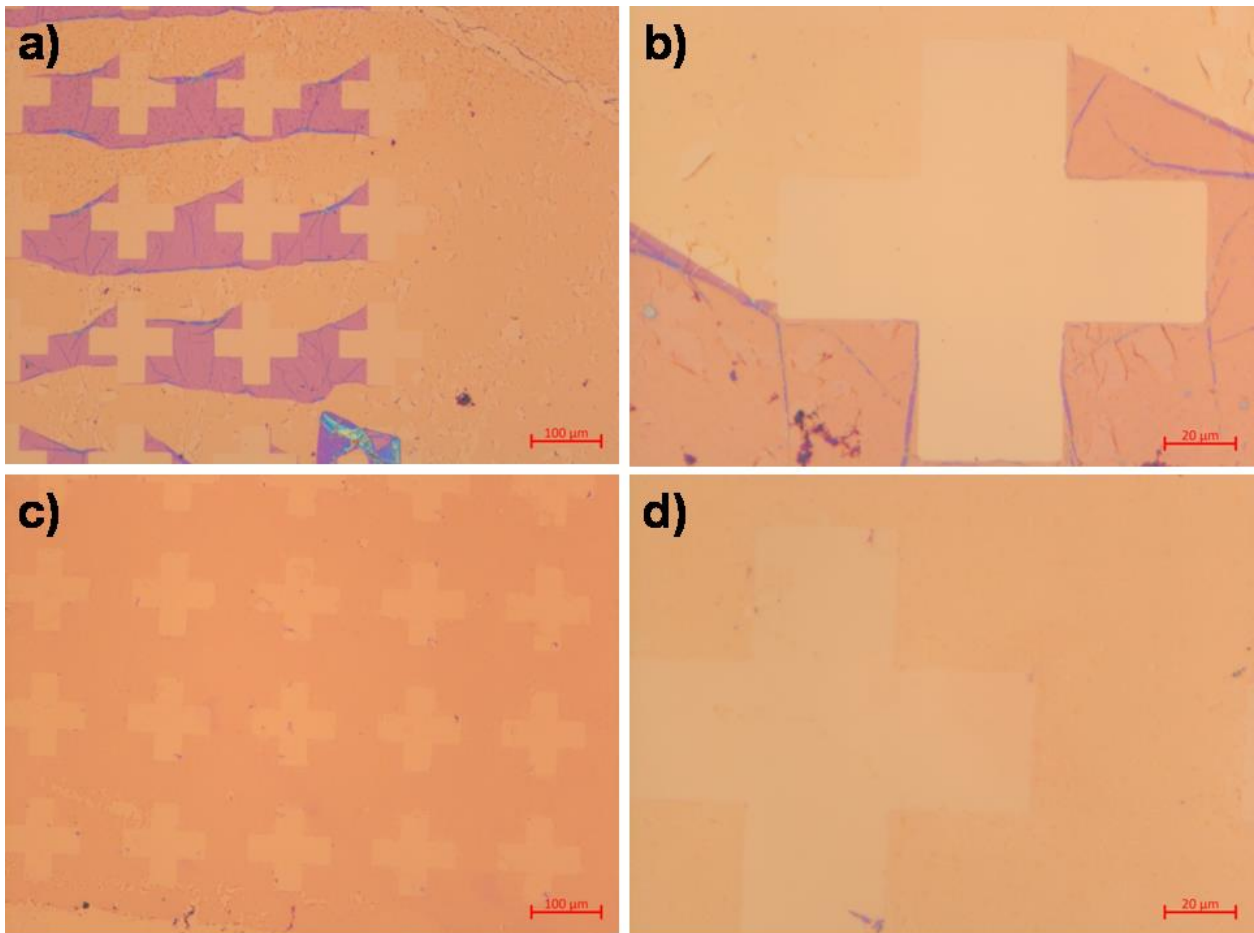
18 pav. F5784-54 bandinys po molibdeno sluoksnio, esančio ties „kryžiukais“, ėsdinimo. Pro optinį mikroskopą matoma pilka spalva žymi molibdeno sluoksnį, esantį ant grafeno; rausva spalva (kryžiukai) grafenas; spalvota sritis – likęs fotorezistas

Tolimesnis žingsnis – pašalinti grafeną tose vietose, kuriuose yra suformuoti „kryžiukai“. Kadangi grafeną pašalinti cheminiais būdais yra labai sudėtinga, buvo pasirinkta grafeno sluoksnį pašalinti naudojant Argono plazmą, kai Ar atomai „nudaužo“ grafeno atomus. Tokiu tikslu abu bandiniai (F5784-32 ir F5784-54) buvo patalpinti į Plazmos sustiprinto cheminio garų nusodinimo (angl. *Plasma-enhanced chemical vapor deposition*, PECVD) kamerą. Abu bandiniai Ar plazmoje buvo laikomi 1val.



19 pav. Pro optinį mikroskopą matomas F5784-32 bandinys po grafeno šalinimo Ar plazma (a-b), kur rusva spalva žymi fotorezistą, oranžinė spalva (kryžiukai) žymi SiO_2 . Pro optinį mikroskopą matomas F5784-54 bandinys po grafeno šalinimo Ar plazma (c-d), kur rusva spalva žymi molibdeno sluoksnį, oranžinė spalva (kryžiukai) žymi SiO_2 , o spalvotos sritys žymi likusį fotorezistą

Toliau atliekamas paskutinis žingsnis, kurio tikslas – gauti SiO_2 /grafeno plokštelę, kai grafene yra suformuotos tuščios „kryžiukų“ struktūros. Norint pasiekti tokį rezultatą, F5784-32 bandinyje turi būti pašalintas ant viršaus esantis fotorezisto (AZ1518) sluoksnis, todėl bandinys yra virinamas acetone 30 min 80°C temperatūroje. Tuo tarpu F5784-54 bandinys 3 min 30 s yra laikomas chromo esdiklyje (etch 18) ir vėliau nuplaunamas vandeniu, kad nusivalytų molibdeno sluoksnis.



20 pav. Pro optinį mikroskopą matomas F5784-32 bandinys po rezisto nuvalymo (a-b). „Kryžiukų“ vietose yra pašalintas grafenas. Violetinė spalva žymi nenusivaliusį fotorezistą. F5784-54 bandinys po fotorezisto ir molibdeno pašalinimo (b-d)

Norint įsitikinti, kad „kryžiukų“ vietose grafeno sluoksnis buvo pašalintas, atliekami Ramano spektroskopiniai matavimai, aprašyti 7.1.2. skyriuje.

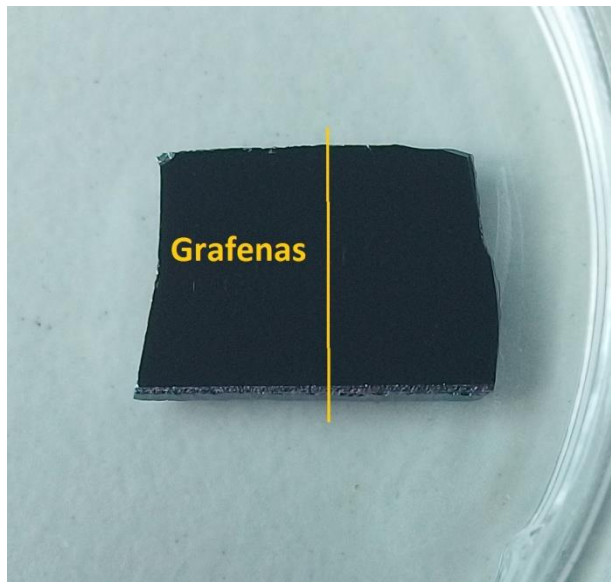
5.2. Bandinio su 1, 2 ir 3 grafeno sluoksniais paruošimo technologija

Kadangi grafenas yra užkeltas ant Silicio plokštelės, atliekant 6 skyriuje 1, 2, 3 ir 4 punktuose nurodytus matavimus, norima gauti tik grafeno charakteringas savybes, todėl tik pusė silicio plokštelės yra padengiama grafenu, kad išmatavus grafeno/silicio ir tik silicio vietas ir paskaičiavus duomenų skirtumą būtų gauti tik grafeno rezultatai.

Grafenas ant silicio plokštelės uždedamas šlapiojo perkėlimo būdu (angl. *Wet transfer process*):

1. Atpjaunamas reikiamo dydžio ant vario (Cu) užauginto grafeno gabalėlis. Grafenas gautas iš „Graphenea“ įmonės, auginamas cheminio garų nusodinimo būdu (angl. *Chemical Vapor Deposition*, CVD);
2. Cu/grafeno bandinys (grafenu į viršų) dedamas į centrifūgą, įjungiamas vakuumas. Centrifūgoje nustatoma programa G ($v=23,1$; $s=2000$ apsisukimų, $t=1$ min);
3. Ant grafeno užlašinamas PMMA polimeras, centrifūga uždaroma, paleidžiama programa polimero padengimui;
4. PMMA padengus bandinį, bandinys dedamas į džiovinimo krosnelę (*Kambič VS-M*) ir kaitinamas 150°C temperatūroje 30 min, PMMA turi sukietėti;
5. Išėmus bandinį iš krosnies, reikia nupjauti jo kraštus, nes padengiant Cu/grafeno bandinį PMMA, polimeras galėjo patekti ir ant bandinio apačios;
6. Tam, kad būtų nugrauztas varis, bandinys dedamas į NaOH tirpalą ir laikomas per naktį;
NaOH gamyba:
 - 20 g NaOH miltelių sumaišoma su 20 ml vandens, maišoma tol, kol milteliai gerai ištirpsta (pats tirpalas reakcijos metu įkaista);
 - Tuomet tirpalas pilamas į cilindrą, į kurį pripilama tiek vandens, jog tirpalo tūris būtų 50 ml, toliau maišoma.
7. Bandinys iš NaOH tirpalo perkeliamas ant vandens paviršiaus;
8. Bandinys perkeliamas ant HCl tirpalo paviršiaus (5 ml HCl, 60 ml H_2O), laikomas jame apie 5 min kol vario plokštelė atkimba ir nukrenta nuo grafeno;
9. Nukritus vario plokštei, grafenas ir ant jo esantis PMMA sluoksnis atsargiai perkeliamas ant švaraus vandens paviršiaus ir laikomas 20 min. Šis grafeno perkėlimo į švarų vandenį žingsnis iš viso kartojamas 3 kartus;
10. Tuomet grafenas perkeliamas į plokščią Peltje lėkštelę ant švaraus vandens paviršiaus, o Si padėklas įmerkiamas į vandenį ir pakišamas po grafenu. Traukiant Si plokštelę iš vandens, grafeno sluoksnis prilimpa prie Si;
11. Bandinys dedamas PMMA sluoksniu aukštyne ant kaitlentės ($\sim 45^{\circ}\text{C}$) ir laikomas ant jos tol, kol išsilygina grafeno/PMMA perkėlimo metu susidariusios „raukšlės“;

12. Kai raukšlių nebelieka, bandinys dedamas į džiovinimo krosnelę (*Kambič VS-M*) ir kaitinamas 5 min 80°C temperatūroje, tuomet 30 min 130°C temperatūroje;
13. Norint pašalinti ant grafeno esantį PMMA sluoksnį, atkaitintas bandinys įmerkiamas į chloroformą ir sandariai uždengus laikomas per naktį;
14. Bandinys atsargiai ištraukiamas, pamirkomas chloroforme ir merkiamas dar kartą į švarų chloroformą, laikomas jame 10 min;
15. Bandinys merkiamas į izopropanolį, o po to nusausinamas pučiant N₂.



21 pav. Tiriamasis bandinys: pusė silicio plokštelės padengiama grafeno sluoksniu

Tai atlikus, bandiniai buvo charakterizuojami žemiau aprašytais metodais.

Visas grafeno sluoksnio perkėlimo procesas buvo kartojamas norint bandinius padengti antru ir trečiu grafeno sluoksniais.

6. Eksperimentiniai metodai

Siekiant nustatyti grafenui būdingas savybes THz dažnio ruože buvo pagamintas bandinys, kuomet ant silicio plokštelės iš pradžių buvo užkeltas vienas, o vėliau antras ir trečias grafeno sluoksniai. Grafeno sluoksniai buvo charakterizuojami atliekant šiuos matavimus:

1. Siekiant patikrinti grafeno sluoksnių kokybę buvo atliekami Ramano spektroskopijos matavimai, kai ant silicio plokštelės buvo užkeltas vienas, du ir trys grafeno sluoksniai.
2. Siekiant patikrinti grafeno specifinę varžą buvo naudojamas 4 zondų metodas.
3. Norint pamatuoti terahercinės spinduliuotės sugertį grafene bei rasti elektrinius grafeno parametrus buvo atlikti terahercų spektroskopijos su laikine skyra (THz-TDS) matavimai su vienu, dviem ir trimis grafeno sluoksniais.
4. Norint pamatuoti terahercinės spinduliuotės sugertį grafene ir palyginti su 3 punkte aprašytu matavimo metodu, buvo atliktas terahercų nuostoviosios veikos (THz-CW) matavimas bandiniui su dviem grafeno sluoksniais.

