



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO  
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

# TEEMU SOININEN GRAFEENIN SÄHKÖISET OMINAISUUDET

Kandidaatintyö

Tarkastaja: Yliopistonlehtori Jouko Nieminen  
Tarkastaja ja aihe hyväksytty

# TIIVISTELMÄ

**TEEMU SOININEN:** Grafeenin sähköiset ominaisuudet  
Tampereen teknillinen yliopisto  
Kandidaatintyö, 29 sivua, 0 liitesivua  
Lokakuu 2018  
Teknis-luonnontieteellinen koulutusohjelma  
Pääaine: Teknillinen fysiikka  
Tarkastajat: Yliopiston lehtori Jouko Nieminen  
Avainsanat: Grafeeni, Kékule-rakenne, Tight Binding

Työssä tutkitaan grafeenin elektronirakennetta Tight Binding-menetelmällä. Tarkemmin käydään läpi Kékule-vääristymän vaikutus vyörakenteeseen eri vääristymän vahvuuksilla. Lopuksi saatua riippuvuutta Kékule-vääristymän ja vyöaukon välillä verrataan kokeellisiin ja muihin laskennallisiin tuloksiin. Lopputuloksena vääristymän suuruuden ja vyöaukon koon välillä näyttäisi olevan lineaarinen riippuvuus.

# PREFACE

Tampere, 6.10.2018

# SISÄLLYS

1. Johdanto . . . . .	1
2. Grafeenin ominaisuudet . . . . .	2
2.1 Yleistä . . . . .	2
2.2 Mekaaniset ominaisuudet . . . . .	2
2.3 Sähköiset ominaisuudet . . . . .	2
2.4 Keinotekoinen grafeeni . . . . .	3
2.5 Kékule-vääritymä . . . . .	3
3. Teoria . . . . .	4
3.1 Hilarakenne . . . . .	4
3.2 Tight Bindingin perusteet . . . . .	5
3.3 Elektronien efektiivinen massa . . . . .	7
3.4 Tilatiheys . . . . .	8
4. Menetelmät . . . . .	9
4.1 Energiavöiden laskenta . . . . .	9
4.2 Sidosvoimakkuuksien skaalaus . . . . .	9
4.3 Laskettavat arvot . . . . .	11
5. Tulokset . . . . .	12
5.1 Vyörakenne ja tilatiheys . . . . .	12
5.1.1 Skaalatut vyörakenteet . . . . .	14
5.1.2 Skaalatut tilatiheydet ja vyörakenteet Diracin pisteessä . . . . .	18
5.2 Vyöaukon kehitys . . . . .	20
6. Yhteenveto . . . . .	21
Lähteet . . . . .	22

# LYHENTEET JA MERKINNÄT

## SI-yksiköt

<i>K</i>	Kelvin
<i>eV</i>	Elektroni voltti
<i>nm</i>	Nanometri
<i>Pa</i>	Pascal
<i>W</i>	Watti

## Lyhenteet

<i>LCAO</i>	Linear Combination of Atomic Orbitals
<i>nn</i>	Nearest-Neighbor, Lähinnaapuri
<i>STM</i>	Scanning Tunneling Microscope

# 1. JOHDANTO

Grafeeni on 2000-luvun alussa suuren mielenkiinnon kohteeksi tullut materiaali. Sen ainutlaatuiset mekaaniset ja sähköiset ominaisuudet antavat sille paljon potentiaalisia käyttökohteita. Sähköisten ominaisuuksiensa puolesta se on hyvin omalaatuinen materiaali ja sen potentiaali uuden tyyppisen elektroniikan valmistuksessa on huomattu. Tähän potentiaaliin liittyy teoreettisesti ennustettu suprajohtaus, joka saatiin myös kokeellisesti aikaiseksi rikastamalla grafeenia kalsiumilla (Chapman et al. 2016). Vuonna 2010 Andre Geim ja Konstantin Novoselov saivat fysiikan Nobel -palkinnon grafeeniin liittyvistä kokeistaan (The Royal Swedish Academy of Sciences 2010). He olivat ensimmäiset, jotka olivat onnistuneet erottamaan grafeenia grafiitista.

Tämän työn tavoitteena on tutustua grafeenin sähköisiin ominaisuuksiin sen vyörakenteen muodossa. Tarkemmin työssä tutkitaan Kékule-vääristymän vaikutusta grafeenin vyöaukon suuruuteen. Halutun suuruisen Kékule-vääristymän tuottaminen ei kuitenkaan ole yksinkertaista ja ehdotettuja tapoja on useita. Esimerkkejä on grafeenin asettaminen topologiselle eristesubtraatille (Lin et al. 2017), metallikoristelu (Timo Saari 2017) ja keinotekoinen hunajakennorakenne (Pellegrini 2013). Juuri tämä vyöaukon suuruuden säädeltävyys on yksi selvitettävistä asioista, sillä erityisesti grafeenin sähköiset- ja optiset ominaisuudet riippuvat tästä. Näiden ominaisuuksien säätely mahdollistaisi uudenlaisten komponenttien valmistamisen.

Grafeenin vyörakenteen muutoksia on tutkittu aiemminkin ja työssä (Lin et al. 2017) perehdytään Kékule-vääristymän lisäksi muihinkin vyöaukon muodostumismenetelmiin.

Työn alussa käydään läpi perusasiat grafeenista ja selitetään hieman Kékule-rakenteesta. Tämän jälkeen käydään käytetyn laskentamallin, Tight Bindingin, teoria pintapuolisesti läpi. Kun teoria on esitelty, siirrytään käytäntöön, eli siihen millä tavalla vyörakennetta on laskettu eri vääristymille. Tämän jälkeen esitellään saadut tulokset ja havainnot. Lopulta yhteenvedossa käydään koko työn tulokset läpi ja verrataan niitä muihin vastaaviin töihin.

## 2. GRAFEENIN OMINAISUUDET

### 2.1 Yleistä

Grafeeni on hiilen 2-ulotteinen allotrooppi. Siinä  $sp^2$ -hybridisoituneet hiiliatomit muodostavat hunajakennorakenteen, jossa osa elektroneista jää delokalisoituneeksi. Grafeenia tunnetumpi hiilen allotrooppi on grafiitti, joka koostuu useista päällekkäisistä grafeenikerroksista.

