



ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΡΗΤΗΣ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΧΑΝΙΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΤΗΛΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

με θέμα

ΜΕΤΑΦΡΑΣΗ ΔΙΑΛΕΞΗΣ ΝΟΜΠΕΛ: ΓΡΑΦΙΝΗ: ΥΛΙΚΑ ΣΤΗΝ “ ΕΠΙΠΕΔΗ ΓΗ”

ΧΑΝΙΑ ΑΠΡΙΛΙΟΣ 2015

Νταντής Παράσχος -Πτυχιική εργασία

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Όπως περιέγραψε ο κόσμος στην επίπεδη γη του Abbot, η γραφίνη είναι αντικείμενο με 2 διαστάσεις. Και καθώς η "Επίπεδη γη" είναι ένα "Ρομάντζο πολλών διαστάσεων" η γραφίνη είναι πολύ περισσότερο από ένας επίπεδος κρύσταλλος. Έχει ένα αριθμό ασυνήθιστων χαρακτηριστικών που είναι μοναδικά και ανώτερα με αυτά άλλων υλικών. Σε αυτήν τη σύντομη διάλεξη, θα ήθελα να εκφράσω το λόγο για τον θαυμασμό μου σε αυτό το υλικό, που βίωσα κατά την έρευνα.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Η ΓΡΑΦΙΝΗ ΚΑΙ ΤΑ ΑΣΥΝΗΘΙΣΤΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ 2 ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΝ(2D)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.1 Σταθερότητα των 2D κρυστάλλων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.2 Δημιουργία γραφίνης

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.3 Άλλοι 2D κρύσταλλοι

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.4 Έξω στη "Γη του κενού" :Ετερόδομες με 2D βάση

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΧΡΗΣΗ ΣΤΑ ΨΕΥΔΟΜΟΡΙΑ ΚΑΙ ΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΓΡΑΦΙΝΗΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.1 Γραμμική κατανομή, σχέση και χρηστικότητα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.2 Το παράδοξο του Klein

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.3 Ημιακεραία ποσότητα του φαινομένου Hall

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.4 Επίδραση της μηχανικής αναμόρφωσης

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.5 Οπτικές της γραφίνης

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.6 Αμφιστρωματική γραφίνη

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΓΡΑΦΙΝΗΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.1 Υποστήριξη της γραφίνης

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.2 Διαφανής αγώγιμη επίστρωση

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.3 Τρανζίστορ με γραφίνη

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.4 Τι συνθέτει τη γραφίνη

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.5 Άλλες εφαρμογές

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Η ΓΡΑΦΙΝΗ ΚΑΙ ΤΑ ΑΣΥΝΙΘΙΣΤΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ

Η γραφίνη είναι ένας 2D ατομικός κρύσταλλος που αποτελείται από άτομα άνθρακα κατανεμημένα σε επιφάνεια εξάγωνων. Πάρα τις σποραδικές προσπάθειες να μελετηθεί ανιχνεύεται πίσω στο 1859(Brodie), ενεργή και επικεντρωμένη έρευνα του υλικού άρχισε λίγα χρόνια πριν, μετά από ένα απλό και αποτελεσματικό τρόπο να παράγουμε σχετικά μεγάλα απομονωμένα δείγματα γραφίνης (Novoselov 2004). Η αυθεντική μέθοδος φαίνεται να είναι τόσο απλή και αποτελεσματική που αυτό το πεδίο επιστήμης μεγάλωσε πολύ γρήγορα και εκατοντάδες εργαστήρια στον κόσμο έχουν να κάνουν με πλευρές της έρευνας της γραφίνης. Γνωστή και σαν μικρομηχανική τεχνική σχάσης έχει χαμηλό όριο για να εισαχθείς που δεν απαιτεί μεγάλες επενδύσεις ή σύνθετο εξοπλισμό, που έχει διευρύνει τη "γεωγραφία" της επιστήμης της γραφίνης.

