

UNIwersytet WarMińsko-Mazurski w Olsztynie

Wydział Nauk Ekonomicznych

Kierunek: Zarządzanie i Inżynieria Produkcji



Wiktor Roch

Nr albumu: 107355

Temat: Grafen i jego zastosowanie w technice

Praca inżynierska wykonana:

w Katedrze Technologii Materiałów i Maszyn

pod kierunkiem

Dr inż. Andrzeja Lempaszka

Olsztyn 2015

UNIVERSITY OF WARMIA AND MAZURY IN OLSZTYN

FACULTY OF ECONOMIC SCIENCES

Specialization: Management and Production Engineering



Wiktor Roch

Album numer: 107355

Topic: Graphene and it's application in engineering

Bachelor Thesis written in Department of:

Materials and Machines Technology

Under supervision of:

Dr. Eng. Andrzej Lempaszek

Olsztyn 2015

Spis treści

| | |
|--|----|
| 1. Streszczenie..... | 5 |
| 2. Wprowadzenie | 6 |
| 3. Teoria | 8 |
| 3.1. Właściwości grafenu | 8 |
| 3.2. Elektronowa struktura dwuwarstwowego Grafenu | 14 |
| 3.3. Transport ładunków elektrycznych w grafenie | 17 |
| 4. Zastosowanie grafenu w różnych dziedzinach nauki i techniki | 20 |
| 4.1. Przemysł lotniczy i kosmiczny | 20 |
| 4.2. Elektrotechnika | 26 |
| 4.3. Inne zastosowania..... | 31 |
| 5. Sposoby uzyskiwania grafenu | 34 |
| 5.1. Metody epitaksjalne i CVD | 35 |
| 5.2. Otrzymywanie grafenu z tlenku grafitu..... | 38 |
| 5.3. Metoda bezpośredniej eksfoliacji | 40 |
| 6. Perspektywy nowego materiału | 42 |
| 7. Podsumowanie | 45 |
| 8. Słownik pojęć..... | 46 |
| 9. Bibliografia | 48 |

TABLE OF CONTENTS

| | |
|--|----|
| 1. Executive summary | 5 |
| 2. Introduction | 6 |
| 3. Theory | 8 |
| 3.1. The properties of graphene | 8 |
| 3.2. The electronic structure of the two-layer graphene | 14 |
| 3.3. Trucking electric in graphene | 17 |
| 4. The application of graphene in various fields of science and technology | 20 |
| 4.1. Aerospace industry | 20 |
| 4.2. Electrical | 26 |
| 4.3. Other application | 31 |
| 5. Methods for obtaining graphene | 34 |
| 5.1. Methods for epitaxial and CVD | 35 |
| 5.2. Preparation of graphene from graphite oxide | 38 |
| 5.3. Direct method of exfoliation | 40 |
| 6. Prospects for new material | 42 |
| 7. Summary | 45 |
| 8. Glossery..... | 46 |
| 9. Bibliography: | 48 |

1. Streszczenie

Praca opisuje innowacyjny materiał grafen, który wywołał bardzo dużo zamieszania na świecie i wśród naukowców. Grafen przedstawiono w oparciu o różne, związane z nim prace naukowe. W pracy skupiono się na zagadnieniach teoretycznych, zastosowaniu grafenu w różnych dziedzinach nauki i techniki, popularnych i innowacyjnych sposobach produkcji, jak i perspektywach które niesie z sobą ten materiał. Na końcu pracy została zamieszczona literatura, słownik pojęć, strony internetowe, artykuły, książki, dzieła naukowe polskie i zagraniczne.

The work describes the innovative material graphene, which caused a lot of confusion in the world and among scientists. Presenting graphene based on the different scientific works related to the topic of graphene. The study focused on theoretical issues, the use of graphene in various fields of science and technology, popular and innovative methods of production and the prospects that brings graphene. At the end of the work there is published literature, glossary, websites, articles, books, research works of Polish and foreign.

2. Wprowadzenie

Istnienie węgla w postaci grafenu przewidywano już kilkadziesiąt lat temu (termin grafen wprowadzono w latach 80 ubiegłego wieku). Jednak trudno było wyizolować na tyle duże ilości grafenu, aby móc je zidentyfikować i opisać ich choćby podstawowe własności fizyczne. Po raz pierwszy w 2004 roku udało się dokonać tego rosyjskim badaczom Andre Geim i Konstantin Novoselov z uniwersytetu w Manchesterze, 5 października 2010 roku zostali nagrodzeni Nagrodą Nobla z fizyki.



Andre Geim i Konstantin Novoselov [1]

Grafen stał się czołowym tematem w nanonauce w roku 2000, w szczególności, gdy otrzymano wysokiej jakości grafen o grubości atomowej i rozbudowy w dwuwymiarowym zakresie mikrometru. Został wyizolowany, a jego właściwości okazały się przełomowe. Grafen ma dwie unikalne cechy:

- boczne wielkości do kilkadziesiątu mikro metrów lub większy
- konfinement\$ kwantowy z atomowo cienkiej blachy.

Zapewnia on doskonałe warunki do odkrywania nowych właściwości materiałów, projektowania oraz zwiększenia wydajności. Teraz, po rozlegle prowadzonych badaniach, które trwały prawie dziesięć lat, grafen przeniósł się daleko poza zastosowania elektroniczne i zaczął rozciągać się w szerokim zakresie dziedzin naukowych[2].

Badania prowadzone w Polsce nad grafenem rozpoczęły się w 2007 roku w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych (ITME). Efektem badań jest unikalna, opatentowana technologia otrzymywania epitaksjalnych warstw grafenu. Sposób ten jest na tyle ważnym osiągnięciem, że stał się obiektem badań w wielu laboratoriach w Polsce i na świecie.

Prowadzony \$w ITME rozwój technologii grafenu i jego badania na Wydziale Fizyki Uniwersytetu (WF UW) były finansowane w ramach projektu koordynowanego przez European Science Foundation, o nazwie „Graphene Transistor” (EPIGRAT). Zadaniem ITME ich jest opracowanie technologii wytwarzania grafenu o określonej jakości umożliwiającej otrzymywanie tranzystorów wysokich częstotliwości w procesorach [3][4].

3. Teoria

3.1. Właściwości grafenu

Szóstym elementem układu okresowego jest węgiel. Posiada dwa izotopy stabilne, oraz zerowy jądrowy moment magnetyczny. Reakcja $3\alpha \rightarrow {}^{12}\text{C}$ jest głównym źródłem energii dla czerwonych olbrzymów. Węgiel odgrywa istotną rolę w reakcjach jądrowych gwiazd ciągu głównego, za pomocą tak zwanego cyklu CNO. Atom węgla ma sześć elektronów, dwa z nich tworzące zamkniętą $1S^2$ powłokę (powłoka helu) i cztery benzynowych $2S$ i $2P$ stanu. Podstawowy stan atomowej konfiguracji jest $2S^2 2P^2$ o łącznej $S=1$ wirowania, całkowity moment orbitalny $L=1$ i łączna kątowa chwili $J=0$ (multiplet stanu podstawowego 3P_0). Pierwszy stan wzbudzony, z multipletu $J=1, {}^3P_1$, ma energię $16,4 \text{ cm}^{-1} \approx 2 \text{ meV}$, co daje szacunkową wartość siły z sprzężenia obrotu orbit w atomie węgla. Stan o najniższej energii, z konfiguracją $2S^1 2P^3$, ma energię $33\,735.2 \text{ cm}^{-1} \approx 4.2 \text{ eV}$ więc jest to dodatkowa energia na wzbudzenie $2S$ elektronu w stanie $2P$. Na pierwszy rzut oka, to mogłoby znaczyć, że węgiel powinien zawsze być dwuwartościowy, z powodu istnienia dwóch $2P$ elektronów podczas, gdy $2S$ elektrony są chemicznie dość obojętne. Ten wniosek jest jednak błędny. Zwykle węgiel jest czterowartościowy, ze względu na tworzenie się hybrydyzacji SP stanu elektronów, zgodnie z koncepcją „rezonansu” L. Paulinga [6].

Gdy całkowita energia atomów z molekuł lub substancji stałych spada ze względu na nasunięcie funkcji fali elektronów w różnych miejscach i powstają orbitale molekularne (w cząsteczkach) lub zespoły energetyczne (w ciałach stałych) na kompaktowe wprowadzenie do wiązań chemicznych w ciałach stałych. Ten zysk energii może być wystarczający aby pobudzić $2S$ elektron w stanie $2P$ w atomie węgla.

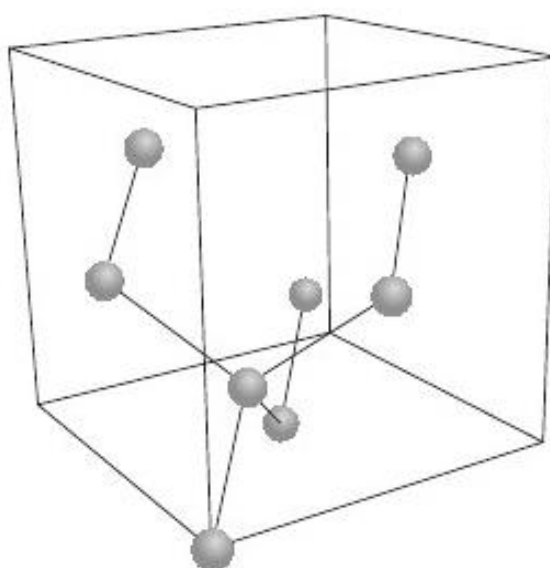
W celu zmaksymalizowania energii uzyskanej podczas tworzenia wiązania kowalencyjnego, nakładanie się funkcji falowych z tymi, na sąsiednich atomach powinno być również maksymalne. To jest możliwe, jeżeli sąsiadujące atomy są usytuowane, w takich kierunkach z atomami centralnymi, że atomowe funkcje fali są na optymalnej wartości. Im większa wartość tym silniejsze jest wiązanie. Istnieją cztery funkcje bazowe odpowiadające sferycznym harmonicznym [7].

Które są transformowane za pomocą rotacji Kartezjańskiego układu współrzędnych x, y i z . Przypomnijmy, że promieniowe elementy funkcji S i P w najprostszym przybliżeniu są równe co do wielkości i mogą być pominięte, wraz z czynnikiem stałym $1/\sqrt{4\pi}$, co nie jest istotne znaczące.

$$|s|=1$$

$$|x| = \sqrt{3} \sin\vartheta \cos\varphi, \quad |y| = \sqrt{3} \sin\vartheta \sin\varphi, \quad |z| = \sqrt{3} \cos\vartheta,$$

Wyjaśnię charakter struktury krystalicznej układu okresowego grupy IV pierwiastków [rys.3.1.1].



Rys.3.1.1 Chemiczne wiązania struktury diamentu

Funkcje falowe odpowiadają w tak zwanym stanie SP^3 atomowi węgla, w którym wszystkie wiązania chemiczne są równoważne. Inną możliwością jest to, aby trzy SP elektrony z hybrydy wiązań kowalencyjnych posiadały jeden P elektron z specjalnym przeznaczeniem. Jeśli jeden powtórzy zachowanie powyższego z mniejszej podstawy wliczając funkcje S, x i y następuje wówczas maksymalne nasunięcie:

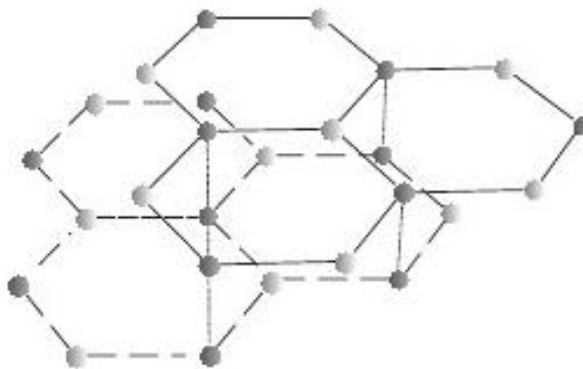
$$1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(s + \sqrt{2}x)$$

$$2 = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}x + \frac{1}{\sqrt{2}}y$$

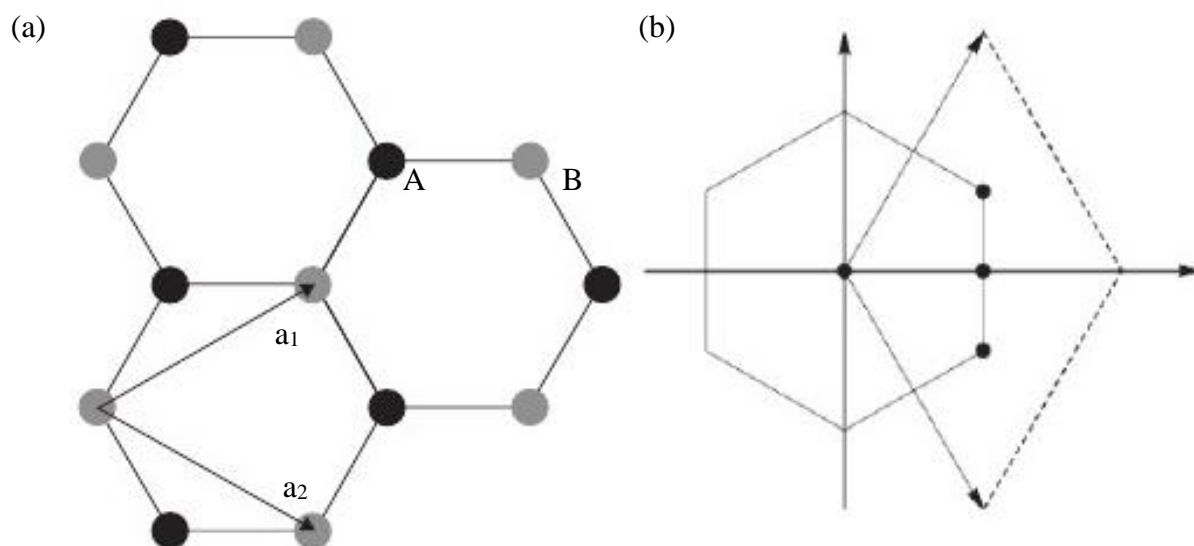
$$3 = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}x - \frac{1}{\sqrt{2}}y$$

Komunikujące się orbity mają maksymalną wartość w x y w płaszczyźnie separowanej przez kąty 120° . Są one nazywane wiązaniami σ . Ostatni elektron wraz z P orbitą prostopadłą do płaszczyzny (funkcji z) tworzy formy wiązania π . W związku z powyższym stanem SP^2 charakteryzowany jest przez potrójne współrzędne atomu węgla. Stan (SP^2) jest dlatego charakterystyczny przez potrójną współrzędną atomu węgla, w kontraście z czterokątnymi współrzędnymi dla stanu SP^3 . To jest przypadek grafitu.