Vaikka grafiitti on yleistä, saatiin yksittäisiä grafeenikerroksia eristettyä vasta vuonna 2004. Tämän jälkeen on tehty paljon tutkimusta grafeenin ominaisuuksista. Tutkimusta on tehty sekä sen mekaanisista ominaisuuksista, että sähköisistä. Seuraavaksi käydään lyhyesti läpi molemmat.

### 2.2 Mekaaniset ominaisuudet

Grafeenia on tutkittu sen mekaanisilta ominaisuuksiltaan. Tutkimuksissa esiin on noussut sen vetolujuus  $130 \text{ GPa}$  ja Youngin moduuli  $1 \text{ TPa}$  (Lee et al. 2008). Nämä tekevät siitä poikkeuksellisen vahvan aineen ja nämä ominaisuudet ovat sen hunajakennorakenteen ja voimakkaiden sidosten ansiota.

Rakenteensa takia grafeeni on myös hyvä lämmönjohte. Tarkkaa lukemaa lämmönjohtavuudelle on kuitenkin vaikea mitata, sillä grafeenin lämmönjohtavuus riippuu voimakkaasti mittausolosuhteista ja grafeenin laadusta. Mittauksissa lämmönjohtavuuden arvoksi on saatu tuloksia  $1500\text{--}2500 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (Lee et al. 2011).

### 2.3 Sähköiset ominaisuudet

Grafeeni on nollapistepuolijohde, eli sen valenssi- ja johtavuusvyöt kohtaavat Diracin pisteissä. Hunajakennorakenteen ja  $\pi$ -tyypin sidosten ansiosta elektronit käyttäytyvät graaferissa relativististen hiukkasten tapaisesti. Johtavuus- ja valenssivyöt kohtaavat myös hyvin teräväkärkinä ja tästä seuraa suuri liikkuvuus elektroneille.

Lisäksi grafeenilla on havaittavissa kvantti Hall -ilmiö. Näiden ominaisuuksien takia grafeenin elektronirakenne on mielenkiintoinen tutkimuskohde.

## 2.4 Keinotekoinen grafeeni

Tavallisen grafeenin sähköiset ominaisuudet liittyvät läheisesti hunajakennorakenteeseen. Keinotekoisessa grafeenissa pyritään luomaan vastaavanlainen hunajakennorakenne ja siihen liittyvät sähköiset ominaisuudet hallittavissa olevassa muodossa. Esimerkki tästä on keinotekoinen molekyyleistä muodostuva graafeni, jossa CO-molekyylejä asetetaan STM (Scanning Tunneling Microscope) -kärjellä kuparisubstraatille hunajakennomuodostelmaan (Pellegrini 2013).

## 2.5 Kékule-vääristymä

Puhtaassa grafeenissa jokainen lähinnaapuri-sidos on yhtä vahva ja rakenteen symmetria säilyy. Jos tätä symmetriaa rikotaan muuttamalla joidenkin sidoksien vahvuutta, saadaan Kékule-vääristymä, joka johtaa muutokseen grafeenin vyörakenteessa. Vääristymän suuruuden vaikutusta vyörakenteeseen ja erityisesti vyörakoon tutkitaan tarkemmin myöhemmin tässä työssä.

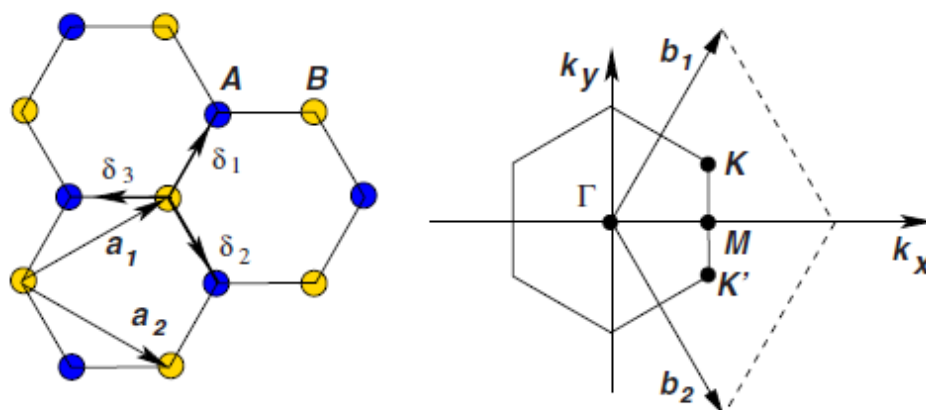
Kékule-vääristymän tuottamiseen grafeenissa on esitetty useita vaihtoehtoja. Yksi näistä on grafeenin asettaminen topologiselle eristesubstraatille, jolloin substraatin vaikutuksesta grafeenin sidokset häiriintyvät ja Kékule-vääristymä saadaan aikaan (Lin et al. 2017). Tämän lisäksi keinotekoisessa grafeenissa CO-molekyyliden etäisyyksiä toisistaan voidaan säätää mielivaltaisesti ja näin luoda erivahvuisia sidoksia (Pellegrini 2013).



## 3. TEORIA

### 3.1 Hilarakenne

Grafeenissa hiiliatomit ovat hunajakennohilassa. Tämä hunajakennohila ei suoraan täytä Bravais-hilan ehtoja, sillä vierekkäiset hilapisteet eivät ole keskenään identtisiä. (Castro Neto et al. 2009) mukaan hunajakennohila voidaan kuitenkin jakaa kahteen alihilaan  $A$  ja  $B$ , jotka puolestaan ovat kolmionmuotoisia Bravais-hiloja ja täten koko hilaa voidaan ajatella kolmionmuotoisena Bravais-hilana kahden atomin perustalla.