Άλλη μια πηγή της δημοσιότητας της γραφίνης είναι ότι αρέσει στους ερευνητές για πολλούς διαφορετικούς λόγους. Είναι το πρώτο δείγμα 2D ατομικού κρυστάλλου, που τα χαρακτηριστικά του από θερμοδυναμικής άποψης είναι διαφορετικά από των 3D αντικειμένων. Είναι επίσης ένα ηλεκτρονικό σύστημα με άνευ προηγουμένου χαρακτηριστικά(Castro Neto 2009). Θεωρείται ένα τεράστιο μόριο που είναι διαθέσιμο για χημική τροποποίηση (Ruoff 2008,Loh 2010) και υποσχόμενο για εφαρμογές(Geim & Novoselov 2007, Geim 2009). Με εύρος από τα ηλεκτρονικά σε σύνθετα υλικά. Αυτοί οι παράγοντες επιτρέπουν έρευνα πολυσχιδή και διασταυρωμένη. Χάρης σε αυτά τα χαρακτηριστικά σε 7 χρόνια από την πρώτη απομόνωση της γραφίνης έχουμε συσσωρεύσει τόσα αποτελέσματα και προσεγγίσει το πρόβλημα από διαφορετικές προοπτικές όπως σε αλλά πεδία επιστήμης θα μπορούσαν να επιτύχουν σε πολλές δεκαετίες.

Το κύριο ενδιαφέρον για άτομα του πεδίου, είναι τα μοναδικά χαρακτηριστικά που το καθένα φαίνεται ανώτερο από τα χαρακτηριστικά των άλλων στοιχείων. Αυτό το υλικό είναι ο πρώτος 2D ατομικός κρύσταλλος που είναι γνωστός σε εμάς(Novoselov 2005) το πιο λεπτό που βγήκε ποτέ το πιο δυνατό του κόσμου(Lee 2008) οι φορείς φόρτισης είναι Dirac ζυμωτές χωρίς μάζα(Novoselov, Zhang,Geim) είναι τρομερά ηλεκτροφόρος και παραγωγός θερμότητας, πολύ ελαστικός και αδιαπέραστος σε οποιαδήποτε μόρια(Bunch 2008) και η λίστα συνεχίζει. Ακόμα και ένας άλλος κατάλογος των ανώτερων ποιότητων της γραφίνης θα απαιτούσε πολλές σελίδες και καινούργια στοιχεία προσθέτονται σε μηνιαία βάση.

Καθώς είναι αδύνατο να δώσουμε μια κατανοητή άποψη για όλα τα χαρακτηριστικά της γραφίνης σε μια διάλεξη, θα περιοριστούμε σε τρία που δίνουν την καλύτερη κατανόηση της γραφίνης 1) είναι το πρώτο δείγμα 2D ατομικού κρυστάλλου, 2) έχει μοναδικά ηλεκτρονικά χαρακτηριστικά χάρης στους φορείς φορτίων με μιμητικά άμαζα σχετικά μόρια και 3) υπόσχεται αρκετές εφαρμογές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 2D ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.1 ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΤΩΝ 2D ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ

Εύκολα κάποιος ξεχωρίζει τη διαφορά μεταξύ 2D και 3D αντικειμένων: περιορίζουν το μέγεθος ή κίνηση ενός αντικειμένου στο μήκος και πλάτος του και ξεχνάμε το ύψος του και είμαστε στην "επίπεδη γη". Οι συνέπειες της αφαίρεσης μιας ή περισσότερων διαστάσεων

από τον 3D κόσμο είναι δραματικές και σοβαρές. Παράδειγμα: δεν υπάρχουν κόμβοι στον 2D χώρο η πιθανότητα να φτάσεις οποιοδήποτε σημείο σε d-διάστατο κενό τυχαία προχωρώντας με ακριβή ενότητα, για $d=1$ και $d=2$ και μικρότερο από 1 σε ψηλότερες διαστάσεις, το πρόβλημα με κυρτώματα με απωθητική πιθανότητα σε 1D είναι ακριβώς ισάξια με αυτά της πύρωσης, από τη στιγμή που τα μόρια δε μπορούν να διεισδύσουν το ένα στο άλλο και δε μπορούν να ανταλλαχθούν (από το αέριο και πυράκτωση κυρτωμάτων σε πρόβλημα 1D των Tonk - Girardeau) και είναι απίθανο να έχουμε θερμοδυναμική ισάξιο μεταξύ διαφορετικών φάσεων σε 1D συστήματα.