6.1. Ramano spektroskopijos metodas

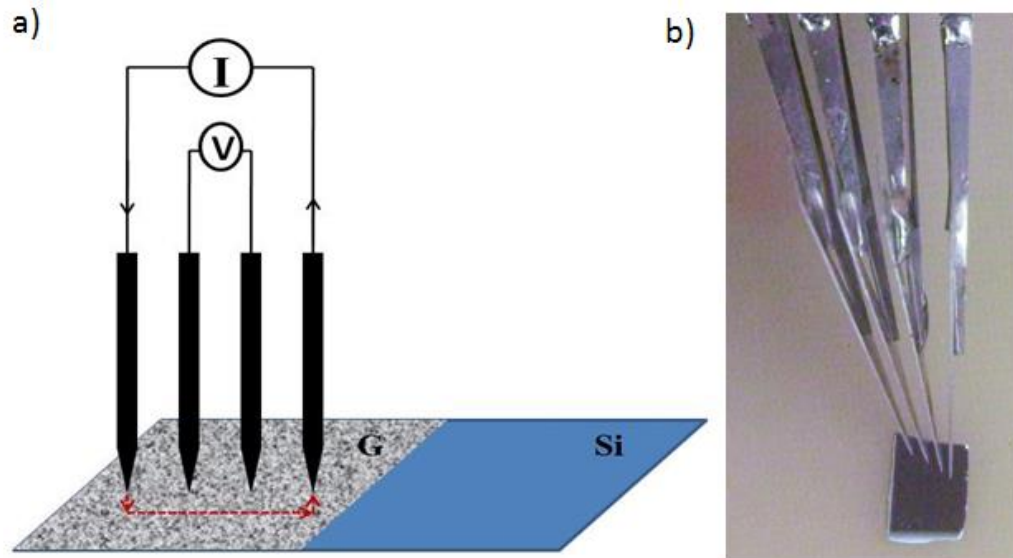
Tiriamą bandinio Ramano sklaidos spektras registruojamas grafeno/Si plokštelę apšviečiant vienadažne spinduliuote, tuomet nuo bandinio išsklaidyta šviesa yra analizuojama optine sistema. Matavimams buvo naudojamas *Renishaw inVia Raman Microscope* (12022903) spektrometras ir “*WiRE – single scan measurement*” programa. Domenys apdorojami naudojant specialiai tam parašytą MATLAB programą.

Matuojant grafeno sluoksnio spektrą buvo pasirenkami tokie parametrai:

Žadinančiosios spinduliuotės bangos ilgis	532 nm
Gardelė	1800 l/nm
Objektyvas	x50
Centrinis dažnis	2100 cm ⁻¹
Kaupinimas	8 s
Lazerio galia	5,5 mW

6.2. 4 zondų matavimo metodas

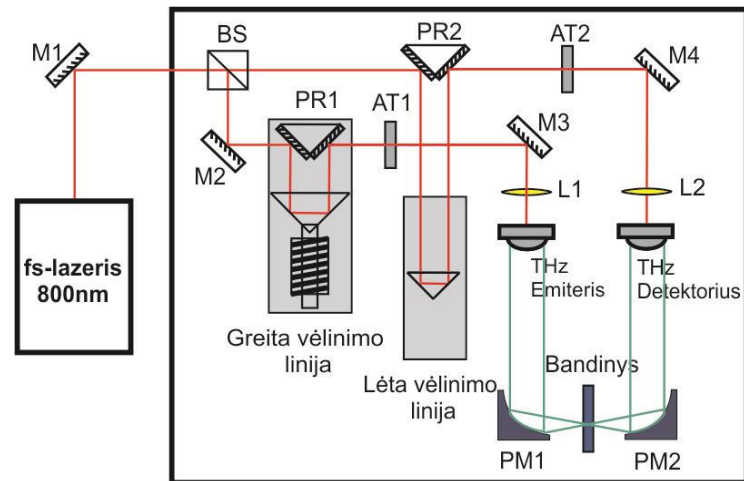
4 zondų matavimo metodo veikimo principas yra toks: du kraštuose esantys zondai per bandinį leidžia srovę, o du viduryje esantys zondai matuoja bandinio įtampą. Zondai vienas nuo kito atskirti <1mm atstumu. Pagal Omo dėsnį $U=I \cdot R$ randama bandinio varža. Varžos matavimai buvo atlikti naudojant multimetrą „Keithley 2400 SourceMeter“.



22 pav. 4 zondų metodo schema. 2 kraštiniai zondai per bandinį leidžia srovę (pažymėta I) 2 viduryje esantys zondai matuoja bandinio įtampą (pažymėta V). Bandinyje mėlynoji sritis žymi silicio padėklą (Si), pilkoji sritis žymi ant Si padėklo esantį grafeną (G) (a) bandinio varžos matavimas 4 zondais (b)

6.3. THz spektroskopijos su laikine skyra (THz-TDS) matavimo metodas

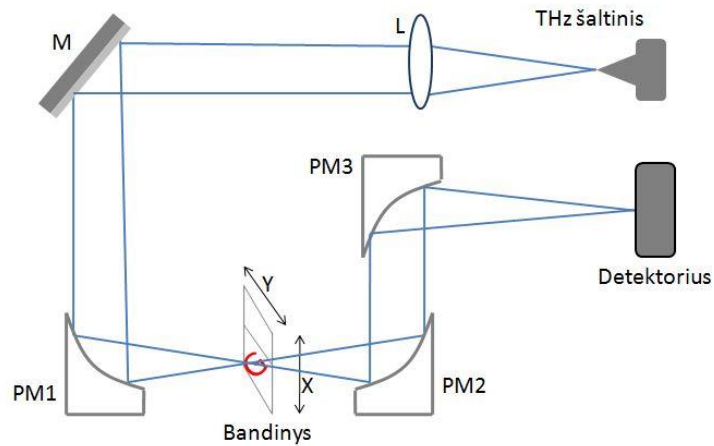
THz spinduliuotės sugertis 1, 2, ir 3 grafeno sluoksniuose iki 1,5 THz buvo matuojama naudojant *Teravil-Ekspla* „T-SPEC“ terahercų spektroskopijos su laikine skyra sistemą, kuri pavaizduota 23 pav. Fotoelektinėms LT-GaAs antenoms kaupinti naudojamas femtosekundinis lazeris (*Toptica, Femtofiber Pro*), kurio impulso bangos ilgis 780 nm, impulso trukmė 90 fs, išėjimo galia 150 mW esant 80 MHz impulso pasikartojimo dažniui. Vėlinimo linija sudaryta iš 10 kartų per sekundę judančio retro-reflektoriaus. Du paraboliniai veidrodžiai buvo naudojami THz spinduliuotės surinkimui ir sufokusavimui. Lęšių židinio nuotolio taške THz spinduliuotės skersmuo yra ~2 mm.



23 pav. THz-TDS sistemos schema. M- veidrodžiai, BS- pluošto daliklis, PR- prizmės, AT- gradientinis filtras, L- lęšiai, PM- parabolinis veidrodis

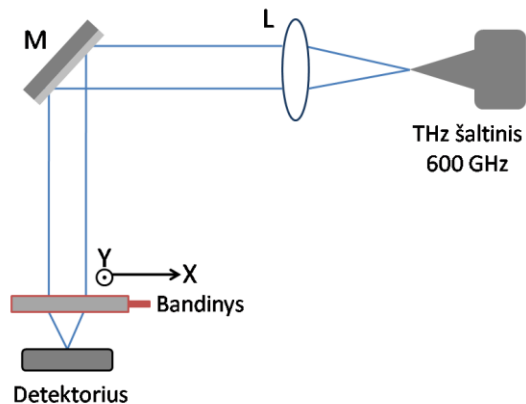
6.4. THz nuostovios veikos (CW) matavimo metodas

Grafeno sluoksnių tyrimams naudojama THz nuostoviosios veikos (CW) matavimo schema pavaizduota 24 pav. Šioje schemoje naudojamas THz šaltinis, kurio spinduliuotė kolimuojama lęšiu L ir veidrodžiu M nukrepiama į parabolinį veidrodį ($f=5$ cm) PM1. Jis sufokusuoja THz spinduliuotės pluoštą į bandinį, kuris yra judinamas X ir Y plokštumoje. Pro bandinį praėjusi spinduliuotė surenkama PM2 ($f=5$ cm) ir PM3 ($f=5$ cm) veidrodžiais į detektorius. Kaip THz spinduliuotės šaltinis buvo naudojama „Virginia Diodes INC MC 156“ daugintuvo grandinė. Buvo atliekami du atskiri matavimai naudojant, atitinkamai, 300 GHz ir 600 GHz spinduliuotę. Spinduliuotei detektuoti buvo naudojama titano mikrobolometrų kamera [31].



24 pav. THz nuostovios veikos (THz-CW) matavimo schema. L – kolimuojantis lęšis, M – veidrodis, PM – paraboliniai veidrodžiai ($f=5\text{cm}$)

Grafito zoninės plokštelės tyrimams taip pat buvo naudojama THz-CW matavimo schema, pavaizduota 25 pav., tačiau su šiek tiek kitaip išdėliotais elementais. Šiuo atveju naudojamas tik 600 GHz spinduliuotės šaltinis, kurio sugeneruota THz spinduliuotė kolimuojama lęšiu L ir veidrodžiu M nukreipiama į bandinį, kuris yra judinamas XY plokštumoje. Pro bandinį praėjusi spinduliuotė surenkama detektoriuje.



25 pav. THz nuostovios veikos (THz-CW) matavimo schema. L – kolimuojantis lęšis, M – veidrodis

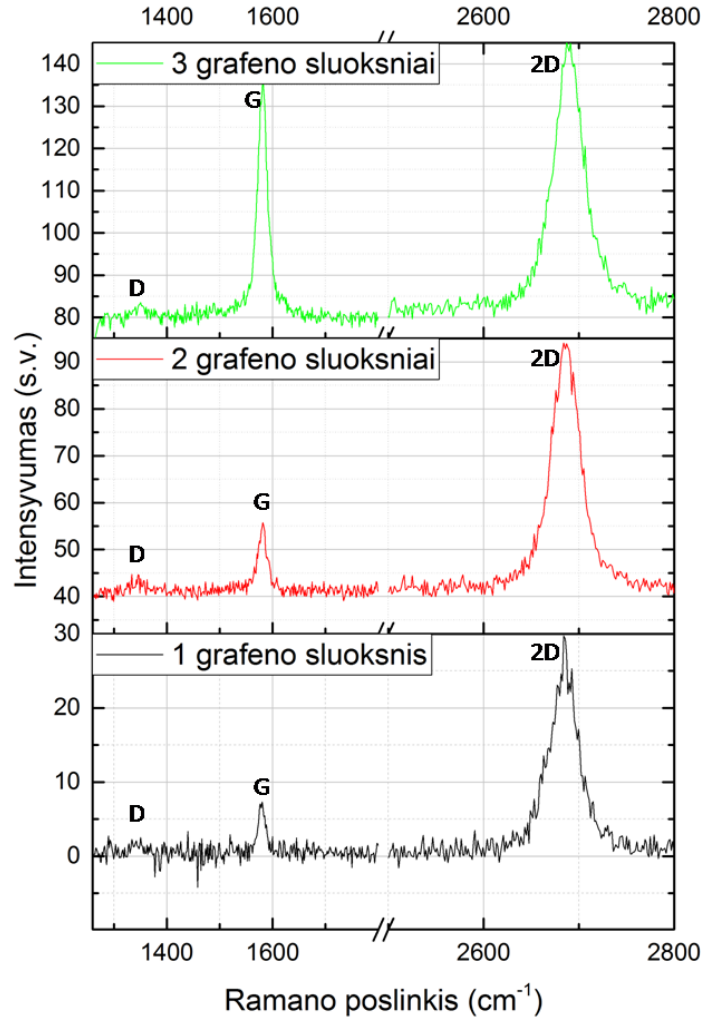
7. Bandinių charakterizavimai ir rezultatų analizė

7.1. Bandinių charakterizavimas naudojant Ramano spektroskopiją

Patikrinti ar tikrai tyrimuose naudojame bandinius su norimu skaičiumi grafeno sluoksnių nėra paprasta. Optinis mikroskopas nėra tinkamas instrumentas grafeno, esančio ant Si plokštelės, sluoksnių skaičiui nustatyti. Jei grafenas yra užkeltas ant SiO₂ padėklo, papildomas oksido sluoksnis prailgina atspindėtos šviesos optinio kelio ilgį, todėl gaunama interferencija leidžia pamatyti ant padėklo esantį grafeno sluoksnį. Tačiau šiuo konkrečiu atveju SiO₂ padėklas nėra tinkamas, nes jis nėra skaidrus THz spinduliuotei, todėl tolimesni bandinio tyrimai nebūtų įmanomi. Atominių jėgų mikroskopas (angl. *Atomic Force Microscopy*, AFM) taip pat yra ne visai tam tinkamas, nes turint vieną grafeno sluoksnį, jis ima sąveikauti su padėklu. Dėl šios specifikos, naudojantis AFM, 1 nuo 2 grafeno sluoksnių galima atskirti tik tuomet, jei grafenas yra kai kur užsilenkęs ar susiraukšlėjęs. Tačiau perkėlinėjant grafeną ir ruošiant bandinius norima, kad sluoksnis pasidengtų kuo tolygiau ir stengiamasi išvengti įtrūkimų ir raukšlių. Todėl bene vienintelis būdas leidžiantis nustatyti grafeno kokybę ir sluoksnių skaičių yra Ramano spektroskopija. Jos privalumas yra ne tik tai, kad šis metodas yra bekontaktis, bet ir galimybė iš spektrinių ypatumų nustatyti grafeno sluoksnių kokybę bei sluoksnių skaičiaus įtaką [32, 33].

7.1.1. Grafeno sluoksnių charakterizavimas

Siekiant ištirti grafeno kokybę buvo atliekami grafeno Ramano spektrų matavimai ant aukštaomio silicio padėklo perkėlus 1, 2 ir 3 grafeno sluoksnius. Buvo matuojami bandinio vietos, kurioje ant silicio plokštelės yra grafeno sluoksnis ir tik silicio padėklo spektrai. Tuomet iš silicio/grafeno spektro santykio atimamas silicio padėklo spektras. Gauti rezultatai yra pateikti 26 pav.



26 pav. 1, 2 ir 3 grafeno sluoksnių Ramano spektrai

3 lentelė. 1,2 ir 3 grafeno sluoksnių G ir 2D smailių parametrai.