**Kuva 3.1** a) Hunajakennohilarakenne ja siihen liittyvät vektorit b) Yksikkökoppia vastaava Brillouinin vyöhyke (Castro Neto et al. 2009)

Nyt  $A$  voidaan yhdistää  $B$ :n kolmen nn(lähinnaapuri)-vektorin avulla. Vektorit ovat

$$\hat{\delta}_1 = a/2(\hat{y} + \sqrt{3}\hat{x}), \hat{\delta}_2 = a/2(\hat{y} - \sqrt{3}\hat{x}), \hat{\delta}_3 = a\hat{y} \quad (3.1)$$

ja hilavektorit

$$\hat{a}_1 = \frac{a}{2}(3\hat{y} + \sqrt{3}\hat{x}), \hat{a}_2 = \frac{a}{2}(3\hat{y} - \sqrt{3}\hat{x}). \quad (3.2)$$

Grafeenissa hiilten sidospituus  $a = 0.142nm$  ja tästä hilavakioksi saadaan  $\hat{a} = \sqrt{3}a = 0.24nm$ . Nämä on esitetty kuvassa 3.1. Käänteishilavektorit saadaan (Jean-

Noell Fuchsmark 2008) mukaisesti yhtälön

$$\hat{a}_i \cdot \hat{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (3.3)$$

avulla. Käänteishilavektorit ovat siis

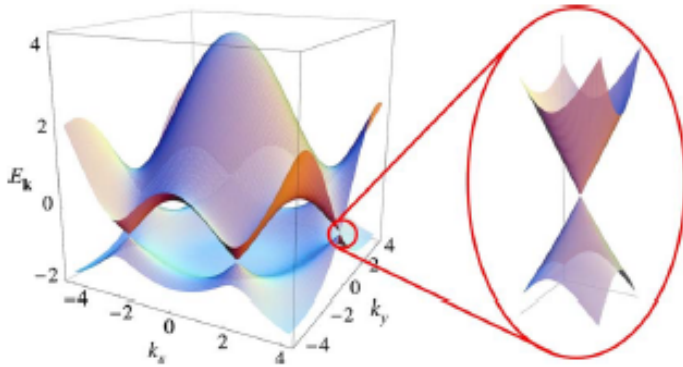
$$\hat{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(\hat{y} + \sqrt{3}\hat{x}), \hat{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(\hat{y} - \sqrt{3}\hat{x}). \quad (3.4)$$

Grafeenin elektronirakenteen kannalta oleellisia ovat Diracin pisteet, jotka sijaitsevat kohdissa  $K$  ja  $K'$ . Näiden sijainnit käänteisavaruudessa ovat

$$\hat{K} = \frac{2\pi}{3a}\hat{y} + \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\hat{x}, \hat{K}' = \frac{2\pi}{3a}\hat{y} - \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\hat{x}. \quad (3.5)$$

## 3.2 Tight Bindingin perusteet

Tight binding -mallissa elektronien siirtyminen rajoitetaan lähimpään ja toiseksi lähimpään naapuriin. Mallissa siis oletetaan, että elektronit ovat sidottuina hilassa. Tämän oletuksen avulla voidaan jättää muiden siirtymien vaikutukset pois ja yksinkertaistaa laskentaa. Tavoitteena on lopulta saada tutkittavan materiaalin vyö-rakenne selville. Tässä käydään aiheeseen liittyvä teoria pintapuolisesti läpi.



**Kuva 3.2** Sähköindispersio hunajakennohilassa.  $t = 2.7eV$  ja  $t' = -0.2t$ . (Castro Neto et al. 2009)

Yksittäisen atomin aaltofunktio hilarakenteessa saadaan Blochin aaltofunktion avulla

$$\Psi_k(\hat{r}) = \sum_{R_j} \exp(i\hat{k} \cdot \hat{R}_j) \psi^{(a)}(\hat{r} - \hat{R}_j). \quad (3.6)$$

Grafeenille voidaan muodostaa yksikkökoppi, jossa on kaksi atomia. Yksikkökopin atomien välillä ei kuitenkaan näin muodostettuna ole translaatiosymmetriää, joten

aaltofunktion pitää koostua kahdesta osasta. Tämän takia muodostetaan LCAO:n (Linear Combination of Atomic Orbitals) avulla kahden atomin aaltofunktio

$$\Psi_k(\hat{r}) = a_k\psi_k(\hat{r}) + b_k\psi_k(\hat{r}). \quad (3.7)$$

Nyt voidaan käyttää ajasta riippumatonta Schrödinger-yhtälöä

$$\hat{H}\Psi_k(\hat{k}) = \epsilon_k\Psi_k(\hat{r}). \quad (3.8)$$

Tämän jälkeen kerrotaan  $\Psi_k^*(\hat{r})$  ja yhtälö 3.8 keskenään. Tulokseen voidaan sijoittaa yhtälö 3.7. Näin saadaan

$$\begin{pmatrix} \hat{a}_k^* & \hat{b}_k^* \end{pmatrix} \hat{H}_k \begin{pmatrix} \hat{a}_k^* \\ \hat{b}_k^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{a}_k & \hat{b}_k \end{pmatrix} \hat{S}_k \begin{pmatrix} \hat{a}_k \\ \hat{b}_k \end{pmatrix}, \quad (3.9)$$

jossa sirtymisintegraalimatriisi  $H_k$  on

$$\hat{H}_k = \begin{pmatrix} \Psi_k^{(A)*} \hat{H} \Psi_k^{(A)} & \Psi_k^{(A)*} \hat{H} \Psi_k^{(B)} \\ \Psi_k^{(B)*} \hat{H} \Psi_k^{(A)} & \Psi_k^{(B)*} \hat{H} \Psi_k^{(B)} \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

ja päällekkäisyysintegraalimatriisi  $S_k$

$$\hat{S}_k = \begin{pmatrix} \Psi_k^{(A)*} \Psi_k^{(A)} & \Psi_k^{(A)*} \Psi_k^{(B)} \\ \Psi_k^{(B)*} \Psi_k^{(A)} & \Psi_k^{(B)*} \Psi_k^{(B)} \end{pmatrix}. \quad (3.11)$$

Yhtälöistä 3.10 ja 3.11 pitää vielä ratkaista matriisielementit. Niiden ratkaisut on esitelty (McCann 2012). Ratkaisut ovat

$$\hat{H}_k = \begin{pmatrix} \epsilon_{2p} & -\gamma_0 f(\hat{k}) \\ -\gamma_0 f^*(\hat{k}) & \epsilon_{2p} \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

ja

$$\hat{S}_k = \begin{pmatrix} 1 & s_0 f(\hat{k}) \\ s_0 f^*(\hat{k}) & 1 \end{pmatrix}, \quad (3.13)$$

joissa

$$f(\mathbf{k}) = \sum_{l=1}^3 e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_l} \quad (3.14)$$

ja  $f^*(\mathbf{k})$  on funktion  $f(\mathbf{k})$  kompleksikonjugaatti.

Nyt yhtälö 3.9 on ominaisarvo-ongelma ja se voidaan ratkaista seuraavasti

$$\left| \hat{H}_k - \epsilon_k^\lambda \hat{S}_k \right| = 0 \quad (3.15)$$

Ratkaisuksi saadaan lopulta (Castro Neto et al. 2009) mukaisesti

$$\epsilon_k^\lambda = 2t_{nnn} \sum_{i=1}^3 \cos(k \cdot a_i) + \lambda t \sqrt{3 + 2 \sum_{i=1}^3 \cos(k \cdot a_i)} \quad (3.16)$$

Tästä laskettu sähköinendispersio on näytetty kuvassa 3.2.