Πολλά από τα περίεργα χαρακτηριστικά σε 2D συστήματα εμφανίζονται σε "λογαριθμικές αποκλίσεις" με πιο γνωστό παράδειγμα να είναι ο αδύναμος εντοπισμός ποσοτήτων διόρθωσης στην παραγωγικότητα σε 2D. Μια σειρά μελετών του Peierls(1934), Landau, Mermin, Wagner έδειξαν τη θεωρητική απιθανότητα για μεγάλου μήκους σειρές(κρυσταλλογραφικές ή μαγνητικές) σε 2D σε οποιαδήποτε από περατωμένη θερμοκρασία. Η σταθερότητα 2D κρυστάλλων (εδώ πρέπει να επεκταθούμε και να υπολογίσουμε φωνές και τοποθετήσεις των Nelson, Fasolino, Chaikin, Lubensky) είναι συνέπεια αποκλίσεων σε χαμηλές ευθείες, όταν η ενσωμάτωση των ατομικών θέσεων καταλαμβάνει όλο το 2D χώρο.

Πρέπει να πούμε πως τέτοιες αστάθειες είναι αποτέλεσμα θερμικών διακυμάνσεων και εξαφανίζονται σε $T=0$. Σε όποια αποπερατωμένη θερμοκρασία οι διακυμάνσεις αποκλίνουν μόνο για ατελής μεγάλους 2D κρυστάλλους ($\kappa=0$) καθώς είναι αδύναμες οι αποκλίσεις (λογαριθμικό), κρύσταλλοι περιορισμένου μεγέθους ίσως δείξουν ατελείωτες μικρές διακυμάνσεις σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Αυτές οι διακυμάνσεις βάζουν περιορισμό στην ύπαρξη και σύνθεση κρυστάλλων χαμηλών διαστάσεων. Το μέγεθος της σύνθεσης απαιτεί ανεβασμένες θερμοκρασίες που μόνο κρυσταλλικές περιορισμένου μεγέθους είναι σταθεροί σε επίπεδη μορφή και καθώς η δύναμη ευλυγισίας τέτοιων κρυστάλλων είναι χαμηλή, μπορούν να αναδιπλώσουν και να σχηματίσουν 3D δομές(που ίσως μειώσουν την ενέργεια δεσμών στην περίμετρο). Το μεγαλύτερο επίπεδο μόριο που υπάρχει είναι ο C222(Simpson 2002) και η μέθοδος δημιουργίας του είναι η χαμηλή θερμοκρασίας κυκλοαφυδατογέννηση ενός 3D προκυρτου μορίου.

Ένας τρόπος στο πρόβλημα αστάθειας 2D κρυστάλλων είναι η σύνθεση σαν τμήμα 3Dδόμησης, με συνεπή εξαγωγή από το 2D κομμάτι του συστήματος σε χαμηλές θερμοκρασίες (είναι η βάση όλων των μεθόδων σύνθεσης γραφίνης, Geim & Novoselov). Οι διακυμάνσεις που αποκλίνουν σε ψηλές θερμοκρασίες είναι σβηστές κατά τη σύνθεση λόγω της διάδρασης με το 3D καλούπι, οποτεδήποτε η εξαγωγή 2D κρυστάλλων μπορεί να γίνει σε χαμηλές θερμοκρασίες που καταπιέζονται οι διακυμάνσεις.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.2 ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΓΡΑΦΙΝΗΣ

Η πιο απλή εφαρμογή της μεθόδου για υλικά γραφίτη είναι να χρησιμοποιήσεις ακατέργαστο γραφίτη και να τον απολεπίσουμε σε ατομικά μέρη. Ο γραφίτης είναι ένα υλικό με στρώματα και θεωρείται σαν σωρός από στρώματα γραφίνης. Υψηλής ποιότητας γραφίτης θέλει μεγάλες θερμοκρασίες πάνω από 3000k, αλλά η απολέπιση μπορεί να γίνει σε θερμοκρασία δωματίου μια μαγνητική σειρά χαμηλότερη από μεγάλες θερμοκρασίες. Αυτό γίνεται με τη χρήση μολυβιού αφού έτσι γίνεται η απολέπιση γραφίτη(μέχρι το όριο του ενός στρώματος).