Grafen ma kształt plastra miodu, który jest pokazany poniżej. Sieć krystaliczna Bravais'a jest trójkątna, wraz z wektorową siecią krystaliczną.



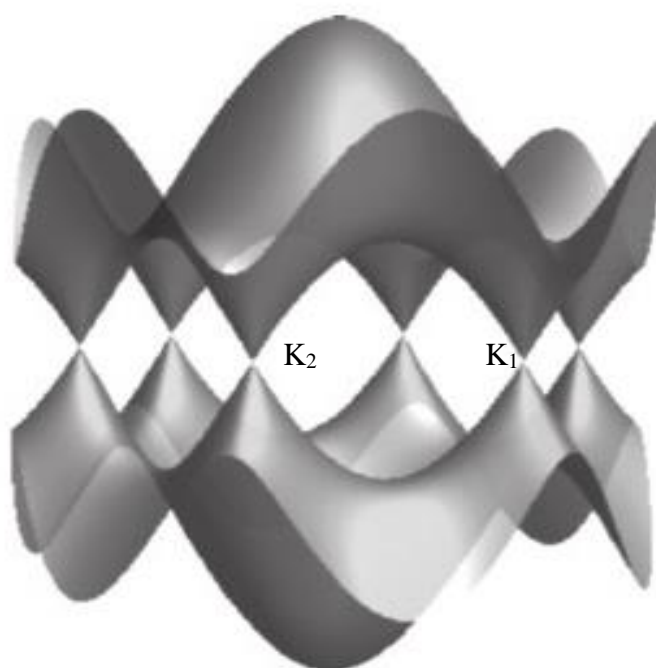
Rys.3.1.2 Struktura grafenu. Atomy węgla należące do dwóch różnych pod sieci krystalicznych są pokazane jako ciemna i jasna szarość.



Rys.3.1.3 (a) Kratowy plaster miodu, pod sieć krystaliczna A i B przedstawia jako czarne i szare. (b) Wzajemne wektory kratowe i kilka specjalnych punktów Strefy Brillouina.

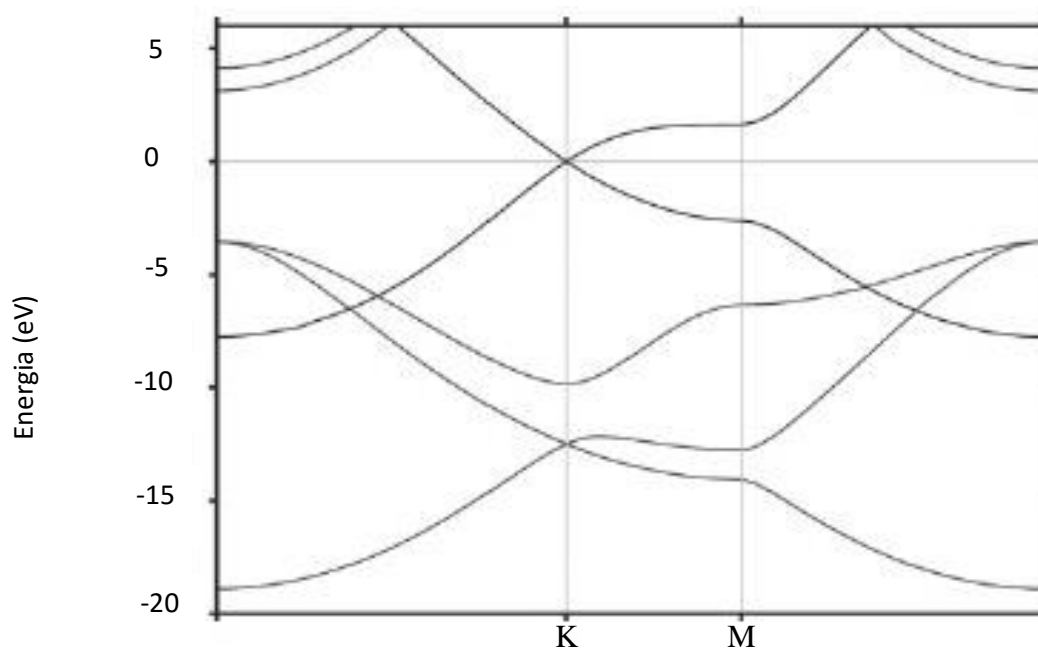
$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \quad \vec{a}_2 = -\frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}),$$

Gdzie $a \approx 1,42 \text{ \AA}$ jest najbliższe sąsiedniego dystansu. Odpowiada to na tak zwane sprzężenie wiązania węgiel-węgiel (jak w benzenie) pośredniemu pomiędzy pojedynczymi i podwójnymi wiązaniami, o długościach $r_1 \approx 1,54 \text{ \AA}$ i $r_2 \approx 1,31 \text{ \AA}$.



Rys.3.1.4 Spektrum energii elektronów w grafenie w najbliższym sąsiednim przybliżeniu.

Punkty K i K' różnią się wzajemną kratownicą wektorowa $\vec{b} = \vec{b}_1 - \vec{b}_2$, więc punkt K' jest ekwiwalentny do K. Aby pokazać to wyraźnie, należy użyć większych wymiarów jednostek komórki, wraz z sześcioma stożkowymi punktami.



Rys.3.1.5 Struktura pasma grafenu [8]

Prowadzi to do osiodłanych punktów widma energii elektronów (3.1.4 i 3.1.5), wraz z osobliwością Van Hove w stanie gęstości elektronów, $\delta N(E) \propto -\ln|E - E_M|$. [9]Pozycja osobliwości to:

$$E_{M-} = t + t' - 3t'' \approx -2,05eV$$

i

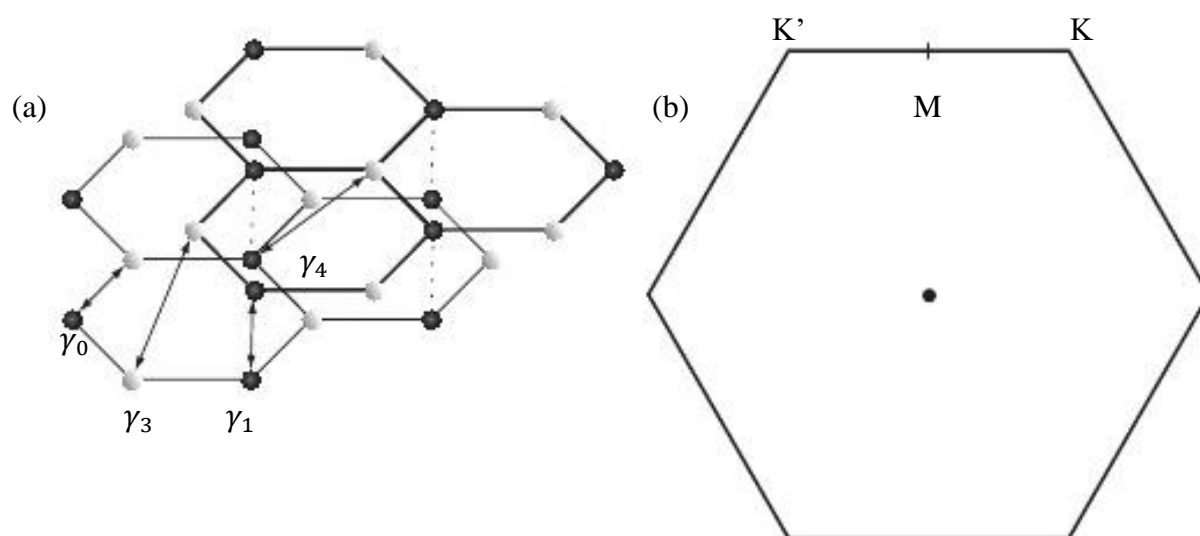
$$E_{M+} = t + t' + 3t'' \approx 1,91eV$$

W przypadku idealnego grafenu doliny są oddzielone. Jeśli dodamy trochę niejednorodności (elektrycznie zewnętrzne, pole magnetyczne, zaburzenia itp.), które są gładkie w skali atomowej, otrzymuje się doliny dolin przypominające niezależne od Fourieraowskich składników potencjału zewnętrznego o bardzo małej fali wektora. Poniżej zostanie rozpatrzona ta sytuacja. Powinniśmy pamiętać, że nie ma żadnych ostrych (atomowa skala) niejednorodności na granicy między różnymi dolinami.

Wewnętrzny stopień swobody, który jest tylko częścią ‘prawdziwego’ fermionu Dirac, jest w przypadku grafenu wskaźnikiem sieci krystalicznej. Obrócona orbita prowadzi do połączenia pseudo prawdziwego obrotu i utworzenia luki. Defekt ten może znacznie zwiększyć sprzężenie obrotu orbit i oddziaływanie efektów, które są istotne. W następnym rozdziale zostanie przedstawiona elektronowa struktura grafenu dwuwarstwowego.

3.2. Elektronowa struktura dwuwarstwowego Grafenu

Przez oddzielenie grafenu można uzyskać kilka warstw atomów węgla. Dwuwarstwowy grafen jest szczególnie interesujący. Jego elektroniczna struktura może być zrozumiana w ramach silnie wiążącego modelu. Krystaliczna struktura dwuwarstwowego grafenu jest pokazana na rysunku 3.2.1. Podobnie jak grafit, druga warstwa jest obrócona o 60° w stosunku do pierwszej. W graficie, taka konfiguracja jest powtórzona, co jest nazywane układem Bernala. Kratownica posiada dwie warstwy, które leżą dokładnie jedna na drugiej, ze znacznym parametrem hopping γ_1 pomiędzy nimi, przy czym nie ma podsieci krystalicznej B dwóch warstw. Parametr $\gamma_1 = t_\perp$ jest zwykle przyjmowany jako 0,4 eV, z danych elektronicznej struktury grafenu[10], który jest rzędem wielkości mniejszej od najbliższej sąsiadującej przestrzeni zmiennego parametru $\gamma_0 = t$. Najprostszy model który odpowiada tylko tym procesom jest opisany jako Hamiltonian.



Rys.3.2.1 (a) Struktura krystaliczna dwuwarstwowego grafenu; zmienne parametry są pokazane. (b) Specjalne punkty w strefie Brillouin dla dwuwarstwowego grafenu.

Dla trzeciej warstwy atomów węgla są dwie możliwości: może być obrócony biorąc pod uwagę drugą warstwę nawet o -60° lub 60° . W pierwszym przypadku, trzecia warstwa leży dokładnie na pierwszej warstwie, z płaszczyzną w kolejności a b a. W drugim przypadku, oznaczona struktura jako aba. W objętości grafitu, najbardziej stabilnym stanem oddziaływania Bernal ułożenia, abab... Aczkolwiek, rombowy grafen z ułożenia abcabc... także istnieje, tak jak turbo statyczność grafenu z nieregularnym ułożeniem.

Rozważamy tu ewolucję struktury elektronicznej N- warstwy grafenu razem z innym położeniem wzrostu N [11]. Po pierwsze omówimy temat położenia Bernala. Będziemy ograniczać się do stworzenia tylko najprostszego modelu z parametrami $\gamma_0 = t$ i $\gamma_1 = t_\perp$, nie biorąc pod uwagę innych zmiennych parametrów γ_i . W przypadku dwuwarstwowego grafenu to współdziała z Hamiltonianem.

