

Podivuhodný grafen

Radek Kalousek a Jiří Spousta

Ústav fyzikálního inženýrství a CEITEC
Vysoké učení technické v Brně

Osnova přednášky

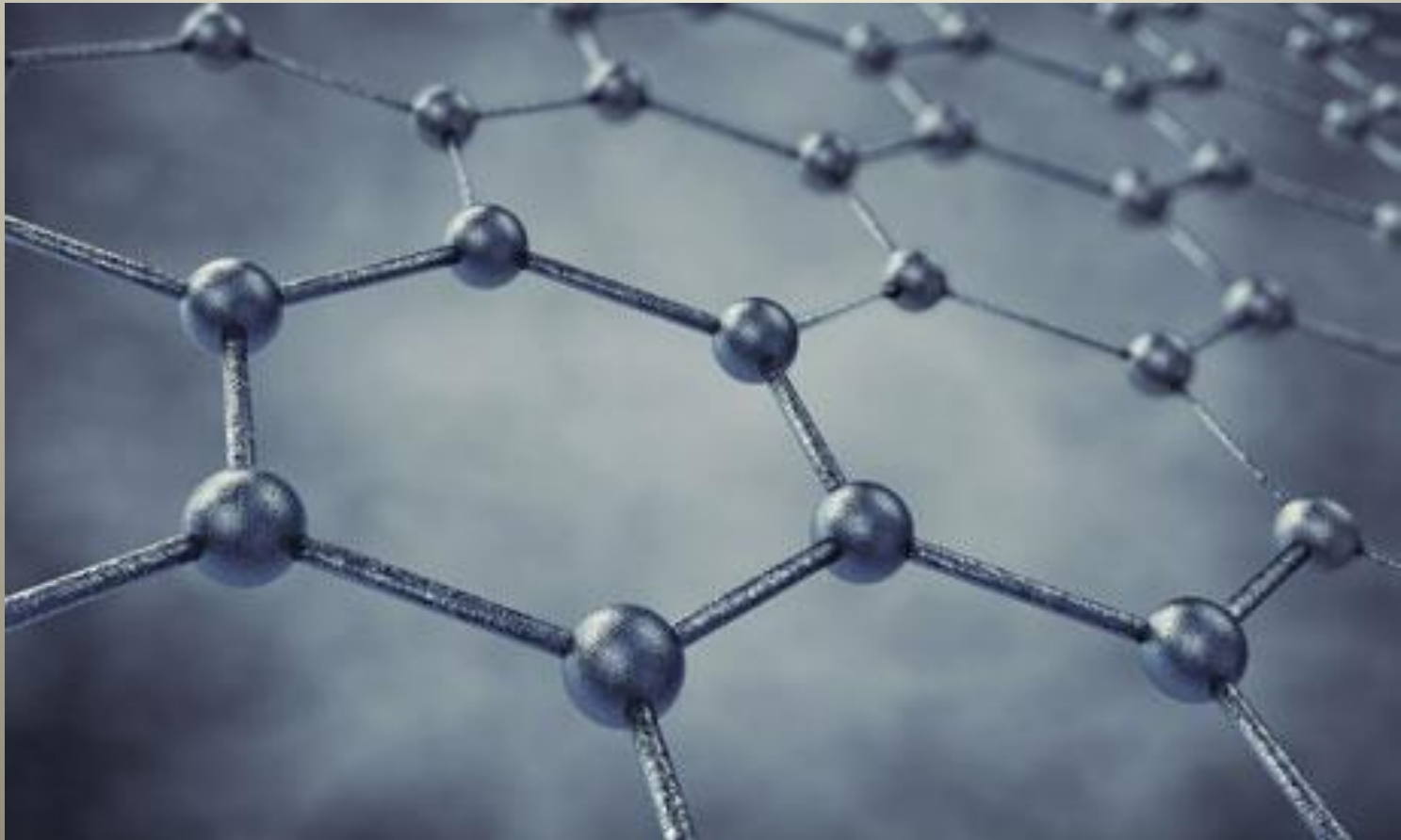
- ☐ Úvod
- ☐ Co je grafen?
- ☐ Trocha historie
- ☐ Některé podivuhodné vlastnosti grafenu
- ☐ Grafen v Brně
- ☐ Závěr

Úvod

Co je grafen?

Co je grafen?

Dvojměrná krystalová forma uhlíku s šesterečnou symetrií.

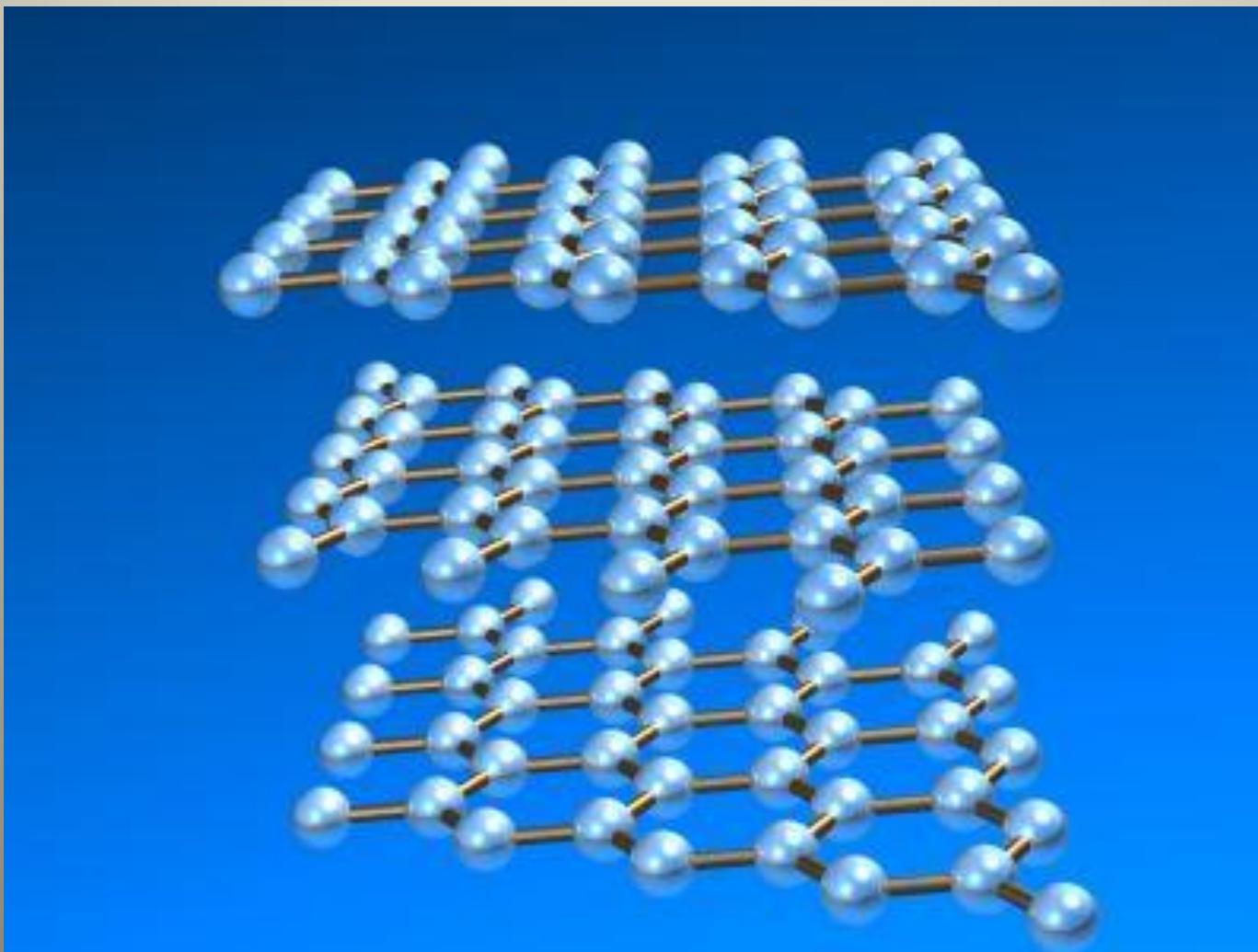


Vzdálenost mezi dvěma nejbližšími atomy: 1,46 Å

(1 Å = 10^{-10} m = 1/10 000 000 mm)

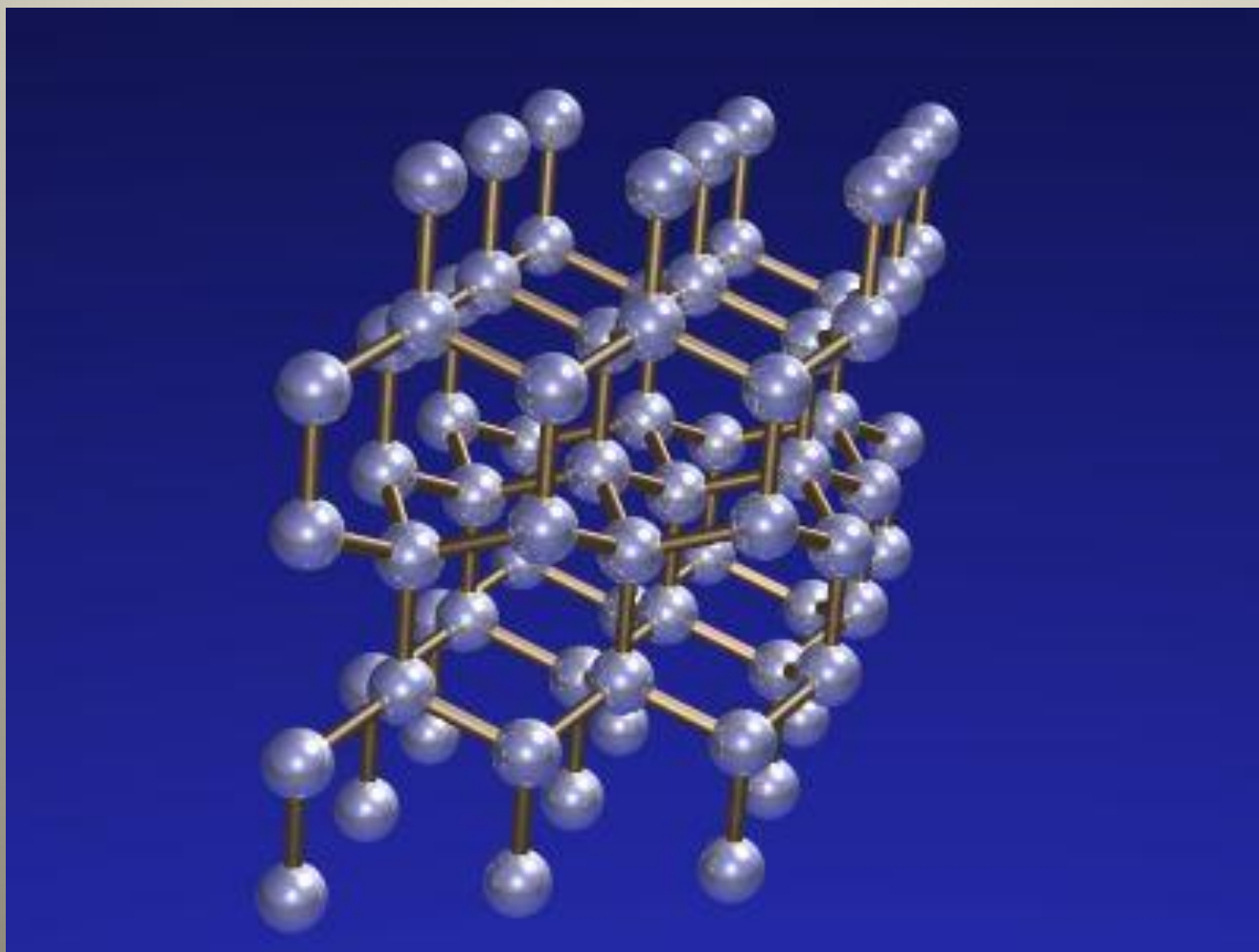
Další krystalové formy uhlíku

Grafit



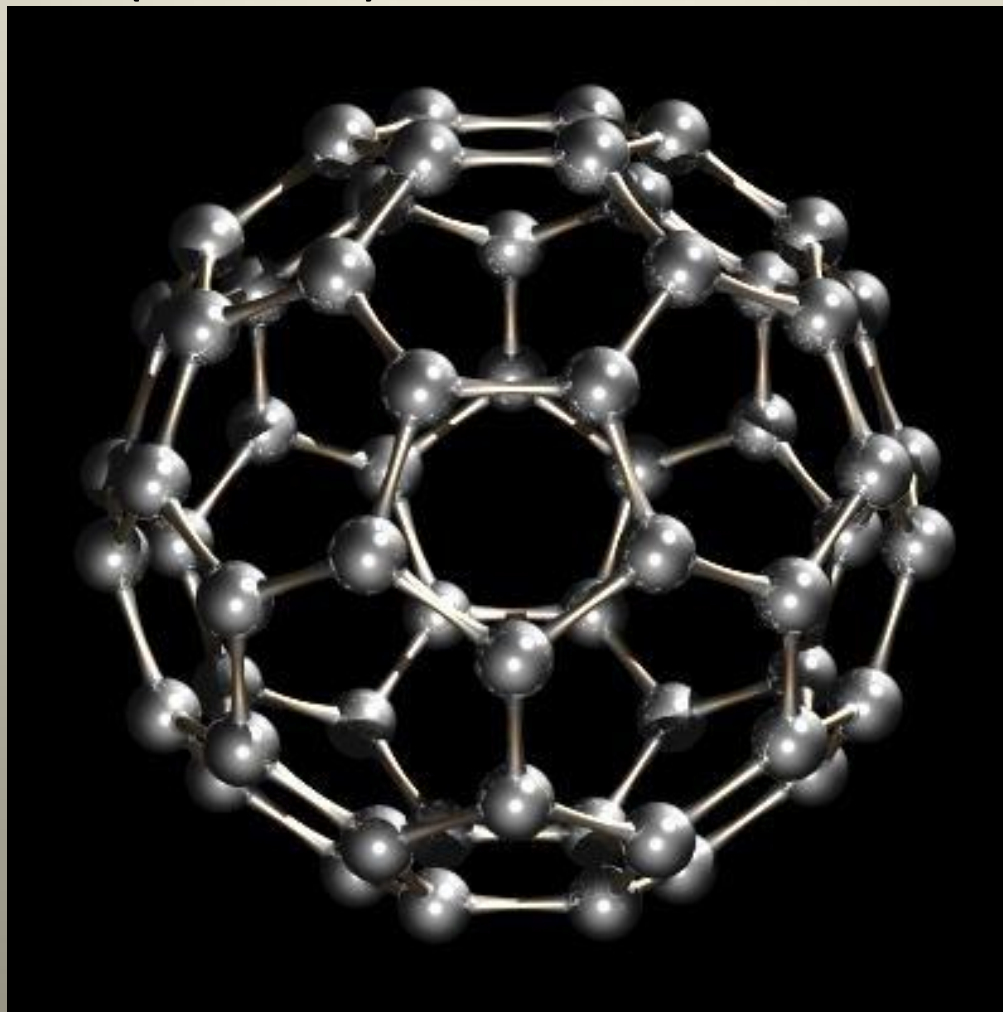
Další krystalové formy uhlíku

Diamant



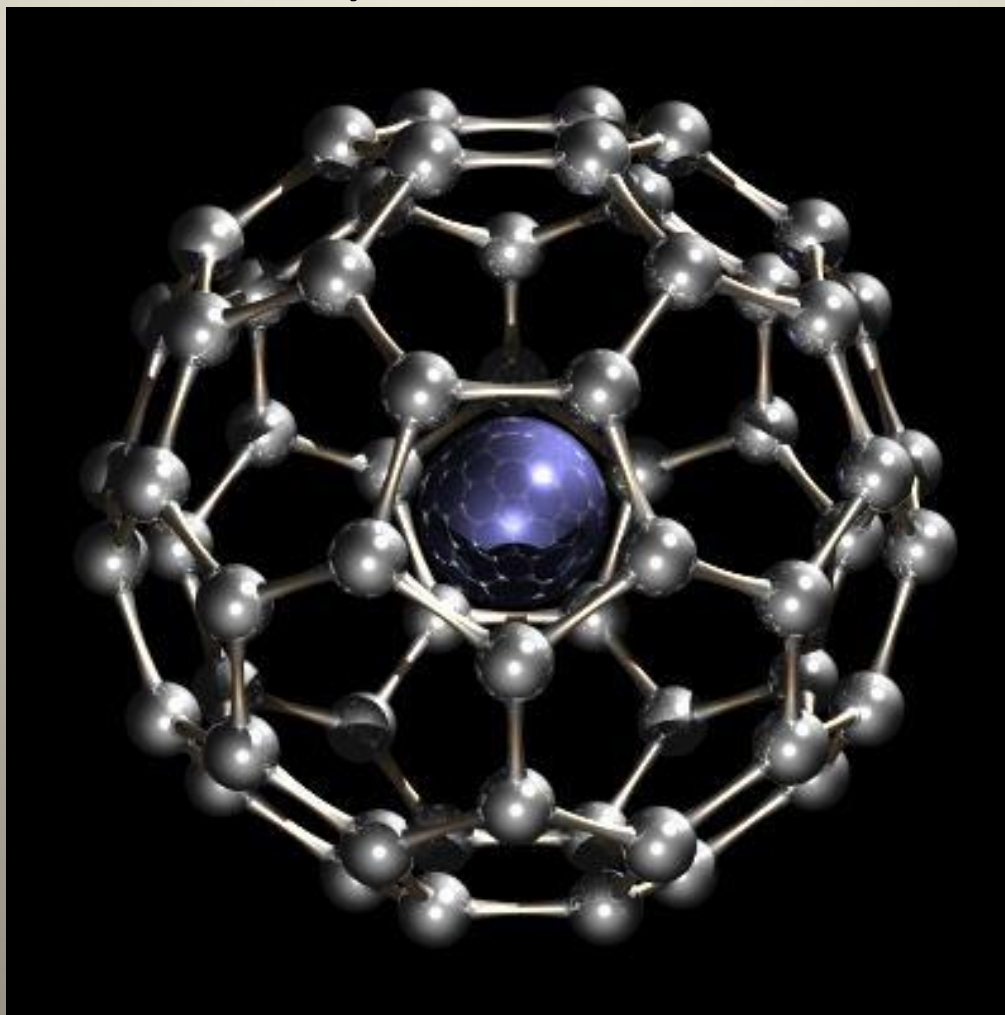
Další krystalové formy uhlíku

C60 (fulleren)



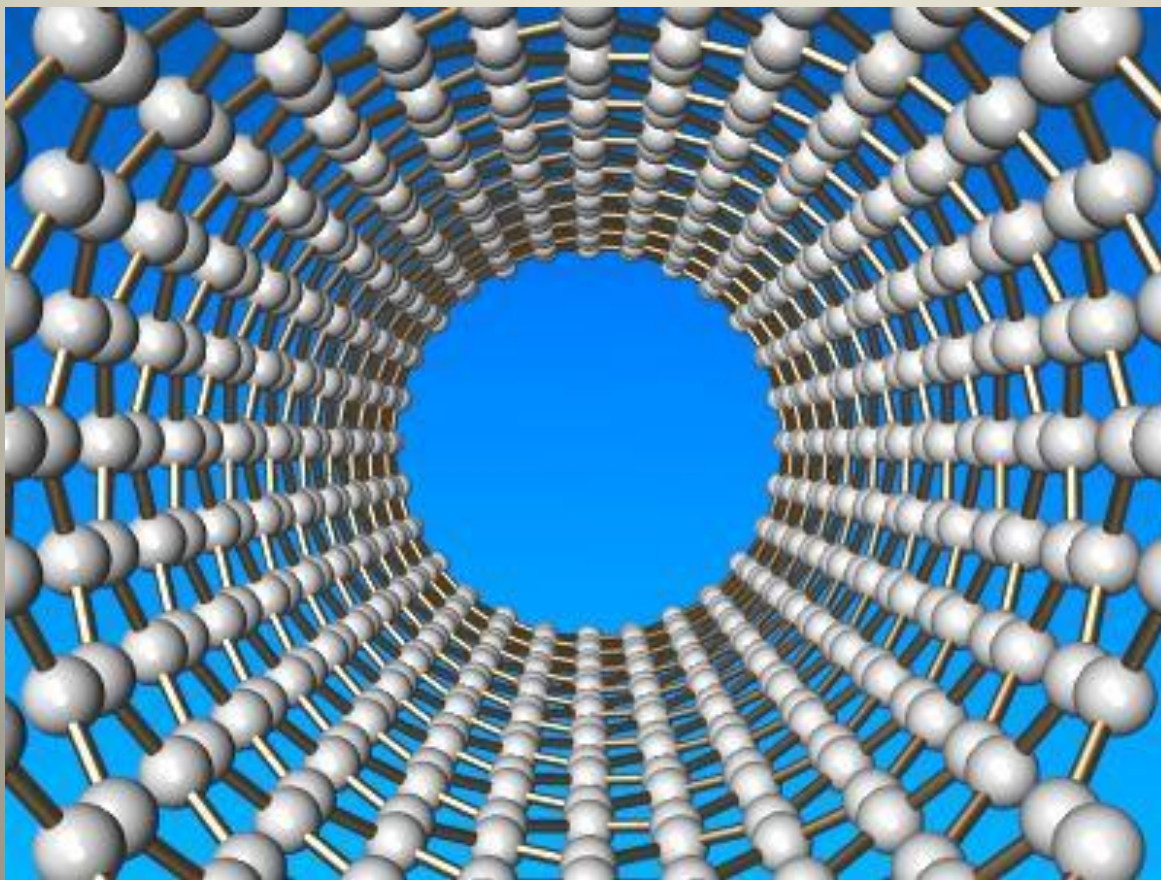
Další krystalové formy uhlíku

C₆₀ s vloženým atomem draslíku



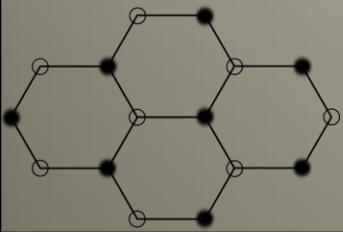
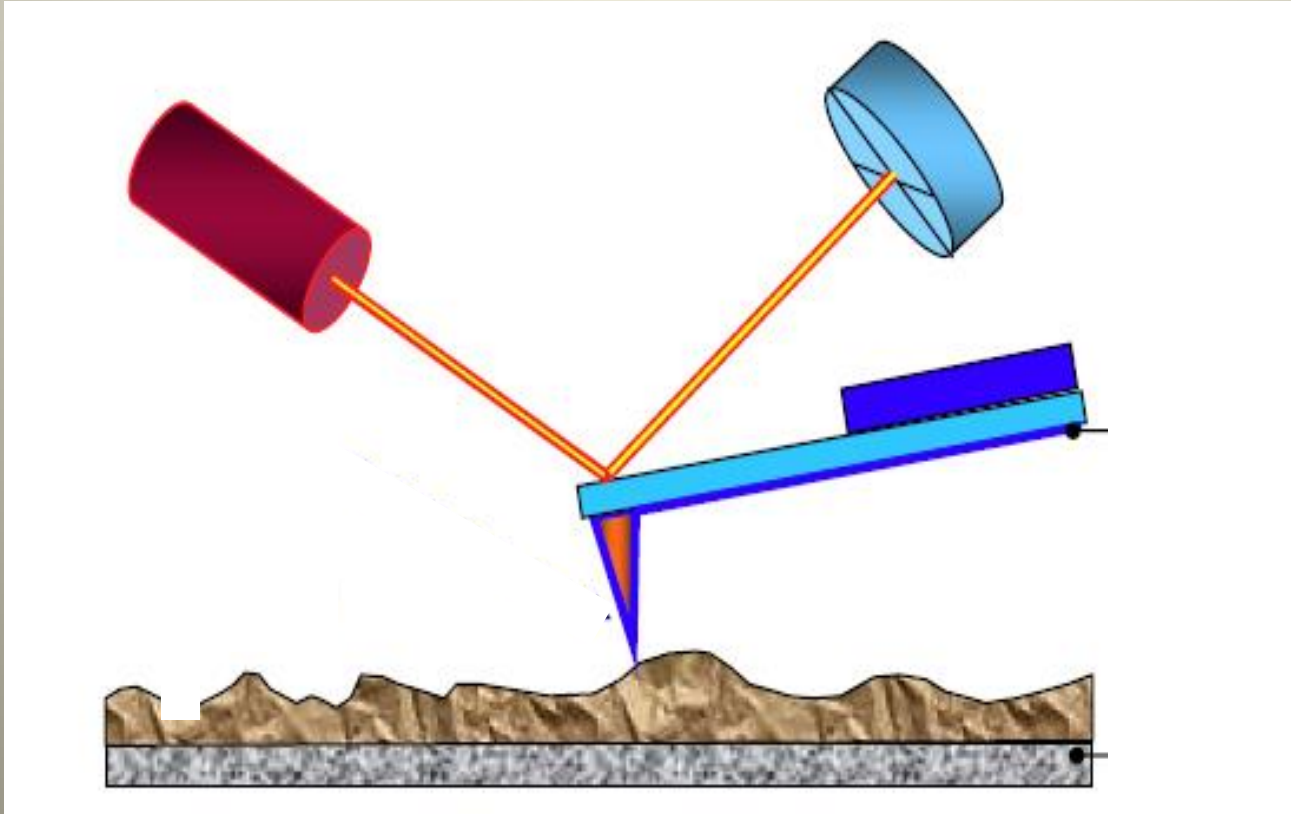
Další krystalové formy uhlíku

Uhlíková nanotrubička



Lze „vidět“ atomy grafenu?