### 3.3 Elektronien efektiivinen massa

Puolijohteen sähkönjohtuvuus riippuu muiden tekijöiden lisäksi myös elektronien efektiivisestä massasta. Efektiivisellä massalla tarkoitetaan massaa, jonka mukaisesti elektroni käyttäytyy hilarakenteessa.

Lähes vapaalle elektronille hilarakenteessa on voimassa (Streetman ja Banerjee 2006)

$$p = \hbar \hat{k}. \quad (3.17)$$

Lisäksi

$$E = \frac{1}{2} m \hat{v}^2 = \frac{1}{2} \frac{\hat{p}^2}{m}. \quad (3.18)$$

Nyt yhtälöiden 3.17 ja 3.18 avulla saadaan

$$E = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2 \hat{k}^2}{m}. \quad (3.19)$$

Derivoidaan yhtälö 3.19 puolittain kahdesti  $\hat{k}$ :n suhteen niin saadaan

$$\frac{d^2 E}{d\hat{k}^2} = \frac{\hbar^2}{m}. \quad (3.20)$$

Yhtälöstä 3.20 ratkaistaan massa  $m$

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2 E}{d\hat{k}^2}}. \quad (3.21)$$

Näin saatua massaa kutsutaan efektiiviseksi massaksi ja tästä huomataan, että se on

kääntäen verrannollinen energiavyön kaarevuuteen. Grafeenilla energiavyö on kuitenkin Diracin pisteen kohdalla pistemäinen joten siinä yhtälö 3.21 ei päde.

Grafeenissa efektiiviselle massalle Diracin pisteissä pätee

$$m^* = \frac{\sqrt{\pi}}{v_f} \sqrt{n}, \quad (3.22)$$

joka antaa viitteitä siitä, että grafeenissa olisi havaittavissa massattomia Diracin partikkeleita (Castro Neto et al. 2009).

### 3.4 Tilatiheys

Tilatiheys kuvaa kuinka monta vapaata energiatilaa  $dn$  löytyy joltain energiaväliltä  $E + dE$ .

$$N(E) = dN/dE \quad (3.23)$$

Kun tiedetään sekä tilatiheys, että vyörakenne pystytään laskemaan elektronien jakautuminen energiatiloille.

## 4. MENETELMÄT

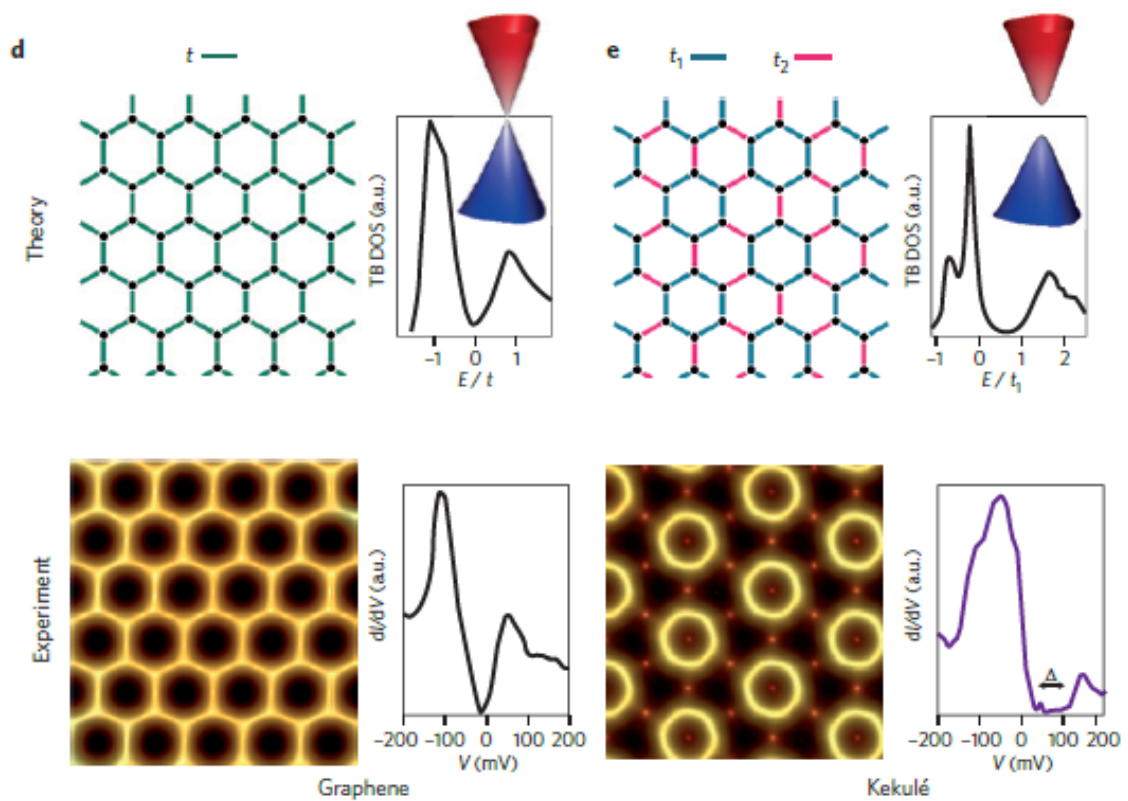
### 4.1 Energiavöiden laskenta

Energiavöiden laskenta tehtiin Merope-laskentaklusterilla. Laskennassa käytettiin valmista ohjelmaa, jolle annettuja alkuarvoja muutettiin simuloitavaa tilannetta vastaavaksi. Parametreina laskenta ottaa laskettavan reitin ja simuloitavat atomit ja niiden väliset sidosvoimakkuudet. Laskettava reitti annetaan käänteisavaruuden  $k$ -pisteinä. Näissä simuloinneissa käytettiin aina samaa  $k$ -pisteistöä. Alkuparametrien avulla voitiin vaikuttaa myös siihen, laskettiin energiavöitä vai tilatiheyttä. Normaalitilanteessa grafeenin sidokset ovat yhtä voimakkaita kaikkien vierekkäisten atomien välillä. Simuloinneissa käytetty reitti kulkee kuvan 3.1 b-kohdassa esitetyn Brillouinin vyöhykkeen pisteiden  $M$ - $\Gamma$ - $K$ - $M$  kautta.