Aby podsumować tę część pracy, zostanie policzona gęstość stanu

$$N(E) = 2 \int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} \delta(E - E(\vec{k}))$$

Całkowanie doprowadzi nas do strefy Brillouina, o kształcie plastra miodowej kratownicy. Małe energie $E \rightarrow 0$ wniosły wkład do nadchodzącej bliskości punktów K i K' i $E = E(\vec{q})$ zależą od pierwszego zbliżenia modułów wektora falowego. Tak więc, otrzymujemy:

$$N(E) = 2 * 2 \int_0^\infty \frac{dq q}{2\pi} \delta(E - E(\vec{q})) = \frac{2}{\pi} \frac{q(E)}{|dE/dq|}$$

Dla przypadku pojedynczej warstwy grafenu:

$$N(E) = \frac{2}{\pi} \frac{|E|}{\hbar^2 v^2}$$

i dla gęstości dla stanu zanikającego linowo jak $E \rightarrow 0$.

$$N(E) = \frac{2m^*}{\pi \hbar^2}$$

i dla gęstości stanu ciągłego. Kończąc dla spektrum gęstości stanu rozbieżnego $E \rightarrow 0, N > 2$:

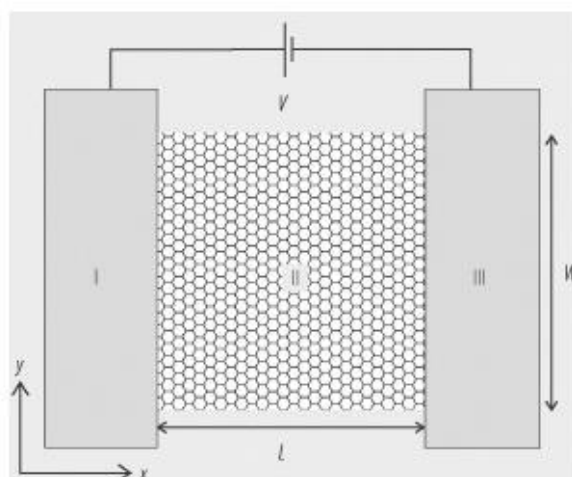
$$N(E) = \frac{1}{|E|^{1-2/N}}$$

Dla wystarczająco dużych energii gęstość stanu osobliwości Van Hove (relatywnie do punktu M) która jest istotna dla właściwości optycznych. W kolejnym rozdziale zostanie przedstawiony transport elektronów w grafenie.

3.3. Transport ładunków elektrycznych w grafenie

Jedną z najbardziej fascynujących cech grafenu niewątpliwie jest wysoka jakość struktury krystalicznej, mimo faktu, że techniki otrzymywania grafenu są nadal niedoskonałe. Ruchliwość μ w dobrych preparatach wynosi ok. $20\,000\text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ i prawie nie zależy od temperatury. Standardowe długości średniej drogi swobodnej to kilkaset nanometrów. Dotychczasowe badania i eksperymenty przeprowadzano na rozmiarach znacznie większych niż ten. Lecz coraz częściej badania dotyczą mniejszego parametru, gdyż można oczekiwać nowych zachowań fizycznych i interesujących zastosowań, w sytuacji gdy odległości między elektronami są mniejsze od średniej drogi swobodnej.

Teoria Landaure[12] opisuje transport balistyczny w układzie mezoskopowym. Transport traktuje się jako zjawisko transmisyjne i rozpatruje się w gruncie rzeczy zagadnienie rozpraszania przez dowolne bariery potencjału. Na poniższym rysunku widać trzy obszary tego rozpraszania.



Rys. 3.3.1 . Badania transportu w taśmie grafenu (szerokości W i długości L) podłącza się ją dwiema elektrodami do źródła napięcia V[13]. Transport opisany jest za pomocą macierzy rozpraszania. Trzy obszary zagadnienia rozpraszania to lewy zbiornik(I), obszar grafenu (II) i zbiornik prawy elektronów (III).

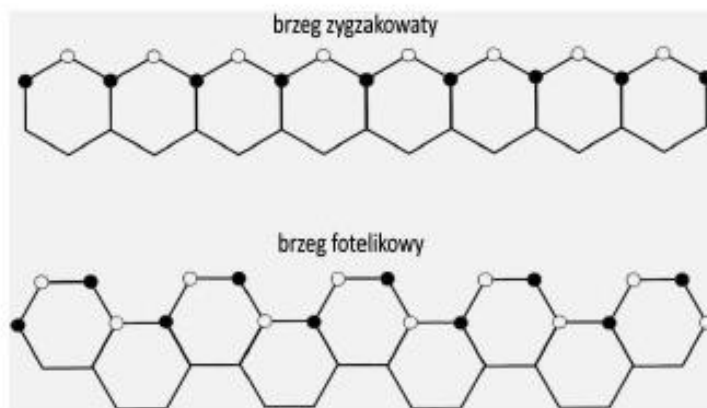
Jednowarstwowy grafen jest półprzewodnikiem bez przerwy energetycznej. Ma to ciekawe konsekwencje w transporcie elektronów, przykładowo złącze p-n wykazuje zależność transmisji od kąta. W przypadku prostopadłego padania elektronów nie zachodzi odbicie. Przy takim kącie padania potencjał elektrostatyczny nie jest barierą dla elektronów. Takie zjawisko fizyczne określa się mianem paradoksu Kleina i polega na procesie tunelowania stanów cząstkowych (w przypadku grafenu to elektrony) do stanów antycząstek (dziur). W naszym przypadku sprowadza się to po prostu do tunelowania między pasmowego.

Nieco inaczej sytuacja przedstawia się na Rys. 3.3.1, tu ważną rolę odgrywają warunki brzegowe na górnym i dolnym (kierunek y) krańcu obszarów. Warunki te sprowadzają się do skwantowania liczby falowej k_y w kierunku y . Można je podzielić na dwie grupy:

- warunki brzegowe w skali atomowej, brzegi „fotelikowe”

- brzegi „zygzakowate”

Powyższe grupy występują w mieszkankach grafenowych w sposób uprzywilejowany[14]. W opisie grafenu przy pomocy modelu ciasnego wiązania widmo preparatów o brzegach zygzakowatych jest zawsze metaliczne, w czasie gdy widmo próbek o brzegach fotelikowych może być albo metaliczne, albo półprzewodnikowe, zależnie od tego, ile komórek elementarnych sieci rzeczywistej zawiera się w szerokości paska grafenu. Lecz nie można zapomnieć o warunkach brzegowych w makroskali, w której brzegi są płaskie.



Rys. 3.3.2. W skali atomowej istnieją dwie uprzywilejowane struktury brzegowe, brzeg zygzakowaty i brzeg fotelikowy. Wpływają one w zupełnie różny sposób na właściwości elektronowe pasków grafenu. Oparte jest to przede wszystkim na tym, że brzegi zygzakowate są utworzone z atomów tylko jednego rodzaju, a w brzegach fotelikowych występują atomy obu podsieci.

Wpływ na transport w pasku grafenu w dużym stopniu mają warunki brzegowe. W zależności od nich widmo może pokazać przerwę w transporcie elektronów lub nie. Gdy mamy szerokie pasmo i niewielki odstęp elektrod, warunki brzegowe przestają być istotne dla wielkości transportowych. Wszystkie te wielkości grafenu balistycznego wykazują ścisłe pokrewieństwo z odpowiednimi wielkościami w domieszkowanych materiałach i półprzewodnikach, które można określić za pomocą równania Schrödingera[13]. Przyczyna fizyczna tej zależności nie jest jeszcze jasna. W następnym rozdziale zostanie opisane zastosowanie grafenu.

4. Zastosowanie grafenu w różnych dziedzinach nauki i techniki

4.1. Przemysł lotniczy i kosmiczny

Obecnie nanomateriały coraz częściej są w obszarze zainteresowań producentów sprzętu lotniczego oraz kosmicznego. Rozległe badania nad użyciem grafenu i nanorurek węglowych pokazują coraz szersze zastosowania dla tych materiałów. Opracowanie lżejszych, bardziej wytrzymałych na mechaniczne obciążenia jak i termiczne struktur. Nanocząstki są obiecującym elementem, umożliwiającym na korzystne ich modyfikowanie.

Przykładowe obszary zastosowań grafenu w lotnictwie i kosmonautyce:

- Nanokompozyty o poprawionych właściwościach
Dodanie płatków grafenu lub tlenku grafenu wyraźnie zwiększa właściwości mechaniczne polimerów. Prowadzi to do wytrzymałych i lżejszych struktur kompozytowych.
- Nanokompozyty posiadające właściwości czujnika odkształceń
Domieszkowanie żywicy grafenem powoduje utworzenie mieszaniny przewodnika i izolatora. Mieszanina taka przewodzi prąd elektryczny dla ustalonej krytycznej zawartości przewodnika nazywanego progiem perkolacji. Taka struktura wykazuje właściwości piezo rezystywne, czyli swój opór właściwy zmienia wraz z odkształceniem. W zależności od sposobu umieszczenia styków elektrycznych i zbierania sygnału, a nawet w jego grubości.
- Zmiana przepuszczalności gazowej kompozytów
Grafen stanowi naturalną barierę dla atomów np. tlenu. Kompozyty z grafenową domieszką zawierają mniejszą przepuszczalność gazową.
- Poprawa przewodnictwa cieplnego materiałów
Domieszka grafenu w materiałach sprawia znakomitą przewodność ciepła dla materiału.

- Wzmocniona odporność na degradację chemiczną i termiczną
Tworzywa z domieszką grafenu wykazują zwiększoną odporność na wysoką temperaturę oraz wpływ czynników zewnętrznych.

Wzmocnione struktury kompozytowe

Obecnie jest prowadzone wiele prac badawczych nad wpływem grafenu na właściwości mechaniczne polimerów. Badania obejmują szereg tworzyw jak poliwinyle, żywice epoksydowe, metakrytany itp. Żywice epoksydowe które są stosowane powszechnie w lotnictwie i nie tylko, wykazują bardzo duży wzrost właściwości wytrzymałościowych przy domieszce już 0,1% wagowego płatków tlenku grafenu [15][16]. Wzrost modułu Younga nanokompozytu w stosunku do żywicy bez domieszki grafenowej wynosi 31%, natomiast wytrzymałość na rozciąganie wzrasta o 40%. W przypadku domieszki z nanorurek węglowych o tym samym procentowym udziale nanorurek wzrost modułu Younga wyniósł 3%, a wytrzymałość na rozciąganie 14%. Grafen znacznie przewyższa nanorurki jako domieszka w żywicach epoksydowych, które mają na celu poprawienie właściwości wytrzymałościowych[15].

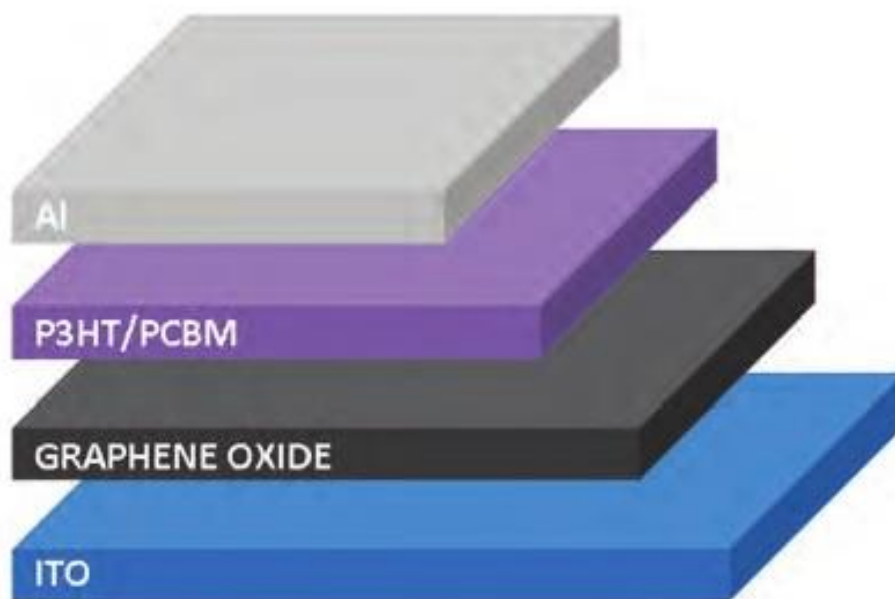
Badaniu zostało poddane również zachowanie kompozytów poddanych osiowemu ściskaniu. Tlenek grafenu w próbkach wykazywał wzrost siły krytycznej o 52% w porównaniu z żywicą bez domieszek[17]. Tlenek grafenu jako domieszka zmienia również polimer w zakresie mechaniki pękania. Domieszka polimeru tlenkiem grafenu w postaci 0,125% wagowego powoduje wzrost wartości współczynnika intensywności naprężeni K_{Ic} o 65%, a energia propagacji pęknięcia G_{Ic} o 115%. Lecz ze zwiększeniem się udziału procentowego płatków grafenu wartości te jednak maleją. Ten spadek tłumaczony jest powszechnie jako spadek trudności w uzyskaniu jednorodnego rozkładu grafenu w objętości próbek[18].

Grafen w porównaniu z nanorurkami węglowymi jest materiałem, który wykazuje znaczny wpływ na właściwości mechaniczne żywic. Ciekawym zagadnieniem jest użycie tych dwóch nanomateriałów jednocześnie do modyfikacji właściwości kompozytów oraz tworzyw. Mieszanina ta w równych proporcjach wprowadzona do poli(alkoholu winylowego) powoduje znaczny wzrost wytrzymałości materiału, kilkukrotnie przewyższający wytrzymałość mieszaniny zawierający tylko jeden z nanomateriałów. Energia pękania kompozytu wyniosła 1380 MJ/m^3 , co znacznie przewyższa energię pękania Kevlaru. Wniosek nasuwa się sam, iż jest to obiecujący materiał balistyczny, na co wskazuje energochłonność[19].