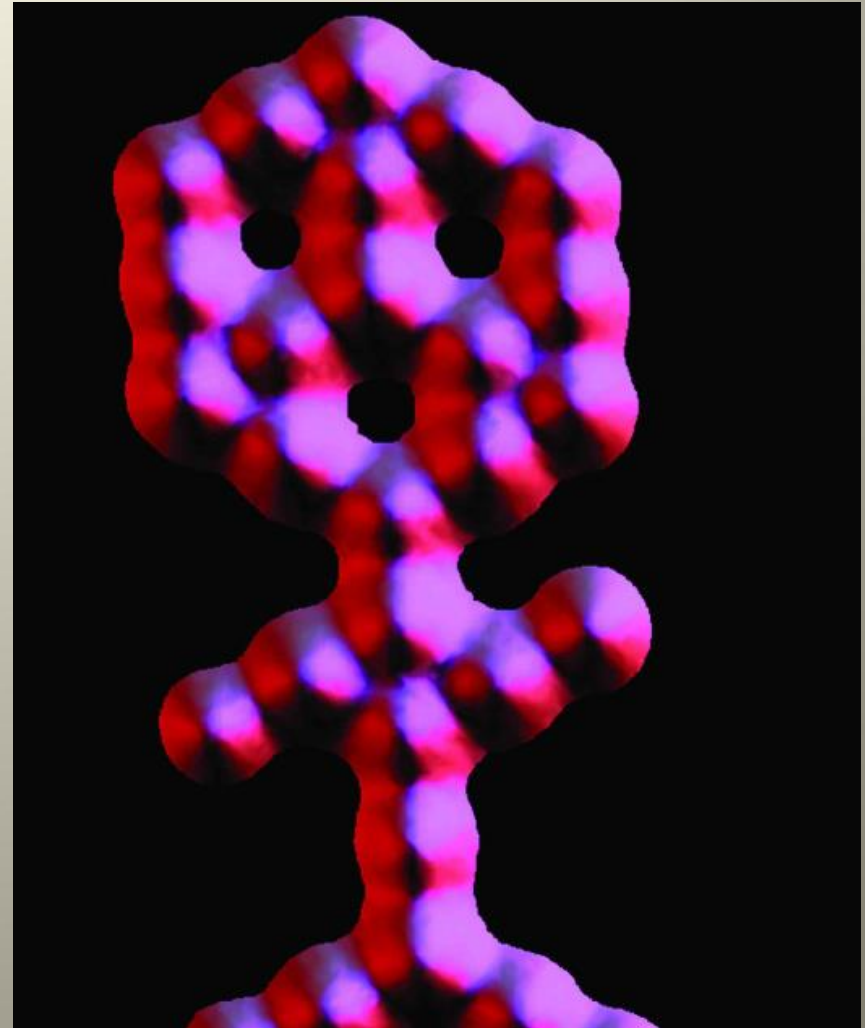
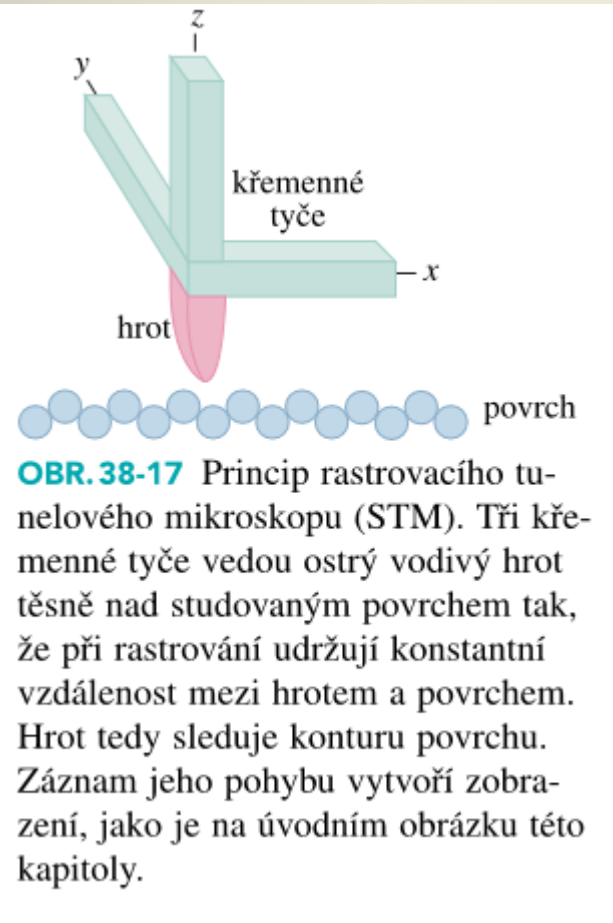
Atomic Force Microscopy



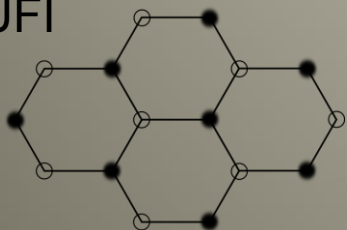
Lze „vidět“ i jiné atomy?

Scanning Tunneling Microscopy

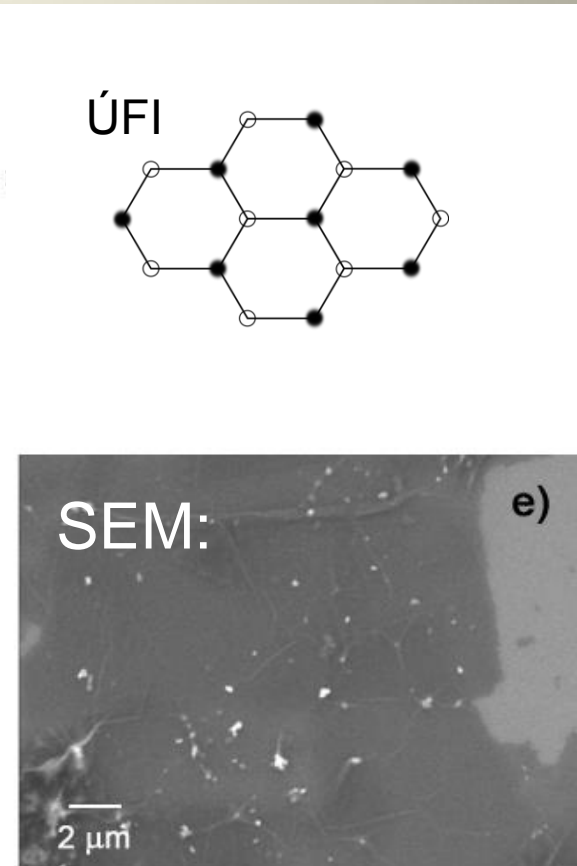
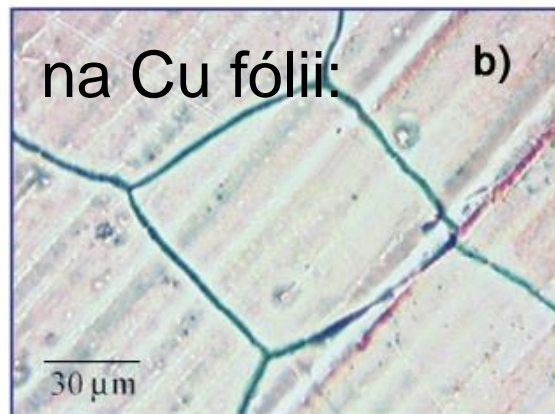
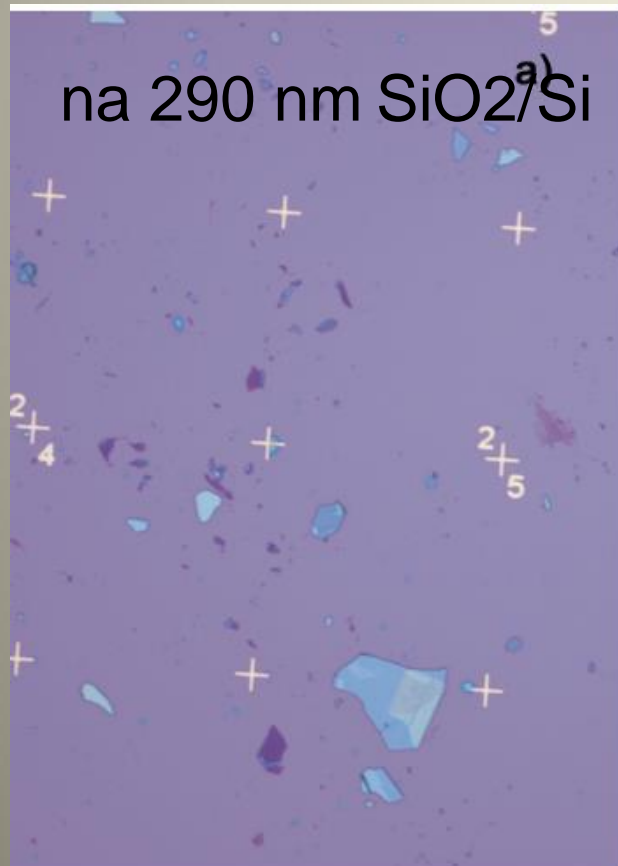
HRW2
kap. 38:



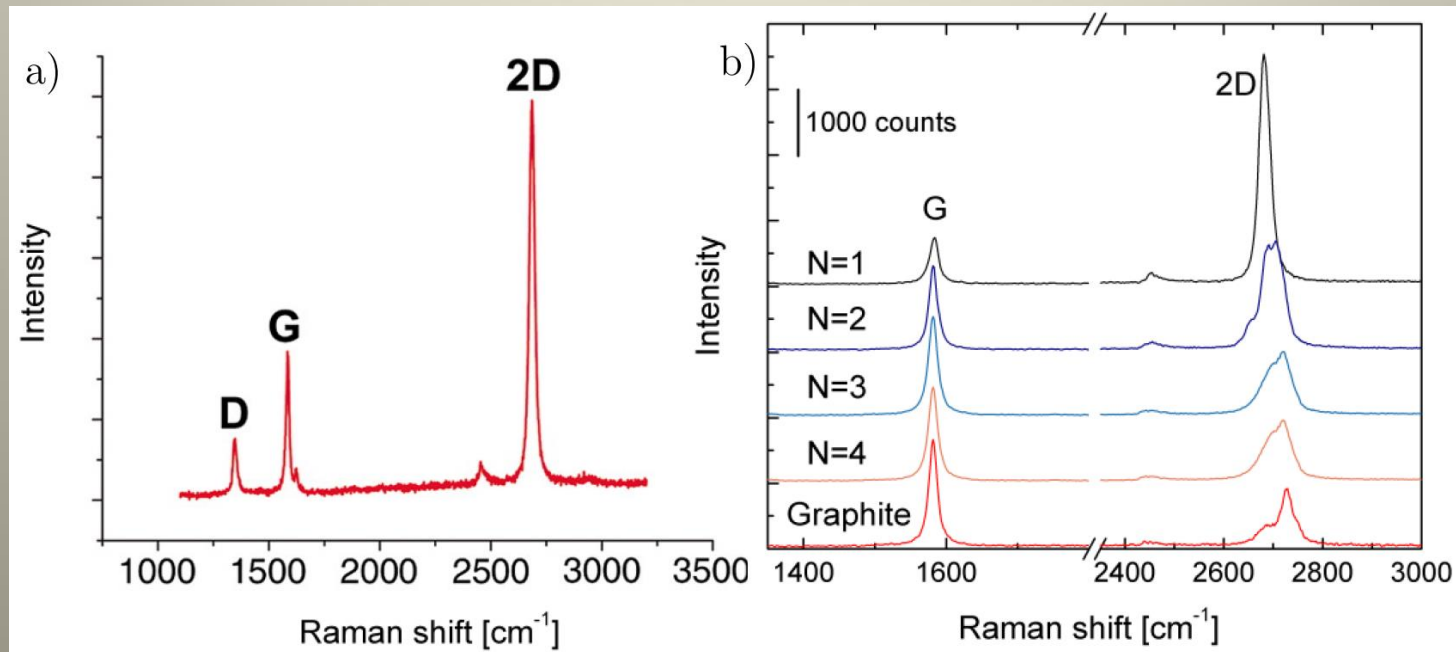
ÚFI



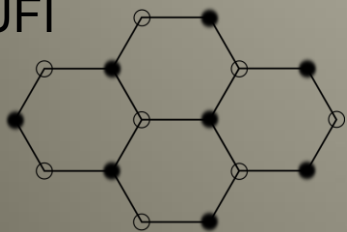
Lze „vidět“ grafen pouhým okem? ... Mikroskop(y)



Jak lze určit počet „grafenových listů“? Ramanova spektroskopie



ÚFI



Trocha historie

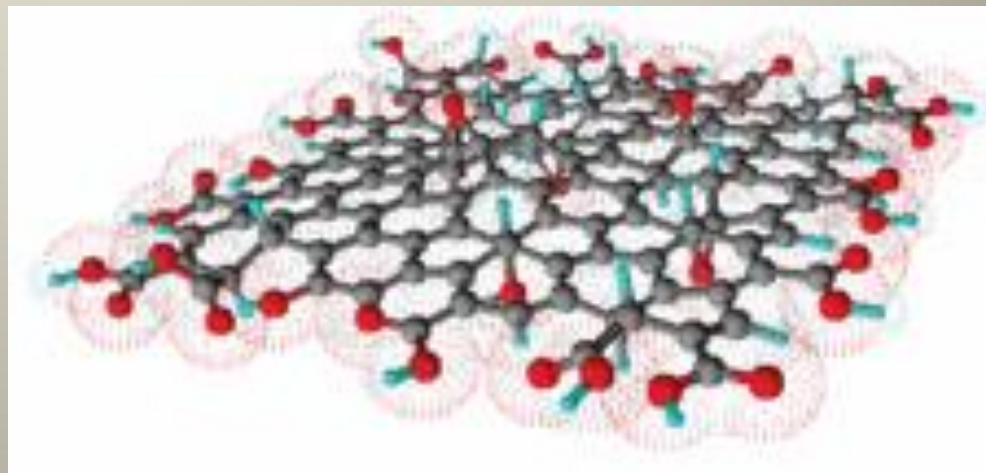
Trocha historie



Benjamin C. Brodie
(1783 – 1862)

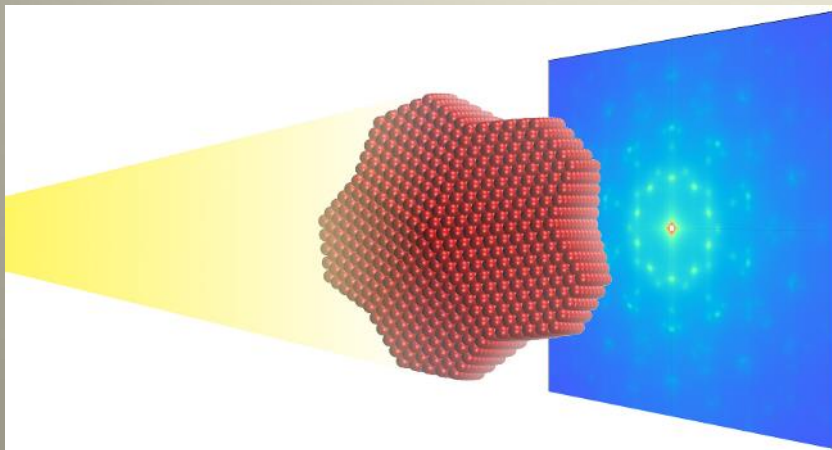
1859

Výroba oxidu grafitu



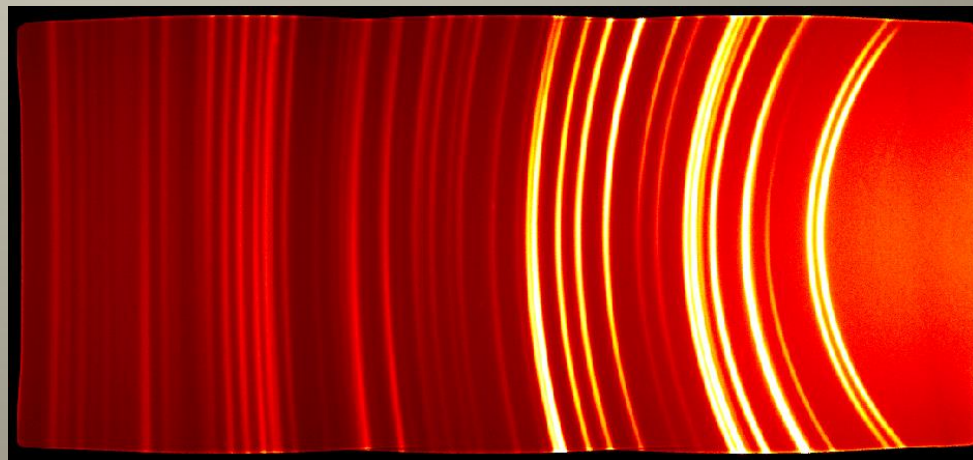
Trocha historie

1918



V. Kohlschütter
P. Haenni

Studium struktury grafitu pomocí
difrakce rentgenových paprsků



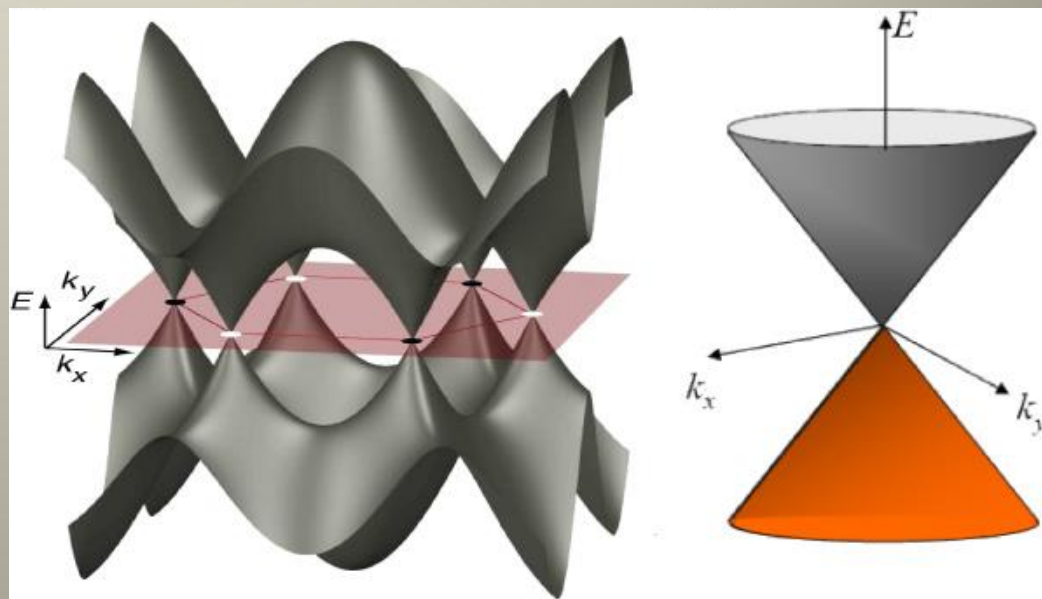
Trocha historie



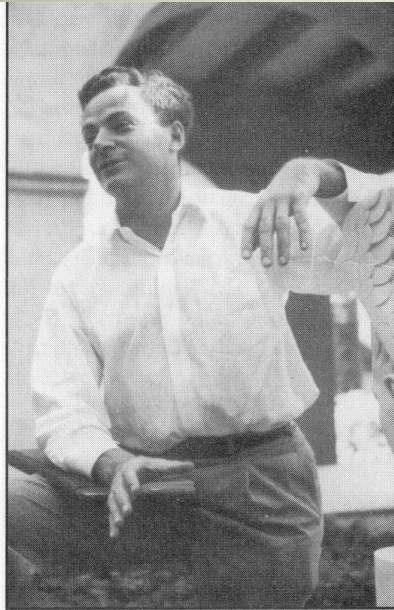
Phillip R. Wallace
(1915 – 2005)

1947

Teoretický popis elektronové struktury grafitu



Trocha historie



RICHARD FEYNMAN predicted the rise of nanotechnology in a landmark 1959 talk at Caltech.

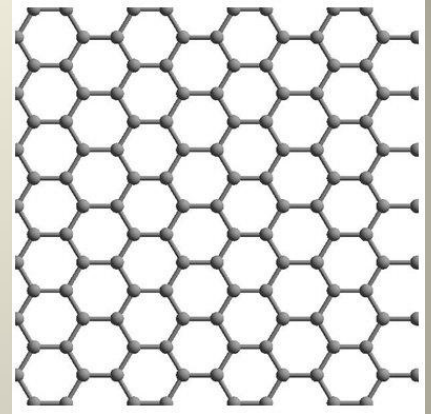
Richard P. Feynman
(1918 – 1988)

1959

"There's Plenty of Room at the Bottom"

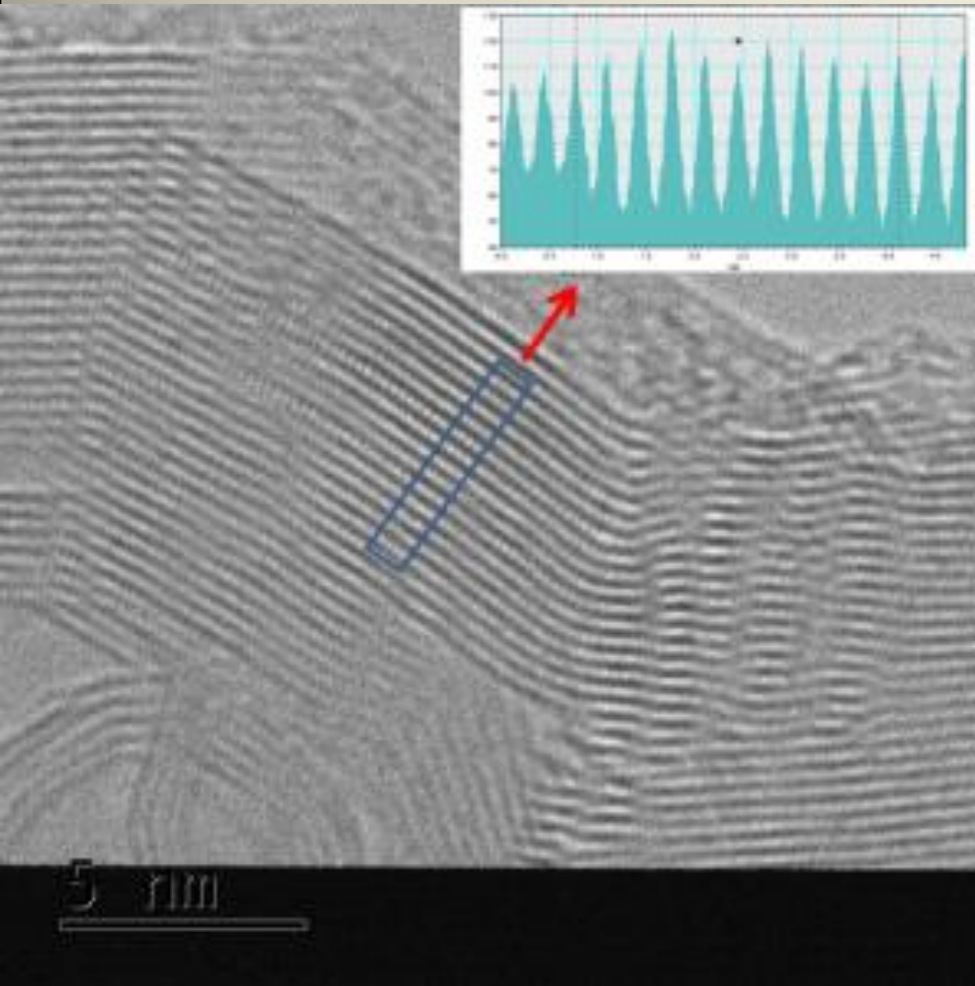
Trocha historie

1948



G. Ruess
F. Vogt

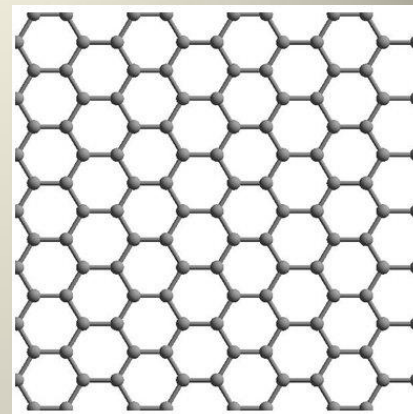
Snímky grafitu pomocí prozařovací
elektronové mikroskopie



(G. Lalev, Cardiff University)

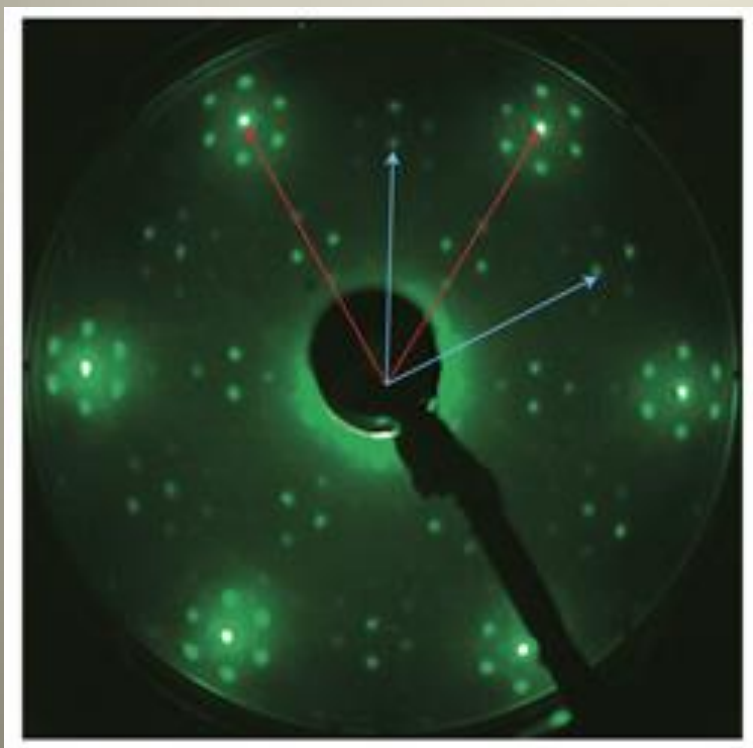
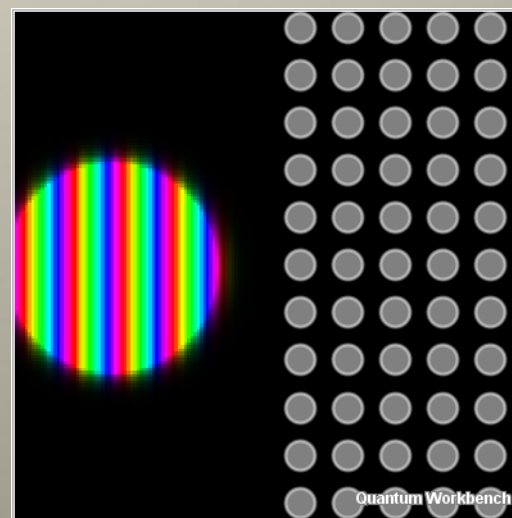
Trocha historie

1968



A. E. Morgan
G. A. Somorjai

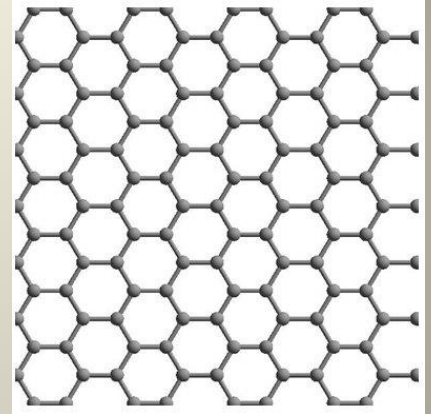
Studium grafenu na platině pomocí
elektronové difrakce



(K. V. Emtsev, Nature Materials, 2009)