### 4.2 Sidusvoimakkuuksien skaalaus

Grafeenille on mahdollista muodostaa Kekulé-vääristymä. Tässä tilanteessa eri suuntaisille sidoksille tulee eri voimakkuudet. Nyt tarkoituksena on simuloida tällaista kekulé-vääristymää skaalaamalla alkuparametrien sidusvoimakkuuksia tietyissä suunnissa.

Skaalauksen toteuttava ohjelma ottaa alkuparametrina alkuperäiset sidusvoimakkuudet ja skaalaukertoimen ja palauttaa uuden tiedoston, jossa oikeat suuntaiset sidusvoimakkuudet on kerrottu skaalaukertoimella. Tämän skaalatun tiedoston pohjalta simulointiohjelma muodostaa tight bindingin käyttämän efektiivisen hamiltonin matriisin.



**Kuva 4.1** Grafeenin ja Kekulé-vääristymän vertailu. d) Grafeeni perustilassaan. e) Kekulé-rakenne, jossa esiintyy normaalien lähinnaapuri-sidosten lisäksi myös skaalattuja sidoksia. Kuvassa  $t_1 = 2t_2$  (Pellegrini 2013)

Perustilaisen grafeenin ja kekulé-vääristymän erot on esitelty kuvassa 4.1, jossa esitellään myös kumpaakin tilannetta vastaavat kokeelliset tulokset. Teorian ja koe-tulosten välillä on pieniä eroja, mutta molemmissa on havaittavissa selkeä Kékule-vääristymän aiheuttama vyörako.

### 4.3 Laskettavat arvot

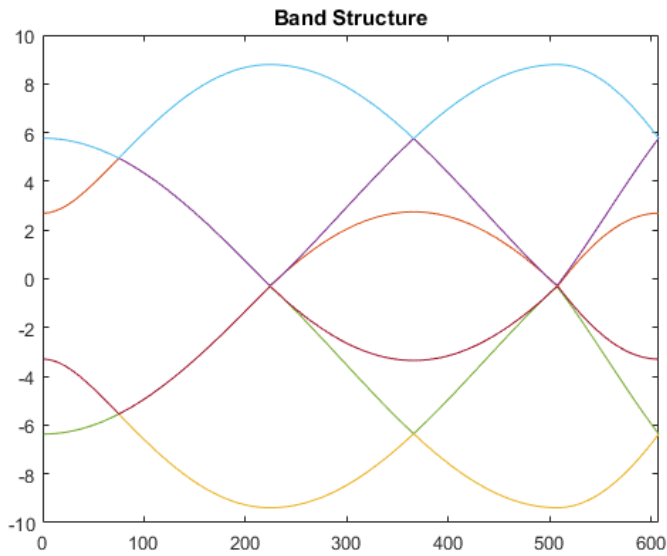
Työssä laskettiin grafeenin energiavyöt ja tilatiheydet 10:llä eri skaalaus kertoimella väliltä  $[0 : 0.1 : 1.5]$ . Jokaisesta näistä muodostettiin oma kuvaajansa sekä lisäksi tulokset yhdistettiin, jotta voitiin hahmottaa miten valenssi -ja johtavuusvyön välinen rako Diracin pisteessä muuttuu skaalauksen funktiona.



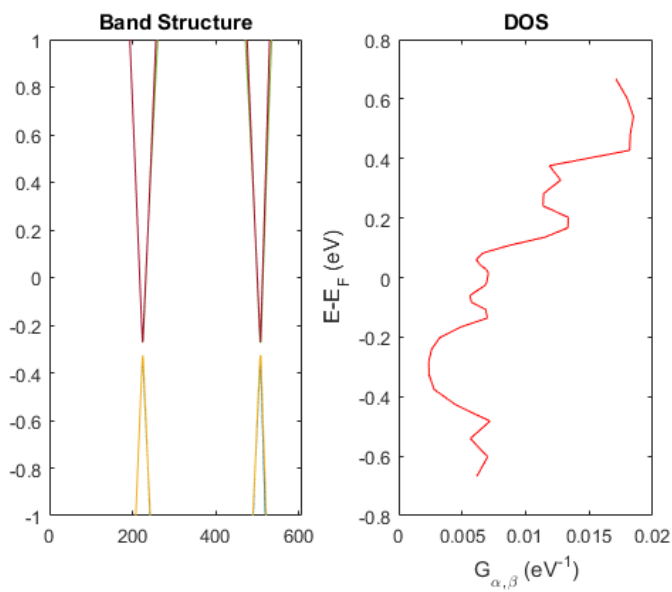
## 5. TULOKSET

### 5.1 Vyörakenne ja tilatiheys

Ensin laskettiin vyörakenne ilman skaalausta. Tämä on esitetty kuvassa 5.1 ja siitä saatiin oletetun näköinen rakenne, jossa vyöt yhdistyvät Diracin pisteissä. Tätä voidaan pitää myös vertailukohtana skaalatuille vyörakenteille. Tämän lisäksi vyörakenne Diracin pisteessä on esitetty tarkemmin kuvassa 5.2, jossa paljastuu vyörakenteen terävä piikki pisteen kohdalla.



**Kuva 5.1** Grafeenin vyörakenne ilman skaalausta. Y-akselilla  $E - E_F$  (eV) ja X-akselilla  $k$ -pisteet.



**Kuva 5.2** Grafeenin vyörakenne ilman skaalausta tarkemmin Diracin pisteen kohdalla ja tilatiheyden kanssa

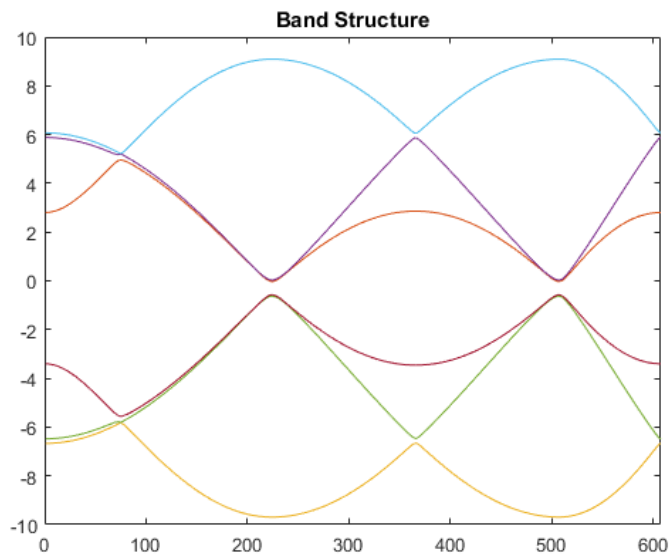
Toinen käytettävissä oleva vertailukohta on tilatiheyden esittävä kuva 4.1. Tätä voidaan käyttää vertailtaessa sekä skaalatuilla sidoksilla laskettua, että alkuperäistä tilatiheyttä.