Zastosowanie zredukowanego tlenku grafenu w ogniwach słonecznych

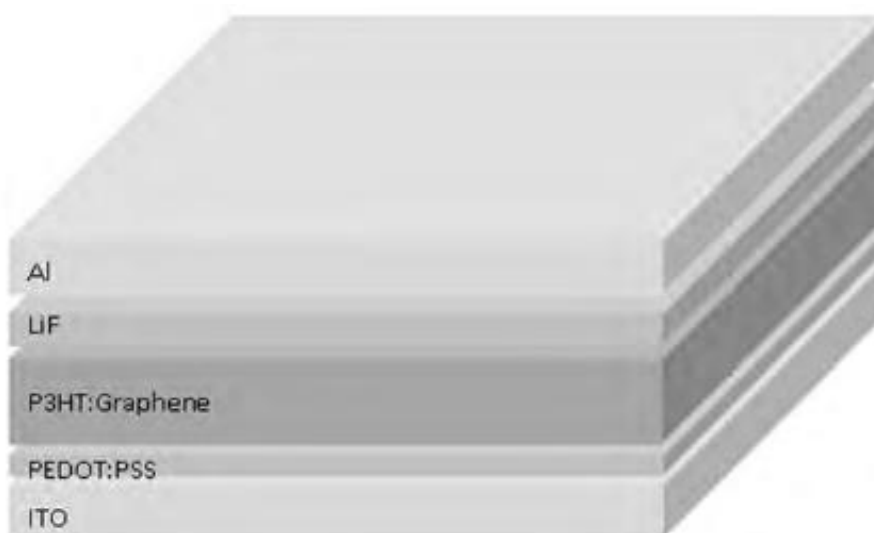
Zredukowany tlenek grafenu materiałem niosącym nadzieje dla zastosowań w elektronice i optoelektronice ze względu na swoją konduktywność i przezroczystość. Obecnie do produkcji ogniw słonecznych wykorzystuje się tlenek cyny z domieszką indu jako transportera dobrego przewodnika, lecz te materiały są bardzo drogie[20][21] oraz mają ograniczoną podatność mechaniczną, przez co ich opłacalność zastosowania do produkcji ogniw słonecznych jest mała.

Elektroda RGO używana jest do produkcji ogniw słonecznych. Niektóre źródła sugerują że GO/RGO też nadaje się na materiał aktywny. Stosuje się je w następującej modyfikacji: ITO/GO/P3HT:PCBM/AI (rys.4.1.1)[19]. Wydajność jest uzależniona od grubości warstwy GO. Grubość warstwy równa 2 nm wykazuje największą wydajność w porównaniu do warstwy o grubości większej od 4 nm. Dzieje się tak wskutek zwiększenia rezystancji i minimalnie zmniejszonej transmitancji warstwy wraz z jej grubością[22].



Rys. 4.1.1. Schemat struktury fotowoltaicznego urządzenia według konfiguracji: ITO/GO/P3HT:PCBM/Al

Kolejna seria badań wykazała zastosowanie RGO jako domieszkę akceptorową fotowoltaicznych urządzeń BHJ[19].



Rys. 4.1.2. Schemat struktury urządzenia z cienką warstwą grafenu jako warstwa aktywna (Ito/PEDot:PSS(40 nm)/P3ht:SPFGraphene (100 nm)/liF (1 nm)/al (70 nm))

Czujnik do monitorowania stanu Konstrukcji

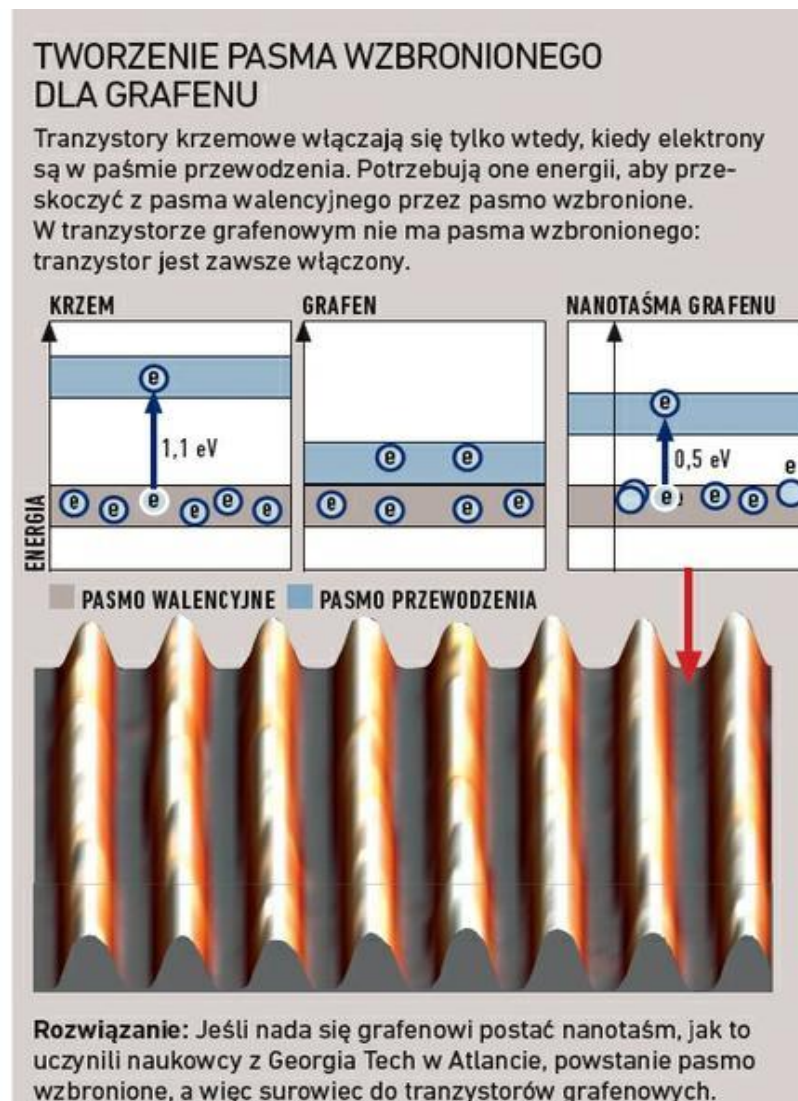
Rozległe badanie o grafenie i nanorurkach przybliży naukowców do stwierdzenia, iż jest możliwe zbudowanie przy pomocy grafenu czujnika odkształceń[23][24]. Obecnie na podstawie badań nad kompozytami zawierającymi nanorurki węglowe stwierdzono, że możliwe jest zbudowanie materiału, które będzie wykrywał uszkodzenia.

Odkształcenia oraz uszkodzenia są wykrywane na podstawie określenia zmiany rezystywności materiału badanego. Istotą jest domieszkowanie materiału będącego izolatorem (np. polimerów), materiałem przewodzącym jest grafen. Dla krytycznej ilości płatków grafenu (wyrażone jako ciężar kompozytu lub procent objętości) cały kompozyt polimerowo-grafenowy zaczyna przewodzić prąd elektryczny[24]. Przewodnictwo elektryczne w tym przypadku jest związane głównie z kwantowym zjawiskiem tunelowania elektronu z przewodników (grafen) poprzez izolator (polimer). Odległość pomiędzy warstwami grafen zmienia się ze względu np. na odkształcenia kompozytu powodowane zmianą przewodnictwa kompozytu. Pojawia się efekt przezroczystości. Sam grafen również poddany odkształceniom wykazuje efekt piezorezystywności na skutek zwiększenia częstotliwości drgań atomów węgla[23]. Lecz w przypadku kompozytu grafenowo-polimerowego większy wpływ na piezorezystywność tego kompozytu ma zjawisko tunelowania. Dla kompozytów z domieszką grafenu efekt piezorezystywny jest znacznie silniejszy niż dla kompozytów z domieszką nanorurki węglowej. Wysoką czułość uzyskuje się także dla mieszanki grafenu i nanorurki. Im mniejsze wymiary warstw grafenu oraz im większy ich udział w porównaniu do udziału nanorurek węglowych, tym większa czułość materiału[25].

Wydaje się również, że logiczne jest pojawienie się uszkodzeń takiego kompozytu, czyli nieciągłości, wprowadzi zmianę w rezystancji nie będącą wynikiem odkształceń kompozytu, co powinno być możliwe do wykrycia. Zastosowanie kompozytów polimerowo-grafenowych prowadzi do powstania czujnika odkształceń jak i uszkodzeń, co jest idealnym rozwiązaniem z punktu widzenia monitorowania stanu struktur. Ponadto, nanokompozyt ten, ma jeszcze zastosowanie jako osnowa w tradycyjnych kompozytach stosowanych w lotnictwie, co prowadzi do faktu, iż struktura sama dla siebie będzie czujnikiem i nie będzie wymagać dodatkowych sensorów (ang. self-sensing material). Trzeba zauważyć, że jest to czujnik mierzący odkształcenia na całej swojej powierzchni, a nie w sposób punktowy (jak np. siatka Bragga), co jest szczególnie ważne w sytuacji wykrywania uszkodzeń. W następnym rozdziale zostanie omówione zastosowanie grafenu w elektrotechnice.

4.2. Elektrotechnika

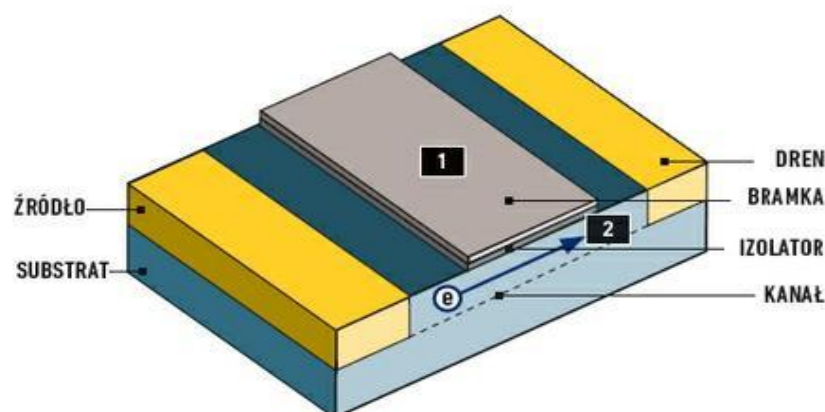
Prawdziwą rewolucją dla świata elektroniki, zdaniem wszystkich jest grafen. Myśl o 100 GHz procesorze albo baterii, która naładuje się do 100% w kilka sekund, skutecznie napędza liczne pracownie naukowe i przemysł. Lecz wykorzystanie jego unikanych właściwości nie jest takie proste. Prąd przewodzi zbyt dobrze, by zastosować go w tranzystorach, trzeba dostosować ich architekturę do tego materiału.[26]



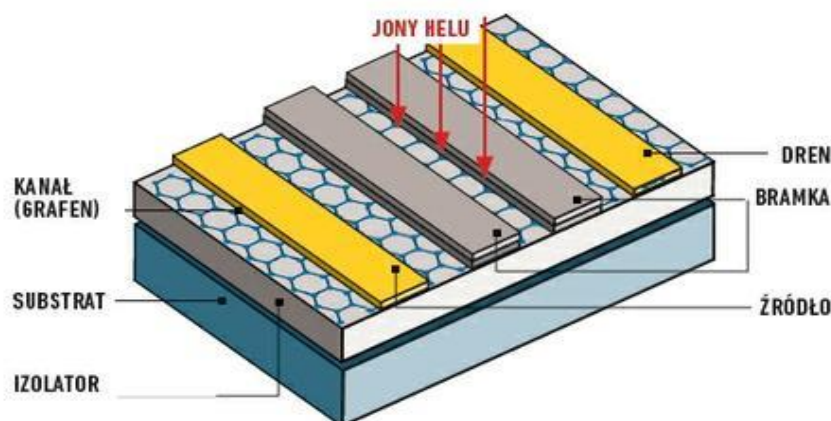
Rys.4.2.1 Opis pasma wzbroconego dla grafenu[26]

Chipy w komputerach są tworzone właśnie przez tranzystory, każdy z tych małych elektronicznych układów scalonych przedstawia jeden bit. Te podstawowe komponenty wytwarzane są z krzemu: półprzewodnika, którego cztery elektrony walencyjne wiążą się z elektronami swoich sąsiednich atomów. Nie pozostaje tu żaden wolny elektron, w przeciwieństwie do grafenu. W tranzystorze krzemowym przy konkretnym napięciu otworzy się kanał i elektrony mają drogę wolną aby przemieszczać się do drenu, materiał jest domieszkowy, czyli wprowadzone są do niego obce atomy. Źródło i dren są np. domieszkowane donatorowo, ponieważ posiada ona obce atomy z pięcioma elektronami walencyjnymi, np. arsenu. Kiedy arsen łączy się z krzemem, pozostaje jeden swobodny elektron walencyjny. Kanał jest domieszkowany akceptorowo, np. borem. Jego trzy elektrony walencyjne, więc zawiera też „wolne miejsce” na jeden elektron.

OD KRZEMU DO GRAFENU



Tranzystor krzemowy przetacza się, kiedy przy bramce występuje napięcie **1**. Potem w podłożu otwiera się kanał, tak że elektrony płyną swobodnie od źródła do drenu. **2**



Tranzystor grafenowy potrzebuje dwóch bramek, aby można go było włączyć. Dodatkowo siatka grafenu jest zakłócona wskutek bombardowanie jonami w celu utworzenia pasma wzbronionego.

Rys. 4.2.2 [26]

Wytworzenie napięcia powoduje wprawienie elektronu w ruch. Wysokość napięcia zależy od wielkości domieszki. Sam w sobie krzem ma pasmo wzbronione w zakresie 1,1 elektrovolta (eV): tyle energii potrzebuje, aby ruszyć elektron walencyjny z pasma walencyjnego do pasma przewodzenia. Dopiero w fazie przewodzenia, tranzystor zostaje włączony i elektrony mogą się przemieszczać od źródła do drenu. Grafen, odwrotnie, nie ma żadnego pasma wzbronionego, elektrony zawsze są w fazie przewodzenia. Tranzystor grafenowy jest zawsze włączony, także kiedy nie występuje napięcie[26].