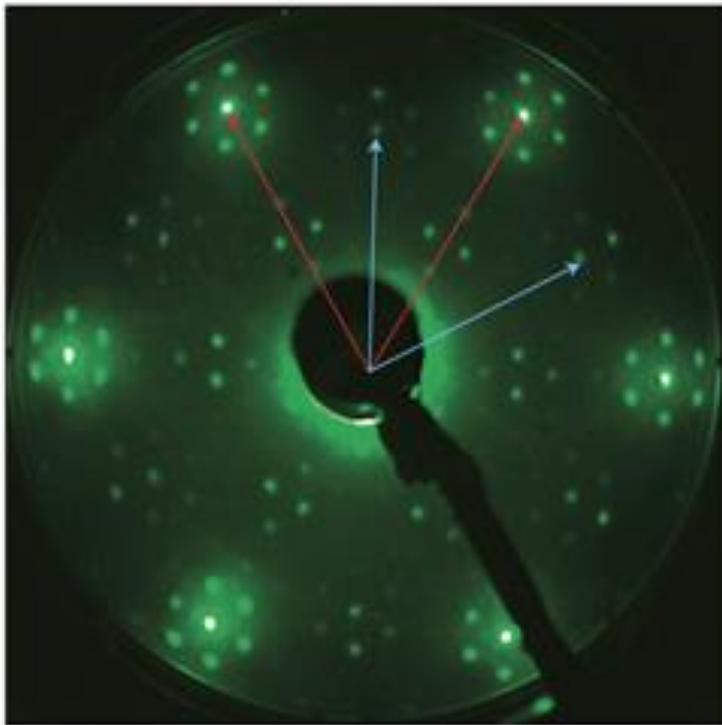
Trocha historie

1968

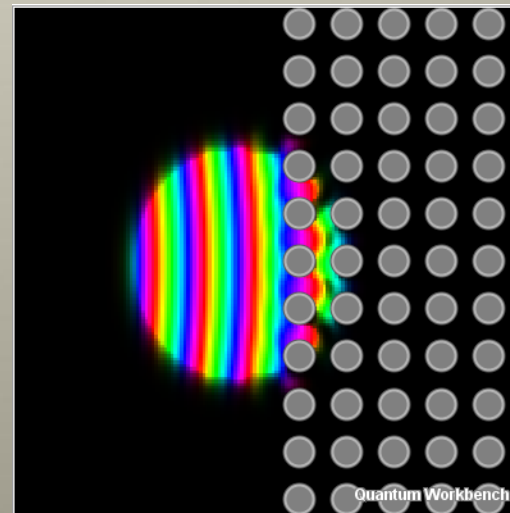


A. E. Morgan
G. A. Somorjai

Studium grafenu na platině pomocí
elektronové difrakce

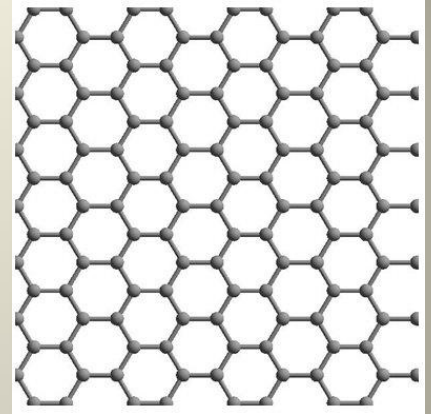


(K. V. Emtsev, Nature Materials, 2009)



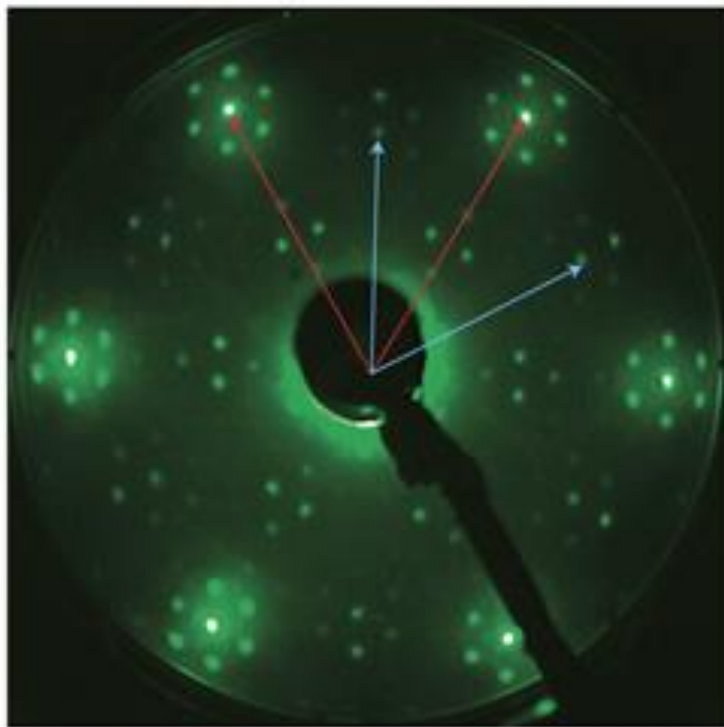
Trocha historie

1968

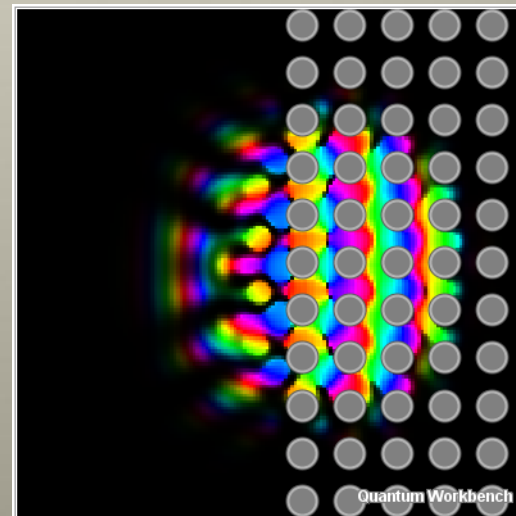


A. E. Morgan
G. A. Somorjai

Studium grafenu na platině pomocí
elektronové difrakce

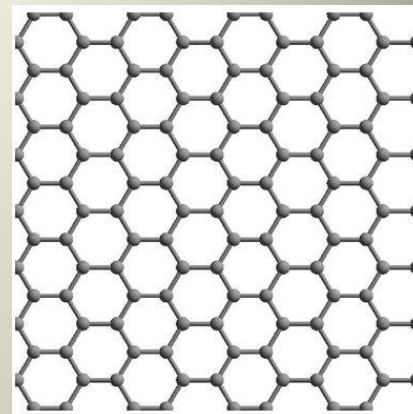


(K. V. Emtsev, Nature Materials, 2009)



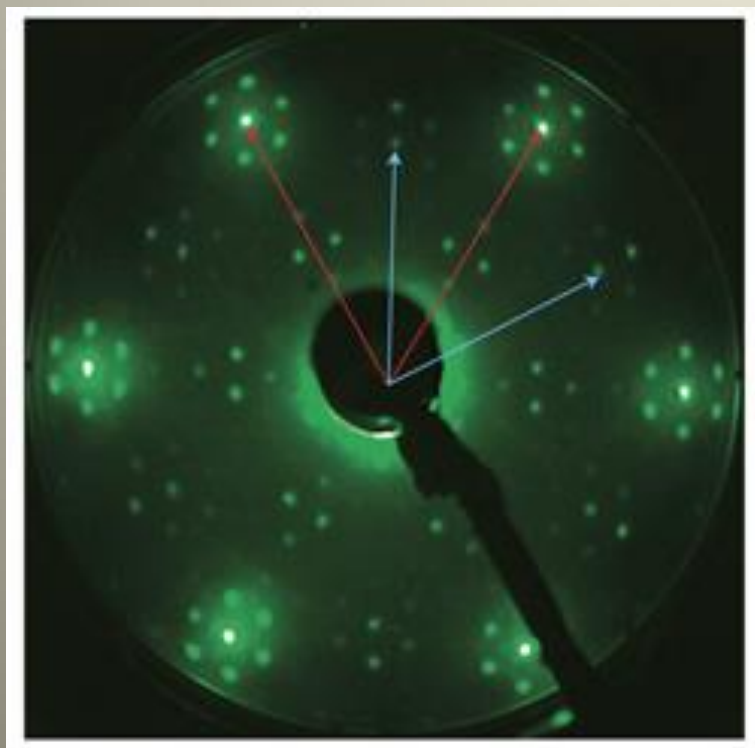
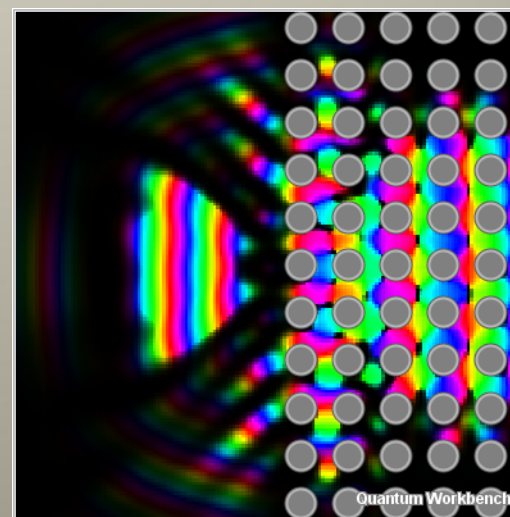
Trocha historie

1968



A. E. Morgan
G. A. Somorjai

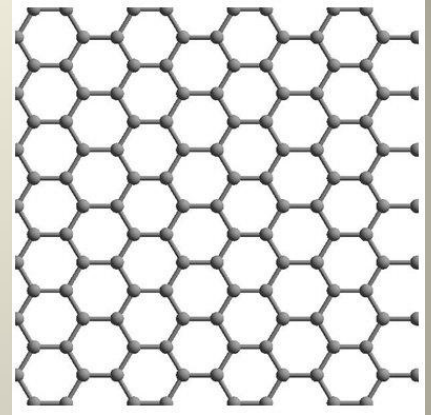
Studium grafenu na platině pomocí
elektronové difrakce



(K. V. Emtsev, Nature Materials, 2009)

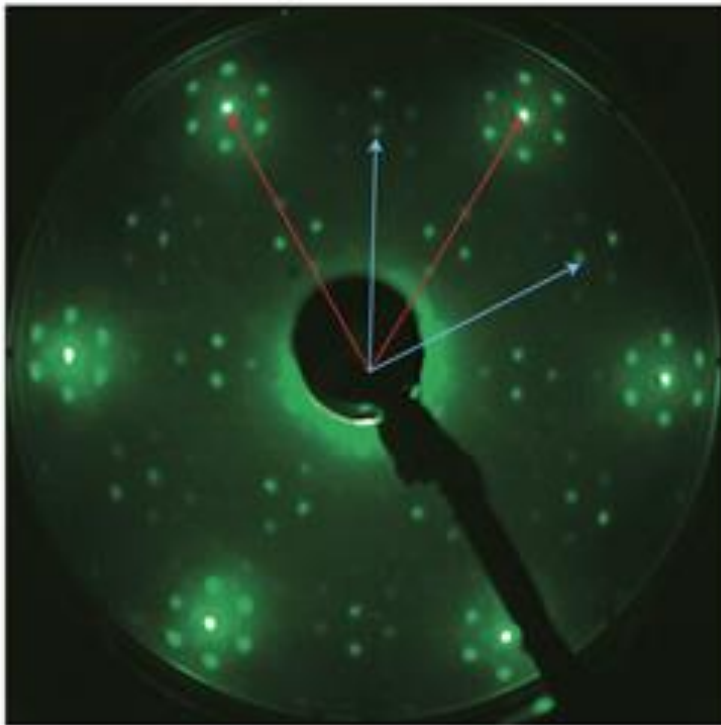
Trocha historie

1968

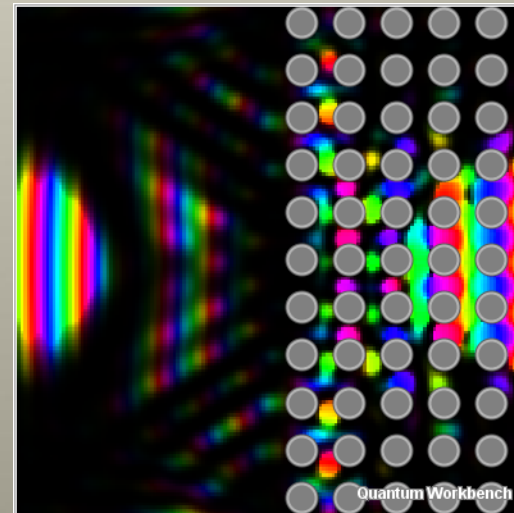


A. E. Morgan
G. A. Somorjai

Studium grafenu na platině pomocí
elektronové difrakce

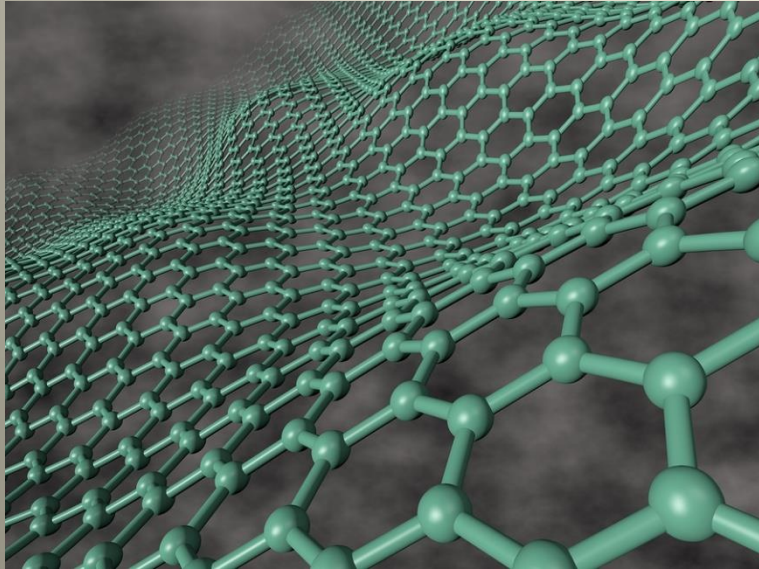


(K. V. Emtsev, Nature Materials, 2009)



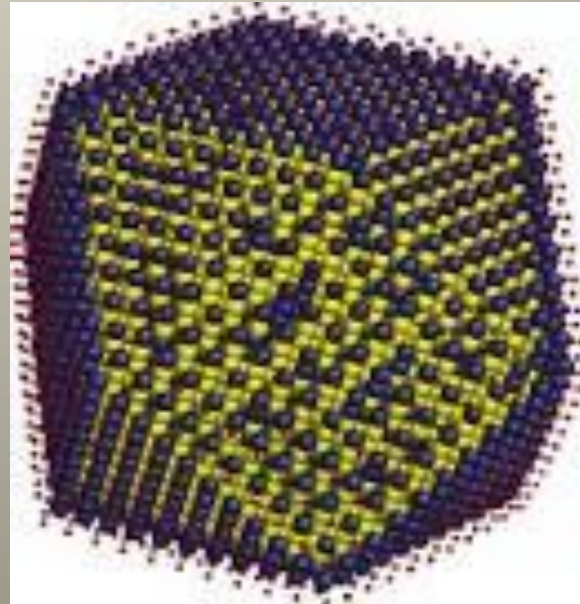
Trocha historie

1970



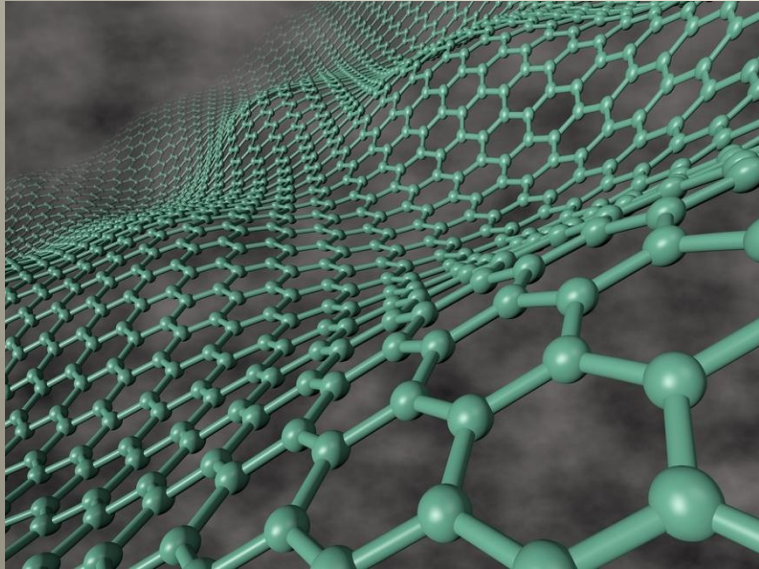
J. M. Blakely
M. Eizenberg
J. C. Hamilton

Výroba grafenu segregací uhlíku
na povrchu niklu



Trocha historie

1975

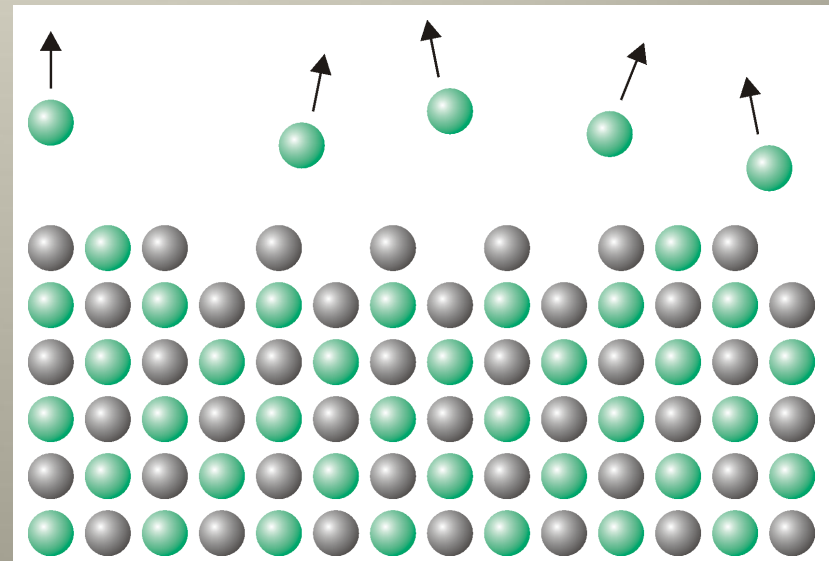


A. J. van Bommel

J. E. Crombeen

A. van Tooren

Výroba grafenu sublimací křemíku z SiC



($T > 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$)

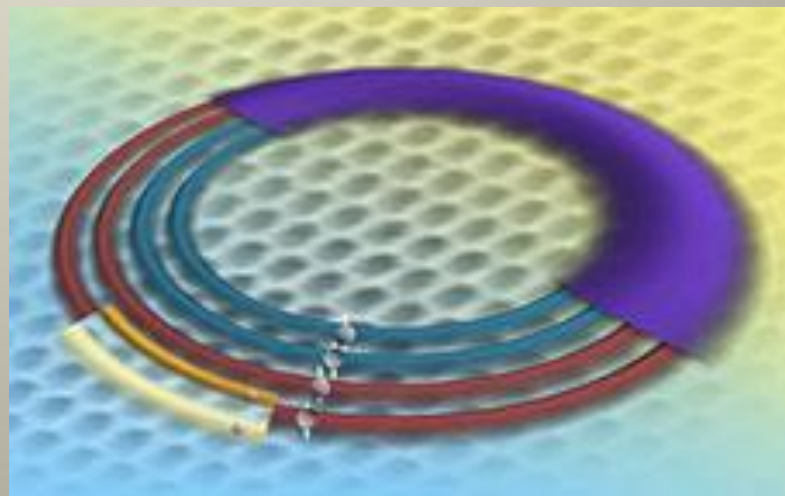
Trocha historie

1984



Gordon W. Semenoff
(*1953)

Předpověď kvantového Hallova jevu
v grafitových vrstvách



Trocha historie

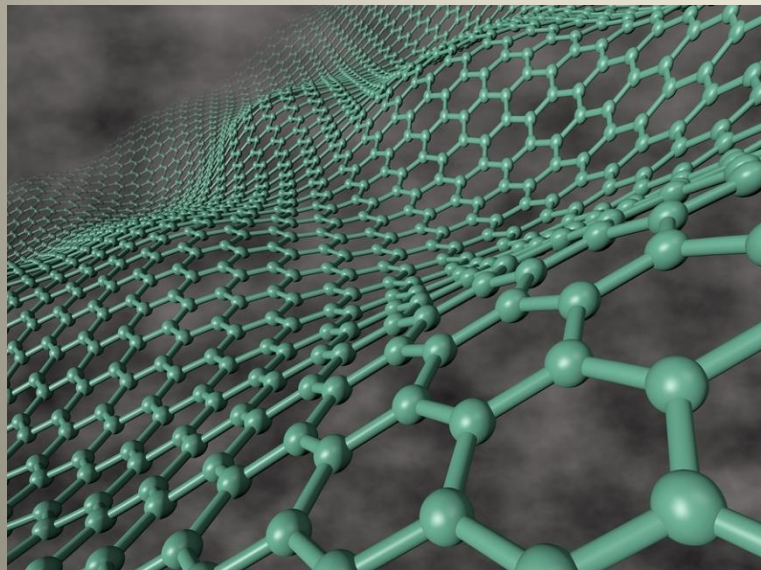
1999

R. S. Ruoff

K. S. Novoselov

A. K. Geim

Příprava grafenu z grafitu odloupnutím
pomocí lepicí pásky



Trocha historie



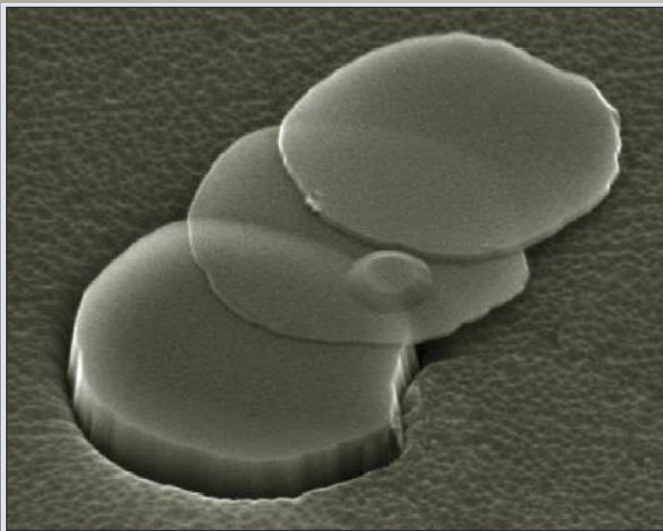
Konstantin S. Novoselov
(*1974)

2010

Nobelova cena za fyziku



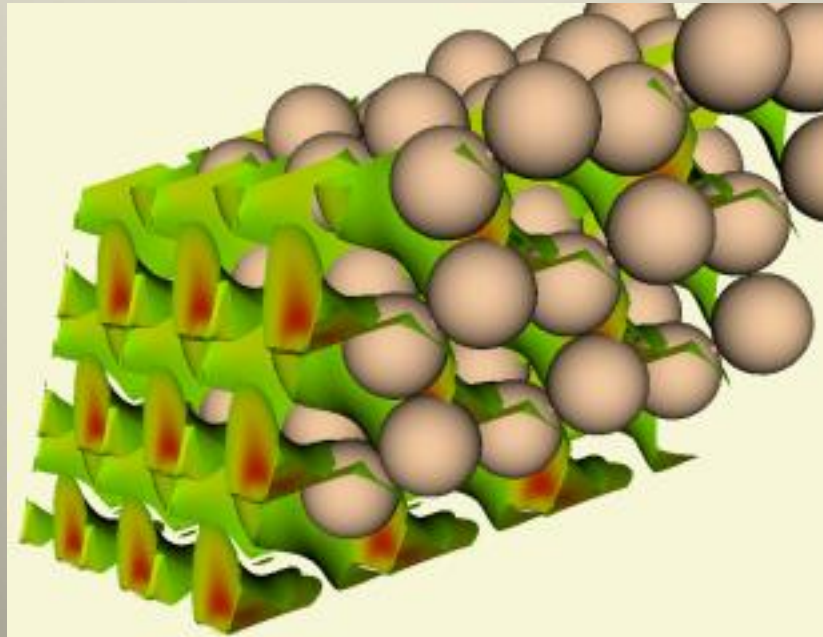
Andrej K. Geim
(*1958)



Některé podivuhodné vlastnosti grafenu

Podivuhodné vlastnosti grafenu

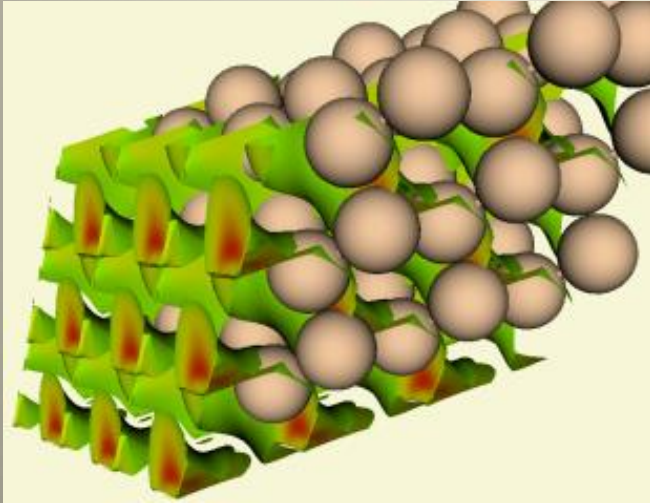
Elektrony jako nehmotné částice?



Vlnová funkce vodivostního elektronu v kovové atomární mřížce
(Blochova funkce)

Podivuhodné vlastnosti grafenu

Elektrony jako nehmotné částice?



Energie vodivostních elektronů v kovech:

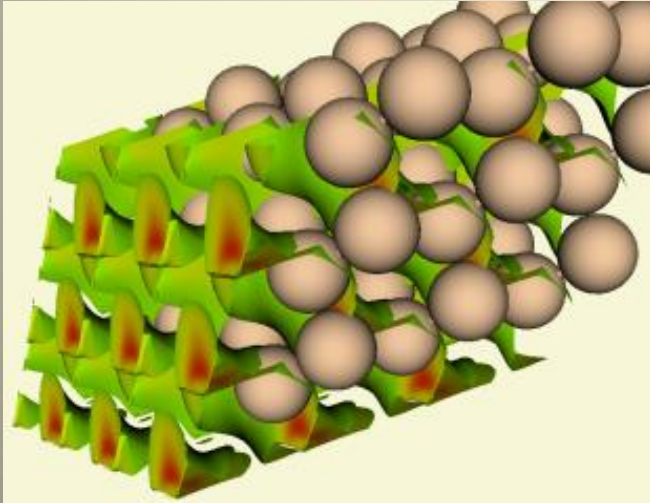
$$E_{\text{kov}} = \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2} \approx mc^2 + \frac{p^2}{2m}$$

Energie fotonu (nehmotné částice):

$$E_{\text{foton}} = pc$$

Podivuhodné vlastnosti grafenu

Elektrony jako nehmotné částice?



Energie vodivostních elektronů v kovech:

$$E_{\text{kov}} = \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2} \approx mc^2 + \frac{p^2}{2m}$$

Energie fotonu (nehmotné částice):

$$E_{\text{foton}} = pc$$

Energie vodivostních elektronů v grafenu:

$$E_{\text{grafen}} = p v_F$$

Fermiho rychlost

$$v_F \approx \frac{c}{300}$$



Podivuhodné vlastnosti grafenu

Elektrony jako nehmotné částice?

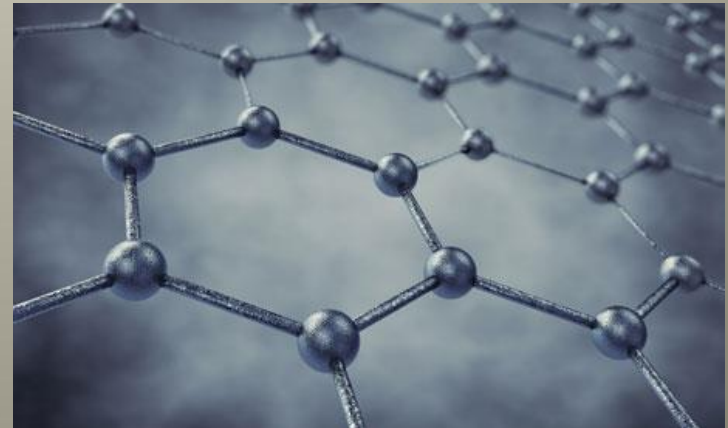
Vodivostní elektrony v grafenu se chovají jako ultrarelativistické částice v urychlovačích!