### 5.1.1 Skaalatut vyörakenteet

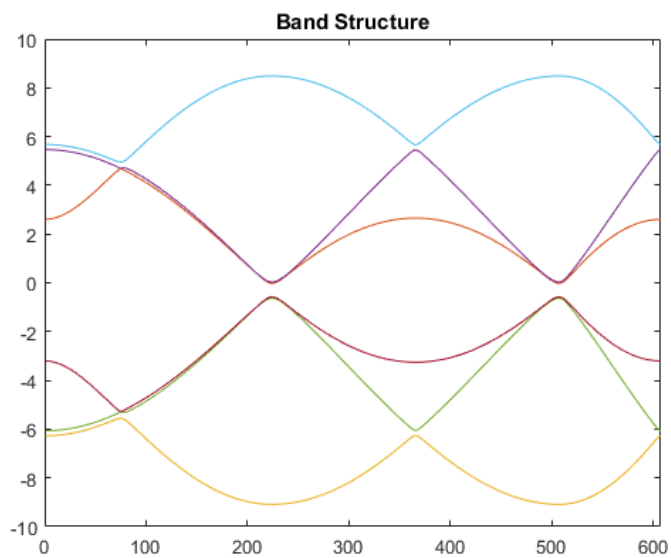
Nyt voimme tutkia tarkemmin skaalattujen vyörakenteiden käyttäytymistä koko reitin varrelta. Vain osa lasketuista kertoimista esitellään tässä tarkemmin ja muista mainitaan tärkeimmät ominaisuudet.

#### Skaalauskerroimet 0.9 ja 1.1

Kuvassa 5.3 on esitetty kertoimella 1.1 laskettu vyörakenne. Tästä on nähtävissä, että Diracin pisteiden kohdalle on muodostunut suora vyöaukko. Huomattavaa on myös, että pisteen kohdalla olevan kartion kärki on selkeästi loivempi kuin aiemmin.



*Kuva 5.3* Grafeenin vyörakenne skaalattuna kertoimella 1.1

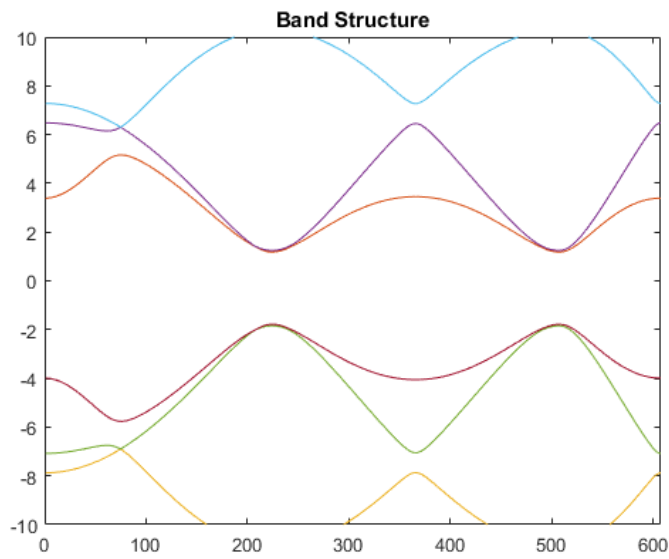


*Kuva 5.4* Grafeenin vyörakenne skaalattuna kertoimella 0.9

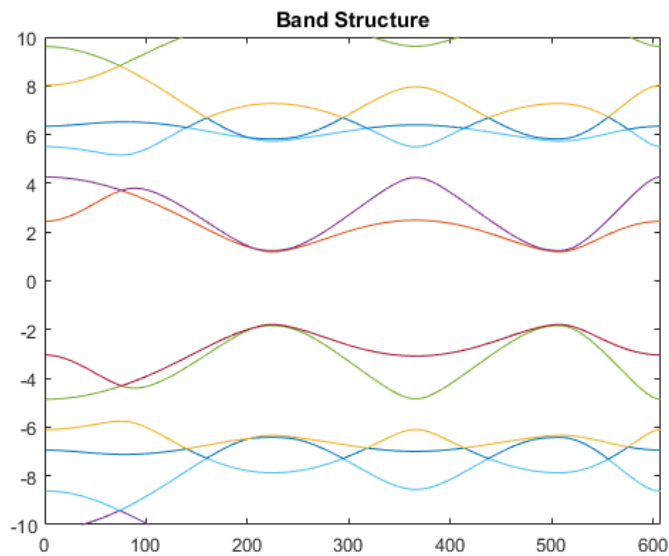
Kuvassa 5.4 on esitetty vyörakenne skaalauskerroimella 0.9. Tämä on hyvin vastavalmainen kuin aiemmin esitetty, mutta pieniä eroavaisuuksiakin löytyy. Tärkeimpänä ominaisuutena kuitenkin Diracin pisteen kohdalle muodostuu edelleen suora vyöaukko.

### **Skaalauskerroimet 0.5 ja 1.5**

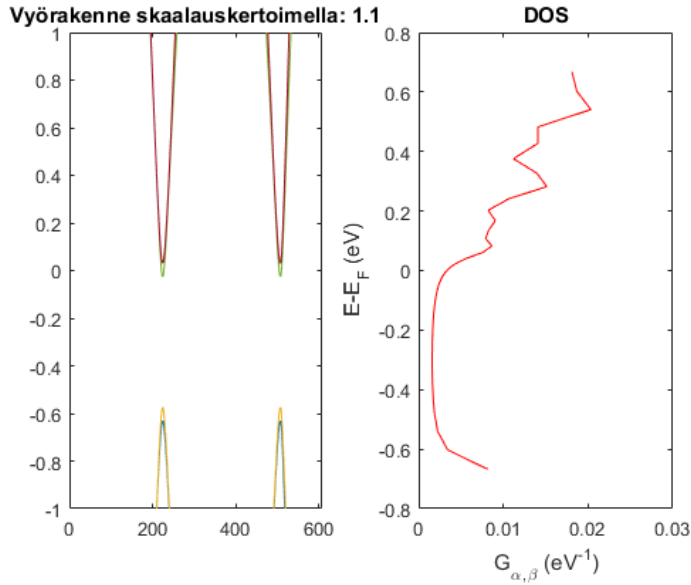
Kuvassa 5.5 on esitetty kertoimella 1.5 laskettu vyörakenne. Kuvasta huomataan, että tällä kertoimella vyörakenteen piikit ovat muuttuneet huomattavan laakeiksi ja vyörako on kasvanut.