Przekształcony grafen zmienia się w półprzewodnik

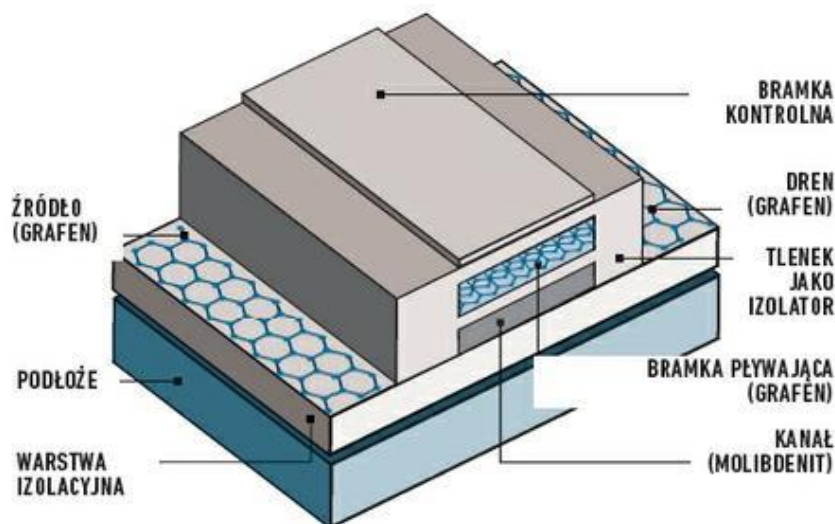
Grafen w pierwotnej postaci nie nadaje się do tranzystorów, musi mieć on pasmo wzbronione. W instytucie Georgia Tech zespół naukowców użył metody z węglikiem krzemu, grafen uzyskał postać nano taśm. Falista forma umożliwia stworzenie pasma wzbronionego w zakresie 0,5 eV [26]. Lecz badacze Japońscy posunęli się o krok dalej. Skonstruowali tranzystor grafenowy o wielkości 30 nanometrów, jest on podobny do technologii tranzystorów firmy Intel „Tri-Gate”, które mają długość 22 nanometrów. Japońscy badacze użyli dwóch bramek, aby była możliwość sterowania przepływu elektronów, także przy bardzo małym paśmie wzbronionym. Udało się to po przez bombardowanie grafenu jonami helu i wywołując w ten sposób liczne zakłócenia w strukturze plastra. Japończycy planują wyprodukować wafel z takimi tranzystorami, w celu ustalenia czy nadaje się ten pomysł do produkcji masowej. Lecz bardzo możliwe jest, że będzie trzeba szukać innych rozwiązań, bardziej radykalnych od tradycyjnego modelu, aby otrzymać tranzystor grafenowy. Na Uniwersytecie w Manchester opracowano projekt, w którym dwie warstwy grafenu, wyprodukowane również przez CVD, rozdzielanie nastąpi po przez warstwę siarczku wolframu(WS_2). W ten sposób otrzymano pasmo wzbronione w zakresie 2.1 eV, tak że elektrony docierają do warstw grafenu po przez WS_2 .

Pamięć, monitor, głośniki itp.

Części komputerów, akcesoria, dzięki grafenowi będą mogły powstawać znacznie lepsze niż obecnie[26].

SZYBKIE I TRWAŁE KOMÓRKI FLASH

Szwajcarscy badacze zbudowali komórkę pamięci flash, która gromadzi elektrony w pływającej bramce z grafenu. Dzięki kanałowi molibdenitowemu jest ona szybsza i oszczędniejsza niż obecne.



Rys.4.2.3 Przekrój pamięci flash[26]

Kiedy mamy już udany sposób na tranzystor grafenowy, kolejnym etapem będzie opracowanie grafenowej komórki pamięci flash, a tym samym do pamięci trwałej. Komórka flash działa bardzo podobnie jak tranzystor. W momencie wystąpienia napięcia, elektrony przepływają od źródła do drenu. Lecz między bramką sterującą (Control Gate), a kanałem jest bramka pływająca (Floating Gate). Bramka pływająca to ważny element pamięci, ponieważ liczba elektronów w tej bramce mówi o wartości bitowej, które komórka ta podaje przy odczycie.

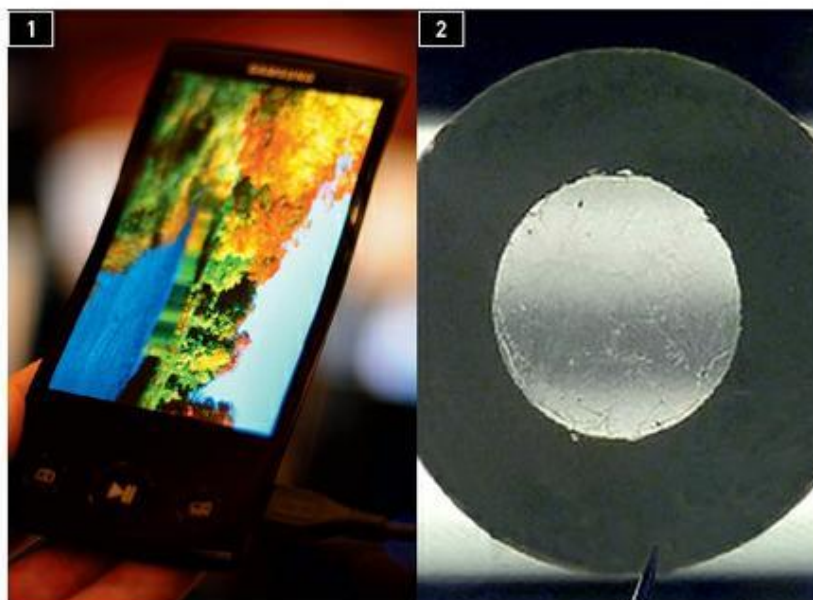
Szwajcarscy naukowcy z Politechniki Federalnej w Lozannie opracowali i zbudowali komórki pamięci flash z grafenem jako materiałem w bramce pływającej. Kanał komórki grafenowej składa się z molibdenitu (MoS_2). W MoS_2 elektrony poruszają się z podobną wydajnością jak w grafenie przy pasmie wzbronionym 1,8 eV[26]. A także komórka grafenowa wytrzymuje więcej cykli kasowania niż klasyczna krzemowa pamięć flash w pamięciach typu SSD lub pendrive'ach, ponieważ w momencie kasowania działa ona przy niższym napięciu i w dodatku przy wyższej prędkości odczytu i zapisu.

Grafen zastępuje drogie materiały.

Niewielka masa, duża elastyczność przy jednoczesnej wytrzymałości sprawiają, iż grafen będzie idealnym materiałem na membranę do słuchawek. Taką membranę przedstawiono niedawno przez naukowców z Uniwersytetu Berkeley. O średnicy tylko siedmiu milimetrów i sprawdziła się doskonale, na tyle dobrze, że dorównała słuchawkom z najwyższej półki.

GIĘTKIE EKRANY, PERFEKCYJNE SŁUCHAWKI

Dzięki grafenowi coraz doskonalsze będą urządzenia peryferyjne. Jest on transparentny i elastyczny – idealny do giętkich ekranów **1**. A jako membrana **2** słuchawek zapewni perfekcyjną jakość dźwięku nawet w tanich modelach.



Rys.4.2.4 Opisywany ekran i słuchawki[26]

Czy grafen spełni ogromne nadzieje, jakie wiążą z nim liczne firmy, naukowcy i korporacje. Jest to na razie kwesta nie rozstrzygnięta. Takie produkty jak grafenowy OLED mają pojawić się dość szybko, jednak na procesor grafenowy z częstotliwością taktowania 100 GHz musimy jeszcze poczekać, a prognoza to dziesięć lat. Tak czy inaczej taki procesor o taktowaniu 100 GHz ma szansę działać gdyż krzemowy by się najnormalniej w świecie stopił. W następnym rozdziale zostaną opisane różne inne zastosowania grafenu.

4.3. Inne zastosowania

- W służbie wojsku

Grafen polskiej produkcji będzie wykorzystywany w produkcji urządzeń wojskowych różnego rodzaju. Dzięki swoim właściwościom, grafen może zastępować oparte na krzemie podzespoły, w tym tranzystory. Przemysłowe Centrum Optyki już zapowiedziało, że chce wykorzystać grafen do produkcji innowacyjnych nanogogli noktowizyjnych używanych przez żołnierzy polskich. Materiał znajduje ogromne zastosowanie także, w produkcji masek gazowych, hełmów i wozów bojowych.

- Superbakterie i akumulatory

Najnowsze badania dowodzą, że z grafenu można też wytwarzać supernowoczesne baterie. Zdaniem naukowców z Uniwersytetu w Kalifornii ładowanie takich grafenowych baterii będzie przebiegać momentalnie. Co więcej, są one biodegradowalne, mają nieporównywalnie większą żywotność i wydajność w porównaniu z oferowanymi dziś na rynku bateriami. Jak pisał portal chip.pl, ładowanie iPhone'a zasilanego grafenowym super kondensatorem stworzonym przez badaczy trwa 5 sekund, a ładowanie MacBooka - 30 sekund. Grafen może też zrewolucjonizować proces ładowania samochodów elektrycznych, który przy wykorzystaniu nowej technologii trwałby tyle, co nalewanie benzyny do baku samochodu.

- Grafen w silnikach samochodów

Specjaliści z Instytutu Transportu Samochodowego chcą udowodnić, że wykorzystanie ultra wytrzymałego materiału w produkcji zaworów silników zwiększy żywotność najważniejszego elementu samochodu nawet dwukrotnie.

„Eksperyment już się rozpoczął. Specjalnie kupionym w tym celu volkswagenie golfie VII z silnikiem 1,4 o mocy 140 KM już wymieniono zawory. Na razie nie są jednak grafenowe, lecz tytanowe. Polscy naukowcy chcą bowiem wykazać przewagę grafenu w porównaniu z jednym z najbardziej trwałych jak dotychczas materiałów, czyli tytanem. Po przejechaniu kilkuset tys. kilometrów tytanowe zawory zostaną zastąpione nowo opracowanym materiałem grafenowym. Zakończenie eksperymentu zaplanowano na 2016 rok. Szczegółowe badania przeprowadzone będą w specjalnym laboratorium, którego budowa pochłonie 2 mln zł.”[27]

Ze wstępnie przeprowadzonych badań wynika iż pojawiło się wiele innych nie przewidzianych zastosowań grafenu w mechanice samochodowej lub implantologii. Jednak ze względu na dużą konkurencję tematyka i plany dalszych badań są w ITS utajnione. Grafen jest teraz odmieniany przez wszystkie przypadki wśród naukowców. Łączy w sobie bowiem bardzo dużo cech wymarzonych przez inżynierów.

- Koniec z parującymi szybami

Grafen może bez problemu przenosić prąd, nawet naniesiony na szkło, przy czym pozostaje przezroczysty. To kluczowa cecha, która sprawi, że jest wymarzonym materiałem do stosowania super szyb. Będą one nagrzewać się prawie natychmiastowo, co w zasadzie wyeliminuje parowanie szyb. Nad takimi rozwiązaniami pracuje firma Volkswagen. Jak już mówimy o samochodach to warto dodać, iż zrewolucjonizuje się także wnętrza o np. liczne ekrany dotykowe znacznych rozmiarów dużo bardziej funkcjonalne niż dotychczasowe.

- Prezerwatywy

Projekt innowacyjne prezerwatywy ma być produkowany nie z samego grafenu ale i klasycznego lateksu. Pracują nad nią naukowcy z Narodowego Instytutu Grafenu w Manchesterze. „Jeśli projekt się uda, stworzymy zastosowanie grafenu, które dotyka naszej najbardziej intymnej sfery życia”[28]- przekonywał media Dr Aravind Vijayaraghavan z zespołu pracującego nad prezerwatywą. Grafenowe kondomy mają być leprze od obecnych w dwóch aspektach:

- cieńsze- a więc lepsze doznania
- niezniszczalne- co wyeliminuje problem pękających prezerwatyw

Projekt został sfinansowany przez fundację Bill i Melindy Gatesów.

- Niezawodne opatrunki

Odkrycie w Chińskiej Akademii Nauk, o właściwościach antybakteryjnych zrodziło pomysł o innowacyjnych opatrunkach. Na warstwie grafenu naukowcy postanowili wyhodować bakterie i ludzkie komórki. Wynik był bardzo pomyślny, gdyż bakterie umierały, zaś komórki ludzkie zostały nienaruszone. Założenia i wnioski były zgodne, grafenowe bandaże lepiej izolowały ranę od świata zewnętrznego, bakterie były szybciej i skuteczniej zabijane, wdzieranie się kolejnych bakterii i brudu były trudniejsze niż w przypadku bandażu klasycznych[28]. W kolejnym rozdziale zostaną przedstawione sposoby otrzymywania grafenu.