		Centrinio dažnio pozicija, cm^{-1}	Smailės intensyvumas, s.v.	Smailės pusplotis (FWHM), cm^{-1}
1 grafeno sluoksnis	G smailė	1579,33	6,8038	11,5609
	2D smailė	2684,50	26,1462	30,1483
2 grafeno sluoksniai	G smailė	1580,76	14,0923	20,1653
	2D smailė	2686,18	53,8149	30,0999
3 grafeno sluoksniai	G smailė	1581,09	56,4032	20,0293
	2D smailė	2689,39	63,4101	31,9375

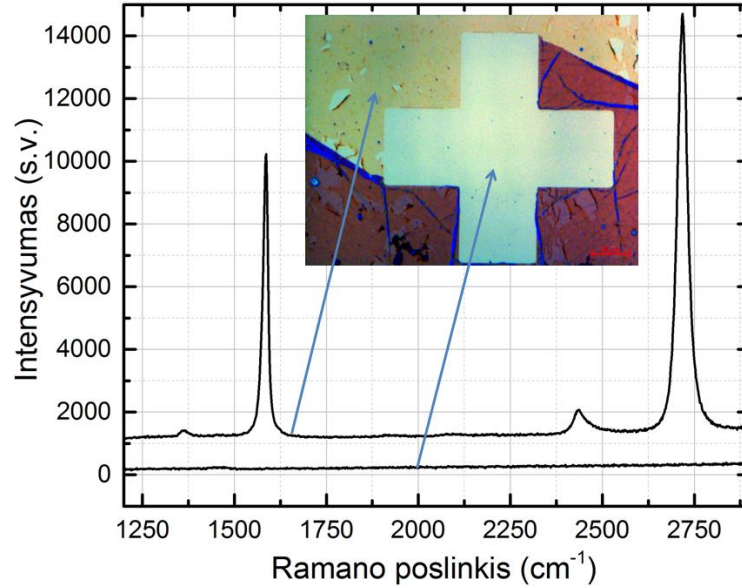
Ramano spektruose grafenas atpažįstamas iš dviejų linijų, G ir 2D, esančių ties 1600 cm^{-1} ir 2700 cm^{-1} , buvimo [32], o iš jų intensyvumo santykio galima spręsti apie grafeno sluoksnio kokybę. Yra žinoma, jog kuo daugiau yra grafeno sluoksnių, tuo didesnis turi būti G bei 2D smailių pusplotis (angl. *Full Width at Half Maximum*, FWHM). Taip pat, didinant grafeno sluoksnių skaičių, G smailės intensyvumas turi išaugti, o 2D smailės pozicija turi slinkti į trumpesniųjų bangų pusę (mėlynasis poslinkis) [32].

Kaip galima pastebėti, būtent šios savybės yra stebimos tiek 26 pav. pavaizduotuose 1, 2 ir 3 grafeno sluoksnių Ramano spektruose, tiek aukščiau pateiktoje 3 lentelėje, aprašančioje 1, 2 ir 3 grafeno sluoksnių charakteringųjų G ir 2D smailių parametrus. Didinant grafeno sluoksnių skaičių nuo 1 iki 3, 2D smailės pozicija pasislinko per $4,89\text{ cm}^{-1}$ į trumpųjų bangų pusę, t.y. stebimas mėlynasis poslinkis. G smailės intensyvumas padidėjo 49,6 s.v. (13,7 %). G smailės pusplotis padidėjo $8,47\text{ cm}^{-1}$ (73,25 %), 2D smailės pusplotis padidėjo $1,79\text{ cm}^{-1}$ (5,93 %). Taigi, remiantis Ramano spektrais, nustatyta, jog ant Si padėklo iš tiesų buvo padengti 1, 2 ir 3 sluoksniai. Esant vienam grafeno sluoksniui, 2D/G linijų intensyvumo santykis yra 4,28, tuo tarpu esant grafeno monosluoksniui, šis santykis yra arti 1,7 [34].

Iš to galima daryti išvadą, jog, esant vienam grafeno sluoksniui, perkeltam ant silicio padėklo, dėl paviršinės sąveikos su juo, grafeno monosluoksnis nesusiformuoja. Tik uždėjus antrą sluoksnį, spektrai įgauna monosluoksnio grafeno savybių, o uždėjus 3 sluoksnį, G linijos intensyvumas išauga, nors abi linijos - tiek G, tiek 2D - išlieka Lorencio tipo. Ties 1350 cm^{-1} matomo mažo D linijos intensyvumo galima teigti, jog defektų koncentracija sluoksnyje yra maža.

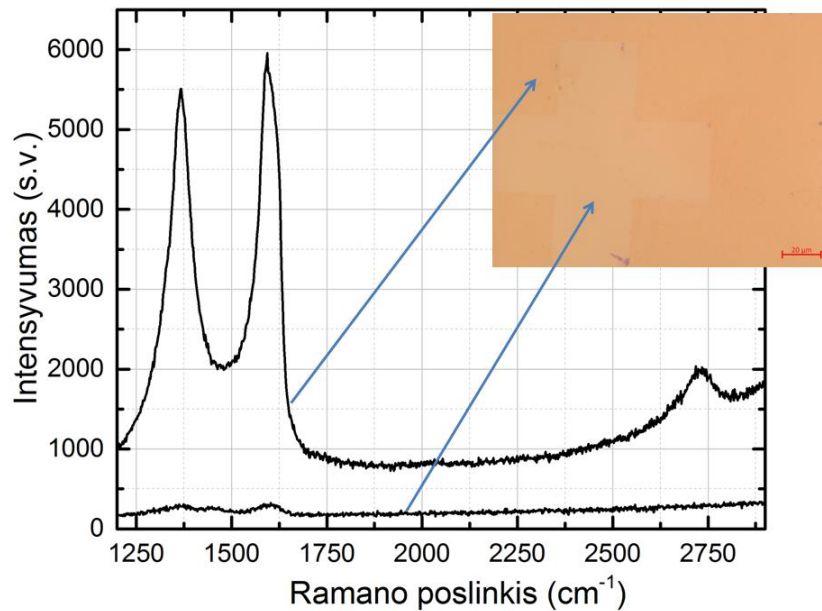
7.1.2. Grafeno zoninės plokštelės charakterizavimas

Kaip jau buvo minėta 5.1. skyriuje, norint įsitikinti, kad grafeno zoninėje plokštelėje „kryžiukų“ formos struktūros vietose grafeno sluoksnis buvo pašalintas, atliekami Ramano spektroskopiniai matavimai, pavaizduoti 27 ir 28 pav.



27 pav. F5784-32 bandinio Ramano spektras ir jo nuotrauka (intarpe)

Kaip matyti iš 27 pav., spektras išmatuotas toje vietoje, kurioje nėra grafeno („kryžiukas“), nėra ir grafenui būdingų G ir 2D smaيليų. Aplink „kryžiuką“ esančiame plote Ramano spektras turi G ir 2D smailes.



28 pav. F5784-54 bandinio Ramano spektras ir nuotrauka (intarpe)

Kaip matyti iš 28 pav., ties vieta, kurioje nėra grafeno („kryžiukas“), spektre nėra ir grafenui būdingų G ir 2D smailių. Aplink kryžiuką esančiame plote Ramano spektras turi G ir 2D smailes bei defektinę D smailę.

Kaip matyti iš F5784-32 bandinio Ramano spektro, plote, esančiame aplink „kryžiuką“, ir iš jo atėmus silicio padėklo spektrą, matomos grafenui būdingos smailės. Tuo tarpu pamatavus Ramano spektrą pačio kryžiuko vietoje ir iš jo atėmus SiO₂ padėklo spektrą, matome, jog be SiO₂ toje vietoje daugiau nieko nėra. Iš optinių nuotraukų matyti, kad F5784-32 bandinyje aplink „kryžiukus“ liko nemažai fotorezisto. Kadangi siekiant pašalinti grafeno sluoksnį „kryžiukų“ vietose, bandinys buvo laikomas PECVD kameroje, kurioje palaikoma aukšta temperatūra, fotorezistas smarkiai prilipo prie grafeno sluoksnio, dėl to jį pašalinti nepažeidžiant grafeno, nebuvo įmanoma.

Pamatavus atkaitinto bandinio su metalu F5784-54 Ramano spektrą, plote, esančiame aplink „kryžiuką“, ir iš jo atėmus SiO₂ padėklo spektrą, matomos visiškai kitos spektrinės savybės nei 27 pav. Iš spektre atsiradusios intensyvios defektinės linijos (D) galime spręsti, jog aplink „kryžiukus“ grafenas yra stipriai defektuotas. Manoma, jog grafenas galėjo būti pažeistas Mo garinimo metu, kai Mo atomai smarkiai nudaužė grafeno sluoksnį.

7.2. Grafeno tyrimai naudojant 4 zondų matavimo metodą

Viena pagrindinių grafeno savybių yra didelis elektrinis laidumas. Kuo jis didesnis, tuo mažesnė turėtų būti grafeno specifinė varža (žymima ρ simboliu) [33]. Grafeno varža buvo išmatuota naudojant 4 zondų matavimo metodą, aprašytą 6.2. skyriuje.

Specifinė varža apskaičiuojama pagal šią formulę:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot R \cdot t, \quad (15)$$

čia ρ – specifinė varža [$\Omega \cdot \text{cm}$], R – varža [Ω], t – bandinio storis [cm].

Išmatavus grafeno varžą R , laikant, kad vieno grafeno sluoksnio storis yra 0,3 nm, pagal (15) formulę buvo paskaičiuota jo specifinė varža.

4 lentelė. Grafeno sluoksnių elektriniai parametrai, gauti 4 zondų matavimo metodu

	Sluoksniu storis, cm	Varža, Ω	Specifinė varža, $\Omega \cdot \text{cm}$
1 grafeno sluoksnis	$3 \cdot 10^{-8}$	6000	0,00100
2 grafeno sluoksniai	$6 \cdot 10^{-8}$	1900	0,00052
3 grafeno sluoksniai	$9 \cdot 10^{-8}$	600	0,00024
Silicio padėklas	$4 \cdot 10^{-2}$	1 200 000	217009,00

Taigi, galima teigti, jog didėjant grafeno sluoksnių skaičiui, jo varža sparčiai mažėja, todėl grafeno laidumas didėja. Tai gerai koreliuoja su Ramano spektrų matavimais, pateiktais prieš tai esančiame skyrelyje.

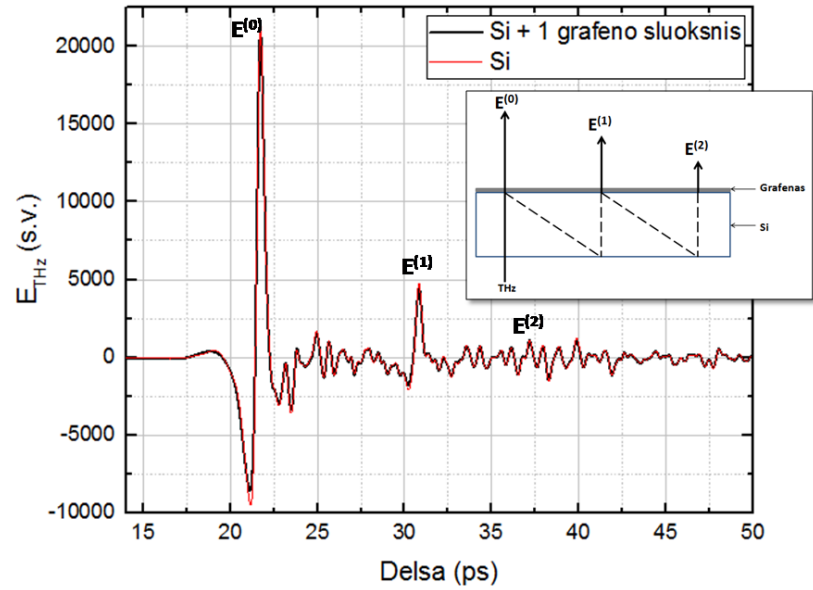
Įprastai, grafeno specifinė varža turėtų būti $\sim 1 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$, tačiau šiuo atveju gauta specifinė varža yra daugiau nei dviem eilėmis didesnė. Tai reiškia, jog krūvininkų tankis yra mažas, nes Si padėklas, ant kurio yra užkelti grafeno sluoksniai, turi paviršiuje potencialinę duobę elektronams. Dėl šios priežasties krūvininkai iš grafeno perbėga į Si padėklą.

8. Grafeno tyrimai naudojant THz sistemas

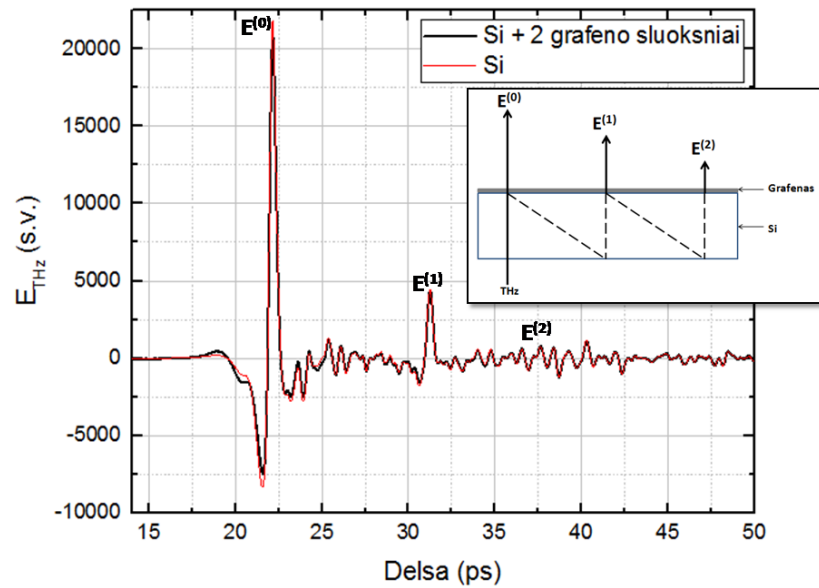
8.1. Grafeno sluoksnių tyrimai naudojant THz-TDS sistemą

THz spektroskopijos su laikine skyra (THz-TDS) metodo privalumas – iš gaunamų THz impulso skleistinių laike galima rasti grafeno parametrus (laidumas, dielektrinė konstanta, lūžio rodiklis) nekontaktiniu būdu, o tai leidžia išvengti mechaninių bandinio pažeidimų. Kitaip nei 4 zondų metodu, tiriamą medžiagą nėra prispaudžiama metalinių kontaktų, todėl grafenas išlieka vientisas.