Energie vodivostních elektronů v grafenu:

$$E_{\text{grafen}} = p v_F$$

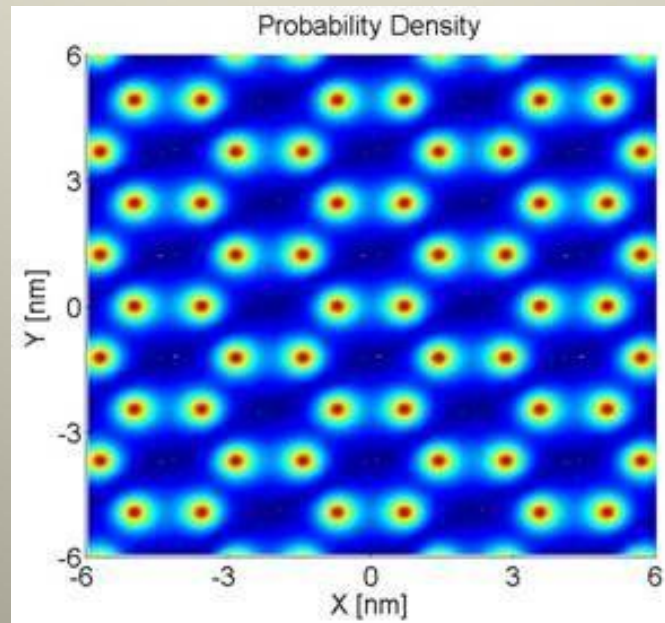
Fermiho rychlost

$$v_F \approx \frac{c}{300}$$



Podivuhodné vlastnosti grafenu

Vodivost grafenu téměř nekonečná?



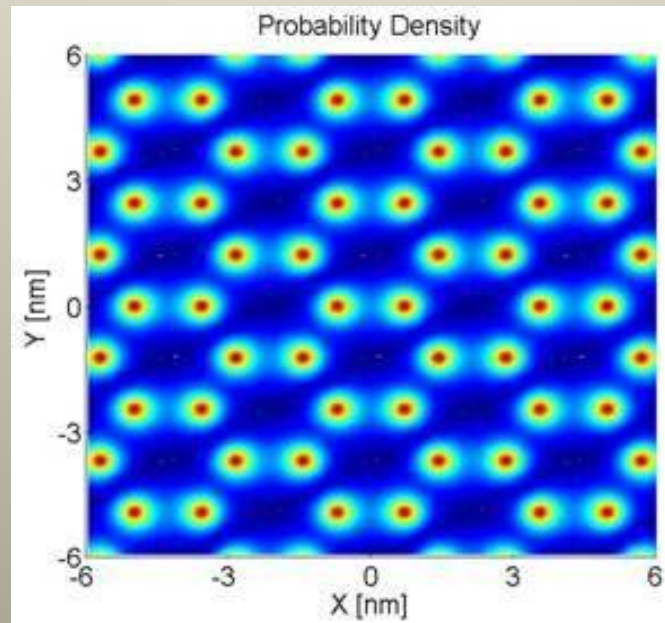
Vlnová funkce vodivostního elektronu v grafenu (Blochova funkce)

N. Sule, I. Knezevic, *Physical Review B*, 2011

Podivuhodné vlastnosti grafenu

Vodivost grafenu téměř nekonečná?

**Vodivostní elektrony se v grafenu pohybují
téměř beze srážek s mřížkou!**

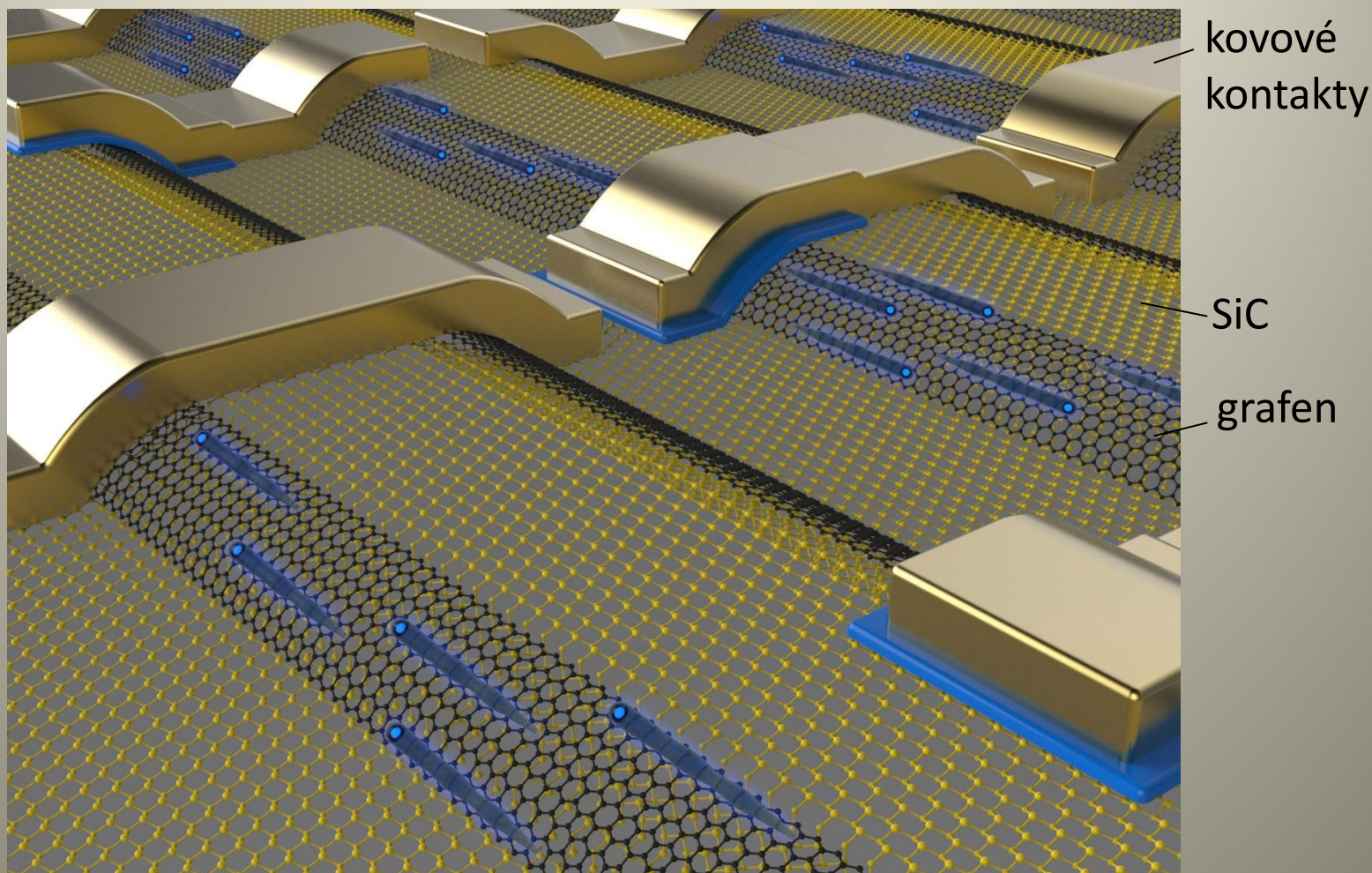


Vlnová funkce vodivostního elektronu v grafenu (Blochova funkce)

N. Sule, I. Knezevic, *Physical Review B*, 2011

Podivuhodné vlastnosti grafenu

Návrh elektronického obvodu s grafenovými vodiči



Autor: John Hankinson (2014)

Podivuhodné vlastnosti grafenu

Průhledný vodič?



Rahul Nair (výzkumná skupina na University of Manchester), 2008

Podivuhodné vlastnosti grafenu

Průhledný vodič?

Grafen absorbuje asi 2,3 % dopadajícího světla!



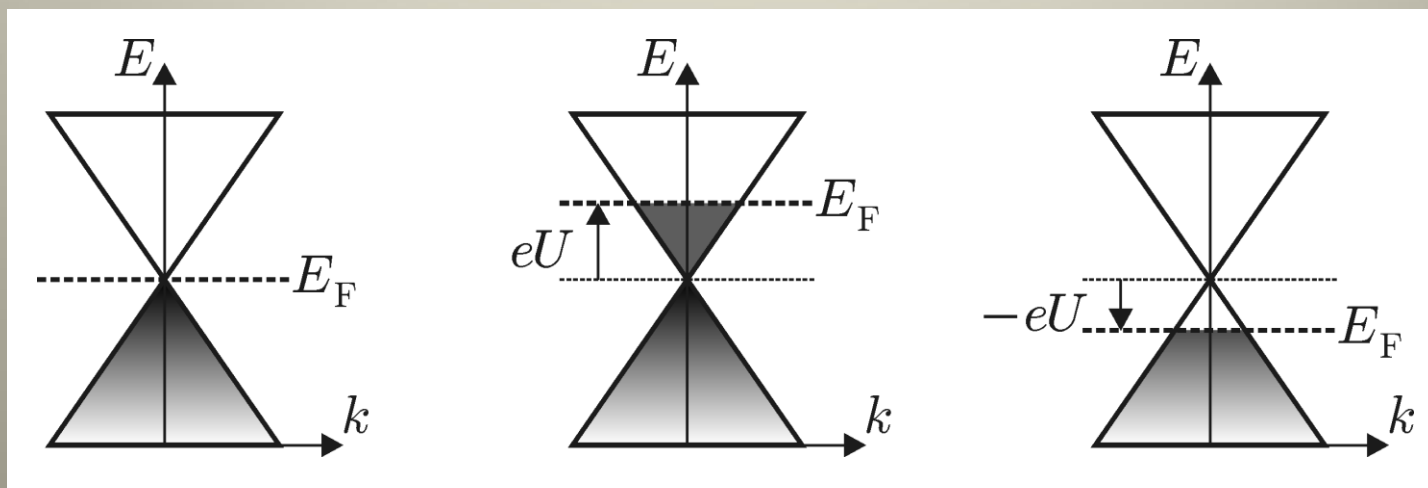
$$A = \pi\alpha$$

$$\alpha = \frac{e^2}{2\varepsilon_0 hc} \approx \frac{1}{137}$$

Rahul Nair (výzkumná skupina na University of Manchester), 2008

Podivuhodné vlastnosti grafenu

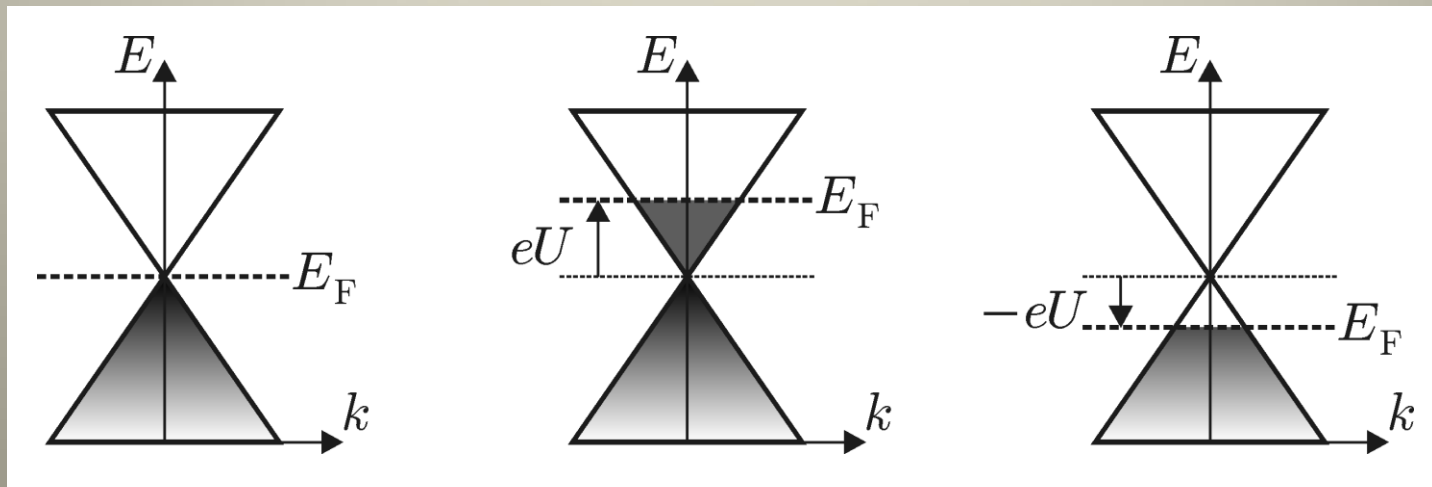
Změna elektrických a optických vlastností elektrickým polem?



Podivuhodné vlastnosti grafenu

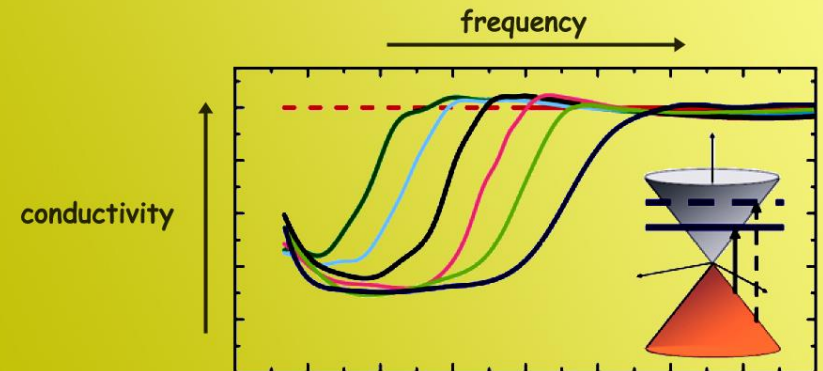
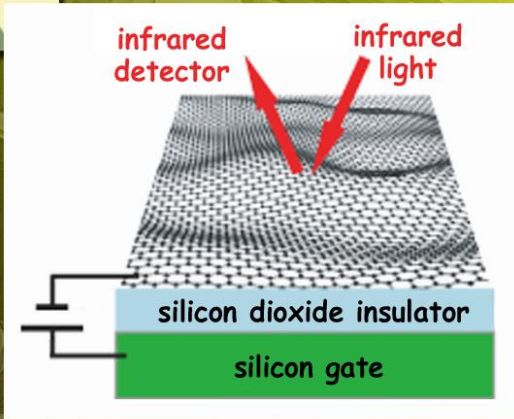
Změna elektrických a optických vlastností elektrickým polem?

Vlastnosti grafenu lze zásadně měnit pouhým přiloženým napětím!



Podivuhodné vlastnosti grafenu

Změna elektrických a optických vlastností elektrickým polem?



Paul Preuss (výzkumná skupina na Berkeley Laboratory), 2008

LETTERS

PUBLISHED ONLINE: 20 JUNE 2010 | DOI: 10.1038/NNANO.2010.132

nature
nanotechnology

Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes

Sukang Bae^{1†}, Hyeongkeun Kim^{1,3†}, Youngbin Lee¹, Xiangfan Xu⁵, Jae-Sung Park⁷, Yi Zheng⁵, Jayakumar Balakrishnan⁵, Tian Lei¹, Hye Ri Kim², Young Il Song⁶, Young-Jin Kim^{1,3}, Kwang S. Kim⁷, Barbaros Özyilmaz⁵, Jong-Hyun Ahn^{1,4*}, Byung Hee Hong^{1,2*} and Sumio Iijima^{1,8}

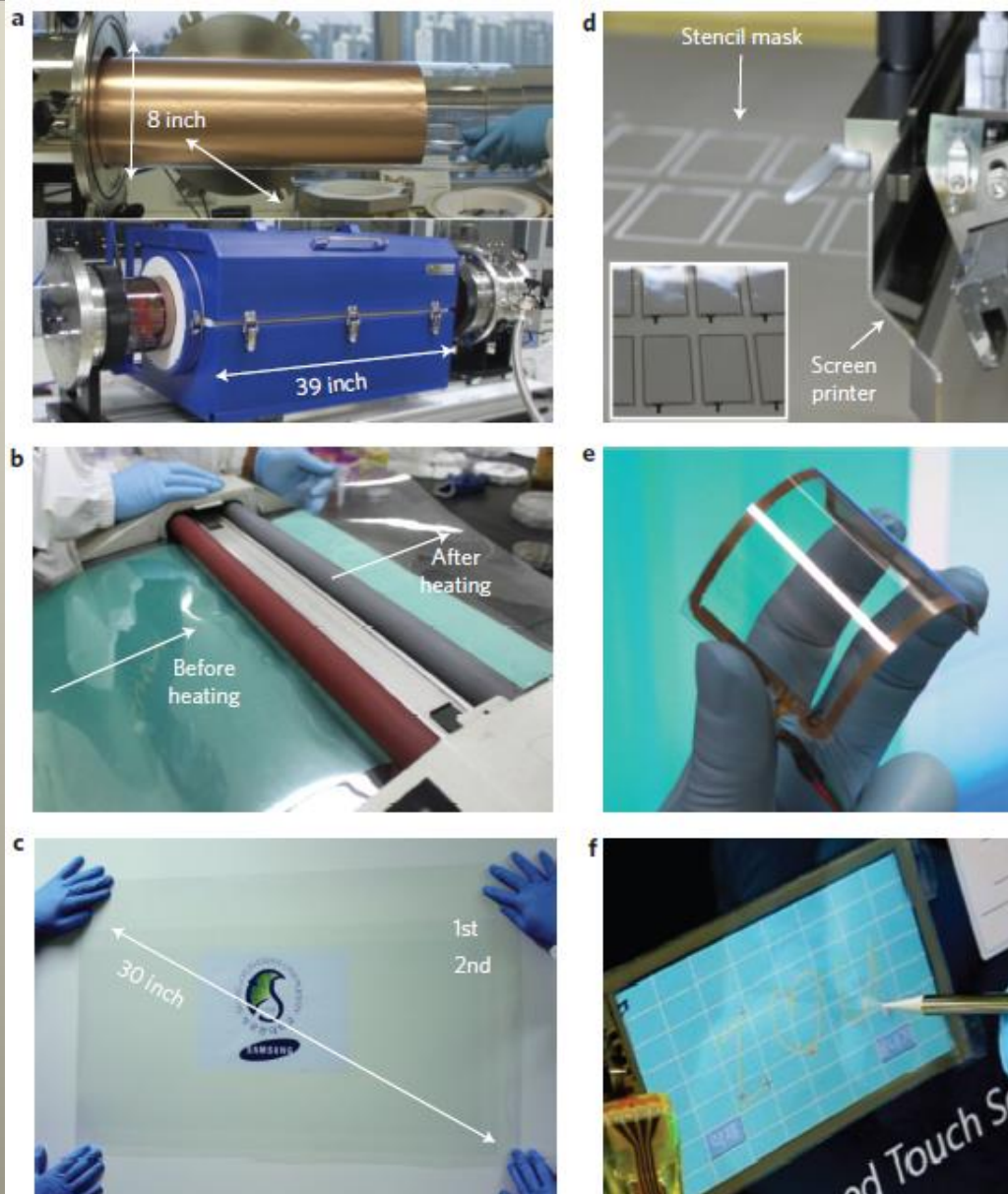
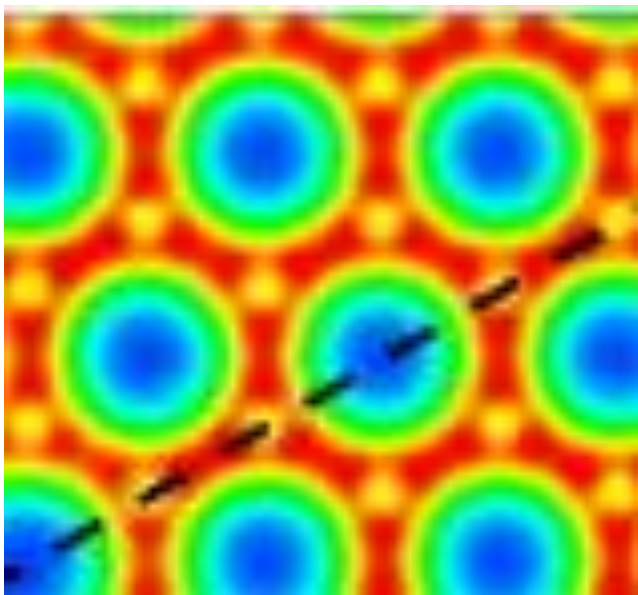


Figure 2 | Photographs of the roll-based production of graphene films. **a**, Copper foil wrapping around a 7.5-inch quartz tube to be inserted into an 8-inch quartz reactor. The lower image shows the stage in which the copper foil reacts with CH_4 and H_2 gases at high temperatures. **b**, Roll-to-roll transfer of graphene films from a thermal release tape to a PET film at 120°C . **c**, A transparent ultralarge-area graphene film transferred on a 35-inch PET sheet. **d**, Screen printing process of silver paste electrodes on graphene/PET film. The inset shows 3.1-inch graphene/PET panels patterned with silver electrodes before assembly. **e**, An assembled graphene/PET touch panel showing outstanding flexibility. **f**, A graphene-based touch-screen panel connected to a computer with control software. For a movie of its operation see Supplementary Information.

Podivuhodné vlastnosti grafenu

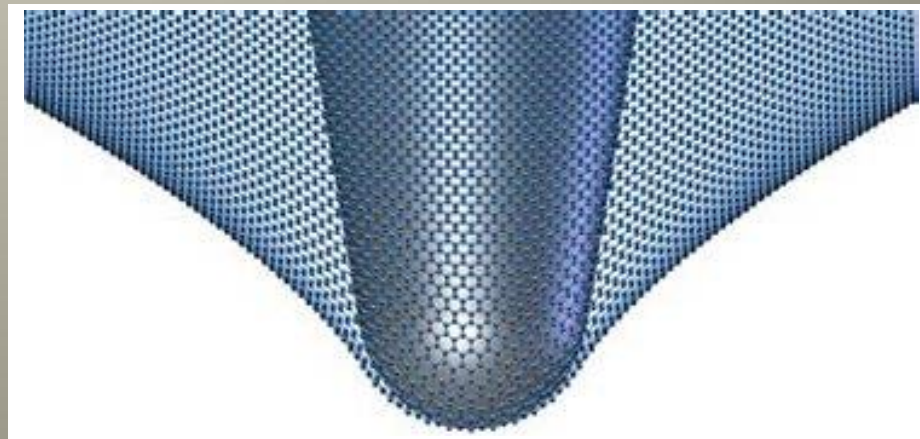
Mez pevnosti a modul pružnosti grafenu vyšší než oceli



Vazebná energie 1 atomu
uhlíku v grafenu: 7,6 eV

Youngův modul pružnosti
grafenu: 2,4 TPa
(ocel: 0,2 TPa)

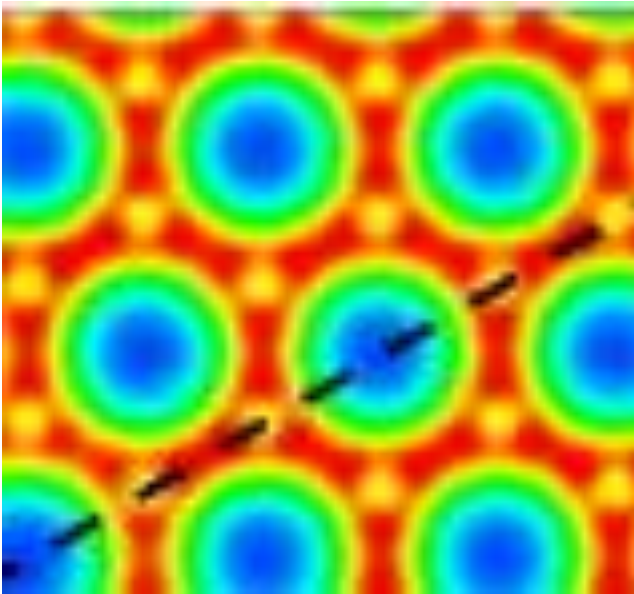
Mez pevnosti grafenu více než
100 krát vyšší než oceli.



Podivuhodné vlastnosti grafenu

Mez pevnosti a modul pružnosti grafenu vyšší než oceli?

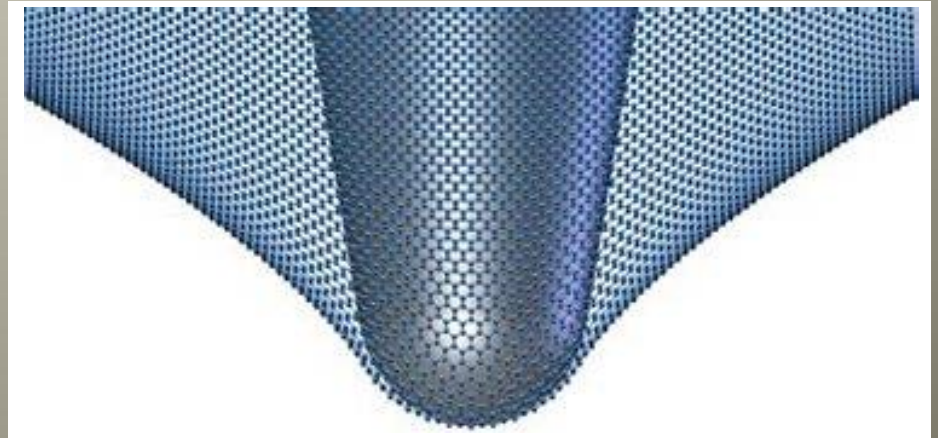
Houpací síť vyrobená z grafenu by udržela kočku!
Síť by ale vážila jako jeden její chlup!