5. Sposoby uzyskiwania grafenu

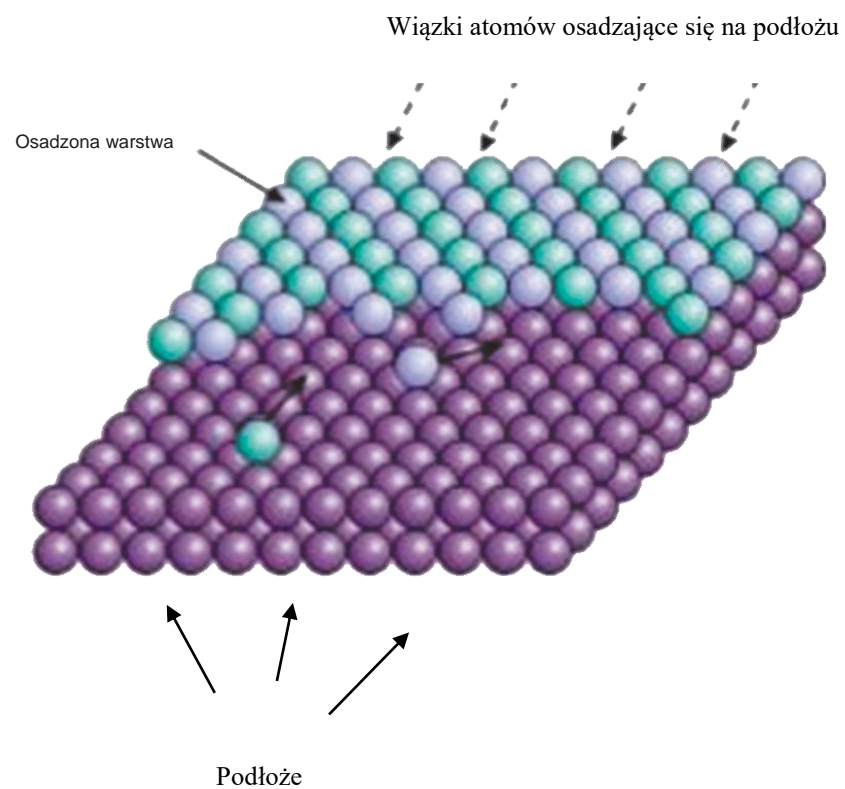
Warstwy grafenu, najprościej rzecz ujmując, można otrzymać poprzez izolowanie ich ze struktury grafitu. Jest to niezwykle istotne z punktu widzenia otrzymywania pojedynczych warstw grafenu, aby poprawianie opisać i zdefiniować oddziaływania występujące pomiędzy tymi warstwami w graficie. Bardzo pomocne badania z wiązane z tym tematem prowadził Pan prof. dr hab. Franciszek Rozpłoch wraz z współpracownikami. Ich analizy dowiodły iż traktowanie oddziaływań między płaszczyznami grafenowymi jako sił van der Waalsa jest teorią błędną. Ze względu na cechy grafenu takie jak:

- Bardzo wysoka temperatura topnienia, około 4000K pod wysokim ciśnieniem i 3000K pod ciśnieniem normalnym,
- Przewodnictwo w kierunku prostopadłym do arkuszy grafenowych jest około 300 razy mniejsze, lecz nadal dużo większe niż w półprzewodnikach,
- Wysokie przewodnictwo termiczne,
- Najnowsze wyniki [29,30] dla fermionów Diraca w grafenie dostarczają wielu argumentów za proponowanym przez Polaków modelem sił międzyplaszczynowych w grafenie,
- Charakter wiązań przypomina słabe wiązania metaliczne

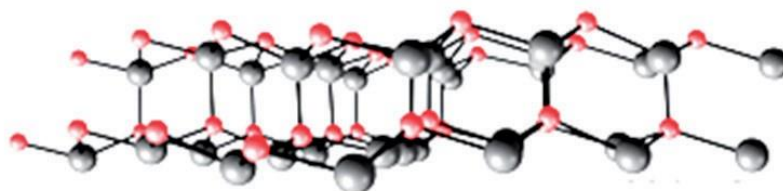
5.1. Metody epitaksjalne i CVD

Pierwsza grupa metod to techniki, które są wykorzystywane od wielu lat z powodzeniem do otrzymywania cienkich warstw półprzewodników, takich jak GaAs, SnO₂, CuPc itp. [31,32]. Generalnie epitaksja polega na zmianie pozycji nowej warstwy o atomowej grubości na istniejącym podłożu krystalicznym. A główną fazą procesu jest powielenie przez nanoszenie atomów układu istniejącej sieci krystalicznej podłoża (rys.3a). Odmianą epitaksji jest desorpcja atomów danego pierwiastka (np. Si) ze struktury krystalicznego podłoża (np. SiC), w bardzo wysokich temperaturach (rys. 5.1.1). Na skutek tych procesów uzyskiwany jest produkt, który pod względem chemicznym zawiera tylko te pierwiastki, które nie zostały usunięte (w tym przypadku będą to pierwiastki C), a struktura odzwierciedla budowę krystalicznego podłoża.

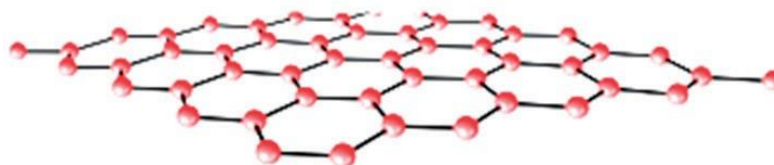
Inną grupą z tych klasycznych to metody CVD (ang. Chemical vapour deposition). Polegają one na nanoszeniu warstw na podłożu z fazy gazowej. Metody CVD pozwalają na osadzanie cienkich warstw, o grubości ok. kilku μm , z materiałów metalicznych oraz ceramicznych. Przykładem niech będzie osadzanie w ten sposób warstw diamentowych i diamentopodobnych (np. elementy implantów medycznych). Ta metoda z powodzeniem jest stosowana również do otrzymywania grafenu.



Kryształ SiC



Warstwa grafenu
pozostała po desorpcji Si



Rys. 5.1.1 Schemat epitaksjalnego wzrostu monowarstwy[41]:

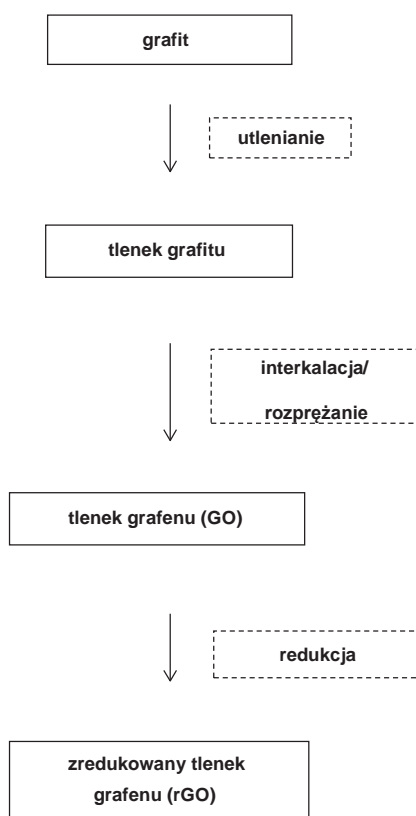
a) w wyniku osadzania atomów, b) w wyniku desorpcji

Niewątpliwą zaletą metod epitaksjalnych jest to, iż opierają się na dobrze poznanych rozwiązaniach i metodach, które stosuje się od wielu lat z powodzeniem w technologii półprzewodników. Proces ten odbywa się w licznych laboratoriach, które są wyposażone w odpowiednią aparaturę. Ważny jest również fakt, iż na użytym podłożu mogą być wykonane badania otrzymanego produktu, bez konieczności przemieszczania go na inną powierzchnię. Co nasuwa nam wnioski o właściwościach materiału o dokładnie takiej strukturze, jaką otrzymano na skutek prowadzonego procesu.

Niestety, metody epitaksjalne mają również wady. Problemem, podobnie jak w przypadku półprzewodników jest kontrolowanie grubości warstw grafenowych. A zatem, nadają się do pozyskiwania układów wielowarstwowych, w przypadku gdy grubość i równomierność materiału nie ma większego znaczenia. Niezbędne jest idealne położenie o znikomym zdefektowaniu i małej chropowatości, co powoduje wzrost kosztów procesu. Ważnym czynnikiem jest zapewnienie odpowiednich warunków ciśnieniowych i temperaturowych oraz precyzyjna ich kontrola. Podobnie jak w przypadku półprzewodników, w epitaksji trudno jest uzyskać idealnie dopasowane struktury warstw do podłoża (mogą powstać np. naprężenia, dyslokacyjne itp.), również uniknąć efektów związanych z wtórnymi procesami działającymi na powierzchni produktu. Podsumowując należy zauważyć, że metody epitaksjalne, zarówno CVD jak również sublimacja Si z podłoża SiC, są generalnie drogie i czasochłonne.

5.2. Otrzymywanie grafenu z tlenku grafitu

Obecnie uważa się, że chemiczne metody otrzymywania grafenu, tj. bezpośrednia eksfoliacja lub otrzymywanie z tlenku grafitu, są na taki etapie zaawansowania, który zapewni im szybką komercjalizację. Druga z nich jest obecnie najbardziej rozpowszechnioną metodą otrzymywania grafenu. Początkowym surowcem jest tu tlenek grafitu, powstający w wyniku utleniania grafitu. Poniższy schemat blokowy opisuje tę metodę w ujęciu klasycznym (rys. 5.2.1). Pierwszym etapem tej metody jest utlenienie prekursora, jego cechą jest wysokie uporządkowanie (grafit syntetyczny lub naturalny, wysoko zorientowany grafit pirolityczny, włókna węglowe itp.). Pomysł utlenienia grafitu wynika z tego, iż na skutek utleniania osłabiają się oddziaływania między płaszczyznami i zwiększa się odległość między nimi (interkalacja), w wyniku czego ich proces rozdzielania jest zdecydowanie łatwiejszy[32].



Rys. 5.2.1. Schematyczne przedstawienie procesu otrzymywania zredukowanego tlenku grafenu

Tlenek grafitu cechuje się bardzo słabymi właściwościami elektrycznymi, a więc niezbędna jest modyfikacja, mająca na celu rozwarstwienie i usunięcie tlenkowych grup ze struktury[32]. Efekt rozwarstwiania można uzyskać np. po przez poddanie tego tlenku grafitu na ultra sonifikację, Obecnie ten krok łączy się z kolejnym krokiem, a konkretnie z redukcją. W wyniku redukcji uzyskuje się efekt rozwarstwienia płaszczyzn z których jest stworzony nasz tlenek grafitu (powstaje tlenek grafenu, GO) oraz desorpcji grup tlenkowych (wynikiem jest tzw. Zredukowany tlenek grafenu, rGO).

Podobnie jak w przypadku utlenienia, tak również w redukcji można przeprowadzić na różne sposoby:

- Metodami elektromechanicznymi- poprzez działanie elektrolitami, lecz odpowiednio dobranymi,
- Metodami chemicznymi- poprzez działanie odpowiednio dobranych rozpuszczalników,
- UV- po przez traktowanie promieniowaniem o odpowiedniej długości fal,
- Metodami termicznymi- poprzez wygrzewanie w wysokiej temperaturze

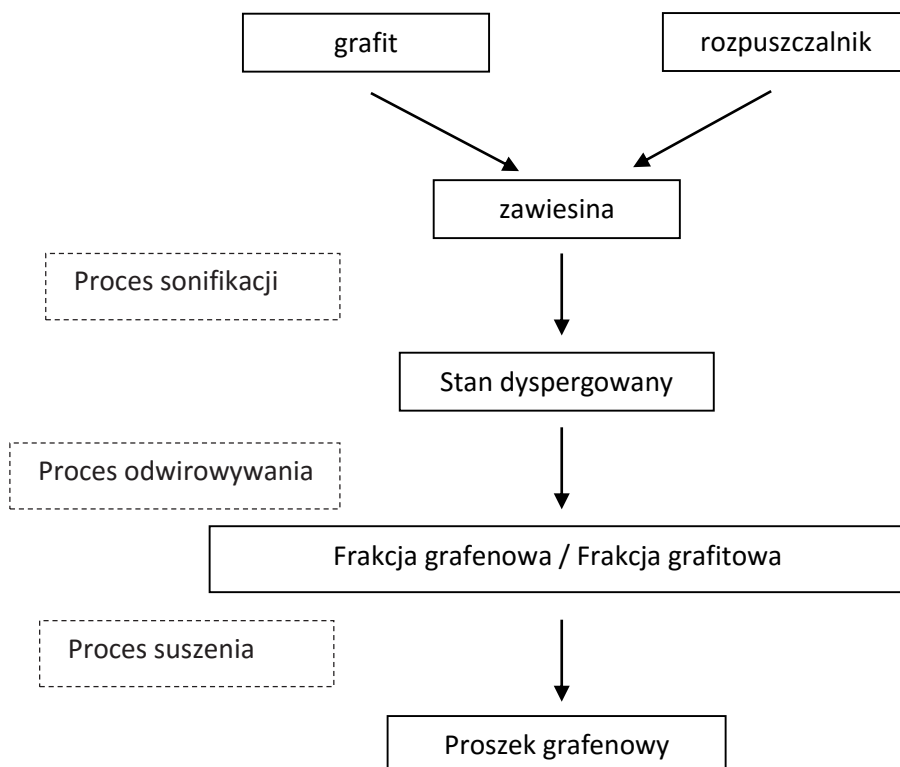
Ta duża ilość sposobów jest motywowana tym, iż żadna z tych metod nie jest idealna lub ma jakąś istotną wadę. Na skutek braku satysfakcji każdego dnia w laboratoriach na całym świecie szuka się nowych lepszych sposobów, aby otrzymać wyższą jakość, co pozwoli na stosowanie grafenu w układach elektrycznych.