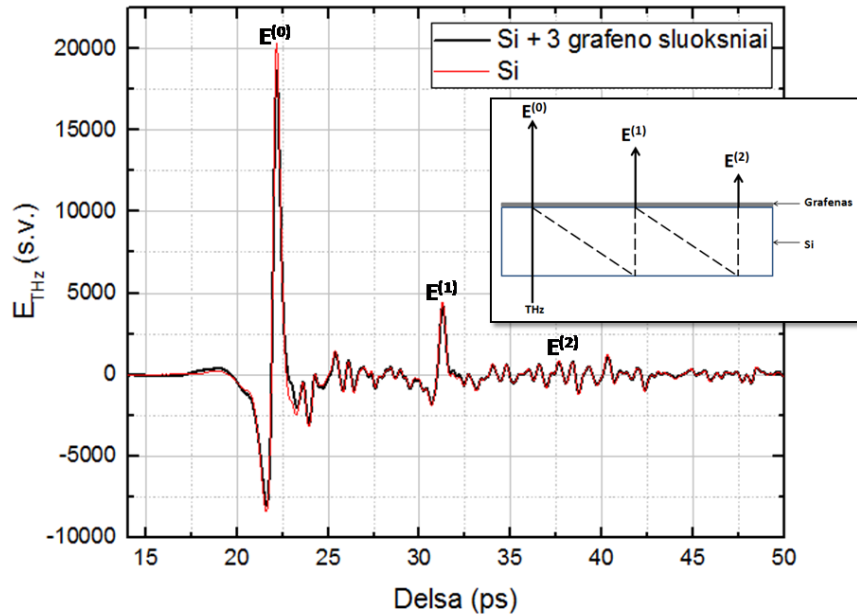
Siekiant išmatuoti THz spinduliuotės sugertį 1, 2 ir 3 grafeno sluoksniuose buvo taikomas terahercų spektroskopijos su laikine skyra (THz-TDS) metodas, aprašytas 6.3. skyriuje. Bandinys buvo įdėtas į poziciją tarp PM1 ir PM2 parabolinių veidrodžių ir judinamas x ir y ašyse. Tuomet THz spinduliuotė fokusuojama į bandinį ir yra registruojama pro jį praėjusios spinduliuotės amplitudė ir fazė. Paveikslai 29, 30 ir 31 pateikia THz impulsų, praėjusių pro atitinkamai 1, 2 ir 3 grafeno sluoksnius, esančius ant Si padėklo, pasiskirstymą laiko skalėje.



29 pav. THz impulsas, praėjęs per 1 grafeno sluoksni, esanti ant Si padėklo



30 pav. THz impulsas, praėjęs per 2 grafeno sluoksnius, esančius ant Si padėklo



31 pav. THz impulsas, praėjęs per 3 grafeno sluoksnius, esančius ant Si padėklo

Iš gautų THz impulso, praėjusio per 1, 2 ir 3 grafeno sluoksnius, skleistinių laike galima paskaičiuoti koks yra Si padėklo storis. Visuose spektruose ties 22 ps yra matomas pagrindinis THz impulsas ($E^{(0)}$). Ties 31 ps ir 37 ps matomi silpnėjantys THz impulso „aidai“ ($E^{(1)}$ ir $E^{(2)}$). Žinant laiko skirtumą tarp THz impulso ir po jo sekančio THz impulso „aido“ bei šviesos greitį Si plokštelėje, galima rasti plokštelės storį.

Šviesos greitis Si plokštelėje:

$$v_{Si} = \frac{c}{n_{Si}} = \frac{3 \cdot 10^8 \left[\frac{m}{s} \right]}{3,42} = 8,77 \cdot 10^7 \left[\frac{m}{s} \right], \quad (16)$$

čia $c = 3 \cdot 10^8 [m/s]$ – šviesos greitis vakuume, $n_{Si} = 3,42$ – Si lūžio rodiklis, v_{Si} – šviesos greitis Si plokštelėje.

Laiko skirtumas tarp pirminio THz impulso $E^{(0)}$ ir THz impulso aidu $E^{(1)}$:

$$t = t_2 - t_1 = 31,3 \cdot 10^{-12} - 22,2 \cdot 10^{-12} = 9,11 \cdot 10^{-12} [s] \quad (17)$$

Tuomet pagal greičio formulę randame Si padėklo storį:

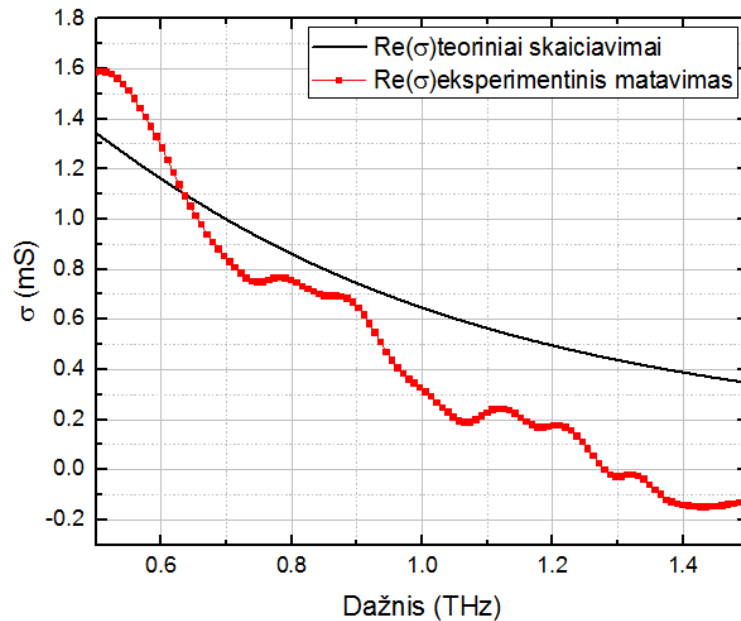
$$h = \frac{v_{Si} \cdot t}{2} = \frac{8,77 \cdot 10^7 \cdot 9,11 \cdot 10^{-12}}{2} = 399,3 [\mu m] \quad (18)$$

Kadangi šviesa atsispindėjusi nuo viršutinio Si padėklo paviršiaus krenta į apatinį padėklo paviršių, o tada vėl keliauja pro Si plokštelę, gaunamas dvigubas šviesos kelias, todėl norit žinoti tikrą Si padėklo storį, formulėje greičio ir laiko sandauga dalinama iš 2.

Taip pat iš gauto THz impulso, praėjusio per 2 grafeno sluoksnius, spektro pasinaudojus Drudės modeliu (19 formulė) galima gauti grafeno laidumo spektrą, sklaidos laiką, krūvininkų, esančių grafene, tankį ir judrį.

$$\sigma(\omega) = \frac{n_{Si}+1}{Z_0} \left(\frac{1}{|T(\omega)|} - 1 \right), \quad (19)$$

kur $\sigma(\omega)$ yra grafeno laidumas, n_{Si} yra Si lūžio rodiklis, Z_0 vakuomo impedansas, lygus 377Ω , $T(\omega) = T_{gra,Si}(\omega)/T_{Si}(\omega)$ yra grafeno, esančio ant Si padėklo ir Si padėklo pralaidumo spektrų santykis. Gautas grafeno laidumo spektras pavaizduotas 32 pav.



32 pav. Eksperimentiškai gautas grafeno laidumo spektras ir teorinė jo aproksimacija

Teoriškai aproksimuojant gautą grafeno laidumo spektrą, gaunamas laidumas $\sigma_0 = 2,1 \text{ mS}$ ir grafeno sklaidos laikas $\tau_{sc} = 1,5 \text{ ps}$. Pagal šiuos parametrus galima rasti krūvininkų tankį ir judrį. Krūvininkų tankis išreiškiamas formule:

$$N = \frac{\pi \hbar^2}{e^4 v_F^2} \cdot \frac{\sigma_0^2}{\tau_{sc}^2} = 1,03 \cdot 10^{10} [\text{cm}^{-2}], \quad (20)$$

kur \hbar yra redukuota Planko konstanta, e yra elementarusis krūvis, v_F yra Fermi greitis.

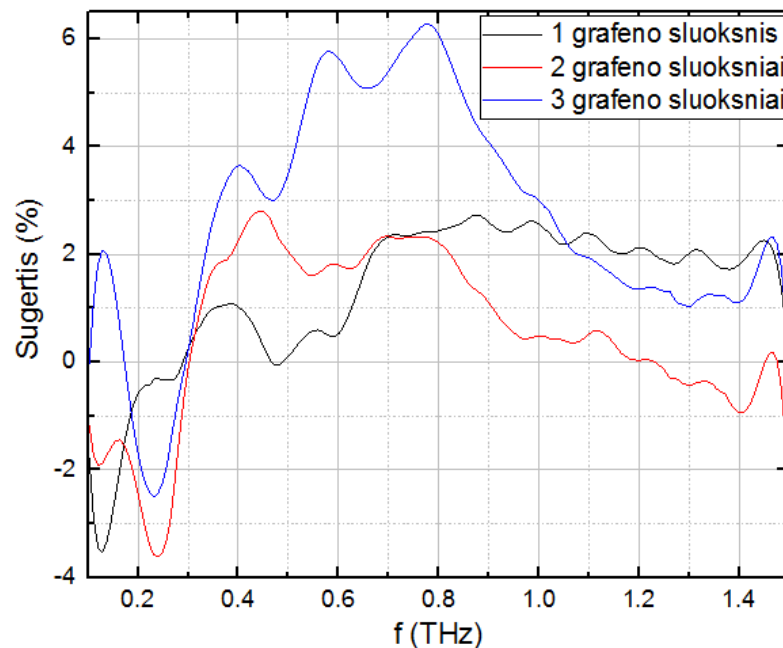
Krūvininkų judris išreiškiamas formule:

$$\mu = \frac{\sigma_0}{eN} = 1,3 \cdot 10^6 \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}} \right] \quad (21)$$

Tokie pat parametrai, gauti iš THz-TDS spektrų, yra pateikti ir [34] straipsnyje. Lyginant gautus rezultatus su [34] straipsnyje pateiktais rezultatais matome, jog šiuo atveju grafeno sklaidos laikas ([34] straipsnyje $\tau_{sc} = 68 \text{ fs}$) yra dvejomis eilėmis didesnis, tuo tarpu krūvininkų tankis ([34] straipsnyje $N = 5,45 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) dvejomis eilėmis mažesnis, o krūvininkų judris ([34] straipsnyje $\mu = 2506 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)

trim eilėm didesnis. Mažas krūvininkų tankis koreliuoja ir su 7.2. skyriuje gautais specifinės varžos rezultatais. Galima daryti išvadą, jog šis grafeno parametrų skirtumas atsiranda dėl padėklo savybių – grafenas ant nelegiruoto padėklo tampa „nuskurdintu“. Straipsnyje [34] pateikti duomenys, kad grafenas buvo perkeltas ant legiruoto p -tipo Si padėklo, tuo tarpu mes tyrėme grafeną, kuris yra perkeltas ant nelegiruoto Si padėklo. Naudojant legiruotą Si padėklą, stiprus elektrinis laukas jo paviršiuje nesiformuoja, todėl krūvininkai, esantys grafene, neperbėga į silicij.

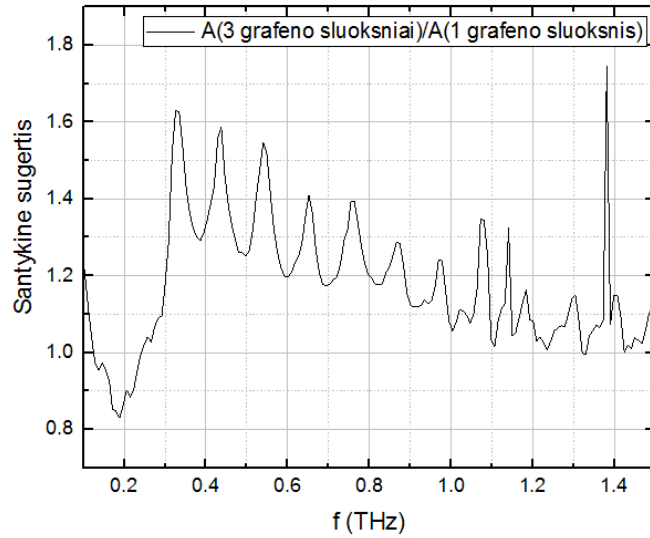
Taip pat gauti THz-TDS duomenys buvo apdorojami „THz Spectrometer 2D“ programa, kuri automatiškai perskaičiuoja per grafeną perėjusio THz impulso skleistinę laike į THz spinduliuotės sugerties spektrą. 33 pav. pateikti 1, 2 ir 3 grafeno sluoksnių sugerties spektrai nuo 0,1 iki 1,5 THz, kai iš Si/grafeno sugerties spektro buvo atimtas Si padėklo sugerties spektras.