*Kuva 5.5* Grafeenin vyörakenne skaalattuna kertoimella 1.5



*Kuva 5.6* Grafeenin vyörakenne skaalattuna kertoimella 0.5



**Kuva 5.7** Grafeenin vyörakenne ja tilatiheys Diracin pisteen lähistöllä skaalattuna kertoimella 1.1

Kuvassa 5.6 on esitetty vyörakenne skaalauskerroimella 0.5. Tässäkin tapauksessa vyörakenteen piikit ovat muuttuneet laakeiksi, mutta alin energiatila  $\lambda_1$  ei ole kokonaisuudessaan juuri siirtynyt.

### Muut skaalauskerroimet

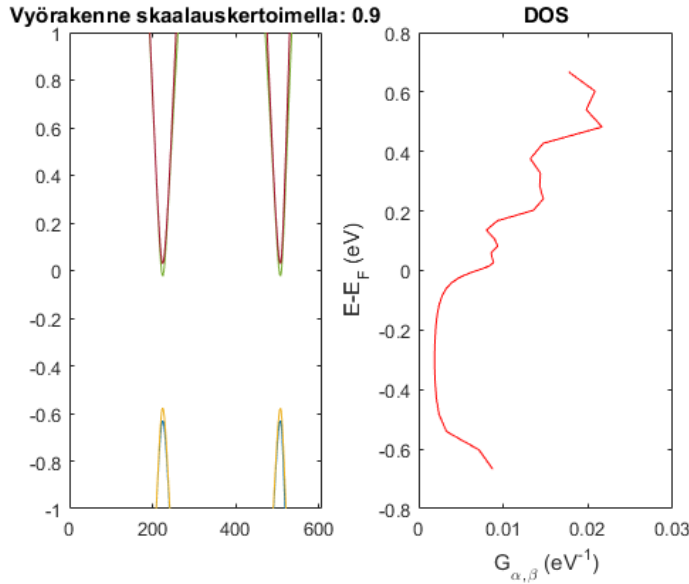
Loput skaalauskerroimet eli 0.6, 0.7, 0.8, 1.2, 1.3 ja 1.4 laskettiin myös. Näiden tulokset ovat hyvin samanlaisia kuin aiemmissa. Vyöaukko pysyy kokoajan suorana ja vaikuttaa kasvavan sitä suuremmaksi mitä isompi ero on skaalatun ja alkuperäisen välillä.

### 5.1.2 Skaalatut tilatiheydet ja vyörakenteet Diracin pisteessä

Tarkoituksenamme on lopulta selvittää vyöaukon kehittyminen skaalauksen mukana. Tätä varten tarvitsemme tietoa sekä vyörakenteen, että tilatiheyden pisteen lähistöllä, jotta voimme varmistua, että sallituilla energiavöillä todellakin on olemassa vapaita tiloja.

### Skaalauskerroimet 0.9 ja 1.1

Kuvassa 5.7 näkyy vyörakenne ja tilatiheys Diracin pisteen läheisyydessä kertoimella 1.1. Vyörakenne kuvaajasta saadut sallitut energiatilat ovat yläpuolelta  $0eV$  asti ja alapuolen tilat loppuvat  $-0.6eV$ . Tilatiheyskuvaajasta voimme nähdä, että myös näillä energioilla on olemassa vapaita tiloja. Kun nämä tiedot yhdistetään, saadaan, että vyöaukon suuruus on n.  $0.6eV$ .



**Kuva 5.8** Grafeenin vyörakenne ja tilatiheys Diracin pisteen lähistöllä skaalattuna kertoimella 0.9

Kuvassa 5.8 saadaan myös yläpuolelta energiatilojen alarajaksi  $0eV$  ja alapuolelta ylärajaksi  $-0.6eV$ . Tilatiheys kuvaajasta voimme nähdä, että molemmilla voilla on vapaita tiloja, joten vyöaukoksi saadaan  $0.6eV$ .

### Muut skaalauskerroimet

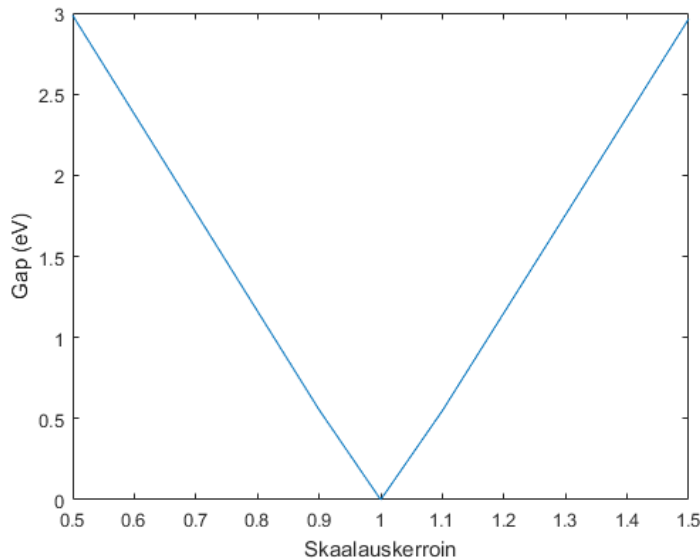
Vyörakenne ja tilatiheys mallinnettiin myös kaikille skaalauskerroimille. Vyöaukon kohdalla tilatiheys tippuu lähelle nollaa, mutta kasvaa kun saavutaan alimmalle energiatilalle ja siitä ylöspäin. Kun tämä huomio oli tehty, voitiin vyöaukot laskea MATLAB-skriptillä hakemalla tilan  $\lambda_1$  yläraja alhaalta ja alaraja ylhäältä. Tästä saadut havainnot on tarkemmin esitelty seuraavassa kappaleessa.