Podsumowując, niewątpliwą zaletą tej metody jest pozyskiwanie relatywnie sporej ilości grafenu niewielkim kosztem produkcji. Materiał ten można stosować w miejscach, gdzie nie jest wymagany duży poziom czystości lub wysokie uporządkowanie struktur warstw węglowych. Do wad należy uznać prowadzenie procesu i uzależnienie jakości otrzymanego produktu od rodzaju utleniacza, środka redukcyjnego, które często należą do grup toksycznych. Należy jeszcze wspomnieć o długim trwaniu procesu otrzymywania, przykładowo aby wyprodukować kilka gramów grafenu przyjdzie nam poczekać nawet kilka dni.

5.3. Metoda bezpośredniej eksfoliacji

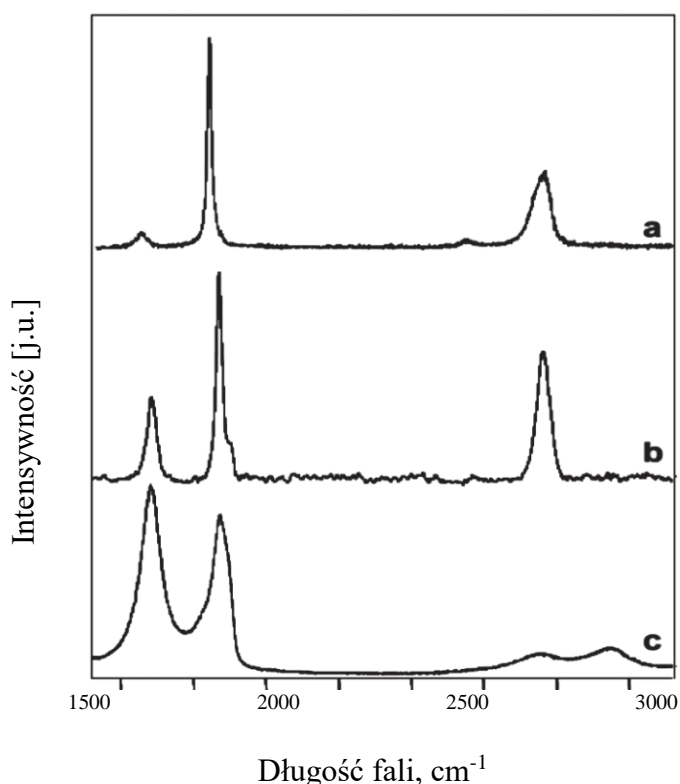
Trzecią grupą metod stosowanych do otrzymania grafenu są sposoby bezpośredniej eksfoliacji. Polegają one na zawieszeniu materiałów złożonych z uporządkowanych warstw węglowych, takich jak: grafit sztuczny, grafit naturalny lub grafitowe włókna, koks grafitowy, węgiel mezofazowy, pak grafityzowany[33] w cieczy o niskim napięciu powierzchniowym. A następnie poddaniu takiej zawiesiny na działanie ultradźwięków. Takim sposobem wydobędziemy ze struktury prekursora płatki grafenu. W tej metodzie nie potrzebne są środki interakcyjne, pod warunkiem użycia odpowiednich rozpuszczalników, takich jak np. N-metylopirolidon, DMF (N,N- dimetyloformamid), 1,2- dichlorobenzen, TFH (tetrahydrofran). Dobór odpowiedniego rozpuszczalnika jest istotne, gdyż w wyniku którego energia jego interakcji z grafenem wyrównuje energię wiążącą poszczególne warstwy grafenowe ze sobą.

W klasycznym ujęciu proces otrzymywania grafenu metodą bezpośredniej eksfoliacji składa się z kilku etapów, które przedstawione są na rysunku 5.3.1[33].



Rys. 5.3.1 Schemat blokowy przedstawia proces otrzymywania grafenu metodą bezpośredniej eksfoliacji

Badacze stosujący metodę eksfoliacji udowadniają, iż możliwe jest pozyskiwanie grafenu w postaci pojedynczej struktury lub struktury składającej się z kilku płaszczyzn. Jakość otrzymanego produktu jest również wyższa, zarówno w aspekcie struktury, ilości tlenowych grup funkcyjnych, jest zdecydowanie lepsza niż w przypadku zredukowanego grafenu, co widać z rysunki 5.3.2. Można wywnioskować, że spektrum dla tego sposobu otrzymywania grafenu będzie szersze. W celu podniesienia jakości produktu, stosuje się również techniki przygotowawcze grafitu. Przykładowo poddanie grafit termicznej obróbce zwiększa odległość między płaszczyznami o ok. 0,002-0,004 nm, a przy zastosowaniu procesu kilkukrotnej interkalacji, nawet do 0,007 nm [34]. Dopiero tak przygotowany surowiec jest poddany procesom. Dzięki takim przygotowaniom otrzymamy więcej mono warstw grafenowych w stosunku do metody nie zakładającej interkalacji i ekspandowania.

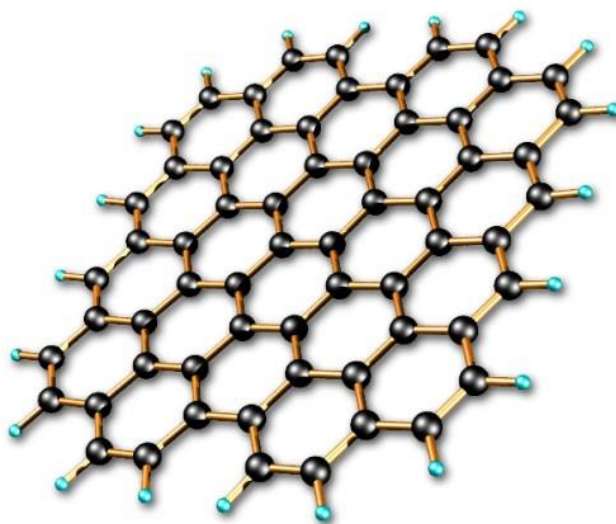


Rys. 5.3.2 Porównanie widm Ramanowskich: a) grafitu, b) grafenu uzyskanego metodą eksfoliacji, c) zredukowanego tlenku grafenu[34,41]

Podsumowując, duże nadzieje wiązane są z metodą CVD, gdyż umożliwia ona na uzyskanie warstw grafenu o większych powierzchniach i dużej ruchliwości nośników ładunku. Inną metodą rozwijającą się bardzo szybko jest epitaksja. Obie te techniki są znane badaczom od wielu lat i z powodzeniem stosowane w produkcji różnych warstw. W kolejnym rozdziale zostaną opisane perspektywy grafenu.

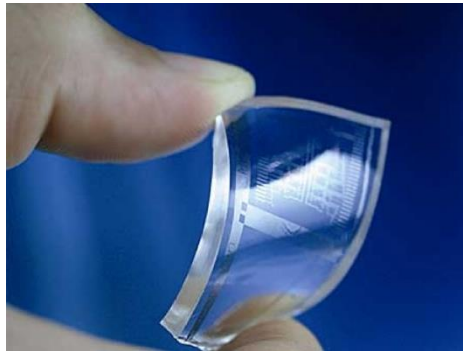
6. Perspektywy nowego materiału

W opinii wielu naukowców nowy materiał zwany grafenem miał zapoczątkować rewolucję w wielu dziedzinach. Typowy przykład to mikroprocesor który będzie mniejszy, oszczędniejszy i znacznie szybszy niż dotychczas budowane z krzemu. Eksperci podkreślają wyjątkowe właściwości grafenu, jego warstwy węgla o grubości jednego atomu, przy czym również niesamowicie wytrzymałym, prawdopodobnie przez konstrukcję atomową, przypominającą plastry miodu, czyli sześciokąt. Wiadomo iż człowiek często wzoruje się na matce naturze, czerpiąc pomysły do konstruowania mostów, domów i innych projektów, gdzie wytrzymałość, stabilność, jest ważnym elementem. Pod względem wytrzymałości jest 300-krotnie wytrzymalszy niż stal. Większość naukowców uważa, że grafen będzie materiałem XXI wieku, który wyprze technologie krzemowe. Miniaturyzacja zespołów elektronicznych nie jest możliwa przy obecnej technologii krzemowej, a w przypadku technologii przyszłościowej opartej na grafenie, będzie to bezproblemowe do osiągnięcia. Setki dyskusji o nowym materiale kończy się stwierdzeniem, iż będzie to wszechstronnie wykorzystywany materiał i jego potencjał jest na tyle ogromny, że kraje, korporacje szukają coraz to nowszych i skuteczniejszych sposobów produkcji.



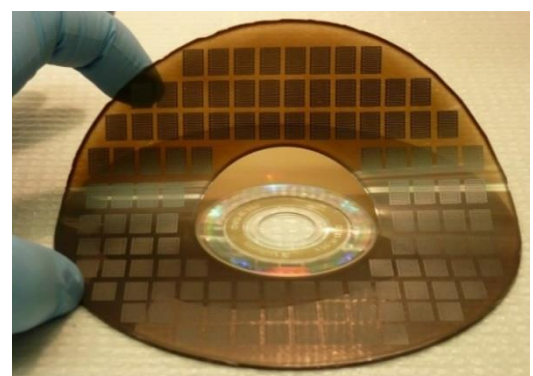
[35]

Model przedstawia wyobrażenie grafenu na podstawie realnych obserwacji z mikroskopu atomowego. Kształt sześciokąta foremnego daje wspomnianą wytrzymałość. Rozmieszczenie i odległości od siebie atomów, umożliwia przezroczystość.



[36]

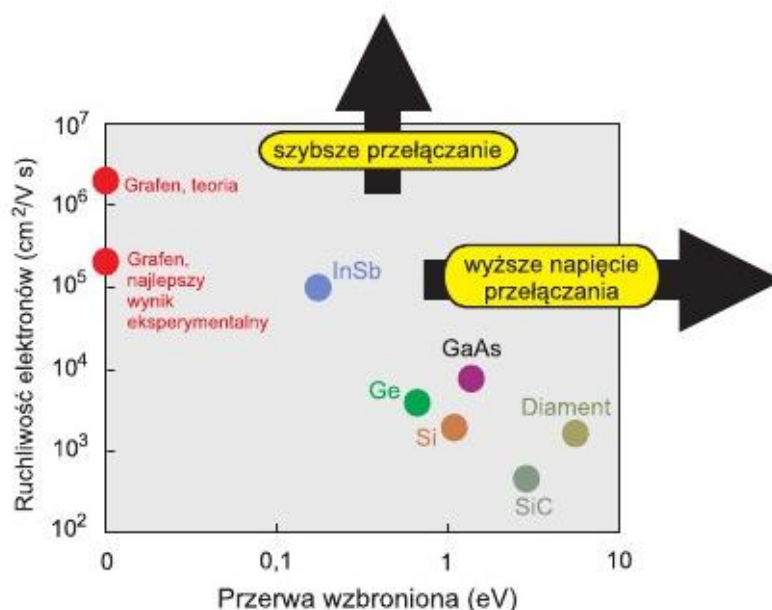
Jest on doskonałym materiałem na ekrany dotykowe, przezroczyste elektrody w bateriach słonecznych, mikroprocesory. Grafen zaczyna dominować w elektronice elastycznej, gdzie wykorzystywało się dotychczas tworzywa sztuczne. Przyszłością w niemal każdej dziedzinie będą stanowiły panele dotykowe. A grafen umożliwia przezroczystość, elastyczność i odporność, tych cech wcześniej wykorzystywane materiały nie zapewniają. Konkretnie początki rewolucji zaczęły by się od smartfonów, zegarków, maszyn z panelami dotykowymi, okularów i w wielu innych miejscach. Wymienione wcześniej przykłady sztandarowe dla zmian jakie wprowadzi grafen pokazuje ile dziedzin ulegnie zmianie, od elektrotechniki po przez mechanikę do okulistyki.



[37]

Wysoki prąd nasycenia to inna ważna cecha grafenu. Dzięki temu grafen jest w stanie uzyskać duże gęstości prądu. Oprócz bardzo dobrego przewodnictwa elektrycznego grafen potrafi także dobrze przewodzić ciepło.

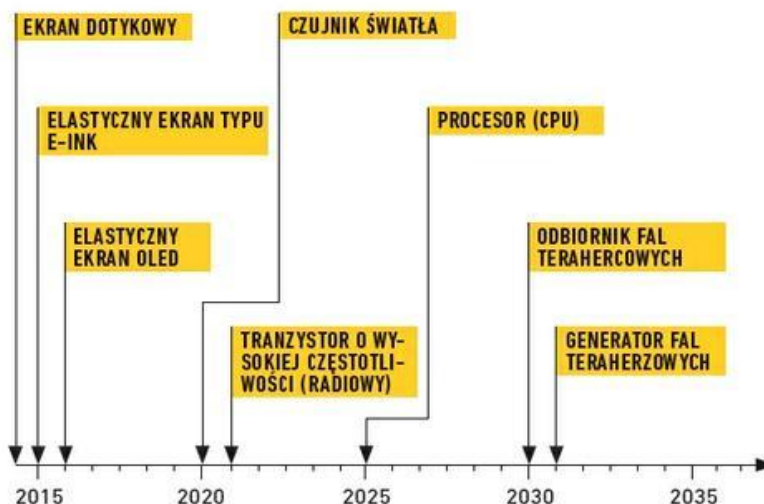
Poniżej widać porównanie grafenu istniejącego w teorii i najlepszego wyniku eksperymentu z procesami otrzymywania, wraz z innymi materiałami.