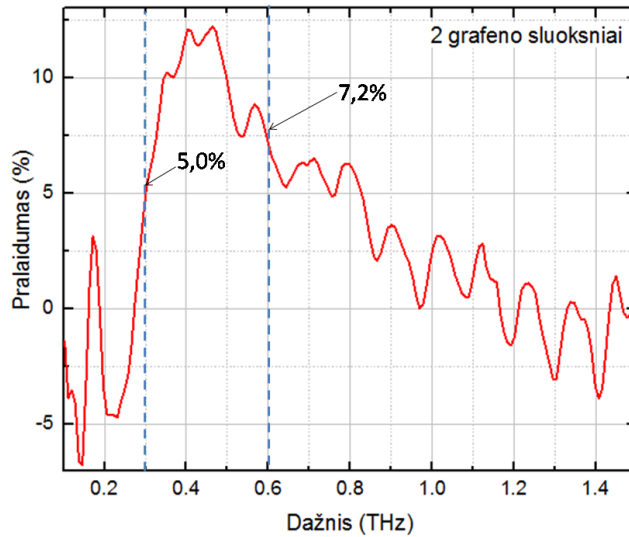
33 pav. 1, 2, 3 grafeno sluoksnių THz spinduliuotės sugerties spektrai

Ties 300-700 GHz dažnių ruože 1 grafeno sluoksnis vidutiniškai sugeria ~0,8 % THz spinduliuotės, 2 grafeno sluoksniai vidutiniškai sugeria ~2,1 %, o 3 grafeno sluoksniai vidutiniškai sugeria ~4,5 % THz krintančios spinduliuotės. Iki 300 GHz ir nuo 700 GHz spektre matomos smailės atsiranda dėl Fabri-Pero interferencijos, kai THz spinduliuotė atsispindi nuo Si padėklo.

Tam, kad būtų lengviau pamatyti skirtumą tarp THz spinduliuotės sugerties 1 ir 3 grafeno sluoksniuose, 3 sluoksnių grafeno THz spinduliuotės sugerties santykis su 1 sluoksniu grafeno THz spinduliuotės sugerties santykiu pavaizduoti 34 pav.

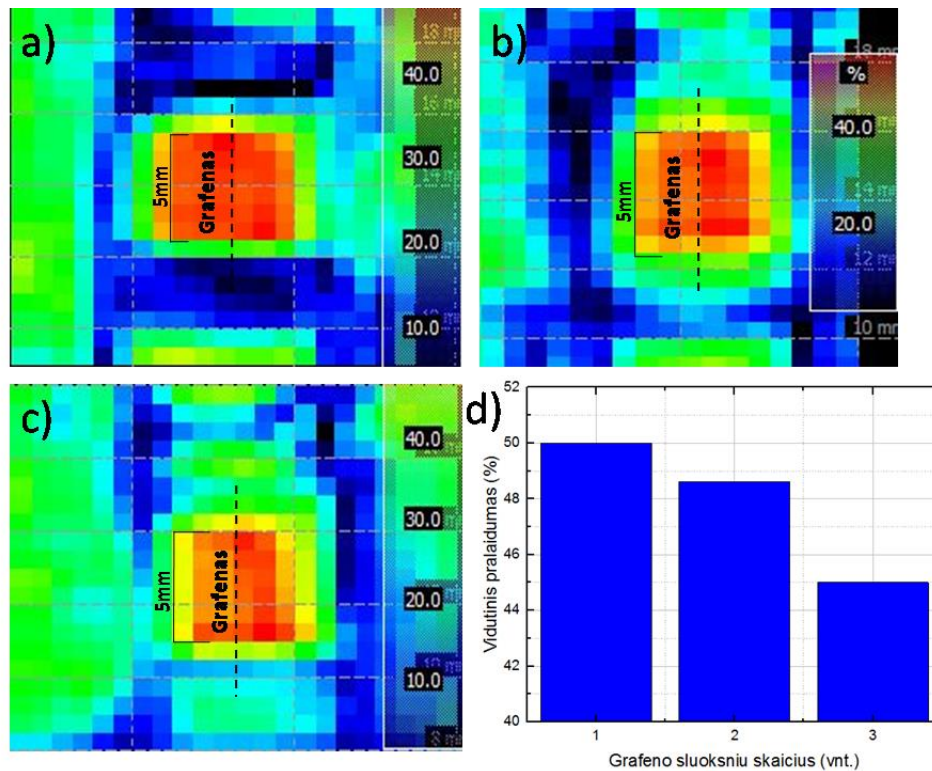


34 pav. 3 ir 1 sluoksnių grafeno THz spinduliuotės sugerties spektrų santykis



35 pav. 2 sluoksnių grafeno THz spinduliuotės pralaidumo spektras

Siekiant palyginti THz-TDS ir THz-CW sistemas, remiantis Ramano spektrų ir 4 zondų metodo charakterizavimo duomenimis, buvo pasirinktas 2 grafeno sluoksnių variantas. Šis bandinys buvo tiriamas tiek naudojant THz-TDS, tiek ir THz-CW matavimo aparatūrą. THz-TDS spektrų rezultatai yra pateikti 35 pav. Iš jo matyti, jog THz spinduliuotės pralaidumas per 2 grafeno sluoksnius esant 0,3 THz spinduliuotės dažniui yra 5,0 %, o esant 0,6 THz spinduliuotės dažniui, yra 7,2 %.



36 pav. 1 grafeno sluoksniu (a), 2 grafeno sluoksnių (b) ir 3 grafeno sluoksnių (c), esančių ant silicio padėklo, pralaidumo THz spinduliuotei vaizdinimas (angl. *mapping*)

1, 2 ir 3 grafeno sluoksnių, esančių ant silicio plokštelės, pralaidumo THz spinduliuotei vaizdinimas, naudojant THz-TDS (angl. *mapping*) yra pateiktas 35 pav. Paveikslėliuose matoma oranžinė stačiakampio formos sritis vaizduoja tiriamąjį bandinį. Kadangi grafeno sluoksniai buvo užkelti tik ant pusės Si plokštelės paviršiaus, pralaidumo vaizdiniame turėtų matytis skirtumas tarp vietų, kur yra grafenas ir vietų, kur yra tik Si padėklas. 36 pav. pateiktuose vaizdinimo spalvinėse diagramose matoma, jog didinant grafeno sluoksnių skaičių, didėja ir THz spinduliuotės pralaidumo skirtumas tarp grafeno sluoksnių ir Si padėklo. Tai atitinka duomenis iš 33 pav. pateiktame grafike pavaizduotų 1, 2 ir 3 grafeno sluoksnių THz spinduliuotės sugerties spektrų. Taigi, didėjant grafeno sluoksnių skaičiui (1-3 sluoksniai) ant Si padėklo, grafeno sugertis THz spinduliuotei didėja nuo 0,8 % iki 4,5 %.

8.2. Grafeno tyrimai naudojant CW sistemą

Panašiai kaip 8.1. skyriuje aprašomame THz-TDS eksperimente, bandinys su 2 grafeno sluoksniais buvo vaizdinamas naudojant THz nuostoviosios veikos (THz-CW) sistemą, aprašytą 6.4. skyriuje. Bandinys buvo vaizdinamas 2 kartus, pirmą kartą naudojant 300 GHz šaltinį ir antrą kartą

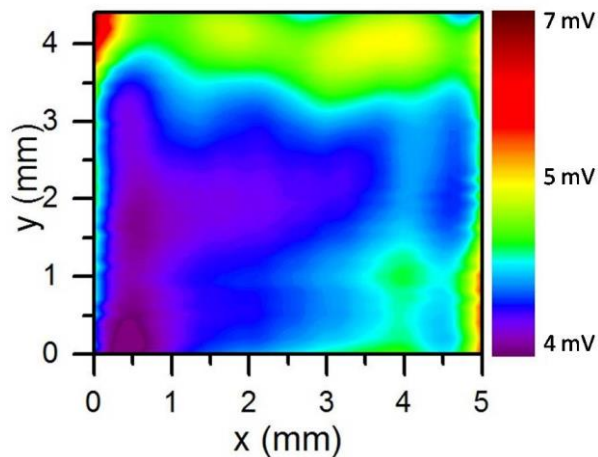
naudojant 600 GHz šaltinį. Šio eksperimento motyvacija – patikrinti ar nuostovios veikos sistemos gali būti tinkamos grafeno sluoksnio kokybės kontrolei, nes jos yra patogios naudotis ir yra pigesnės.

Naudojantis THz-CW sistema buvo matuojamas pralaidumas ten, kur yra grafenas ir ten, kur yra tik Si padėklas. Pagal (22) formulę paskaičiuotas pralaidumo signalų vidurkių procentinis santykis. Nustatyta, jog amplitudės vidurkių santykis tarp 2 grafeno sluoksnių ir Si padėklo yra atitinkamai 5,6 % ir 6,3 % naudojant 300 GHz ir 600 GHz dažnio spinduliuotės šaltinius (duomenys yra pateikti 5 lentelėje). Šie rezultatai yra labai panašūs į THz-TDS sistema gautus rezultatus, aprašytus 8.1 skyriuje.

$$V_{sant} = \frac{V_{skirt}}{V_{begraf}} \cdot 100\% \quad (22)$$

5 lentelė. Bandinio įtampos amplitudės parametrai gauti vaizdinant bandinį THz-CW sistema

Šaltinis	Kaukės plotas, px	Narvelio vidurkis su 2 grafeno sluoksniais, V	Narvelio vidurkis be grafeno, V	Narvelio vidurkių skirtumas, V	Narvelio vidurkių santykis, %
300 GHz	672	0,454	0,481	0,027	5,6
600 GHz	555	0,790	0,843	0,053	6,3



37 pav. Tiriamojo bandinio vaizdinimas su 300 GHz šaltiniu. Mėlynoji sritis vaizduoja grafeną, žalioji sritis vaizduoja silicio padėklą, violetinė sritis atsiranda todėl, kad bandinys buvo šiek tiek pakrypęs į šoną

Remiantis gautais rezultatais galima daryti išvadą, jog, nepaisant santykinai mažo pralaidumo pokyčio, spektrinis THz nuostovios veikos vaizdinimas gali būti panaudotas grafeno kokybės kontrolei.

9. Grafito zoninės plokštelės tyrimas

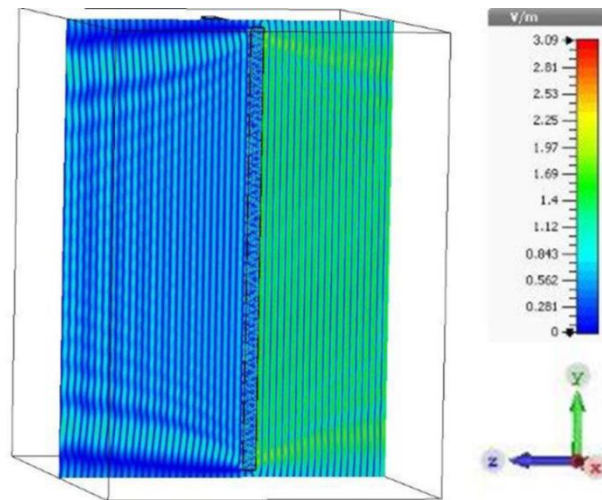
Didžiausią „erdvę“ THz vaizdinimo sistemose paprastai užima pasyvūs optikos elementai tokie kaip paraboliniai veidrodžiai ar dalikliai, todėl kompaktinių optinių elementų kūrimas ir galimybės integruoti juos kartu su detektoriais ant vieno lusto yra vienas iš svarbiausių THz fotonikos uždavinių. THz spinduliuotės fokusavimui vis populiareesnės tampa THz zoninės plokštelės, kurios gali būti racionalus sprendimas kompaktiškoms vaizdinimo sistemoms kurti.

Spektroskopinėms sistemoms kurti labai patogus sprendimas yra siaurajuosčiai fokusuojantys filtrai (pvz. „kryžiukų“ formos struktūros) [29, 30]. Jos buvo sukurtos ir pagamintos naudojant plieno arba vario plokšteles.

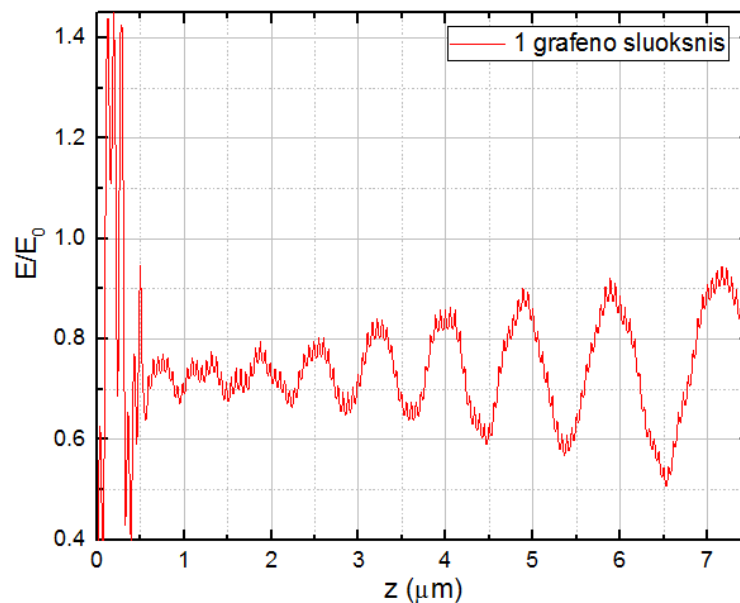
Vienas šio darbo tikslų buvo, pasinaudojant jau sukaupta patirtimi ir plokštelių dizaino žiniomis, pagaminti tokią zoninę plokštę ant Si padėklo užkeliant grafeną ir jame suformuojant zoninės plokštelėsu siaurajuosčiais filtrais struktūrą, tokio paties dizaino, kuris aprašytas [29, 30].

Pradžioje elektrinio lauko pasiskirstymas, veikiant plokštelę 0.6 THz dažnio spinduliuote buvo modeliojamas, naudojant CST programą. Rezultatai yra pateikti 38 pav. Matyti, jog tokia plokštelė iš principo turi veikti, tik jos efektyvumas dėl plono grafeno sluoksnio turėtų būti mažas. Tai iliustruoja elektrinio lauko pasiskirstymas, pavaizduotas 39 pav.