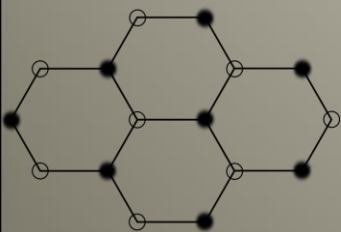
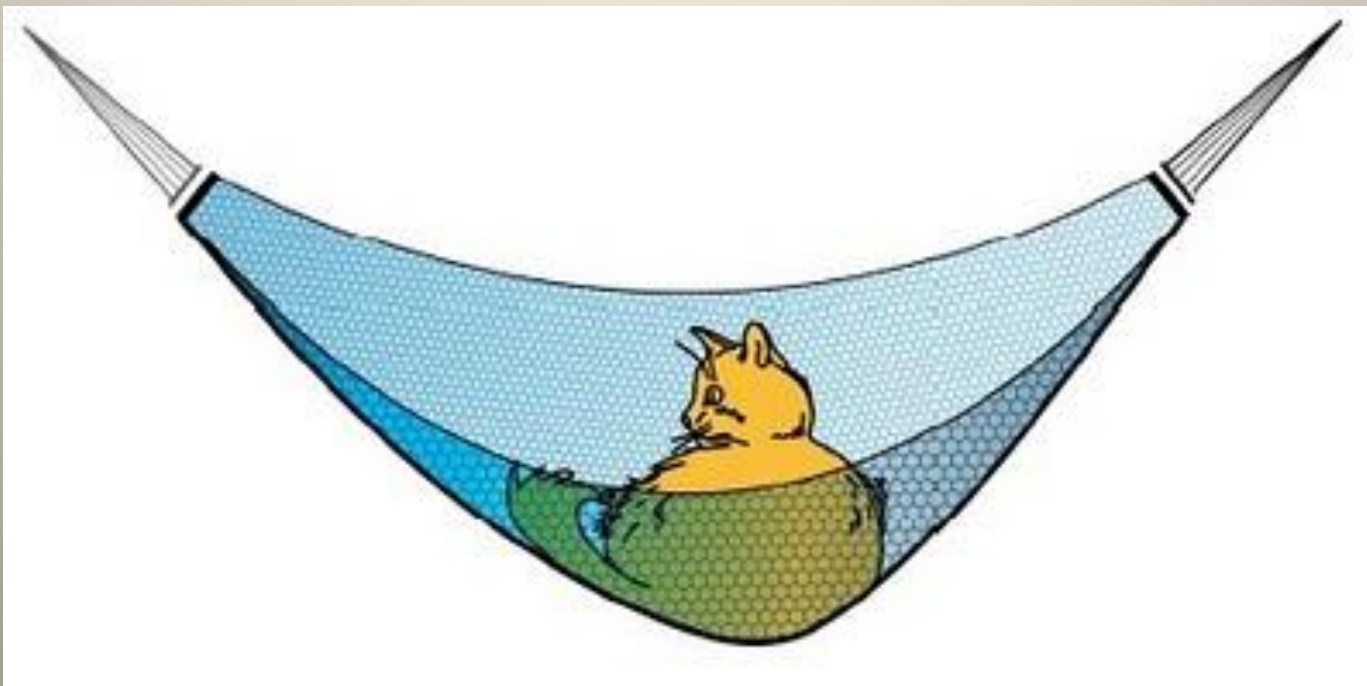


Vazebná energie 1 atomu
uhlíku v grafenu: 7,6 eV

Youngův modul pružnosti
grafenu: 2,4 TPa
(ocel: 0,2 TPa)

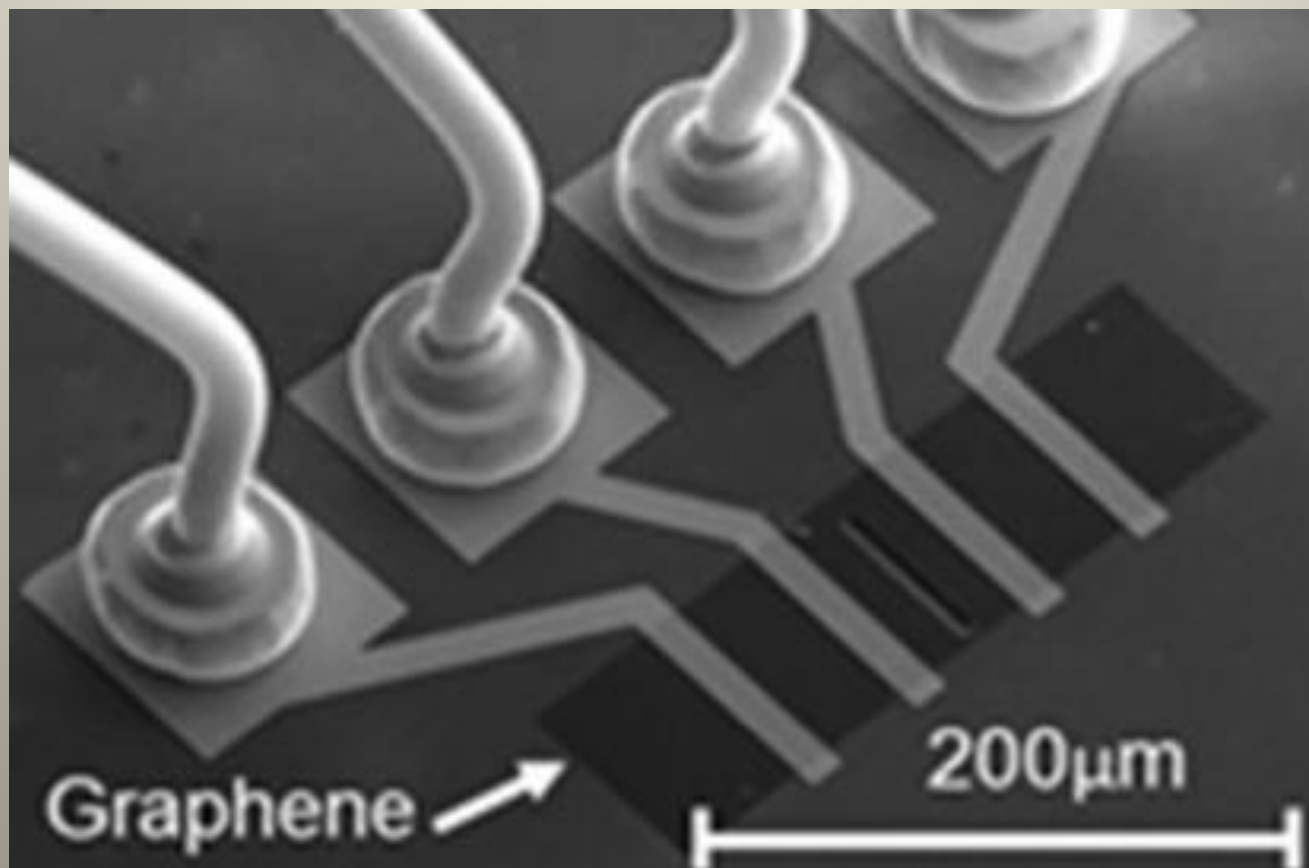
Mez pevnosti grafenu více než
100 krát vyšší než oceli.





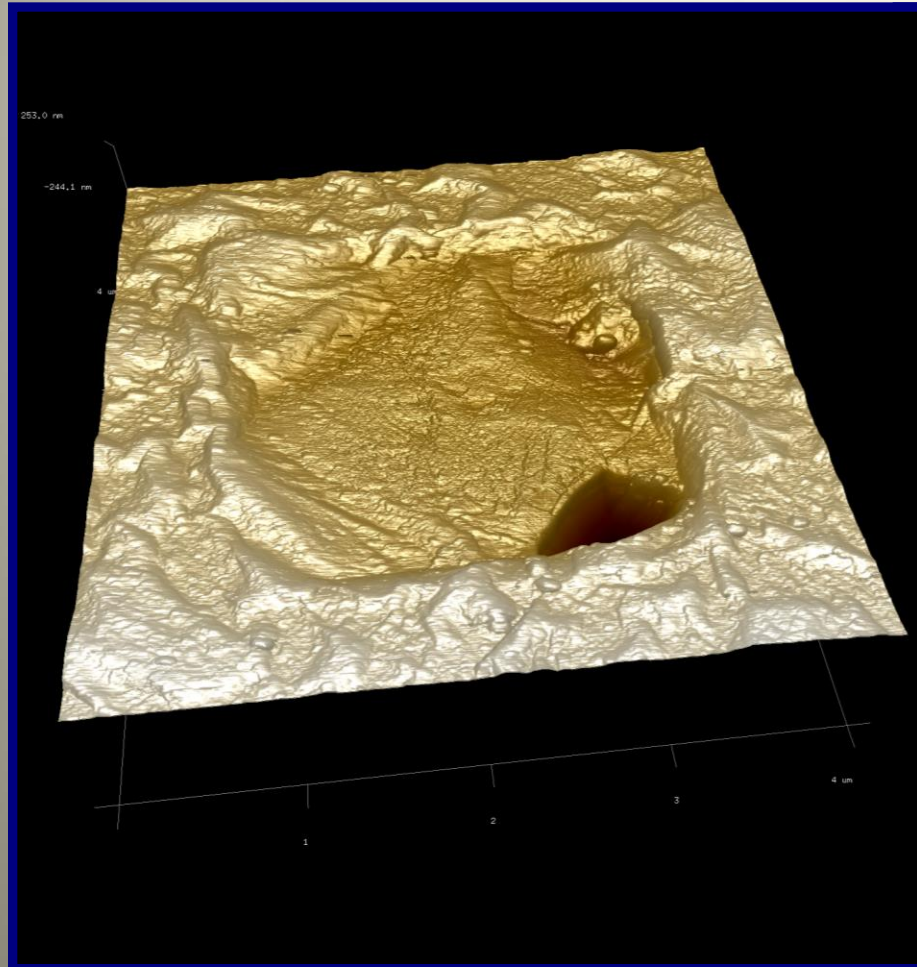
Podivuhodné vlastnosti grafenu

Mechano-elektrický senzor (MEMS)

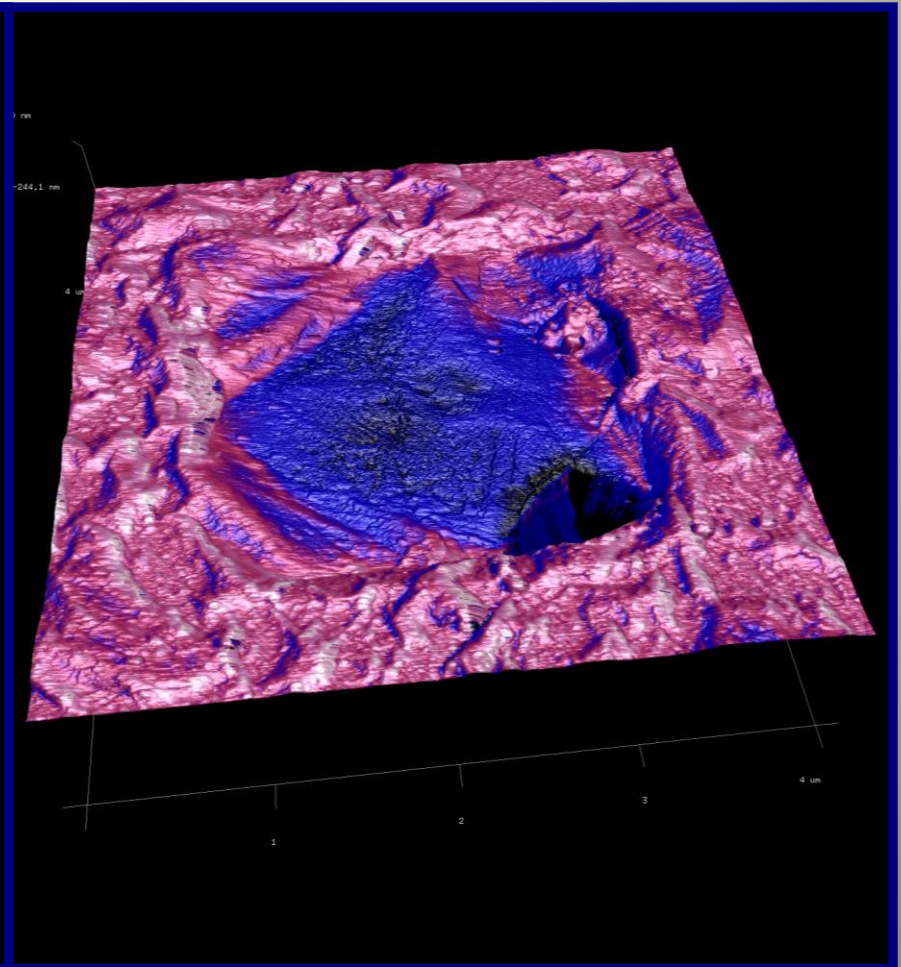


Výzkumná skupina prof. Franka Niklause (KTH Stockholm), 2013

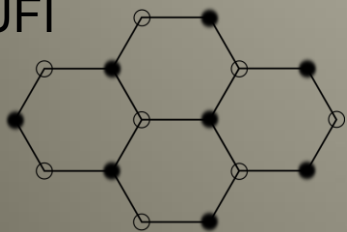
topografie



modul pružnosti

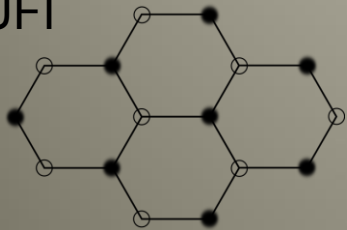


ÚFI



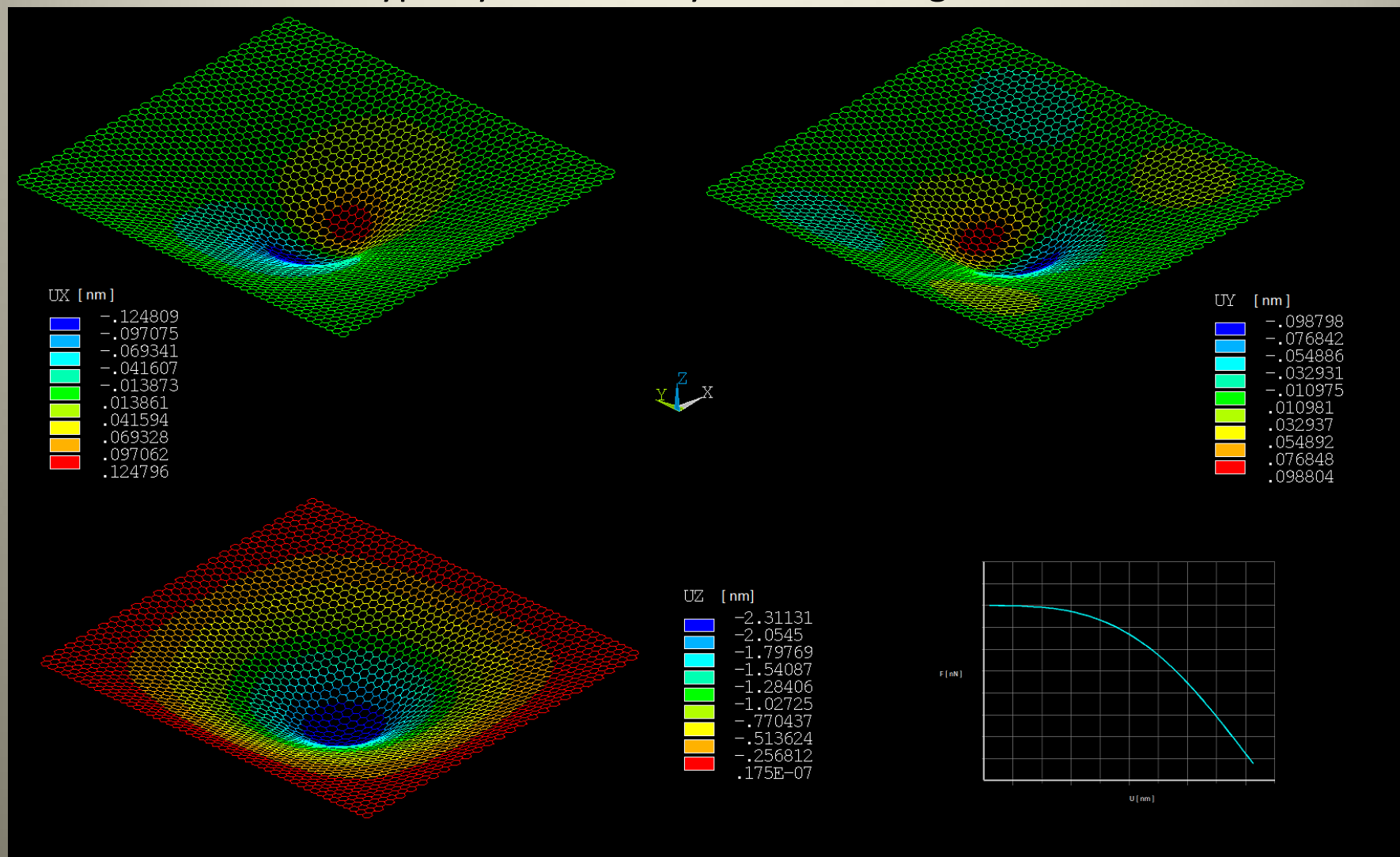
Grafen v Brně

ÚFI



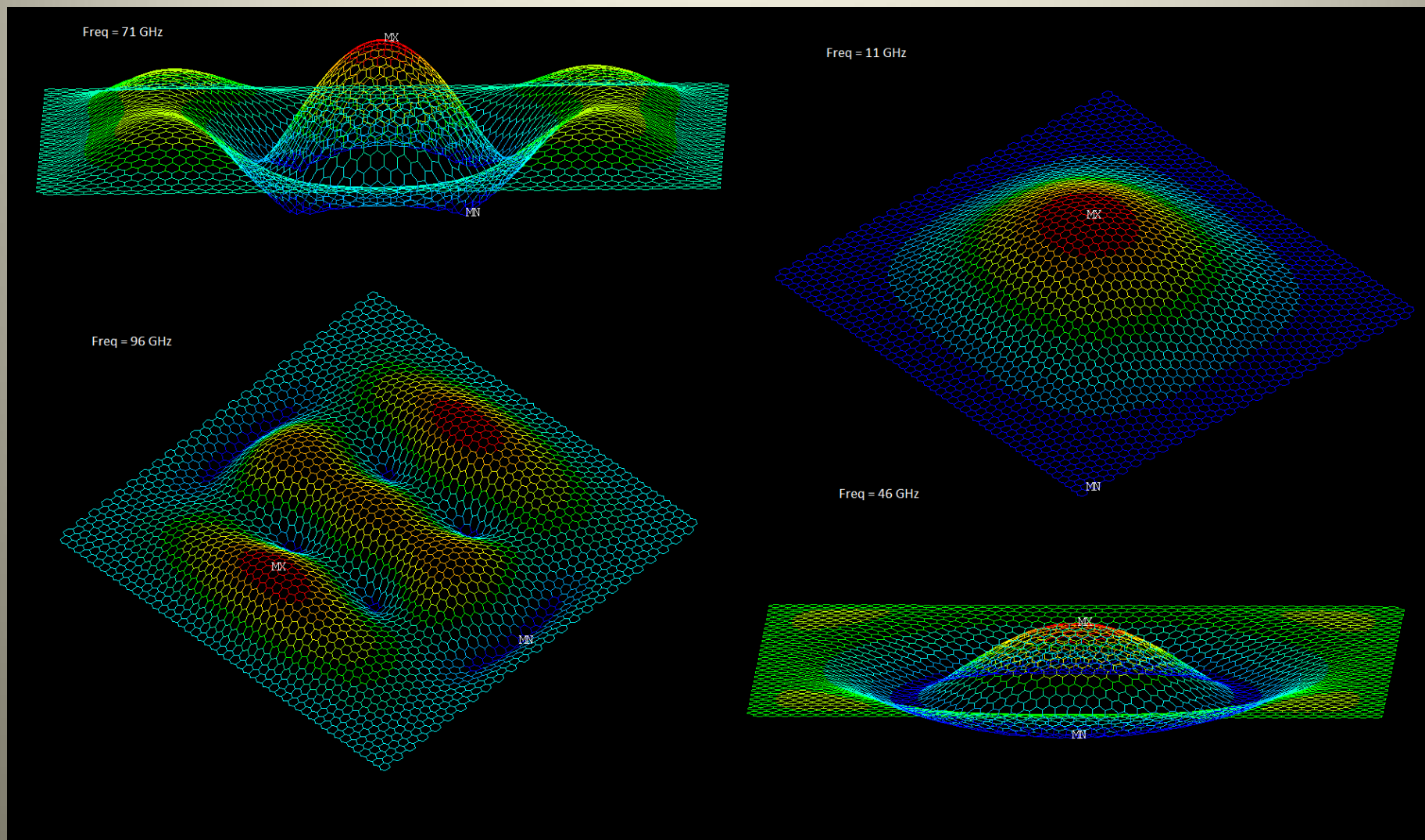
Grafen v Brně

Výpočty mechanických vlastností grafenu

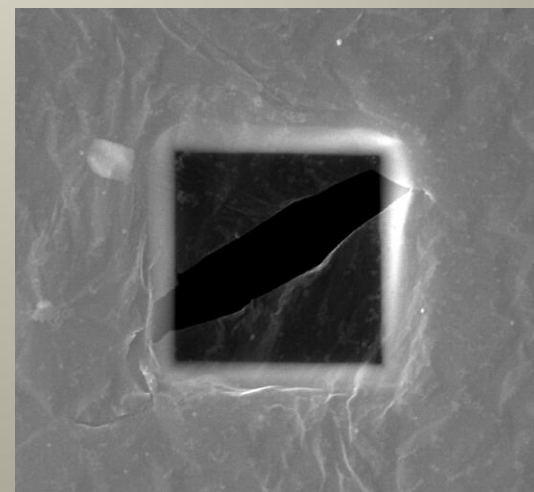
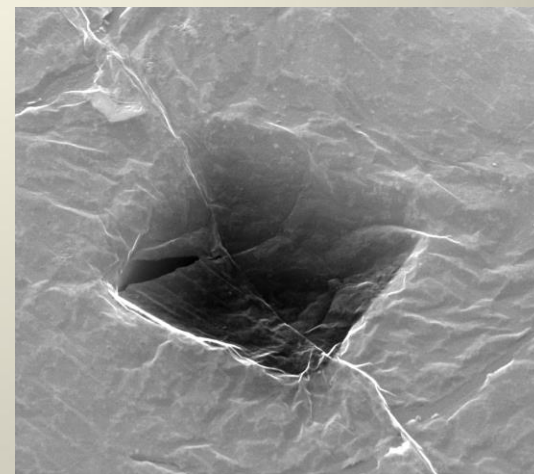
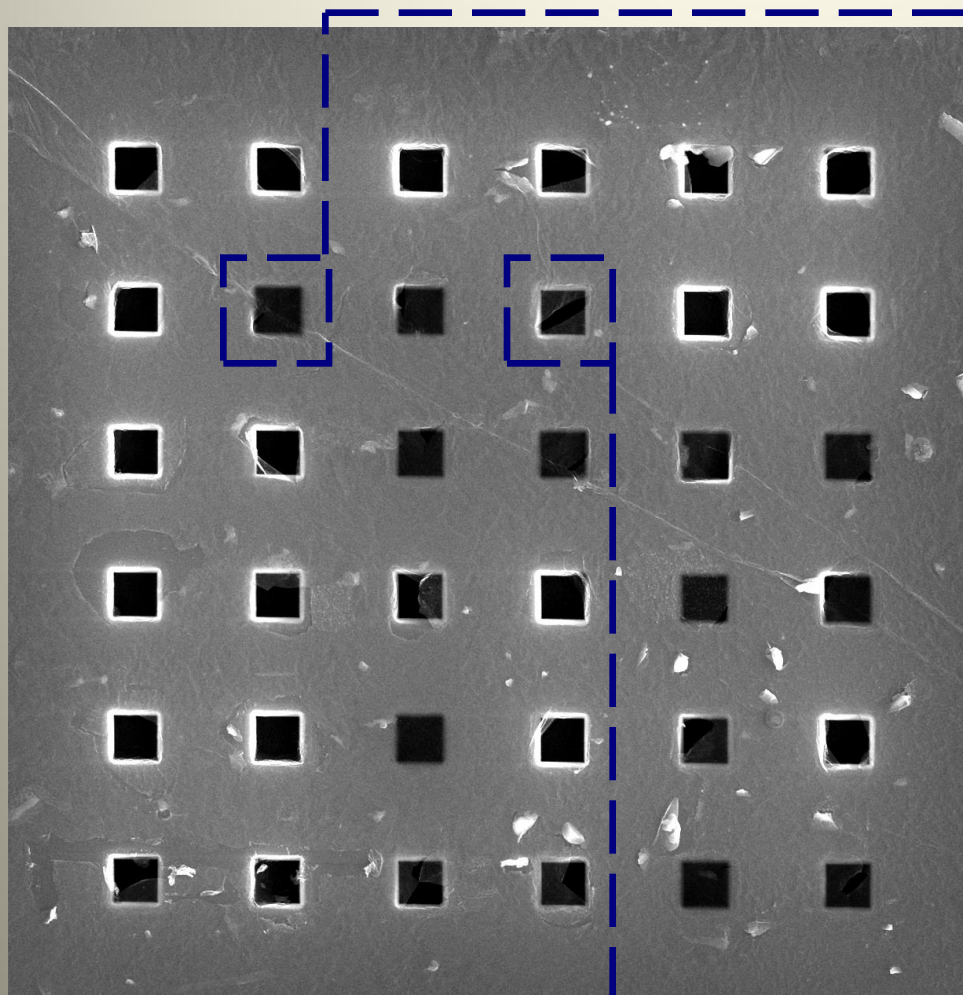