Z tego powodu grafen jest idealnym materiałem do stosowania go w elektronice, można uzyskać duże moce z jednostkowej objętości elementów.

HARMONOGRAM DLA GRAFENU

Zespół skupiony wokół laureata nagrody Nobla, Novoselova, prognozuje, kiedy pojawią się pierwsze produkty z grafenem. Najszybciej pojawią się ekrany, potem tranzystory o wysokiej częstotliwości do bezprzewodowej komunikacji oraz tranzystory logiczne w chipach komputerowych.



7. Podsumowanie

Po zapoznaniu się z literaturą, licznymi artykułami, dziełami fizycznymi, można stwierdzić iż grafen jest wyjątkowym odkryciem. Biorąc pod uwagę jego unikalne cechy, takie jak: grubość atomowa warstwy grafenowej, przezroczystość, niespotykane przewodnictwo elektryczne i ciepłe, znacznie przewyższająca wytrzymałość stali w dodatku te wszystkie cechy zawierają się w jednym materiale. Gdy ustalono, że procesory grafenowe miałyby być około 100 razy szybsze i nadal temperatura topnienia nie zostanie osiągnięta, grafen stał się głównym konkurentem krzemu. Procesory to jeden z najważniejszych postępów jakie dokona grafen. Trafniejsze określenie to rewolucja bo różnica będzie ogromna. Jego dotychczasowe zastosowania w wielu dziedzinach nauki, które zostały opisane w pracy już obecnie są niezwykle obiecujące i z każdym dniem grafen ma coraz więcej zastosowań. Na dzień dzisiejszy największym problemem jest masowa produkcja i właśnie na to jest kładziony obecnie nacisk naukowców na całym świecie. Ten cudowny materiał jest przez to bardzo drogi, a to w efekcie spowalnia rozwój technologiczny i wynajdowanie nowych zastosowań. Drugim ważnym problemem jest jakość uzyskiwanego grafenu. Oczywiście metody bardziej kosztowne i pracochłonne dadzą nam grafen świetny jakościowo, lecz nadal daleki od ideału co można zaobserwować na wykresie w rozdziale poświęconym perspektywom. Gdy człowiek wyeliminuje te dwa kluczowe problemy, już nic istotnego nie stanie na drodze do zastosowań powszechnych, takich jak na przykład ekrany w naszych smartfonach. Obecnie taki smartfon byłby bardzo drogi, co oznaczałoby, że jest to towar ekskluzywny niedostępny dla osób niemających których na świecie jest zdecydowanie najwięcej, a powszechnie wiadomo, że grono odbiorców jest istotne z punktu widzenia producenta. Ilość zastosowań jest niemal nieskończona, grafen udoskonalił każdy aspekt naszego życia, właśnie dlatego parę lat temu rozpoczął się wyścig technologiczny. Polska była istotnym państwem w tym „wyścigu”, lecz nie do końca potrafiła zawalczyć o swoje, na skutek tego będą bogacić się zagraniczne firmy i inne państwa. Podsumowując grafen nie nadaje się na powszechne elementy do sprzętów codziennego użytku. Na chwilę obecną, należy skoncentrować się na badaniach, poszerzaniu wiedzy o pozyskiwaniu i dążyć do poziomu jakościowo idealnego grafenu.

8. Słownik pojęć

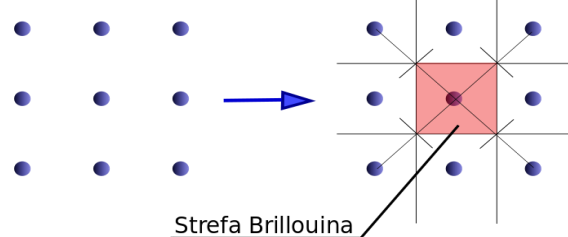
- Hamiltonian- (funkcja Hamiltona) – funkcja współrzędnych uogólnionych i pędów uogólnionych, konkretny opisujący układ fizyczny.

$$H = H(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n, t)$$

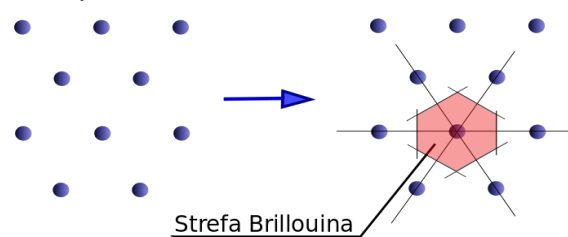
Gdzie q_j oznaczają współrzędne uogólnione, p_j pędy uogólnione, N liczbę stopni swobody, a t czas. Wykorzystując hamiltonian można zapisać m.in. równania Hamiltona i równanie Hamiltona-Jacobiego. W mechanice kwantowej odpowiednikiem funkcji Hamiltona jest operator Hamiltona[38].

- Pierwsza strefa Brillouina – komórka Wignera-Seitza w sieci odwrotnej struktury krystalicznej (w przestrzeni pędów). Pierwszą strefę Brillouina otrzymuje się w niżej opisany sposób. Wybiera się początek układu (w węźle sieci odwrotnej). Kreśli się wszystkie wektory tej sieci, które skierowane są z początku układu do sąsiednich węzłów. Strefa Brillouina stanowi najmniejszą przestrzeń ograniczoną przez płaszczyzny prostopadłe do wszystkich tych wektorów i przecinające je w połowie.

a) Sieć kwadratowa



a) Sieć trójkatna



Przykład wyznaczania strefy Brillouina sieci trójkątnej oraz kwadratowej [39]

- **Osobliwość van Hove** - osobliwość (punkt, w którym funkcja nie jest gładka) występującą w gęstości stanów dla krystalicznych ciał stałych, które zostały opisane przez Léona van Hove w artykule *The Occurrence of Singularities in the Elastic Frequency Distribution of a Crystal* w 1953.

Ich istnienie wynika stąd, że gęstość stanów jest dana wzorem:

$$g(E) = \frac{L^3}{(2\pi)^3} \iint \frac{dk'_x dk'_y}{|\vec{\nabla} E|}$$

,

Gdzie całka jest liczona po powierzchni stałej energii. Zatem dla częstości, dla których związek dyspersyjny ma styczną poziomą (czyli w ekstremach i punktach siodłowych) pochodna gęstości stanów ma osobliwość. W kilku innych przypadkach (np. dla łańcucha liniowego) również gęstość stanów może mieć punkt osobliwy [40].

9. Bibliografia

- [1]<http://www.benchmark.pl/aktualnosci/odkryli-grafen-dostali-nobla-z-fizyki-31235.html>
Data:03.01.2016
- [2] Pauling, 1960; Eyring, Walter & Kimball, 1946
- [3]<http://gadzetomania.pl/3729,polski-cud-technologie-o-co-chodzi-z-tym-grafenem>,
06.12.2015r.
- [4]<http://tvn24bis.pl/z-kraju,74/polski-grafen-podbije-swiat,523667.html>,Data:
06.12.2015r.
- [5] Radzig, A.A. & Smirnov, B.M. (1985). Reference Data on Atoms, Molecules and Ions. Berlin: Springer
- [6] Pauling, L. (1960). The Nature of the Chemical Bond. Ithaca, NY: Cornell University Press
- [7] Vonsovsky, S.V. & Katsnelson, M.I. (1989). Quantum Solid State Physics. Berlin: Springer
- [8] Boukhvalov, D.W., Katsnelson, M.I. & Lichtenstein, A.I. (2008). Phys. Rev. B 77, 035427
- [9] Bassani, F. & Pastori Parravicini, G. (1975). Electronic States and Optical Transitions in Solids. Oxford: Pergamon
- [10] Brandt, Chudinov & Ponomarev, 1988; Dresselhaus & Dresselhaus, 2002
- [11] Guinea, Castro Neto & Peres, 2006; Partoens & Peeters, 2006; Koshino & McCann, 2010
- [12] S. Datta, Electronic Transport in Mesoscopic Systems (Cambridge University Press, Cambridge 1995).
- [13] J. Tworzydło, B. Trauzettel, M. Titov, A. Rycerz, C.W.J. Beenakker, Phys. Rev. Lett. 96, 246802 (2006).
- [14] A.K. Geim, K.S. Novoselov, Nature Mat. 6, 183 (2007).

- [15] Yilun, L., et al. (2012). Mechanical properties of graphene papers, *J. Mech. Phys. Solids* 60, 591–605.
- [16] Rafiee, M. A., Rafiee, J., Wang, z., Song, h., yu, z. z., Koratkar N. (2009). Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene Content, *ACS Nano*, 3, 12, s. 3884–3890.
- [17] Rafiee, M. A., rafiee, J., Yu, Z. Z., Koratkar, N. (2009). Buckling resistant graphene nanocomposites, *applied Physics letters* 95, 223103.
- [18] Rafiee, M. A., rafiee, J., Srivastava, I., Wang, Z., Song, h., Yu, Z. Z., Koratkar, N. (2010). Fracture and Fatigue in Graphene Nanocomposites, *Small*, 2, 179-83.
- [19] Shin, M. K., et al. (2012). Synergistic toughening of composite fibres by self-alignment of reduced graphene oxide and carbon nanotubes, *Nat commun*, 3, 650.
- [20] Yin, Z. Y., Wu, S. X., zhou, X. z., huang, X., zhang, Q. c., Boey, F., et al. (2010). Electrochemical deposition of zno nanorods on transparent reduced graphene oxide electrodes for hybrid solar cells. *Small*, s. 307.
- [21] Yin, Z Y., Sun, S. Y., Salim, t., Wu, S. X., huang, X. a., he, Q. y., et al. (2010). Organic photovoltaic devices using highly flexible reduced graphene oxide films as transparent electrodes. *acs Nano*, 4:5263.
- [22] Li, S. S., tu, K. h., lin, c. c., chen, c. W., chhowalla, m. (2010). Solution-processable Graphene oxide as an efficient hole transport layer in polymer solar cells. *acs Nano*, 4:3169.
- [23] Eswaraiiah, V., Balasubramaniam, K., ramaprabhu, S. (2011). Functionalized Graphene reinforced thermoplastic nanocomposites as strain sensors in structural health monitoring, *J. mater. chem.*, 21, 12626-12628.
- [24] Tamburrano, a., et al. (2013). The piezoresistive effect in graphenebased polymeric composites, *Nanotechnology*, 22, 24(46), 465702.
- [25] Hwang, S. H., et al. (2013). Piezoresistive behavior and multi-directional strain sensing ability of carbon nanotube–graphene nanoplatelet hybrid sheets, *Smart mater. Struct.*, 22, 015013 (pp 9).
- [26]<http://www.chip.pl/artykuly/technika/2013/11/grafen-cudowny-material-bez-tajemnic>
20.12.2015r

- [27]<http://forsal.pl/artykuly/791060,grafen-its-silnik-zawory-polscy-naukowcy-moga-zrewolucjonizowac-swiatowa-motoryzacje.html> 20.12.2015r
- [28]<http://innpoland.pl/115017,grafen-to-nie-tylko-wysokie-technologie-oto-5-jego-zastosowan-ktore-zmienia-nasze-codzienne-zycie> 20.12.2015r.
- [29]University of Manchester scientists win the Nobel Prize for Physics, <http://www.manchester.ac.uk/aboutus/news/display/?id=6192> – 05.10.2010.
- [30] Rozpłoch F., Patyk J., Stankowski J., Szroeder P., Siły wiązania metalicznego między płaszczyznami grafenowymi w graficie. Karbo, 2008, t. 53, nr 1, s. 9.
- [31] Szuber J., Czempik G., Larciprete R., Koziej D., Adamowicz B., XPS study of the L-CVD deposited SnO₂ thin films exposed to oxygen and hydrogen. Thin Solid Films, 2001, nr 391, s. 198.
- [32] Krzywiecki M., Grządziel L., Ottaviano L., Parisse P., Santucci S., Szuber J., XPS study of air exposed CuPc ultra-thin films deposited on Si (111) native substrates, Materials Science Poland, 2008, nr 26, s. 287.
- [33] Paredes J.I., Villar-Rodil S., Fernández-Merino M.J., Guardia L., Martínez-Alonso A., Tascón J. M. D., Environmentally friendly approaches toward the mass production of processable graphene from graphite oxide. Journal of Materials Chemistry, 2011, nr 21, s. 298.
- [34] Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M., Blighe F.M., Sun Z., De S., McGovern I.T., Holland B., Byrne M., Gun'Ko Y.K., Boland J.J., Niraj P., Duesberg G., Krishnamurthy S., Goodhue R., Hutchison J., Scardaci V., Ferrari A.C., Coleman J., High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite, Nature Nanotechnology, 2008, nr 3, s. 563.
- [35] Oh S.Y., Kim S.H., Chi Y. S., Kang T. J., Fabrication of oxide-free graphene suspension and transparent thin films using amide solvent and thermal treatment. Applied Surface Science, 2012, nr 258, s. 8837.
- [36] <https://coolamaterial.wikispaces.com/3> Data: 06.12.2015r.
- [37] www.blog.karbonakale.com 20.12.2015r.
- [38] <https://pl.wikipedia.org/wiki/Hamiltonian> 14.02.2016r.
- [39] https://pl.wikipedia.org/wiki/Strefa_Brillouina 14.02.2016r.

- [40] https://pl.wikipedia.org/wiki/Osobliwo%C5%9B%C4%87_van_Hove 14.02.2016r.
- [41] Łukasz Smędowski, Grafen metody otrzymywania a zastosowanie właściwości s. 82
- [42] Paweł Szroeder, Grafen – perspektywy zastosowań s. 3