## 5.2 Vyöaukon kehitys

Aiemmin (Lin et al. 2017) on laskennallisesti mallinnettu graafenin Kékule vääristymää kahdella eri substraatilla ( $Bi_2Te_3$ ,  $Sb_2Te_3$ ). Näissä vääristymän suuruudet ovat olleet vastaavasti 2.5meV ja 8.0 meV. Näillä tiedoilla lasketuista vyöraoista on päätelty, että vyöaukon ja Kékule-vääristymän välillä olisi lineaarinen riippuvuus.

Laskimme nyt Tight Bindingin avulla vyöaukon ja vääristymän välistä suhdetta laajemmalla vääristymä(skaalaus) välillä. Tämä on esitetty kuvassa 5.9. Näin saadut tulokset ovat linjassa sen kanssa, että Kékule vääristymän suuruuden ja vyöaukon välillä olisi lineaarinen riippuvuus.



*Kuva 5.9 Vyöaukon suuruuden muutos skaalauskertoimen mukaan.*

Todellisuudessa grafeenin vyöaukon kokoon vaikuttaa Kékule-vääristymän lisäksi muutkin tekijät, kuten spin-orbit coupling ja inversio symmetrian rikkominen. (Lin et al. 2017) tuloksissa kuitenkin päädyttiin siihen, että tärkein yksittäinen tekijä on nimenomaan Kékule-vääristymä.

## 6. YHTEENVETO

Työssä lähdettiin mallintamaan grafeenin elektronirakennetta Kékulen vääristymän kanssa. Alkuun esiteltiin grafeeni yleisesti sekä käytetyn simulaatiomallin, Tight Bindingin, teoria lyhyesti. Varsinainen mallinnus suoritettiin valmiilla ohjelmalla.

Tavoitteena oli saada selville, miten Kékule vääristymä vaikuttaa vyörakenteeseen ja erityisesti vyöaukon suuruuteen. Simulaatio ohjelmalla laskettiin grafeenin vyörakenne usealla eri skaalauskerroimella, jotka vastaavat vääristymää eri voimakkuuksilla. Tuloksien graafinen esitys toteutettiin MATLAB-ohjelmistolla.

Näin saaduista vyörakenteista pystyttiin sitten hakemaan jokaista skaalauskerrointa vastaavan vyöaukon suuruus. Lopulta nämä eri kertoimilla lasketut suuruudet yhdistettiin samaan kuvaajaan ja voitiin havaita, että kertoimen ja vyöaukon suuruuden välillä on selkeä riippuvuus. Tämä riippuvuus vaikuttaisi olevan lineaarinen Kékule vääristymän suuruuden ja vyöaukon suuruuden välillä.

Tuloksia voitiin verrata muihin lähteisiin, jotka ovat olivat saaneet vastaavan tyyppisiä tuloksia. Näiden ja tämän työn tuloksien pohjalta voidaan melko varmasti todeta, että grafeenin vyöaukon ja Kékule vääristymän suuruuden välillä vallitsee lineaarinen riippuvuus.

## LÄHTEET

- Castro Neto, A. H., F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov ja A. K. Geim (2009). “The electronic properties of graphene”. *Rev. Mod. Phys.* 81 (1), s. 109–162. DOI: 10.1103/RevModPhys.81.109. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.81.109>.
- Chapman, J., Y. Su, C. A. Howard, D. Kundys, A. N. Grigorenko, F. Guinea, A. K. Geim, I. V. Grigorieva ja R. R. Nair (2016). “Superconductivity in Ca-doped graphene laminates”. *Scientific Reports* 6. URL: <https://doi.org/10.1038/srep23254>.
- Jean-Noell Fuchsmark, O. G. (2008). *Course on graphene*. Lecture Notes, [cited] 15.10.2018. URL: [http://web.physics.ucsb.edu/~phys123B/w2015/pdf\\_CoursGraphene2008.pdf](http://web.physics.ucsb.edu/~phys123B/w2015/pdf_CoursGraphene2008.pdf).
- Lee, C., X. Wei, J. W. Kysar ja J. Hone (2008). “Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene”. *Science* 321.5887, s. 385–388. ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.1157996. eprint: <http://science.sciencemag.org/content/321/5887/385.full.pdf>. URL: <http://science.sciencemag.org/content/321/5887/385>.
- Lee, J.-U., D. Yoon, H. Kim, S. W. Lee ja H. Cheong (2011). “Thermal conductivity of suspended pristine graphene measured by Raman spectroscopy”. *Phys. Rev. B* 83 (8), s. 081419. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.081419. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.081419>.
- Lin, Z., W. Qin, J. Zeng, W. Chen, P. Cui, J.-H. Cho, Z. Qiao ja Z. Zhang (2017). “Competing Gap Opening Mechanisms of Monolayer Graphene and Graphene Nanoribbons on Strong Topological Insulators”. *Nano Letters* 17.7. PMID: 28534404, s. 4013–4018. DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b05354. eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b05354>. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b05354>.
- McCann, E. (2012). “Electronic Properties of Monolayer and Bilayer Graphene”. Teoksessa: *Graphene Nanoelectronics: Metrology, Synthesis, Properties and Applications*. Toim. H. Raza. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, s. 237–275. ISBN: 978-3-642-22984-8. DOI: 10.1007/978-3-642-22984-8\_8. URL: [https://doi.org/10.1007/978-3-642-22984-8\\_8](https://doi.org/10.1007/978-3-642-22984-8_8).
- Pellegrini, M. P.F.G.M.L.H.C.M. V. (2013). “Artificial honeycomb lattices for electrons, atoms and photons”. *Nature Nanotechnology* 8, s. 625–633.
- Streetman, B. G. ja S. K. Banerjee (2006). *Solid state electronic devices*. eng. 6th ed. Upper Saddle River: Person Prentice Hall, s. 69–80. ISBN: 0-13-149726-X. URL: <https://tut.finna.fi/Record/tutcat.181228>.

The Royal Swedish Academy of Sciences (2010). *Graphene - the perfect atomic lattice*. Press release, [cited] 7.11.2018. URL: <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2010/press-release/>.

Timo Saari Jouko Nieminen, A. B. (2017). “Spectroscopic signatures of different symmetries of the superconducting order parameter in metal-decorated graphene”. *J. Phys.: Condens. Matter* 29 215601, 2017. DOI: 10.1088/1361-648X/aa6a77. URL: [arXiv:1704.00324](https://arxiv.org/abs/1704.00324).