Grafen v Brně

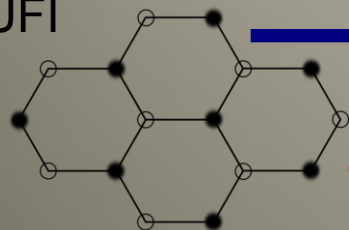
Výpočty mechanických vlastností grafenu



Grafen v Brně



ÚFI

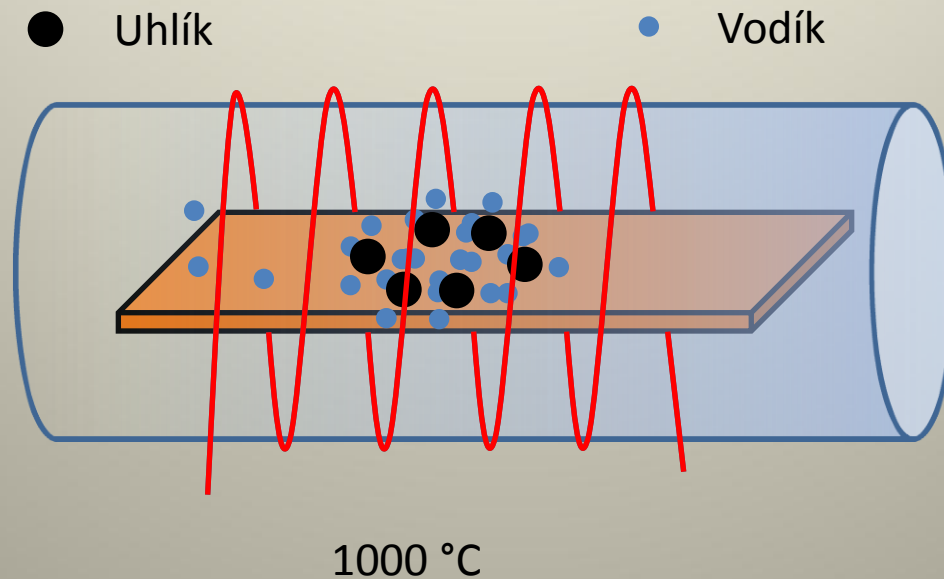


14 μm

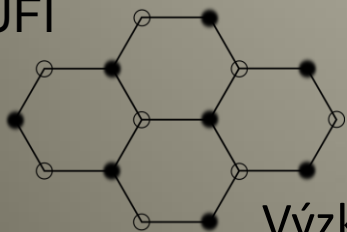
2 μm

Grafen v Brně

Výroba grafenu z plynné fáze



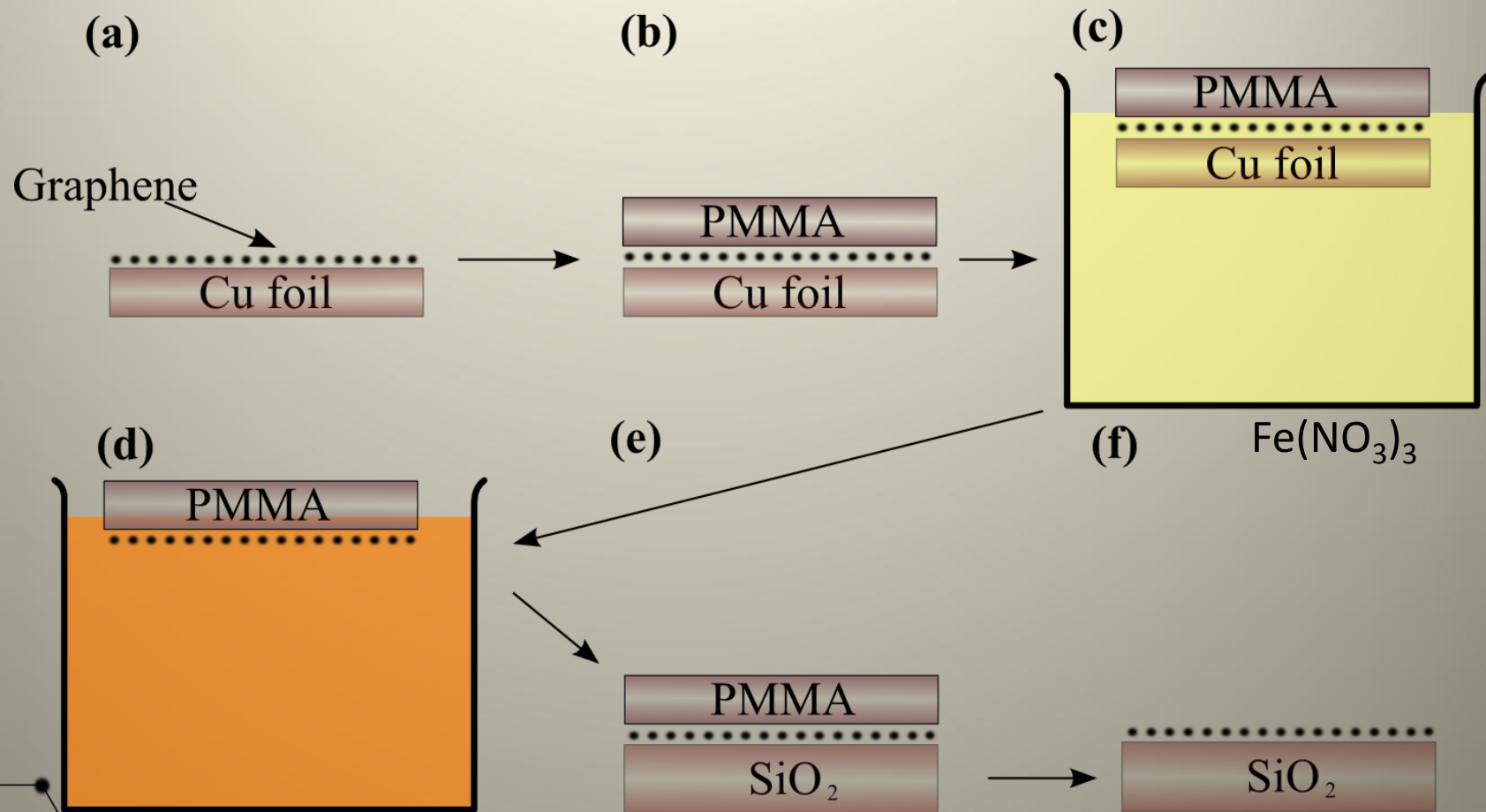
ÚFI



Výzkumná skupina prof. Šikoly, Ústav fyzikálního inženýrství, VUT v Brně

Grafen v Brně

Výroba grafenu z plynné fáze, jeho následný transport



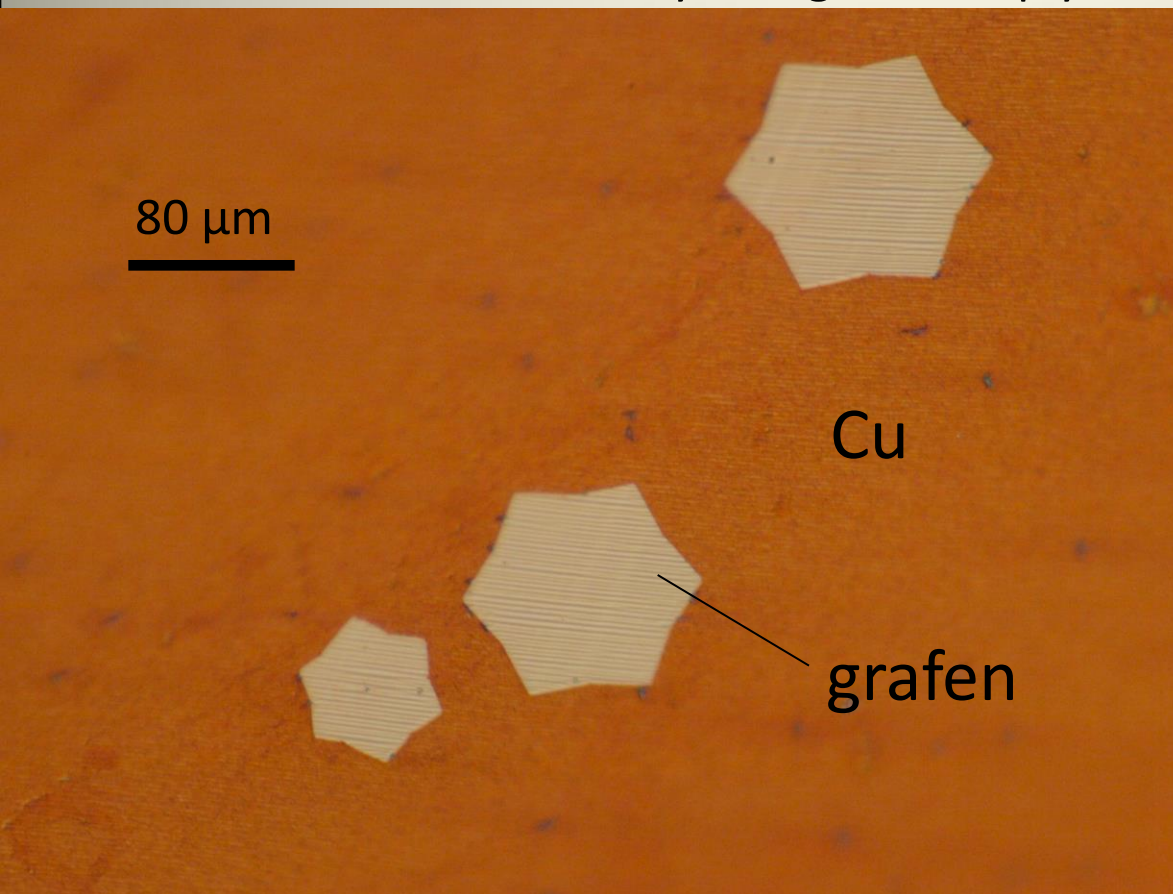
ÚFI



Výzkumná skupina prof. Šikoly, Ústav fyzikálního inženýrství, VUT v Brně

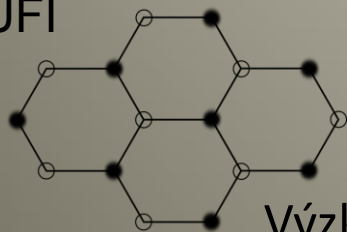
Grafen v Brně

Výroba grafenu z plynné fáze



optický mikroskop

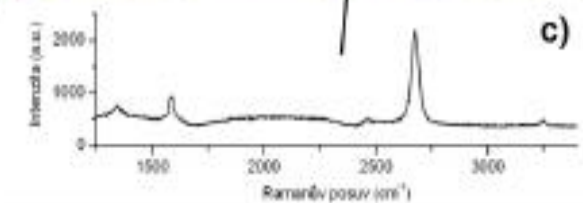
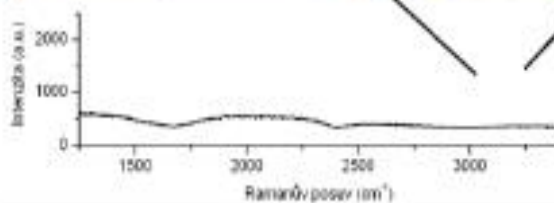
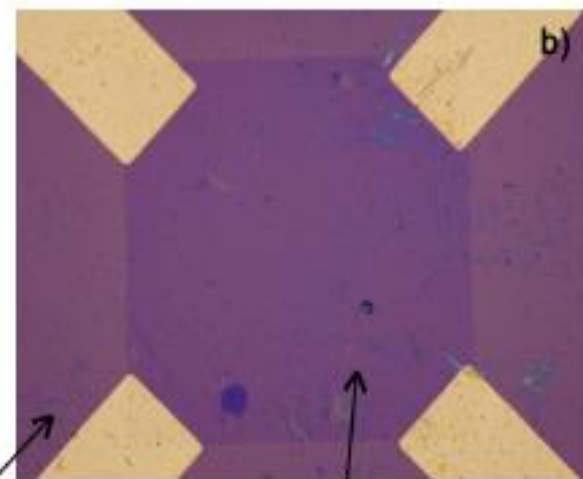
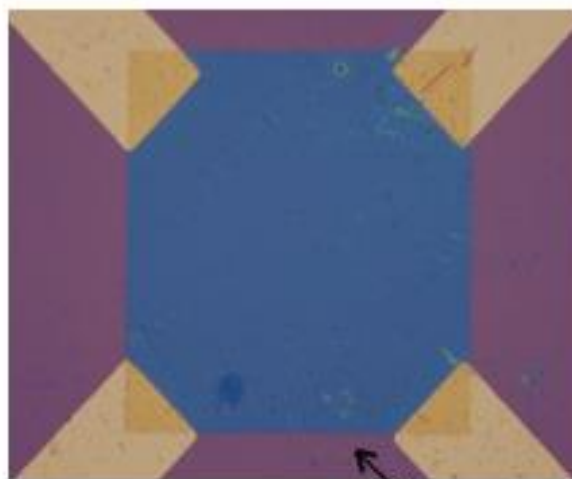
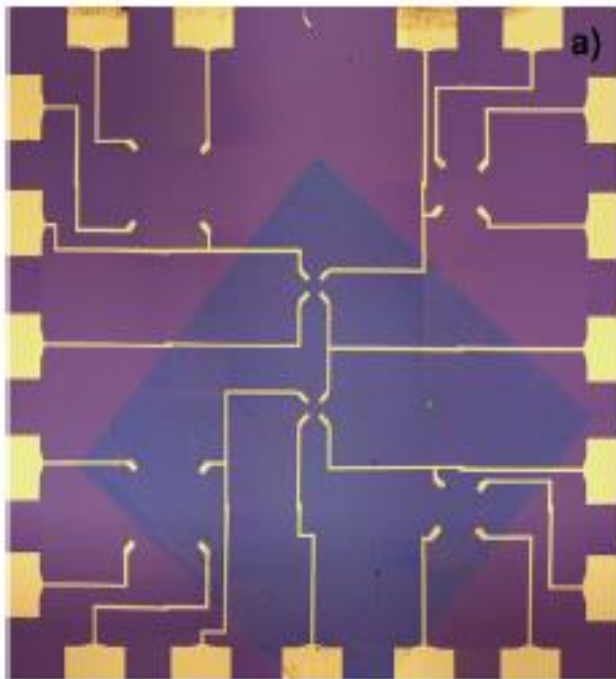
ÚFI



Výzkumná skupina prof. Šikoly, Ústav fyzikálního inženýrství, VUT v Brně

Grafen v Brně

Výroba senzoru vlhkosti na bázi grafenu



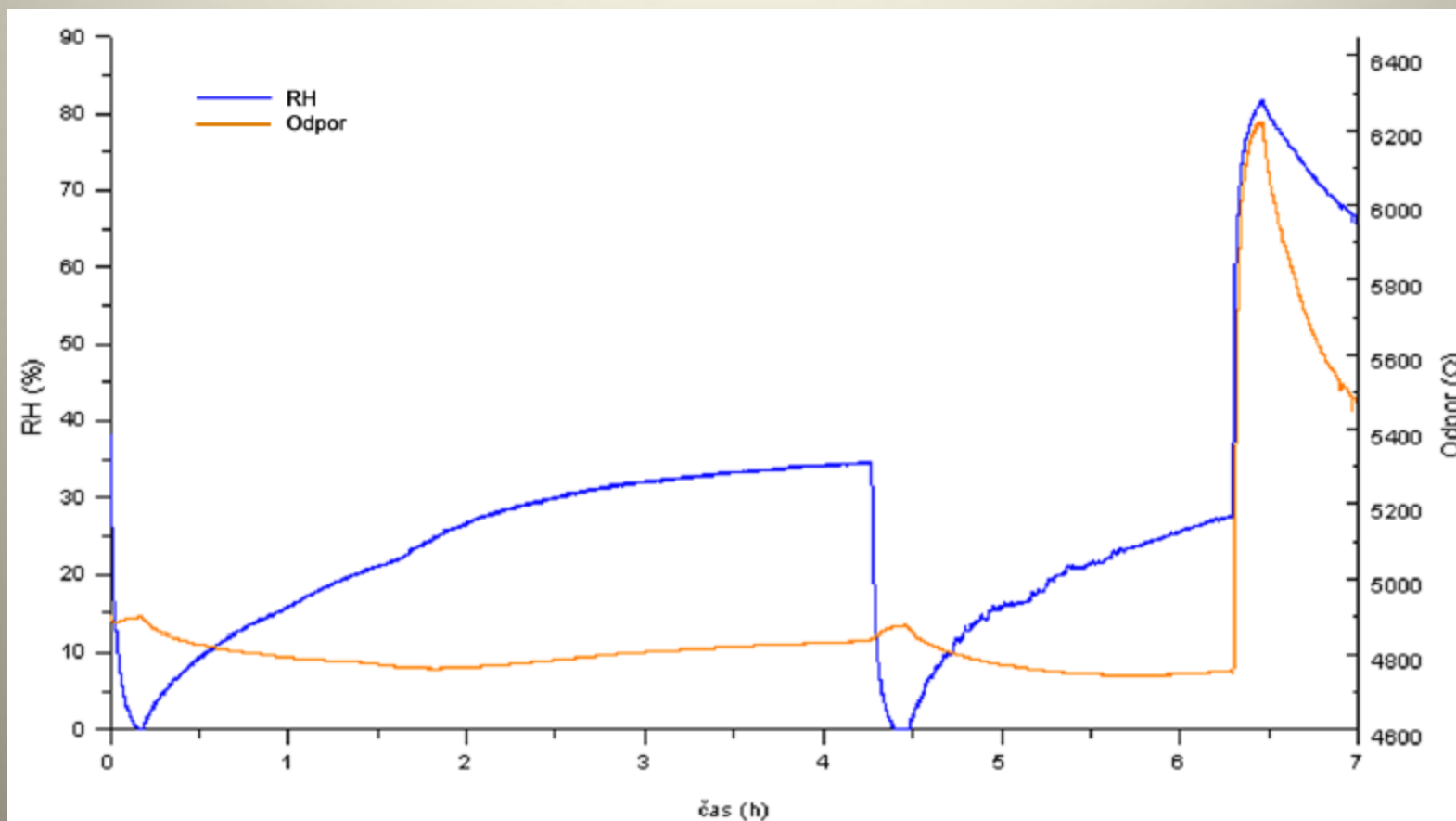
ÚFI



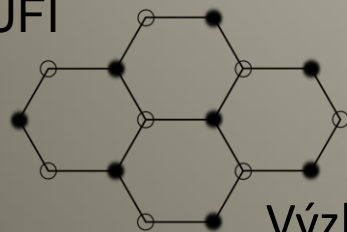
Výzkumná skupina prof. Šikoly, Ústav fyzikálního inženýrství, VUT v Brně

Grafen v Brně

Výroba senzoru vlhkosti na bázi grafenu



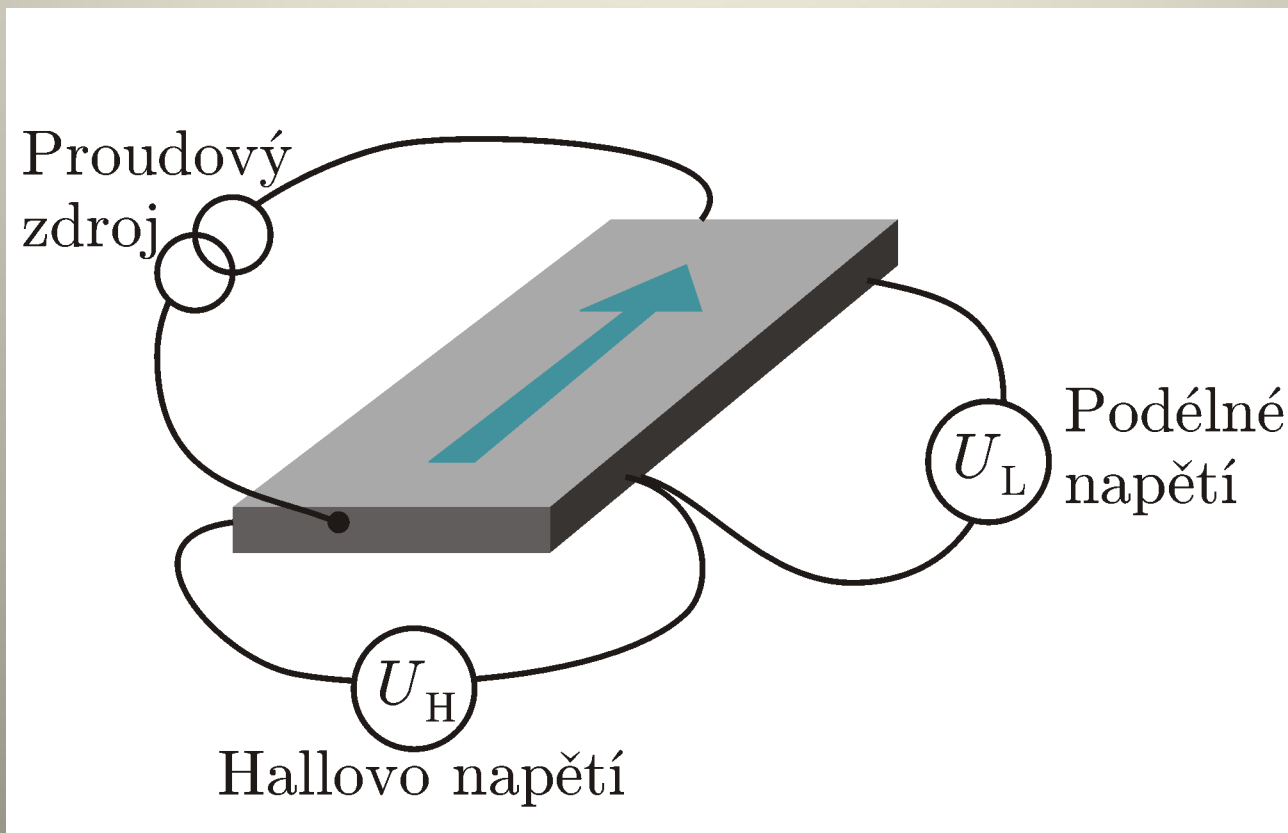
ÚFI



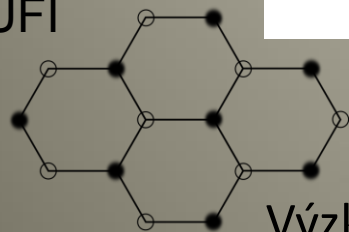
Výzkumná skupina prof. Šikoly, Ústav fyzikálního inženýrství, VUT v Brně

Grafen v Brně

Hallův jev



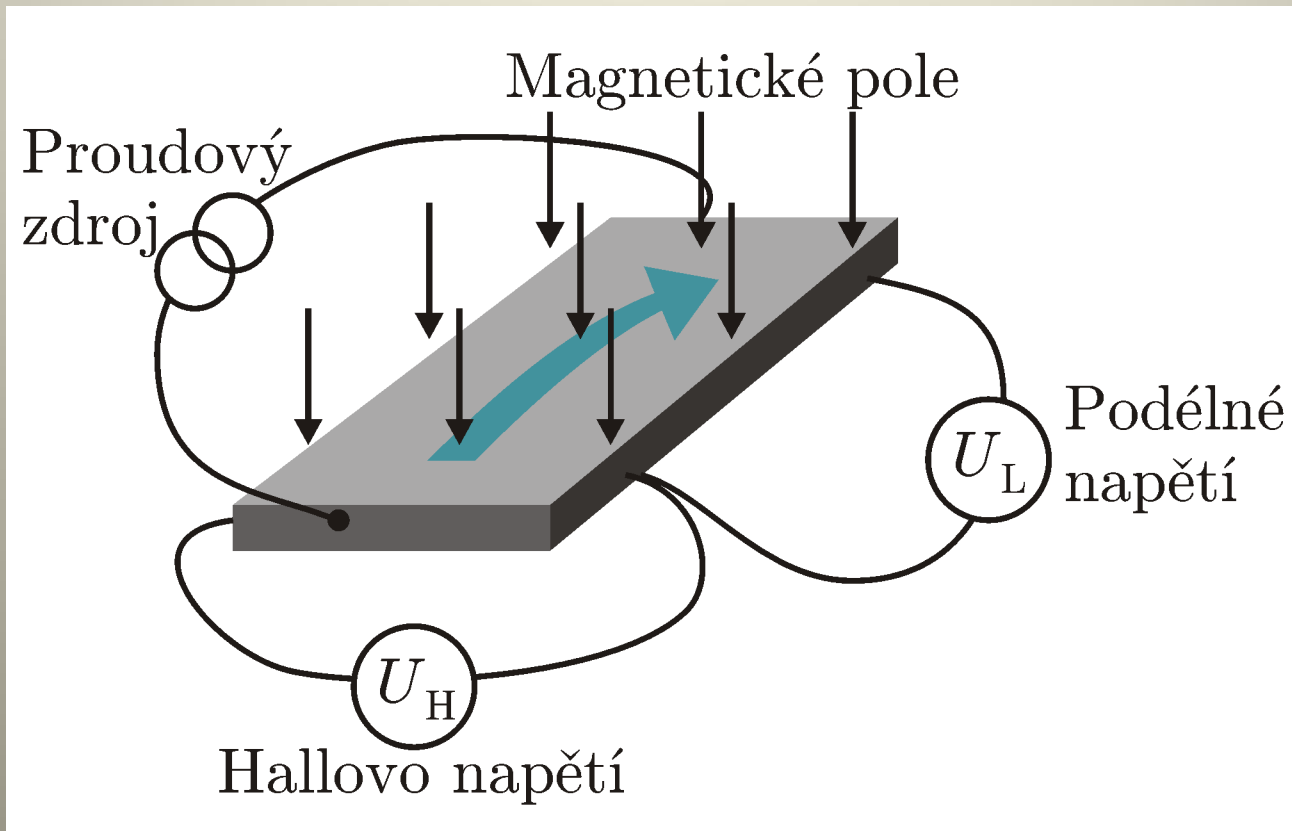
ÚFI



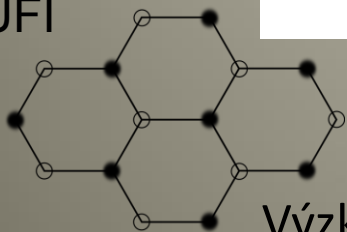
Výzkumná skupina prof. Šikoly, Ústav fyzikálního inženýrství, VUT v Brně

Grafen v Brně

Hallův jev

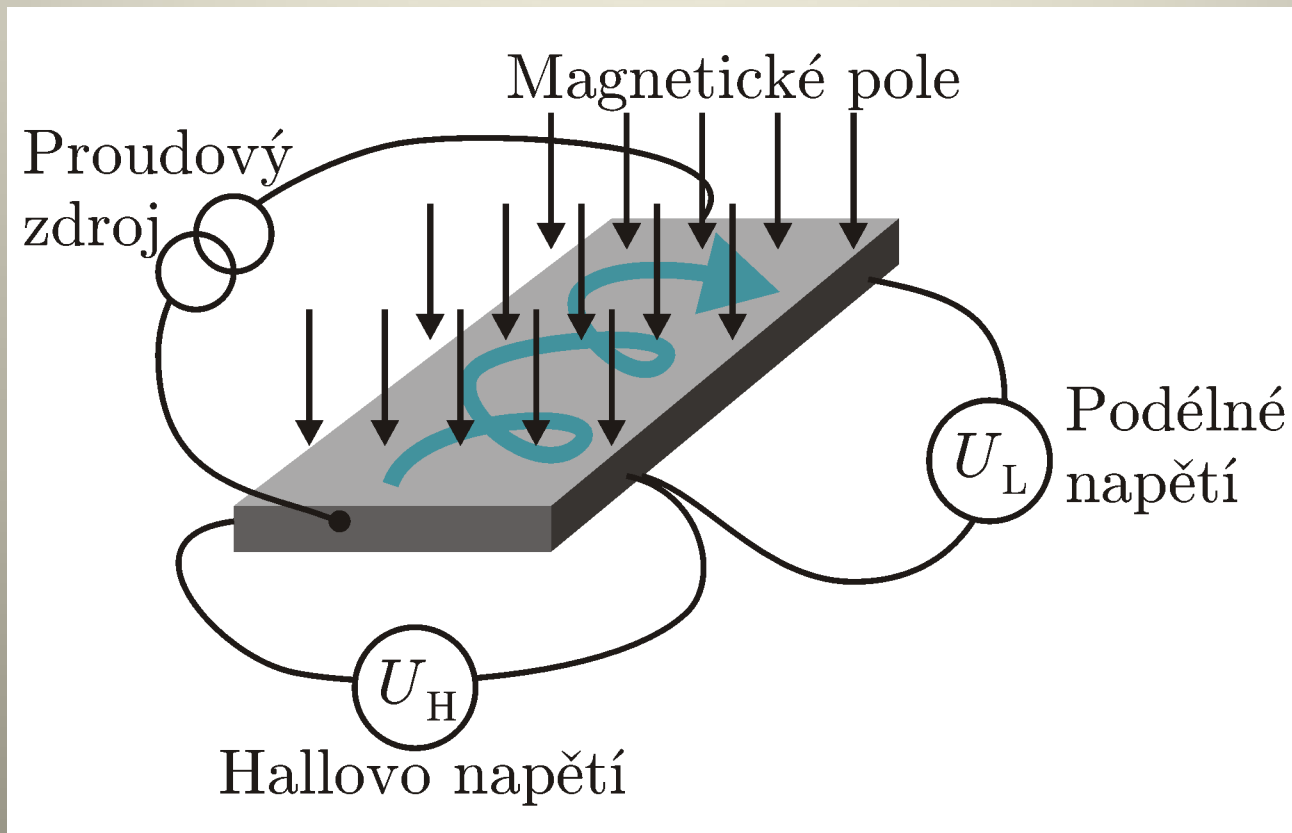


ÚFI

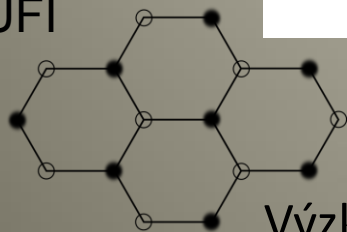


Grafen v Brně

Hallův jev



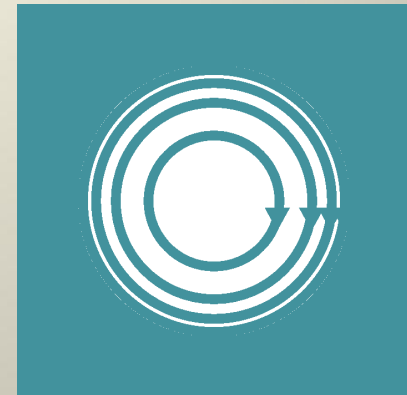
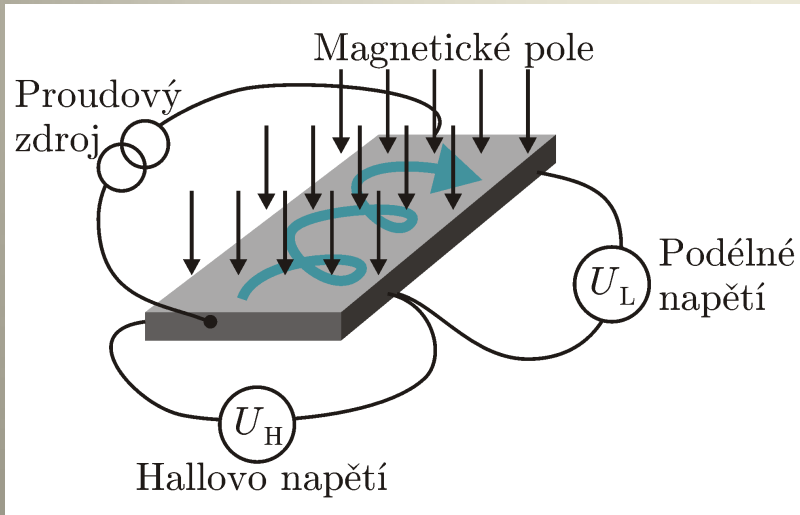
ÚFI