Dėl šios priežasties buvo nuspręsta pagaminti THz zoninę plokštelę, naudojant grafitą. Kadangi grafitas yra kita anglies alotropinė atmaina, turinti metalo savybių, galima būtų laukti spinduliuotę fokusuojančio efekto.



38 pav. THz spinduliuotės pasiskirstymo praėjus pro grafeno, užkelto ant Si padėklo, zoninę plokštelę pjaūvis z ašimi (EM banga juda z ašimi)



39 pav. Elektrinio lauko, praėjusio pro grafeno zoninę plokštelę, pasiskirstymas z ašimi

9.1. Grafito zoninės plokštelės paruošimo technologija

Grafito zoninė plokštelė buvo pagaminta naudojant tokią technologiją:

Iš pradžių iš Si padėklo buvo išpjauta 2 cm ilgio ir 2 cm pločio plokštelė. Si padėklo storis $525 \pm 10 \mu\text{m}$, orientacija (100), paviršinė varža 10 000 – 1000 000 $\Omega\cdot\text{cm}$. Tuomet grafito-chitozano plėvelės dengimas vyksta taip:

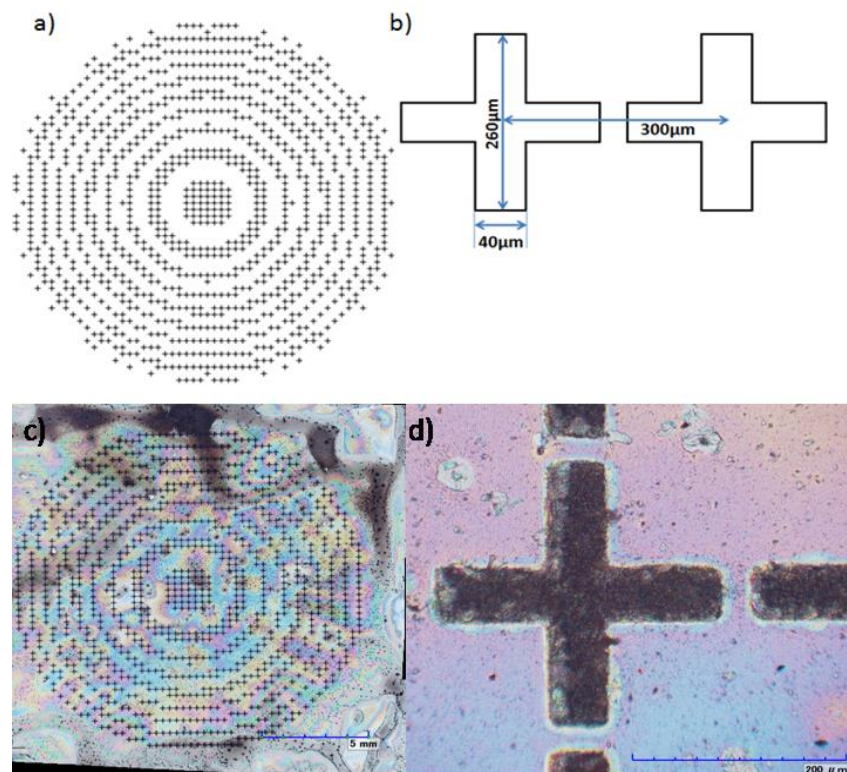
1. Pagaminama 3 mg/mL grafito dispersija chitozano tirpale:

- a. Paruošiamas 10 mg/mL chitozano tirpalas:
 - i. 50 mg ištirpinama 5 mL vandeniniame 1 % acto rūgšties (CH_3COOH , praskiedžiama iki vieno procento iš tūrimos, jei koncentruota yra „ledinė“ acto rūgštis, t.y. 60 %, tai praskiedžiama 60 kartų) tirpale maišant su magnetine maišykle, kol ištirpsta. Tai gali trukti ir pusę dienos ir ilgiau.
 - ii. Tirpalo pH sureguliuojamas iki pH 5,0 naudojant vandeninį 20 % NaOH tirpalą (20 g natrio šarmo + 80 mL vandens).
 - iii. Kadangi dar gali likti neištirpusių dalelių, tirpalas buvo nufiltruojamas.
 - b. Paruošiamas 5 mg/mL chitozano tirpalas:
 - i. 25 mg ištirpinama 5 mL vandeniniame 1 % acto rūgšties (CH_3COOH , praskiedžiama iki vieno procento iš tūrimos, jei koncentruota yra „ledinė“ acto rūgštis, t.y. 60 %, tai praskiedžiama 60 kartų) tirpale maišant su magnetine maišykle, kol ištirpsta. Tai gali trukti ir pusę dienos ir ilgiau.
 - ii. Tirpalo pH sureguliuojamas iki pH 5,0 naudojant vandeninį 20 % NaOH tirpalą (20 g natrio šarmo + 80 mL vandens).
 - iii. Kadangi dar gali likti neištirpusių dalelių, tirpalas buvo filtruojamas.
 - c. Pasveriamos 2 porcijos 3 mg grafito miltelių, geriausia juos prieš tai dar susmulkinti grūstuvėlyje.
 - d. Pirma miltelių porcija suberiama į 1 mL pagaminto 10 mg/mL chitozano tirpalo (jei reikia daugiau, tai atitinkamai atsveriamas daugiau grafito. Mišinys supurtomas ir dedamas į ultragarso vonelę, kur apdorojamas apie 2.5 valandos. Jei gauta dispersija iš karto nenaudojama, ji prieš pat naudojimą apdorojama apie 30 min.
 - e. Antra miltelių porcija suberiama į 1 mL pagaminto 5 mg/mL chitozano tirpalo (jei reikia daugiau, tai atitinkamai atsveriamas daugiau grafito. Mišinys supurtomas ir dedamas į ultragarso vonelę, kur apdorojama apie 2 valandas. Jei gauta dispersija iš karto nenaudojama, ji prieš pat naudojimą apdorojama (sonikuojama) apie 30 min.
2. Paruošiamas reikalingas paviršius jį nuvalant įprastais valymo būdais, t.y. nuplaunant acetonu ir etanolio bei vandeniu ir pabaigai vėl acetonu (vietoje džiovinimo, arba galima nebeplauti acetonu, bet išdžiovinti inertinių dujų sraute).
 3. Plokštelė iš karto dengiama gauta grafito dispersija rotaciniu sluoksnių dengimo įrenginiu (angl. *spin-coater*) (WS-650-23, *Laurell Technologies Corporation*). Siekiant paviršių padengti

tolygia grafito plėvele, taikoma dviejų žingsnių dengimo programa: 1min apsisukimo greitis buvo 700 rpm ir 30 s – 1800 rpm.

4. Ant plokštelės po dengimo rotaciniu sluoksnių dengimo įrenginiu užlašinama 200 μL grafito dispersijos vandeniniame 5 mg/mL chitozano tirpale.
5. Plokštelė paliekama išdžiūti 72 valandoms. Džiovinama lėtai, natūraliai, ir tik išdžiuvus galima pakaitinti. Džiovinant greitai plėvelė pradeda trūkinėti ir trupėti.

Si plokštelę padengus $\sim 0,9 \mu\text{m}$ grafito kompozito sluoksniu, jame lazeriu išpjaustyta THz filtro sukonstruoto zoninės plokštės principu struktūra, pavaizduota 40 pav.

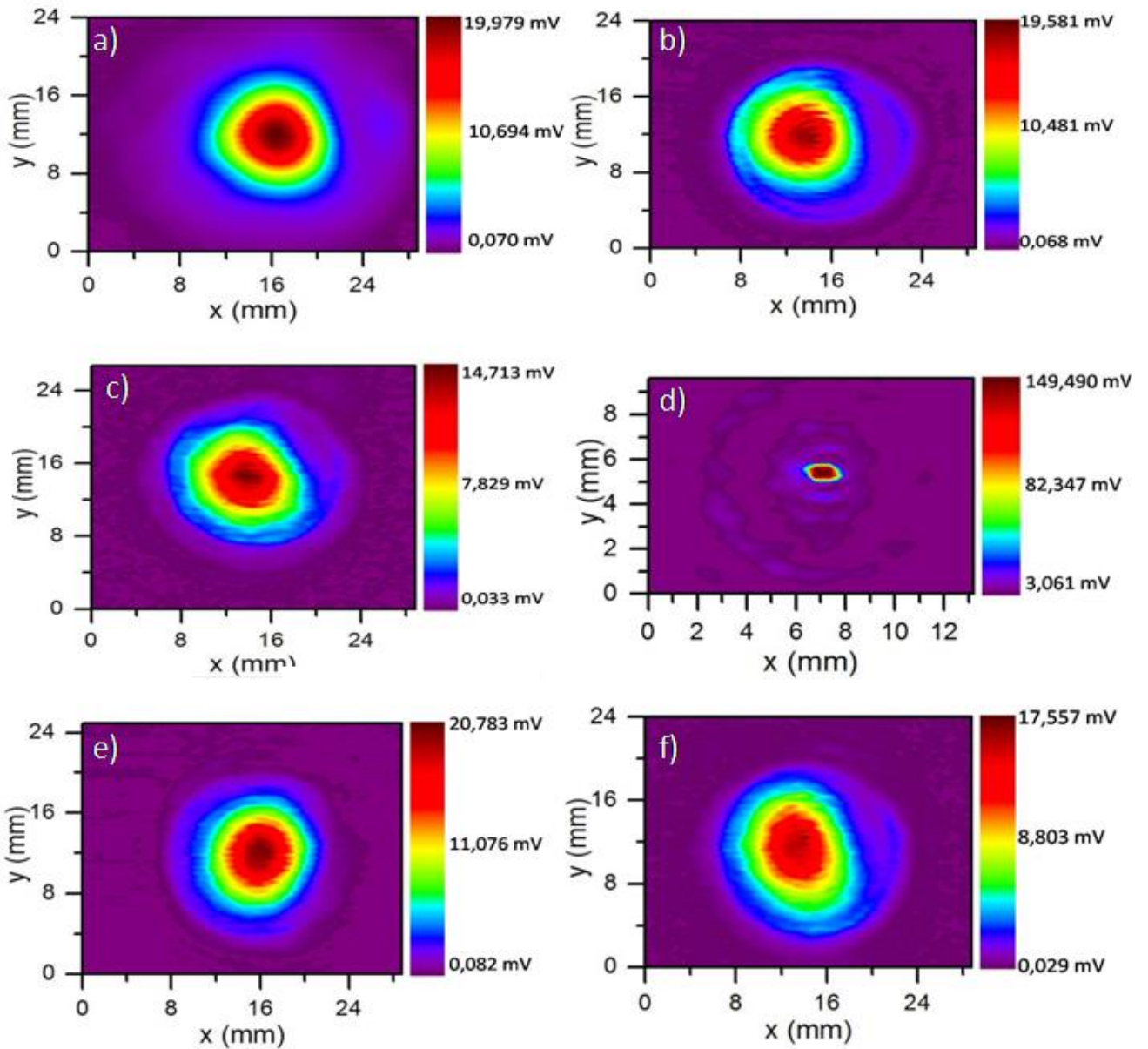


40 pav. Zoninės plokštelės dizainas (a), plokštelės skersmuo yra 13 mm ir filtro (b) parametrai: „kryžiuko“ šakos storis $40 \mu\text{m}$, „kryžiuko“ ilgis $260 \mu\text{m}$, atstumas tarp „kryžiukų“ centrų $300 \mu\text{m}$.

Pagamintos zoninės plokštelės (c) ir filtro (d) atvaizdas per optinį mikroskopą

9.2. Grafito zoninės plokštelės tyrimai naudojant THz-CW sistemą

Norint ištirti grafito zoninės plokštelės pralaidumą ir pačio grafito įtaką tokiam optiniam elementui, buvo atlikti THz spinduliuotės pralaidumo matavimai, naudojant THz-CW sistemą, aprašytą 6.4 skyriuje, 25 pav.



41 pav. THz spinduliuotės pluošto (a), pluošto, praeinančio pro bandinio laikiklį (b), Si plokštelę (c), metalinės (Al) zoninės plokštelės (d), grafito zoninės plokštelės (zona atsukta į emiterį) (e) ir grafito zoninės plokštelės (zona atsukta į detektorius) (f) vaizdinimas

Pirmiausia buvo atliktas pačio THz spinduliuotės pluošto vaizdinimas (41 pav. a). Tuomet, norint įsitikinti, jog bandinio laikiklis nedaro įtakos matavimams, buvo atliktas ir pluošto, einančio perbandinio laikiklį, vaizdinimas (41 pav. b). Kaip matyti, THz spinduliuotės pluošto sukeltas įtampos signalas mikrobolometro jutiklyje [31] yra 19,9 mV, tuo tarpu naudojant bandinio laikiklį, maksimali gauta įtampos amplitudė 19,6 mV, kadangi stebimas skirtumas labai mažas, galima manyti, jog bandinio laikiklis matavimams įtakos nedaro.

Norint patikrinti pačio grafito įtaką zoninei plokštelei, pirmiausia buvo vaizdintas spinduliuotės pluoštas, einančio per silicio plokštelę (41 pav. c). Matyti, jog detektoriaus signalas sumažėjo iki 14,7 mV (23,1 %). Taip pat, palyginimui buvo atliktas pluoštelio, praeinančio pro metalinę (Al) zoninės plokštelės, aprašytos [29, 30] straipsniuose, vaizdinimas (41 pav. d). Iš gautų rezultatų matome, jog metalinė zoninė plokštelė labai gerai fokusuoja THz spinduliuotės pluoštą: bolometriniame jutiklyje [31] yra indukuojama įtampa 149,5 mV, t. y. visa eile didesnė nei prieš tai išmatuotas THz spinduliuotės sukeltas signalas.