Výzkumná skupina prof. Šikoly, Ústav fyzikálního inženýrství, VUT v Brně

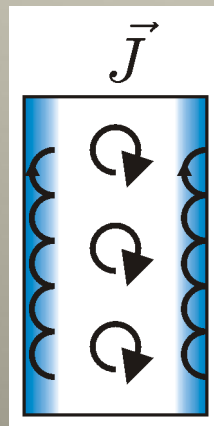
Grafen v Brně

Kvantový Hallův jev

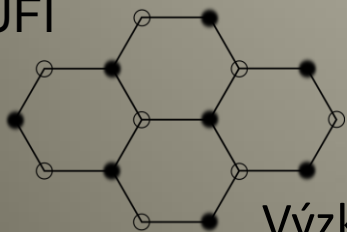


Landauovy hladiny

Proudová
hustota



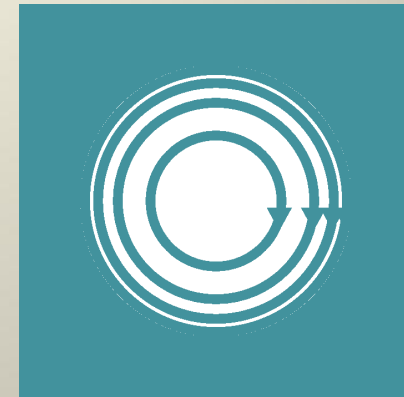
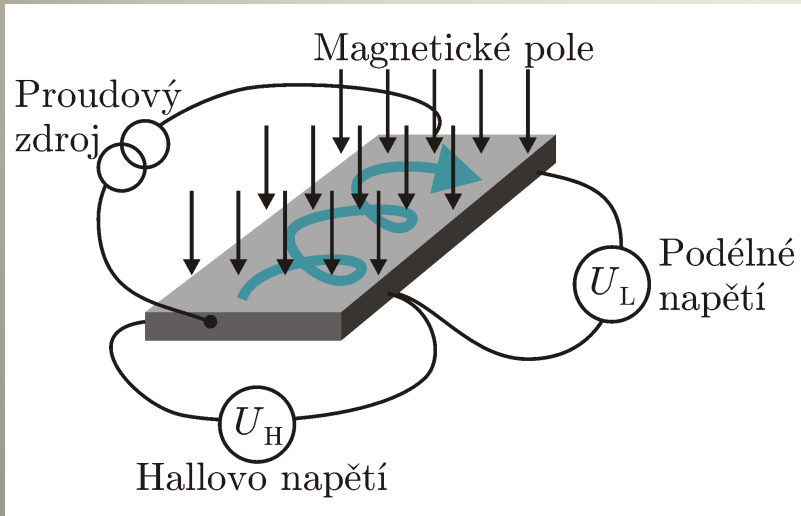
ÚFI



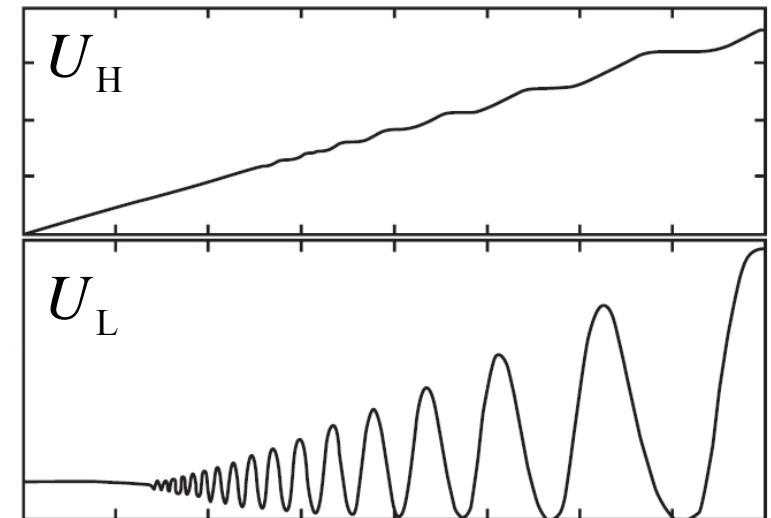
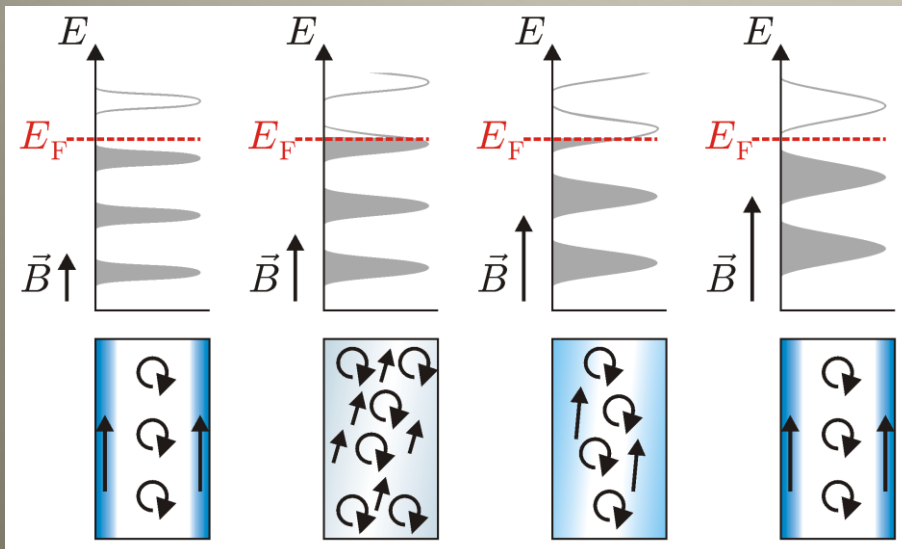
Výzkumná skupina prof. Šikoly, Ústav fyzikálního inženýrství, VUT v Brně

Grafen v Brně

Kvantový Hallův jev, Šubnikovovy – de Haasovy oscilace



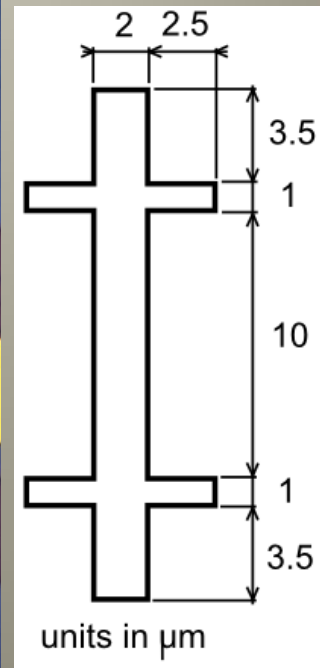
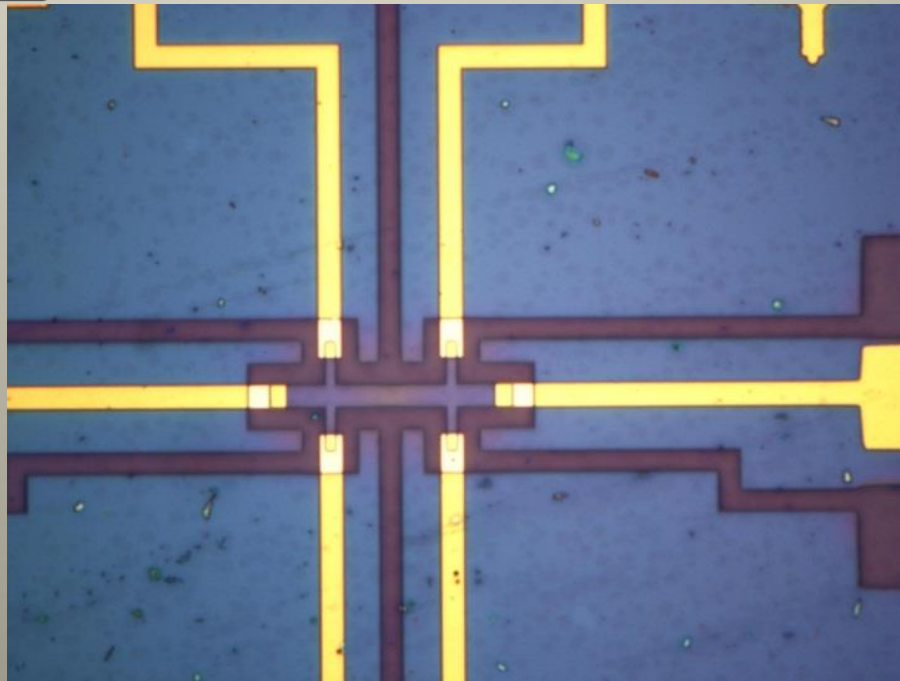
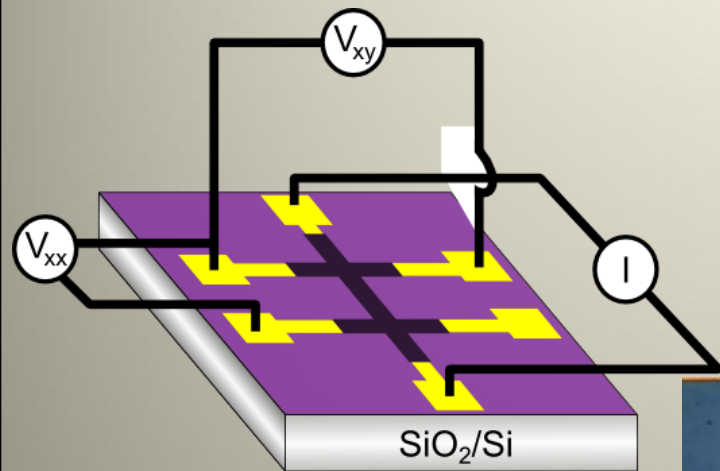
Landauovy hladiny



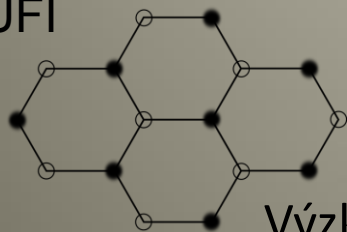
Velikost magnetické indukce B

Grafen v Brně

Měření Šubnikovových – de Haasových oscilací



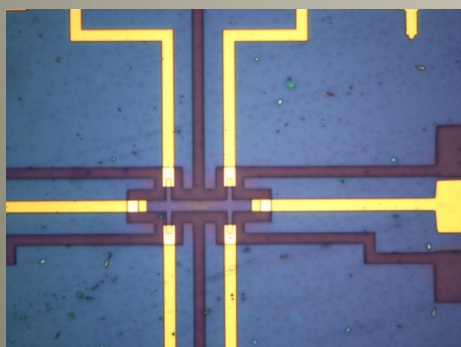
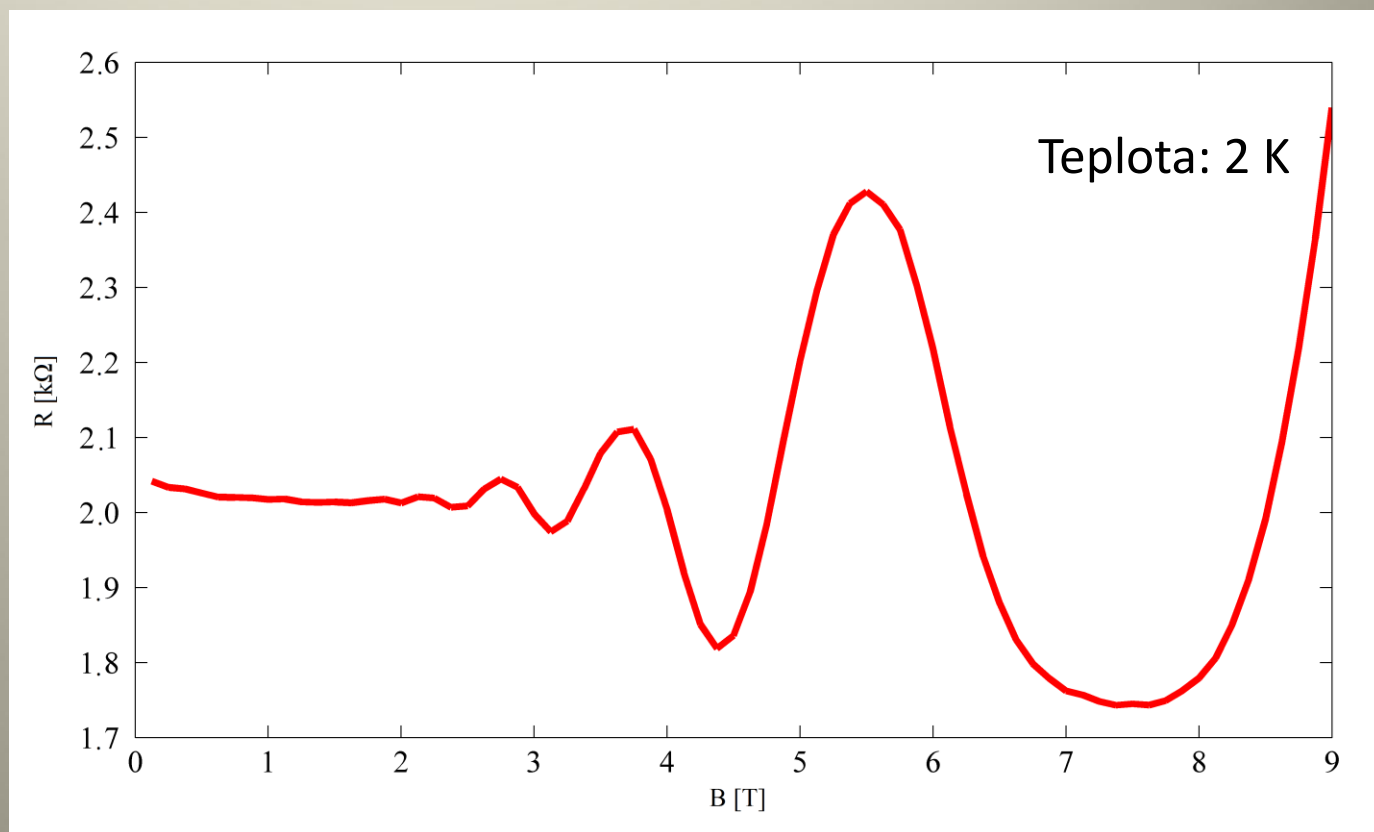
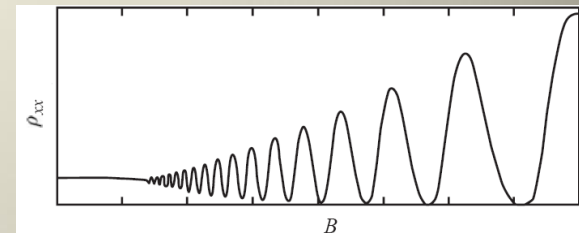
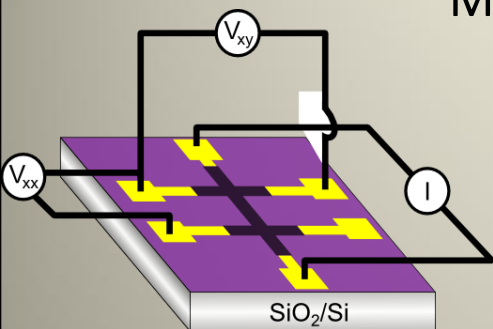
ÚFI



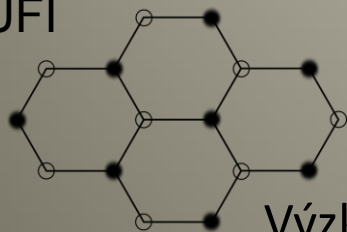
Výzkumná skupina prof. Šikoly, Ústav fyzikálního inženýrství, VUT v Brně

Grafen v Brně

Měření Šubnikovových – de Haasových oscilací



ÚFI

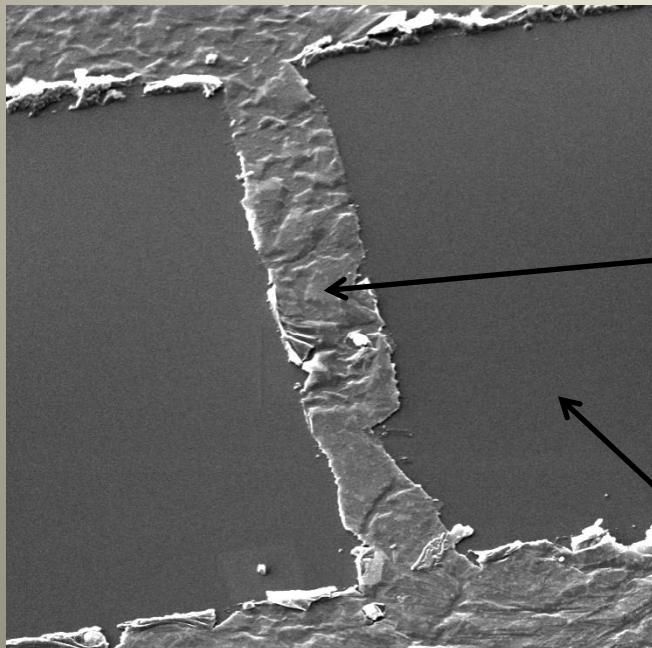


Výzkumná skupina prof. Šikoly, Ústav fyzikálního inženýrství, VUT v Brně

Grafen v Brně

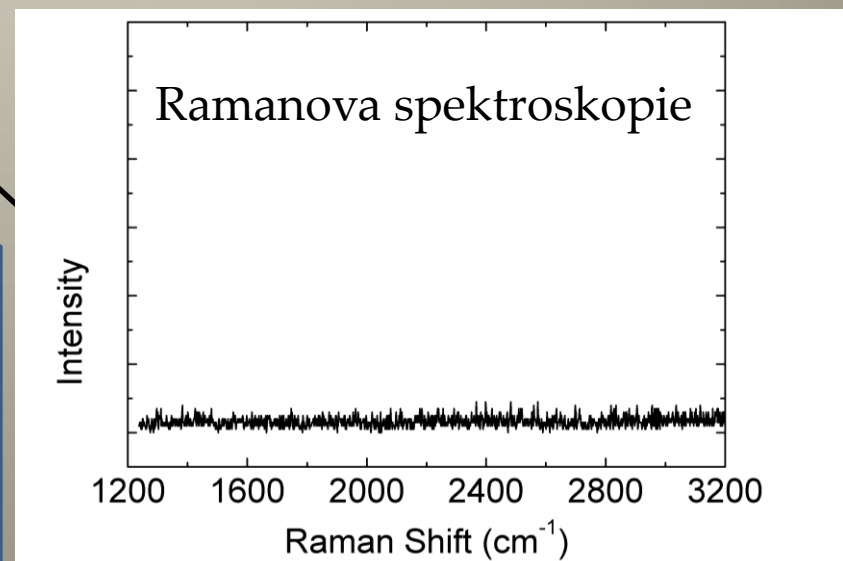
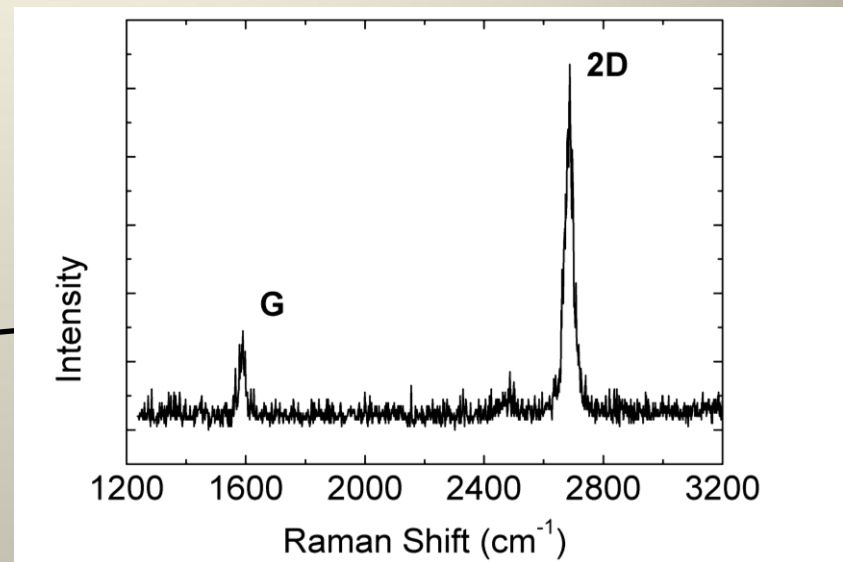
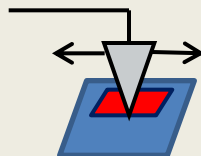
Mechanické "opracování" grafenu AFM sondou

SEM



3 μm

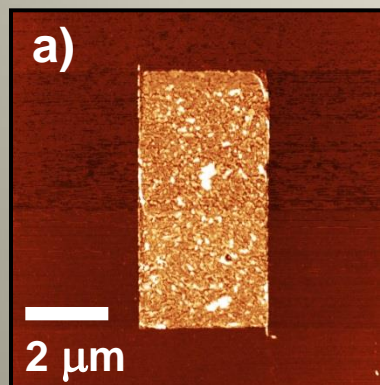
„škrábání“



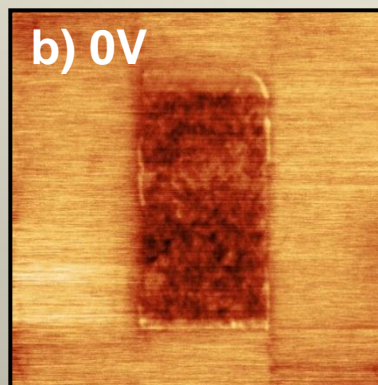
Grafen v Brně

Měření nabíjení grafenu AFM sondou pomocí Kelvinovy silové mikroskopie

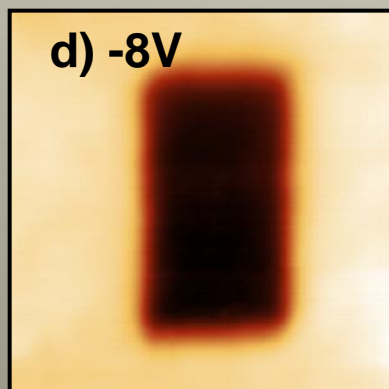
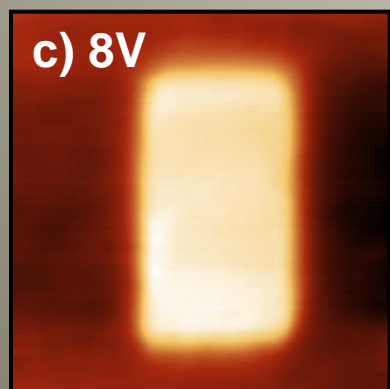
AFM
topografie



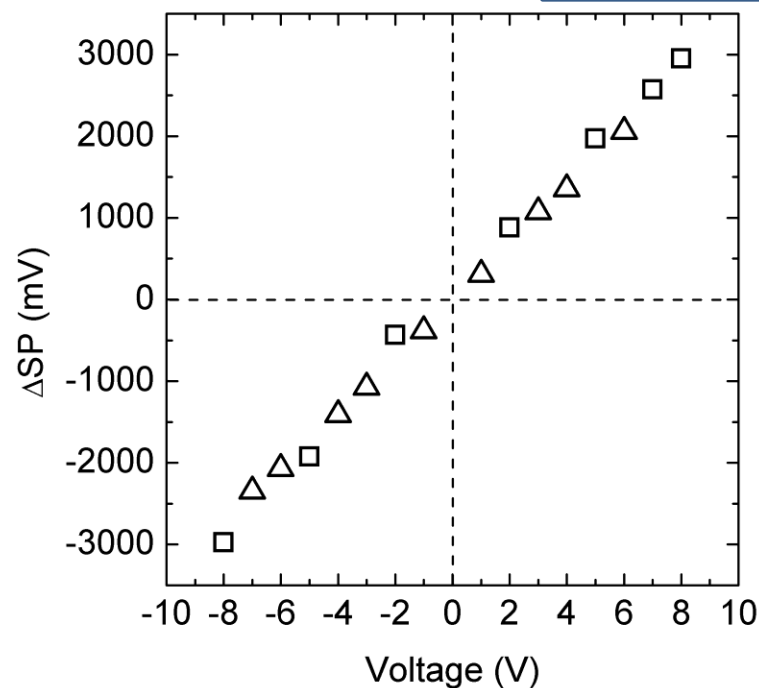
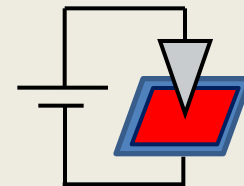
Kelvinova mikroskopie (signál úměrný náboji) před nabíjením



Kelvinova mikroskopie po nabíjení



nabíjení



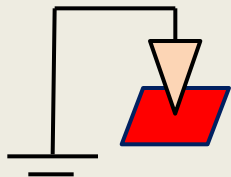
relativní vlhkost (RH) 5 %.