Buvo tikimasi, jog ir grafito zoninė plokštelė (40 pav. c) taip pat turėtų fokusuoti THz spinduliuotės pluoštą, nes grafitas turi metalinių savybių. Grafito zoninei plokštelei iširti buvo atlikti du matavimai: 1) kai bandinys įstatytas taip, kad zoninė plokštelė būtų atsukta į emiterį, o Si padėklas į detektorių ir 2) ir priešingoje geometrijoje, kai bandinys buvo apsuktas: Si padėklas buvo nukreiptas į emiterį, o grafito sluoksnis – į detektorių. Pirmu atveju THz pluoštas nebuvo fokusuojamas, tačiau jutiklyje gauta įtampos amplitudė 20,8 mV yra šiek tiek didesnė nei THz pluošto, krintančio tiesiai į detektorių – čia signalo amplitudė yra 19,9 mV. Šis padidėjimas yra 4 %, todėl yra pagrindo matyti, kad grafito sluoksnis ant silicio veikia kaip praskaidrinanti danga.

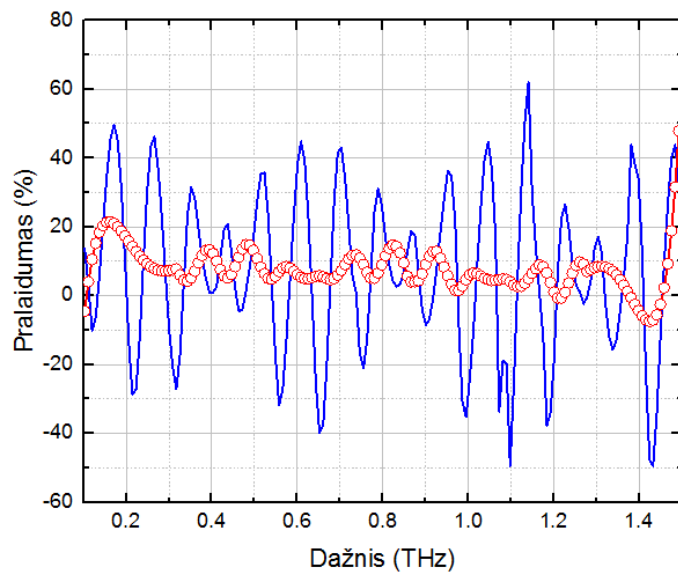
Pagal (23) formulę paskaičiuotas procentinis skirtumas tarp THz spinduliuotės pralaidumo pro grafito zoninę plokštę ir tik pro silicio padėklą:

$$T_{skirt.} = 100\% - \left(\frac{T(Si) \cdot 100\%}{T(z.p.)} \right) = 29,3\% \quad (23)$$

Tuo tarpu atliekant antrą matavimą, kai zona yra atsukta į detektoriaus pusę, gaunama įtampos amplitudė yra mažesnė ir lygi 17,6 mV. Iš šio rezultato galima būtų teigti, jog tai, į kurią pusę (emiterio ar detektoriaus) yra nukreipta zona, nulemia maksimalią įtampos amplitudę.

9.3. Grafito zoninės plokštelės tyrimai naudojant THz-TDS sistemą

Norint įsitikinti, jog grafitas tikrai veikia kaip praskaidrinanti medžiaga THz srityje, naudojant THz-TDS sistemą buvo matuojamas zoninės plokštelės ir tik silicio padėklo pralaidumas THz spinduliuotei. Bandinys į THz-TDS sistemą buvo patalpintas taip, kad zona būtų atsukta į emiterio pusę. Tada taip pat pagal (20) formulę iš zoninės plokštelės ir silicio padėklo pralaidumo spektrų buvo paskaičiuotas procentinis skirtumas pateiktas 42 pav. Iš jo matyti, jog ties 0,6 THz dažniu grafito sluoksnis ant silicio gali praskaidrinti bandinį iki 7 %.



42 pav. Grafito zoninės plokštelės ir Si padėklo pralaidumo THz spinduliuotei spektrų procentinis skirtumas. Paryškinta simbolių – ištisinė linija – suvidurkinti duomenys

Tokios dangos praskaidrėjimo fizikinės priežastys kol kas nėra suprastos. Kadangi matuojant THz-TDS metodika šis efektas yra labiau išreikštas, galima manyti kad tai yra susiję su plazmonų žadinimu grafite. Spektras turi ypatumų, galimai susijusių su grafito dalelių dydžio dispersija kompozito sluoksnyje. Tačiau tokios hipotezėms pagrįsti reikia papildomo detalaus teorinio tyrimo.

Rezultatai ir išvados

1. Įsisavinta grafeno sluoksnių perkėlimo ant silicio padėklo technologija.
2. Įsisavintos 4 zondų ir Ramano spektrų matavimo metodikos.
3. Ant silicio padėklo buvo perkelti 1, 2 ir 3 grafeno sluoksniai, įvertinta perkeltų grafeno sluoksnių kokybė, matuojant 4 zondų metodu ir Ramano spektroskopija.
4. Išmatavus 1, 2 ir 3 grafeno sluoksnių Ramano spektrus, galima daryti išvadą, jog esant vienam grafeno sluoksniui, perkeltam ant silicio padėklo, dėl paviršinės sąveikos su juo, grafeno monosluoksnis nesusiformuoja. Tik uždėjus antrą sluoksnį, spektrai įgauna grafeno monosluoksniu savybių, o uždėjus 3 sluoksnį, G linijos intensyvumas išauga, nors abi linijos - tiek G, tiek ir 2D - išlieka Lorencio tipo. Iš matomos D linijos ties 1350 cm^{-1} mažo intensyvumo galima teigti, jog defektų koncentracija gautuose sluoksniuose yra maža.
5. Įsisavintos THz spektroskopijos su laikine skyra ir nuolatinės veikos THz matavimo bei vaizdinimo metodikos.
6. Ištyrus bandinius su 1, 2 ir 3 grafeno sluoksniais THz-TDS metodika, iš THz impulso, praėjusio per grafeną, spektro rasti grafeno parametrai - elektrinis laidumas $\sigma_0=2,1\text{ mS}$, sklaidos laikas $\tau_{sc}=1,5\text{ ps}$, krūvininkų tankis $N=1,03\cdot 10^{10}\text{ cm}^{-2}$, krūvininkų judris $\mu=1,3\cdot 10^6\text{ cm}^2/\text{Vs}$ – kurie nusako jo kokybę. Lyginant gautus parametrų dydžius su skelbtais literatūroje, mūsų bandinyje yra stebimas didesnis sklaidos laikas, mažesnis krūvininkų tankis ir didesnis krūvininkų judris. Gautas mažas krūvininkų tankis koreliuoja su 4 zondų matavimo metodu gautais grafeno specifinės varžos rezultatais. Gauti skirtumai yra paaiškinti stipraus paviršinio elektrinio lauko susiformavimu nelegiruotame Si padėkle.
7. Siekiant patikrinti ar nuostovios veikos sistemos gali būti tinkamos grafeno sluoksniu kokybės kontrolei, su THz-CW sistema išmatavus 2 grafeno sluoksnių, esančių ant Si padėklo pralaidumo spektrus, gauta, jog amplitudės vidurkių santykis tarp 2 grafeno sluoksnių ir Si padėklo yra atitinkamai 5,6 % ir 6,3 % naudojant 300 GHz ir 600 GHz dažnio spinduliuotės šaltinius. Šie rezultatai yra labai panašūs į THz-TDS sistema gautus rezultatus, todėl galima teigti, jog spektrinis THz nuostovios veikos vaizdinimas gali būti panaudotas grafeno kokybės kontrolei.
8. Atliekant grafito zoninės plokštelės matavimus, nustatyta, jog zoninė plokštė nefokusuoja spindulio taip, kaip tai daro metalinės zoninės plokštelės.

9. Pastebėta, kad grafito komposito sluoksnis ant silicio padėklo gali veikti kaip praskaidrinanti danga THz dažnių ruožui.

Literatūra

[1] S S Dhillon, M S Vitiello, E H Linfield, A G Davies, Matthias C Hoffmann, John Booske, Claudio Paoloni, M Gensch, P Weightman, G P Williams, E Castro-Camus, D R S Cumming, F Simoens, I Escorcia-Carranza, J Grant, Stepan Lucyszyn, Makoto Kuwata-Gonokami, Kuniaki Konishi, Martin Koch, Charles A Schmuttenmaer, Tyler L Cocker, Rupert Huber, A G Markelz, Z D Taylor, Vincent P Wallace, J Axel Zeitler, Juraj Sibik, Timothy M Korter, B Ellison, S Rea, P Goldsmith, Ken B Cooper, Roger Appleby, D Pardo, P G Huggard, V Krozer, Haymen Shams, Martyn Fice, Cyril Renaud, Alwyn Seeds, Andreas Stöhr, Mira Naftaly, Nick Ridler, Roland Clarke, John E Cunningham and Michael B Johnston, The 2017 terahertz science and technology roadmap, *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **50** (4), 043001 (2017).

<https://doi.org/10.3390/s16040432>

[2] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* **306** (5696), 666-669 (2004).

<https://doi.org/10.1126/science.1102896>

[3] Ashish Y. Pawar, Deepak D. Sonawane, Kiran B. Erande, Deelip V. Derle, Terahertz technology and its applications, *Elsevier* **5** (2), 157-163 (2013).

<https://doi.org/10.1016/j.dit.2013.03.009>

[4] Arūnas Krotkus, Terahercai – elektromagnetinių bangų spektro „plėšiniai“,

<<http://rtn.elektronika.lt/rtn/0301/terahercai.html>> (10 balandžio 2018)

[5] Nicholas Karpowicz, Hua Zhong, Jingzhou Xu, Kuang-I Lin, Jenn-Shyong Hwang, X-C Zhang, Comparison between pulsed terahertz time-domain imaging and continuous wave terahertz imaging, *Semiconductor Science and Technology* **20** (7), 293-299 (2005).

<https://doi.org/10.1088/0268-1242/20/7/021>

[6] J. S. Hwang, K. I. Lin, Characteristics of terahertz radiation and its applications in imaging and material science, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 054105 (2005).

<http://research.ncku.edu.tw/re/articles/e./20071005/3.html>

[7] Xi-Ch. Zhang, J. Xu, *Introduction to THz Wave Photonics*, (USA, 2010).

<https://www.springer.com/gp/book/9781441909770>

[8] Graphene, <<https://www.scribd.com/document/248558855/Graphene#>> (12 kovo 2018)

- [9] Xiaoyan Zhang, Xiaoli Cui, *Graphene/Semiconductor Nanocomposites: Preparation and Application for Photocatalytic Hydrogen Evolution*, (China, 2012).
<https://www.intechopen.com/books/nanocomposites-new-trends-and-developments/graphene-semiconductor-nanocomposites-preparation-and-application-for-photocatalytic-hydrogen-evolut>
- [10] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The Rise of Graphene, *Nature Materials* **6** (3), 183-191 (2007).
<https://doi.org/10.1038/nmat1849>
- [11] M.W. Roberts, C.B. Clemons, J.P. Wilber et al., Continuum Plate Theory and Atomistic Modeling to Find the Flexural Rigidity of a Graphene Sheet Interacting with a Substrate, *Journal of Nanotechnology*, **2010** (1), 868492 (2010).
<http://dx.doi.org/10.1155/2010/868492>
- [12] Benjamin Pollard, Growing Graphene via Chemical Vapor Deposition,
<https://www.scribd.com/document/163364774/Growing-Graphene-via-Chemical-Vapor>
 (14 vasario 2018).
- [13] Anglies alotropija (deimantas ir grafitas), <http://www.tvartas.lt/anglies-alotropija-deimantas-ir-grafitas/> (1 vasario 2018).
- [14] Rajni Garg, Naba K. Dutta, Namita Roy Choudhury, Work Function Engineering of Graphene, *Nanomaterials* **4** (2), 267-300 (2014).
<https://doi.org/10.3390/nano4020267>
- [15] N. Savage, Graphene makes transistors tunable,
<https://spectrum.ieee.org/semiconductors/materials/graphene-makes-transistors-tunable> (3 balandžio 2018).
- [16] The Nobel Prize in Physics 2010 - Illustrated Information,
http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/illpres.html (3 balandžio 2018).
- [17] G. Z. Kyzas, A. Ch. Mitropoulos, *Graphene Materials – Advanced Applications*, 2nd ed. (InTechOpen, 2017).
<https://www.amazon.com/Graphene-Materials-Applications-George-Kyzas/dp/9535131419>
- [18] S.A. Mikhailov, Non-linear graphene optics for terahertz applications, *Mikroelektronics Journal* **40** (4-5), 712-715 (2009).
<https://doi.org/10.1016/j.mejo.2008.11.042>
- [19] L.A. Falkovsky, Optical properties of graphene, *Journal of Physics: Conference Series* **129** (1), 012004 (2008).
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/129/1/012004>

- [20] Helgi Skuli Skulason, *Optical Properties of Few and Many Layer Graphene Flakes*, (Canada, 2009).
http://digitool.library.mcgill.ca/webclient/StreamGate?folder_id=0&dvs=1526651968963~649
- [21] A.N. Grigorenko, M. Polini, K.S. Novoselov, Graphene plasmonics, *Nature Photonics* **6**, 749-758 (2012).
<https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.262>
- [22] Phaedon Avouris, Marcus Freitag, Graphene Photonics, Plasmonics, and Optoelectronics, *IEEE Journal* **20** (1), 72-83 (2013).
<https://doi.org/10.1109/JSTQE.2013.2272315>
- [23] F.H.L. Koppens, D.E. Chang, F. Javier García de Abajo, Graphene Plasmonics: A Platform for Strong Light-Matter Interactions, *Nano Letters* **11** (8), 3370-3377 (2011).
<https://doi.org/10.1021/nl201771h>
- [24] What are metamaterials?, <<http://www.metamaterial.com/metamaterials/>> (19 kovo 2018)
- [25] B. R. Sangala, H. Surdi, A. V. Gopal, S. S. Prabhu, *A Broadband Dipolar Resonance in THz Metamaterials*, (India, 2014).
https://www.researchgate.net/publication/268748029_A_Broadband_Dipolar_Resonance_in_THz_Metamaterials
- [26] Nian-Hai Shen, Philippe Tassin, Thomas Koschny, and Costas M. Soukoulis, Comparison of gold- and graphene-based resonant nanostructures for terahertz metamaterials and an ultrathin graphene-based modulator, *Phys. Rev. B* **90** (9), 11-15 (2014).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.115437>
- [27] H. Yan, X. Li, B. Chandra, G. Tulevski, Y. Wu, M. Freitag, W. Zhu, P. Avouris, F. Xia, Tunable infrared plasmonic devices using graphene/insulator stacks, *Nat. Nanotechnol.* **7** (5), 330-334 (2012).
<https://doi.org/10.1038/nnano.2012.59>
- [28] Xiaoyong He, Tunable THz graphene metamaterials, *Carbon* **8** (2), 229-237 (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.10.066>
- [29] L. Minkevičius, B. Voisiat, A. Mekys, R. Venckevičius, I. Kašalynas, D. Seliuta, G. Valušis, G. Račiukaitis, V. Tamošiūnas, Terahertz zone plates with integrated laser ablated bandpass filters, *Electronics Letters* **49** (1), 49-50 (2013).
<https://doi.org/10.1049/el.2012.3509>

[30] L. Minkevičius, K. Madeikis, B. Voisiat, I. Kašalynas, R. Venckevičius, G. Račiukaitis, V. Tamošiūnas, G. Valušis, Focusing Performance of Terahertz Zone Plates with Integrated Cross-Shape Apertures, *J Infrared Milli Terahz Waves* **35** (9), 699-702 (2014).