Grafen v Brně

Měření vybíjení grafenu pomocí Kelvinovy silové mikroskopie

před vybíjením

vybíjení



po vybíjení

1.0V

0.2V

1.0V

0.2V

RH = 5 %

4 μm

RH = 5 %

4 μm

RH = 22 %

5 μm

RH = 22 %

5 μm

0.7V

0.2V

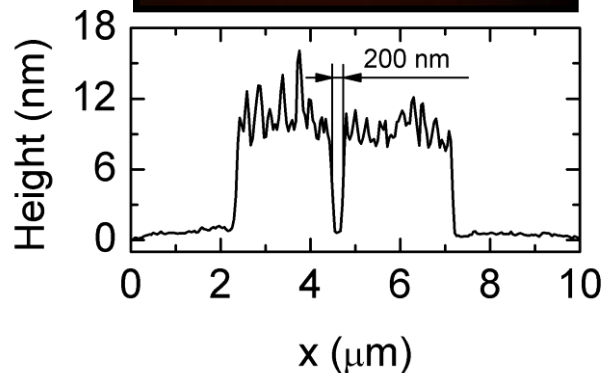
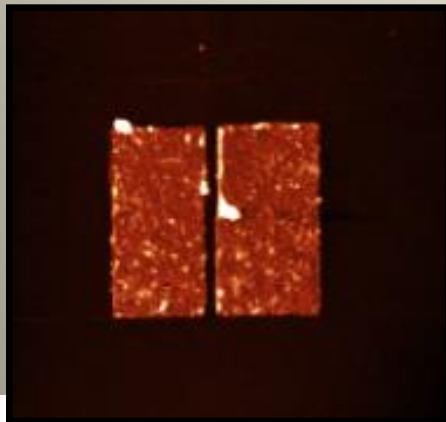
0.7V

0.2V

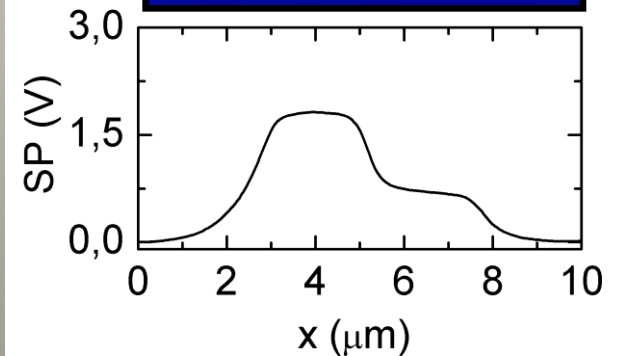
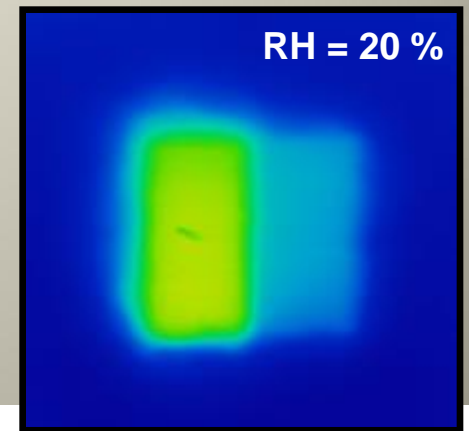
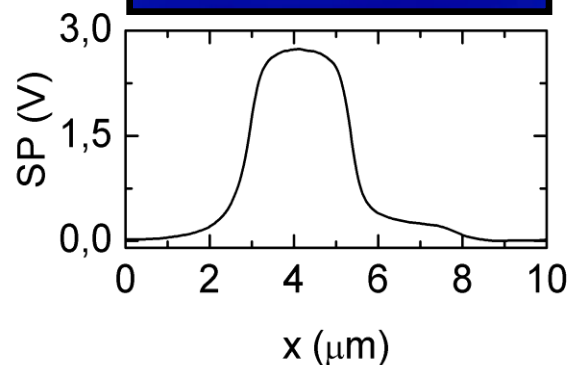
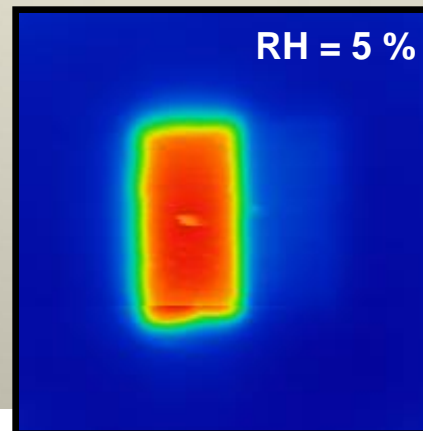
Grafen v Brně

Měření přechodu náboje mezi dvěma blízkými grafenovými vločkami

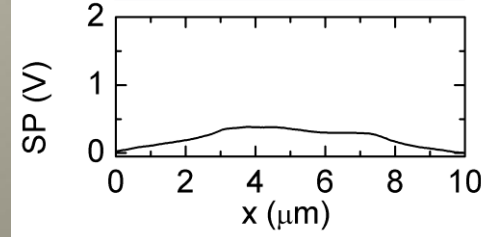
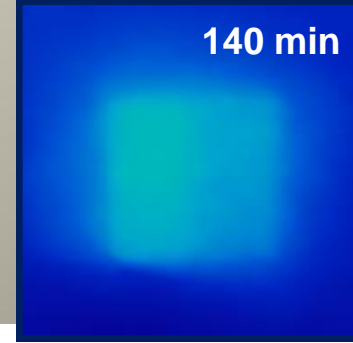
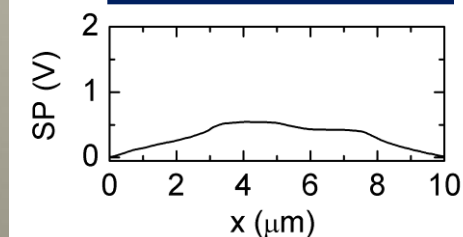
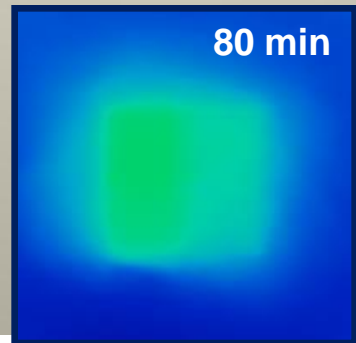
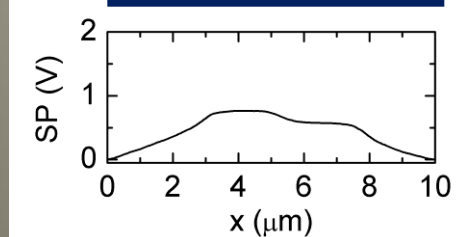
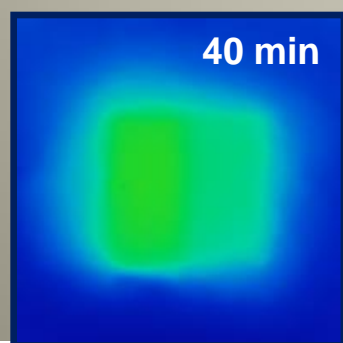
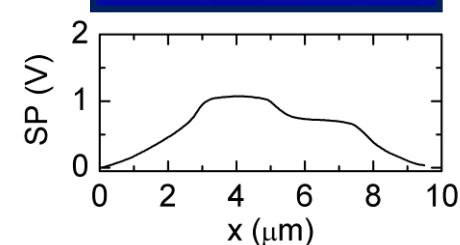
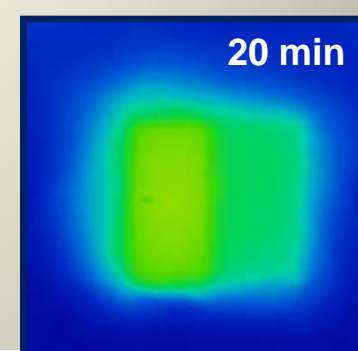
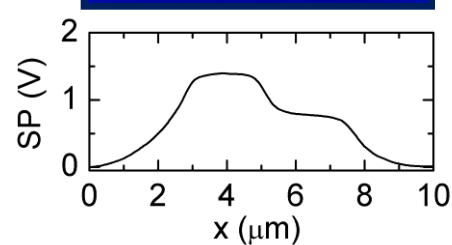
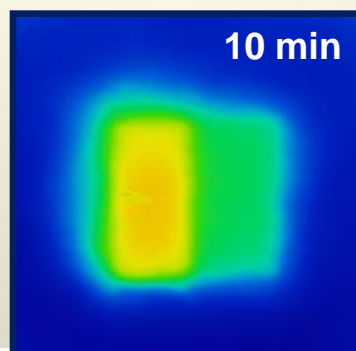
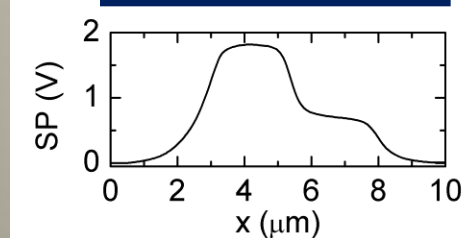
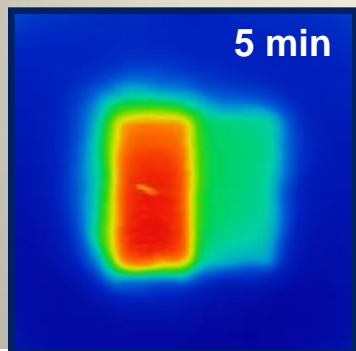
AFM topografie



Kelvinova silová mikroskopie



0 - 140 minut při RH = 30 %



Grafen v Brně (... žije).

J. Hulva

P. Procházka

M. Bartošík

J. Mach

T. Šikola

Radek

Z. Lišková

Kalousek



Výzkumná skupina prof. Šikoly na Ústavu fyzikálního inženýrství a CEITEC
Vysoké učení technické v Brně

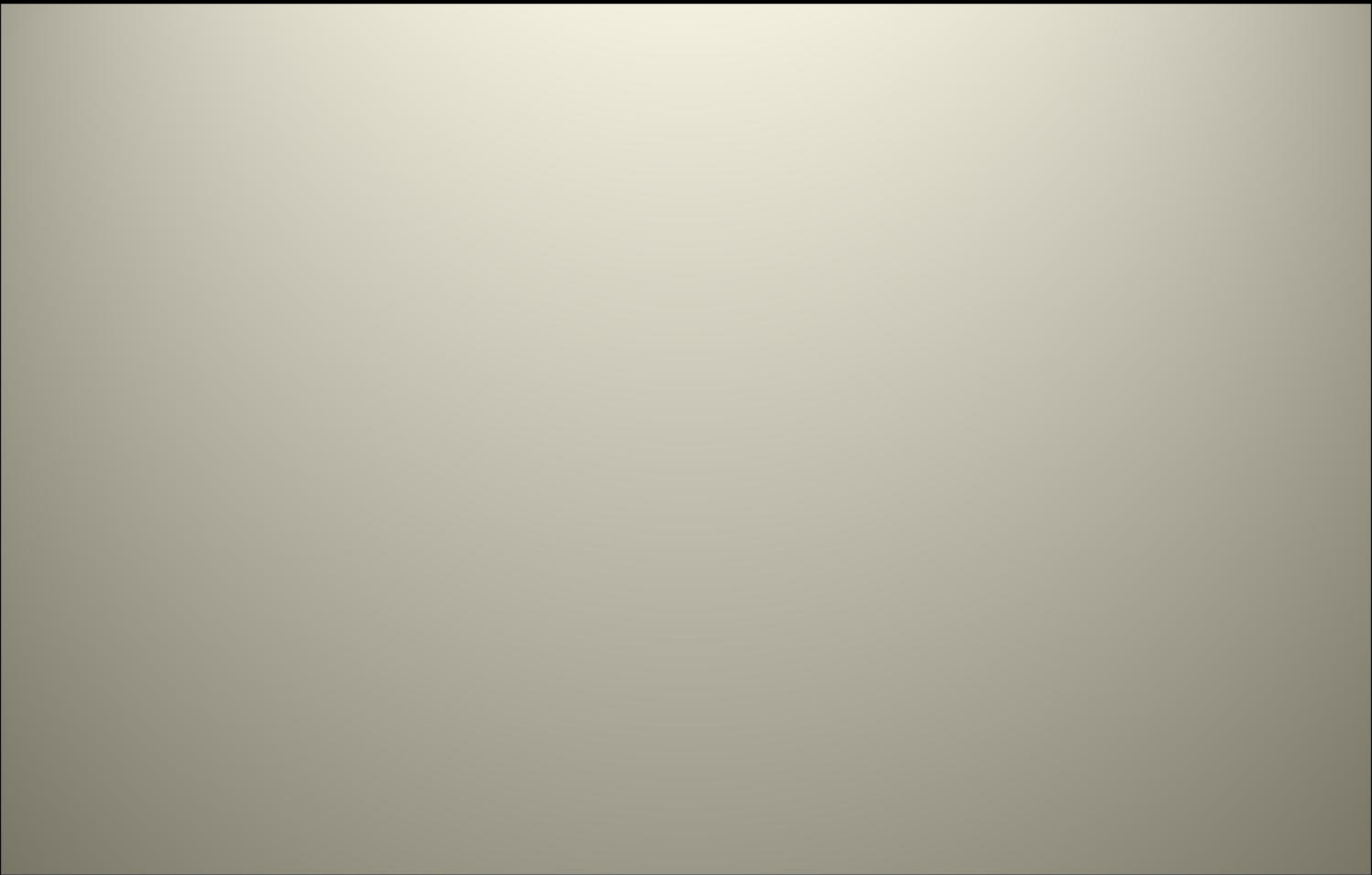




Závěr

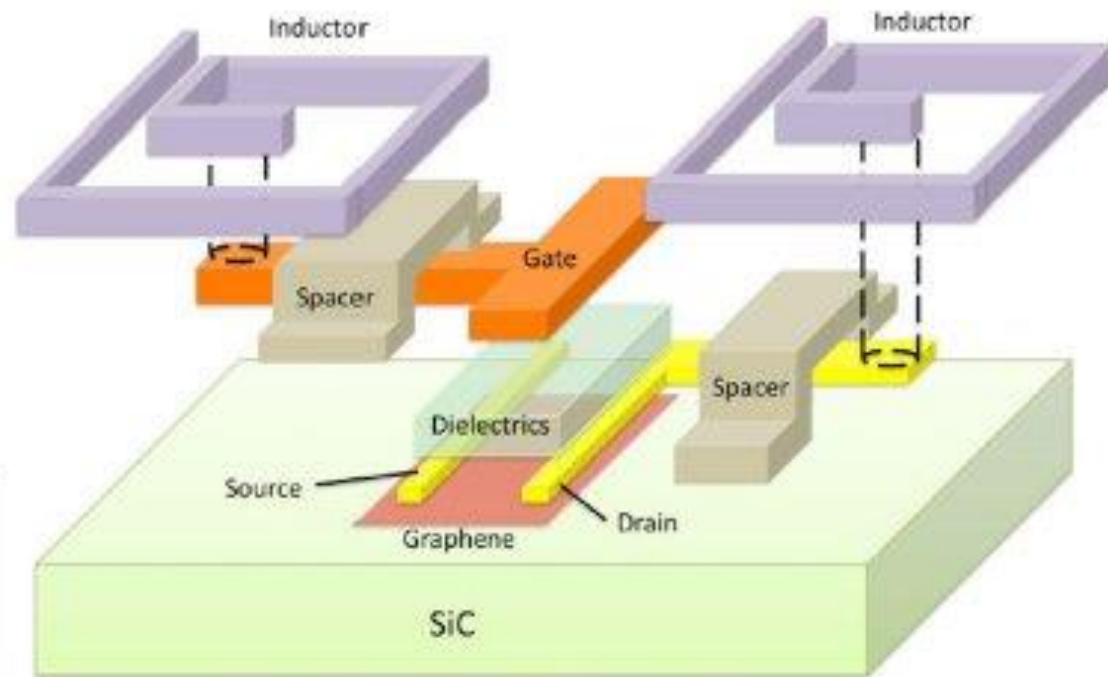
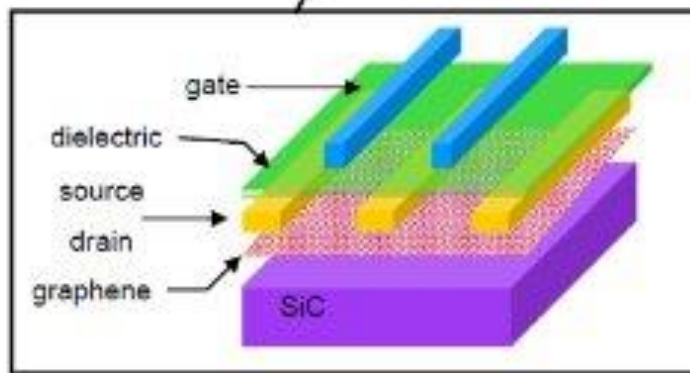
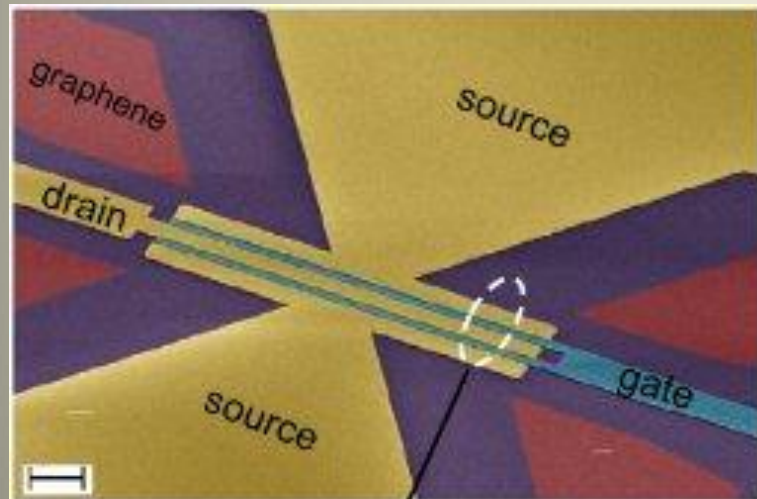


Děkuji za pozornost!



Podivuhodné vlastnosti grafenu

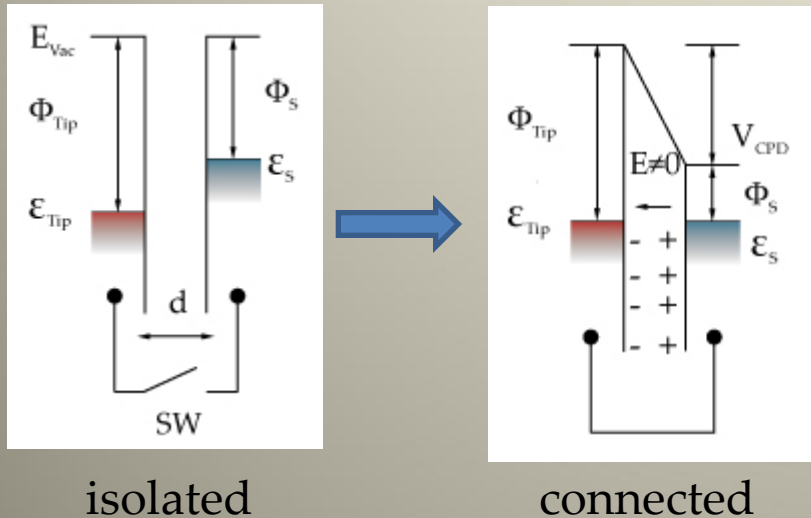
Vyrobený tranzistor s grafenovým spojem mezi emitorem a kolektorem



Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM)

- measures contact potential difference

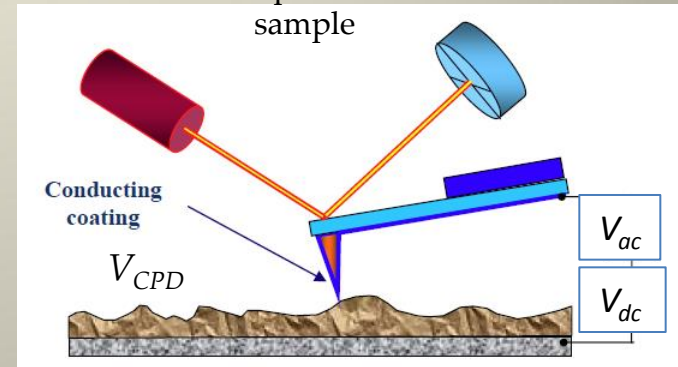
example: 2 different metal capacitor



$$V_{CPD} = \frac{1}{e} (\Phi_{Tip} - \Phi_S) \approx Q_{surf}$$

- uses electrostatic force

$$F_{el_z} = -\frac{\partial U_{el}}{\partial z} \xrightarrow[\text{metallic tip and sample}]{\text{assumption}} F_{el_z} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} V^2$$



Let the voltage is alternating

$$V = V_{dc} - V_{CPD} + V_{ac} \sin(\omega t)$$

then

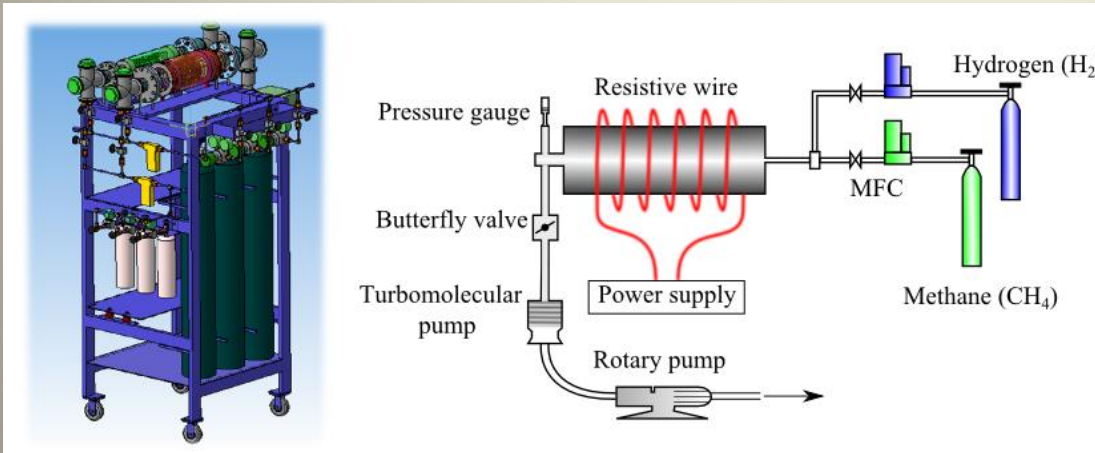
$$F_{el_z} = F_{dc} + F_{\omega} + F_{2\omega}$$

$$F_{\omega_{ac}} = -\frac{\partial C}{\partial z} (V_{dc} - V_{CPD}) V_{ac} \sin(\omega t)$$

CPD measurement (KPFM)

Experiment: 1. CVD graphene fabrication

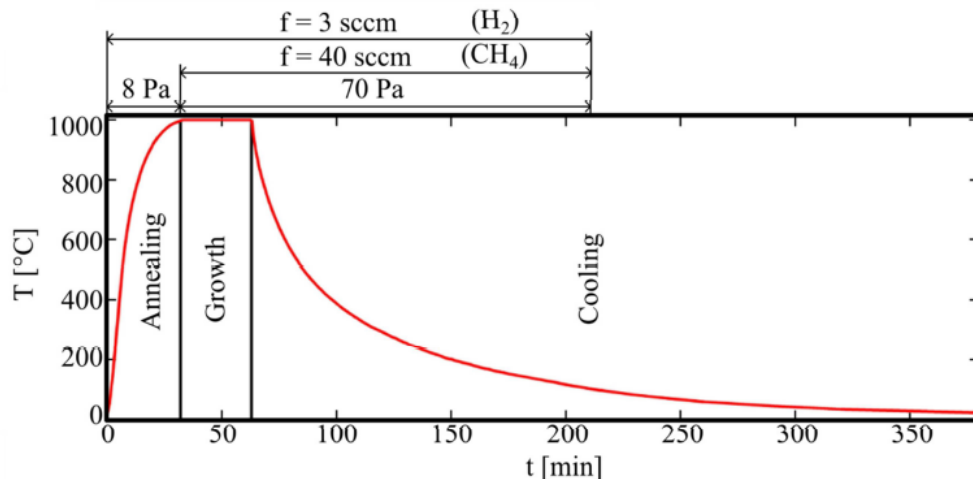
Home-built CVD reactor



Graphene growth process on Cu foil

(Li et al. Science 324, 1312, 2009)

Procházka et al.
Nanotechnology 25, 18, 2014)

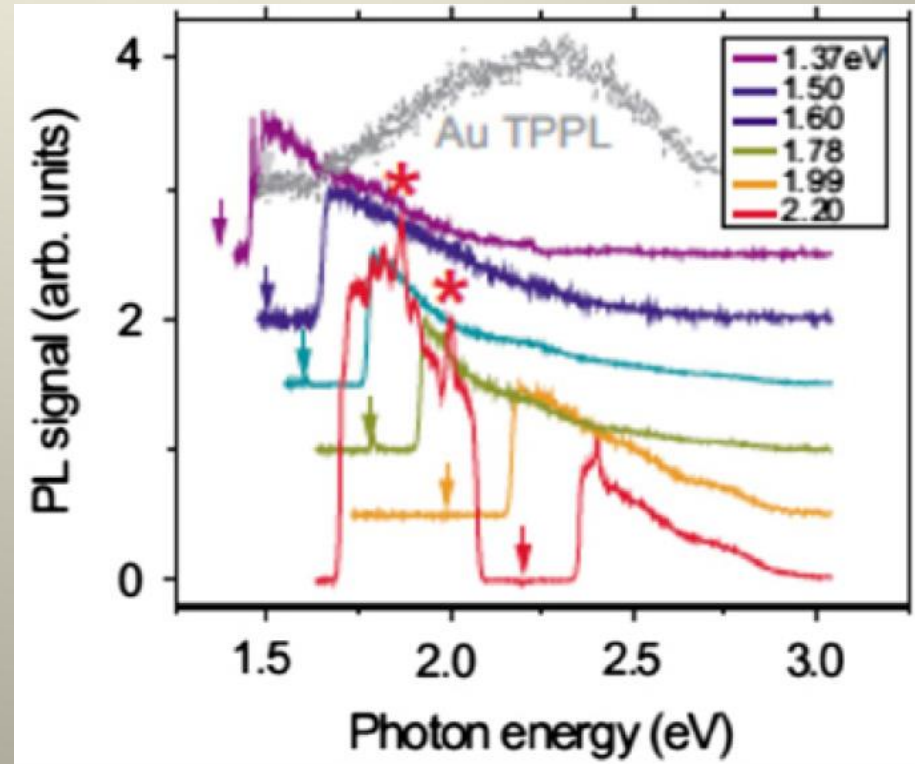
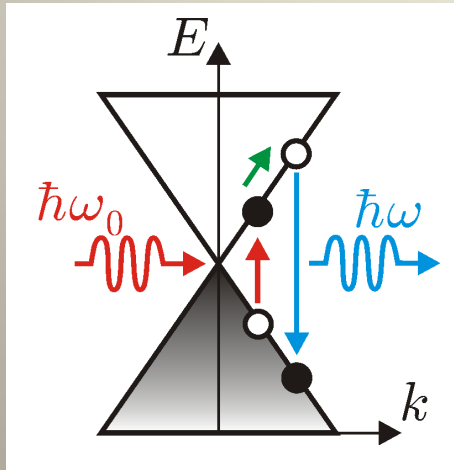


Transfer on $SiO_2(285\text{ nm})/Si$ by PMMA assisted wet transfer method.



Podivuhodné vlastnosti grafenu

Grafenový laser?



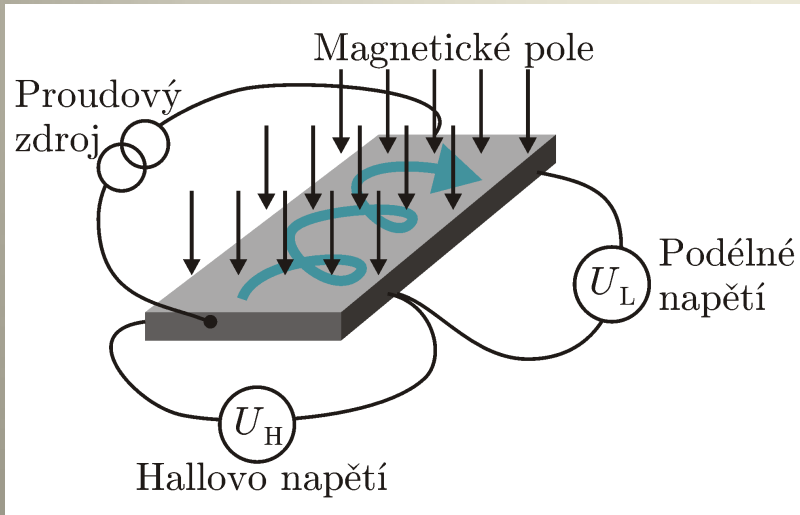
Kin Fai Mak et al., Solid State Communications, 2012



RICHARD FEYNMAN predicted the rise of nanotechnology in a landmark 1959 talk at Caltech.

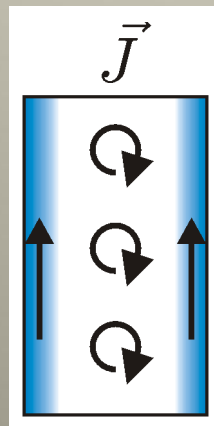
Grafen v Brně

Kvantový Hallův jev



Landauovy hladiny

Proudová
hustota



ÚFI