<https://doi.org/10.1007/s10762-014-0086-8>

[31] I. Kašalynas, R. Venckevičius, L. Minkevičius, A. Sešek, F. Wahaia, V. Tamošiūnas, B. Voisiat, D. Seliuta, G. Valušis, A. Švigelj, J. Trontelj, Spectroscopic Terahertz Imaging at Room Temperature Employing Microbolometer Terahertz Sensors and Its Application to the Study of Carcinoma Tissues, *Sensors* **16** (4), 432 (2016).

<https://doi.org/10.3390/s16040432>

[32] A. C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. K. Geim, Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, *Phys. Rev. Lett.* **97** (18), 187401 (2006)

<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>

[30/33] P. Bøggild, D.M.A.Mackenzie, P.R.Whelan, D. H Petersen, J. D. Buron, A. Zurutuza, J. Gallop, L. Hao, P. U. Jepsen, Mapping the electrical properties of large-area graphene, *2D Materials* **4** (4), 042003 (2017).

<https://doi.org/10.1088/2053-1583/aa8683>

[34] J. D. Buron, F. Pizzocchero, B. S. Jessen, T. J. Booth, P. F. Nielsen, O. Hansen, M. Hilke, E. Whiteway, P. U. Jepsen, P. Bøggild, D. H. Petersen, Electrically Continuous Graphene from Single Crystal Copper Verified by Terahertz Conductance Spectroscopy and Micro Four-Point Probe, *Nano Lett.* **14** (11), 6348-6355 (2014).

<https://doi.org/10.1021/nl5028167>

Santrauka

Rusnė Ivaškevičiūtė

Anglies nanosluoksniai difrakcinei terahercų ruožo optikai

Terahercų (THz) fotonika ir elektronika ($1 \text{ THz} = 10^{12} \text{ Hz}$) tebelieka viena iš „karščiausių“ ir aktualiausių optikos, optoelektronikos, kietojo kūno fizikos ir nanotechnologijos tyrimo kryptių. Terahercų mokslas ir technologija siekia ne tik sukurti kuo labiau kompaktiškas ir patogias naudoti THz spektroskopines ir vaizdinimo sistemas, bet ir rasti naujus būdus spinduliuotei valdyti naudojant difrakcinės optikos komponentus. Tačiau mažėjant matmenims, kada sistemos turėtų tapti tokios mažos, kad tilptų ant vieno lusto, metalizacija, dėl santykinai didelio metalų difuzijos gylio juos atkaitinant, jau gali būti nebetinkami sprendimai THz difrakcinei optikai kurti. Ieškoma alternatyvų, ir viena jų - anglies nanomedžiagos.

Šiame darbe yra įsisavinta grafeno sluoksnių perkėlimo ant aukštaomio silicio padėklo technologija bei grafeno kokybės įvertinimo matavimai naudojant 4 zondų sistemą ir Ramano spektroskopiją.

Įsisavintos dvi skirtingos - THz spektroskopijos su laikine skyra (THz-TDS) ir THz nuolatinės veikos (THz-CW) – matavimo ir vaizdinimo metodikos, kurios buvo naudotos bandiniams, suformuotiems su vienu, dviem ir trimis grafeno sluoksniais, užkeltais ant silicio padėklo, tirti. Naudojant THz-TDS sistema, buvo įvertinti grafeno sluoksnių parametrai, tokie kaip elektrinis laidumas, krūvininkų sklaidos laikas, krūvininkų tankis ir judris.

Parodyta, THz-CW vaizdinimo sistema yra tinkama grafeno kokybės kontrolei.

Pastebėta, kad grafito kompozito sluoksnis ant silicio padėklo gali veikti kaip praskaidrinanti danga THz dažnių ruožui.

Santrauka anglų kalba

Rusnė Ivaškevičiūtė

Carbon nanolayers for diffractive terahertz optics

Terahertz photonics and electronics ($1 \text{ THz} = 10^{12} \text{ Hz}$) remains one of the „hottest“ topics in optics, optoelectronics, solid state physics and nanotechnology fields. Aim of terahertz science and technology is not only to create compact and convenient THz spectroscopic and imaging systems, but also to find new ways to control THz radiation by using components of diffractive optics. However, when dimensions become smaller and system is expected to be fabricated onto one chip, because of a relatively large depth of metal diffusion, metallization becomes not suitable to form THz diffractive optics anymore. An alternative to metal materials can be found carbon nanomaterials.

In this work I have implemented the fabrication technology of graphene layer transfer on silicon wafer and evaluation of graphene quality by using four probe measurement and Raman spectroscopy.

Two different THz measurement techniques - THz Time Domain Spectroscopy and THz Continuous Wave –imaging systems are discussed and employed to investigate prepared samples. Specimen containing one, two and three graphene layers has been analysed. Usage of THz-TDS system enabled to evaluate graphene parameters, such as electric conductance, scattering time, carrier density and carrier mobility.

It is demonstrated that THz-CW system can be suitable for graphene layers quality control.

It is observed that composite of graphite layer, placed on silicon wafer, can exhibit transparency enhancing coating features in THz frequency range.

Padėkos

Už didžiulę pagalbą ruošiant šį baigiamąjį darbą norėčiau padėkoti savo darbo vadovui prof. habil. dr. Gintarui Valušiui. Taip pat dr. Linui Minkevičiui, Domui Jokubauskiui ir dr. Andžej Urbanovič.

Norėčiau padėkoti dr. Arūno Šetkaus komandai – Algimantui Lukšai, Andriui Sakavičiui – už pagalbą įsisavinant grafeno sluoksnių perkėlimo technologiją.

Taip pat už grafito zoninės plokštelės gamybą dėkoju prof. dr. Rasai Pauliukaitei ir Simonui Indrišiūnui.

Priedai

Zoninės plokštelės dizaino modeliavimo kodas:

```

clear;
y=1650; % zingsniais
z=1650; % zingsniais
mmask1=zeros(y/2,z/2);
% dlmwrite('mmask1.dat',mmask1,');
lamda=51.7; %zingsnias rez ties 0.58 THz, epsilon=1 n=1
f=2000; %zingsnias zidinio nuotolis
jc=y/2; %centro koordinate zingsnias
zc=z/2; %centro koordinate zingsniais
s=0;
laikikliai=200; % laikiklio plotas
qq=laikikliai/10;
ttt=240; % laikiklio pradzia nuo centro

for jj=1:y
dy=zc-jj+0.5;

for kk=1:z
dz=zc-kk+0.5;
dl=sqrt(dy^2+f^2+dz^2)-f;

if (((rem(dl,lamda)>(0.25*lamda))&&(rem(dl,lamda)<(0.75*lamda))))
mmask(jj,kk)=1;
else
if ((sqrt(dy*dy+dz*dz)>(y/2-5)))
mmask(jj,kk)=1;
end
end
end
end
mmask_k=mmask(1:y/2,1:z/2); % frenelio ketvirtis

L=300/2; %modeliavimo sritis mikronais
K=262/2; %ilgis kryziuko mikronais
M=26/2; %plotis kryziuko mikronais
zz=10; %zingsnis mikronais

nn(1:round(L/zz),1:round(L/zz))=0;
% dlmwrite('mmask1.dat',nn,');

% mm(1:round(L/zz),1:round(L/zz))=1;
% mm(round(L/zz)-round(K/zz)+1:round(L/zz),1:round(M/zz)+1)=0;

```



```

% mm(round(L/zz)-round(M/zz):round(L/zz),1:round(K/zz))=0;
%
% mm_f=fliplr(mm); % ketvirtis kryziaus
% figure (1)
%
% mm_ff(1:round(L/zz),1:round(L/zz))=mm_f;
% mm_ff(round(L/zz)+1:round(2*L/zz),1:round(L/zz))=flipud(mm_f); % puse kryziaus
%
% mm_fff(1:round(2*L/zz),1:round(L/zz))=mm_ff;
% mm_fff(1:round(2*L/zz),round(L/zz)+1:round(2*L/zz))=fliplr(mm_ff); % visas kryzius
%
% mmask_k(y/2-L/zz+1:y/2+0,y/2-L/zz+1:y/2+0)=mm_f;
% % for kk=(L/zz):(L/zz):y/2
% %
% % mmask_k(y/2-kk-2*(L/zz):y/2-kk+1,y/2-2*(L/zz)+1:y/2-1)=mm_ff;
% % end
% hh=(round((y/2)/round((2*L/zz)))*round(2*L/zz))-1;
% for kk=round(2*L/zz):round(2*L/zz):hh
% if mmask_k(round((y/2)-(kk)+1),y/2)<1
% mmask_k(round(((y/2-round(L)/zz+1)-(kk)):round(((y/2-(round(L)/zz))... %sonas
% +(2*round(L))/zz-kk),round((y/2-round(L)/zz+1)):y/2)=mm_ff;
% else
% mmask_k(round(((y/2-round(L)/zz+1)-(kk)):round(((y/2-(round(L)/zz))...
% +round(2*(L))/zz-kk),round((y/2-round(L)/zz+1)):y/2)=1;
% end
% end
% mm_f2=mm_ff';
% for kk=round(2*L/zz):round(2*L/zz):hh
% if mmask_k(y/2,round(((y/2)-(kk)+1))<1
% mmask_k(round((y/2-round(L)/zz+1)):y/2,round(((y/2-round(L)/zz+1))-... %apacia
% (kk)+1):round(((y/2-(round(L)/zz+1))+(2*round(L))/zz-kk))=mm_f2;
% else
% mmask_k(round((y/2-round(L)/zz+1)):y/2,round(((y/2-round(L)/zz+1))-... %apacia
% (kk)+1):round(((y/2-(round(L)/zz+1))+(2*round(L))/zz-kk))=1;
% end
% end
% for jj=round(2*L/zz):round(2*L/zz):hh
%
% for kk=round(2*L/zz):round(2*L/zz):hh
% if mmask_k(y/2-round(2*L/zz)*(s+1),round(((y/2)-(kk)+1))<1
%
% mmask_k((round((y/2-round(L)/zz+1))) - round(2*L/zz) - round(2*L/zz)*s:y/2-round(L/zz)...
% -round(2*L/zz)*s,round(((y/2-round(L)/zz+1))...
% -(kk)+1):round(((y/2-(round(L)/zz+1))+round(2*round(L))/zz-kk))=mm_fff;
% else
% mmask_k((round((y/2-round(L)/zz+1))) - round(2*L/zz) - round(2*L/zz)*s:y/2-round(L/zz)...
% -round(2*L/zz)*s,round(((y/2-round(L)/zz+1))...
% -(kk)+1):round(((y/2-(round(L)/zz+1))+round(2*round(L))/zz-kk))=1;

```

```

% end
% end
% s=s+1;
% end
mmask_k(1:y/2-ttt,y/2-qq/2+1:y/2)=1;% pataisymas
mmask_k(y/2-qq/2+1:y/2,1:y/2-ttt)=1;%pataisymas
mmask1(1:y/2,1:z/2)=0;

for rr=ttt:1:y/2-qq*2
    mmask_k(y/2-rr+1,y/2-rr+2-qq*2:y/2-rr+1)=1;
end

mmask_d=fliplr(mmask_k);
mmask_virs(:,1:y/2)=mmask_k;
mmask_virs(:,y/2+1:y)=mmask_d;
mmask_visas(1:y/2,:)=mmask_virs;
mmask_visas(y/2+1:y,:)=flipud(mmask_virs);

dlmwrite('058THz_2cm_N6.dat',mmask_visas,' ');
% dlmwrite('mmask.dat',mmask1,' ');
% dlmwrite('mmask1.dat',mmask_k,' ');
figure(1)
imagesc(mmask_k);
axis image;
figure(2)
imagesc(mmask_visas);
imwrite(mmask_visas,'058THz_2cm_N6.tiff','tiff');
% % pcolor (mm_f);
% imagesc(mm_f);
% axis square;
% dlmwrite('mmask.dat',mm_f,' ');
% xlabel('z (\mum)');
% ylabel('y (\mum)');
% hold on

```