Τεχνικές απολέπισης έχουν τεθεί από πολλά γκρουπ και αποκτήθηκαν λεπτά φύλλα γραφίτη. Αλλά και αυτά, 20 στρώματα παχιά, είναι ιδιά με τον ακατέργαστο γραφίτη, έτσι το αληθινό επίτευγμα ήρθε όταν τα μονοστρώματα φύλλα γραφίνης, που μπορέσαν να μελετηθούν από συμβατικές τεχνικές, ήρθαν στο φως. Η τεχνική αυτή είναι γνωστή μικρομηχανική σχάση ή μέθοδος Scotch-tape. Το πάνω στρώμα του υψηλής ποιότητας κρυστάλλου γραφίτη αφαιρείται από μια ταινία που με τους γραφιτικούς της κρυσταλλίτες πιέζεται ξανά στο υπόστρωμα επιλογής. Αν η προσκόλληση του κάτω στρώματος γραφίνης στο υπόστρωμα είναι δυνατότερη από αυτή ανάμεσα στα στρώματα γραφίνης, ένα στρώμα γραφίνης μπορεί να μεταφερθεί στην επιφάνεια υποστρώματος, παράγοντας υψηλής ποιότητας κρυσταλλικές γραφίνης μέσω μιας απλής διαδικασίας. Αυτή η τεχνική λειτουργεί με οποιαδήποτε επιφάνεια έχει λογική προσκόλληση στη γραφίνη.

Στα πρώτα πειράματα η σοδειά ήταν πολύ χαμηλά και έπρεπε να σαρώσουμε μακροσκοπικά μεγάλες περιοχές για να βρούμε μια μικρόμετρου νιφάδα γραφίνης. αυτή η έρευνα είναι αδύνατη με τις συμβατικές μεθόδους μικροσκοπίου όπως αυτά ατομικής δύναμης ή ηλεκτρονικής σάρωσης μόνο το οπτικό μικροσκόπιο, που έχει υψηλή ευαισθησία, ταχύτητα και δύναμη του ανθρώπινου μυαλού και ματιού μπορεί να κάνει τη δουλεία. Έτσι τα μόνα στρώματα γραφίτη σε κάποια υποστρώματα (Si/SiO_2 με 300nm SiO_2 στρώματος) παράγουν οπτική αντίθεση μέχρι 15% για κάποια μήκη κυμάτων εισερχόμενου φωτός. Το φαινόμενο είναι γνωστό (Abergel, Blake) και έκανε, Si/SiO_2 με στρώμα οξειδίου είτε 100 ή 300nm παχύ του υποστρώματος επιλογής, για χρόνια τις πειραματικές ομάδες να βασανίζονται στη μικρομηχανική σχάση μεθόδου της παραγωγής γραφίνης.

Παρόμοιες τεχνικές (ανάπτυξης σε υψηλές θερμοκρασίες σαν μέρος 3D συστήματος, με συνεχή εξαγωγή των τμημάτων 2D σε χαμηλές θερμοκρασίες) έχουν χρησιμοποιηθεί σε άλλες προπαρασκευαστικές μεθόδους γραφίνης. Η πιο κοντινή στη μικρομηχανική μέθοδο απολέπισης είναι η χημική απολέπιση, από τη δουλειά του καθηγητή Brodie (1859) που χρησιμοποίησε στο γραφίτη οξέα και έφτασε στο "γραφόνη" (ή οξείδιο γραφίτη). Το οξείδιο του γραφίτη μπορεί να θεωρηθεί σαν γραφίτης εμπλουτισμένος με οξυγόνο και ομάδες υδροξυλίου, που το καθιστούν υδρόφιλο υλικό και ευδιάλυτο στο νερό. Αυτή η τεχνική παράγει πολύ λεπτές μονοστρωματικές νιφάδες αυτού του υλικού, που μπορούν να μειωθούν, παράγοντας χαμηλής ποιότητας γραφίνη.

Υπάρχουν πιο απλοί τρόποι χημικής απολέπισης. Πάρα του ότι η γραφίνη είναι υδροφοβική μπορεί να διαλυθεί σε άλλους οργανικούς διαλύτες. Επαναλαμβάνοντας την απολέπιση και διαδικασία καθαρσης πολλές φορές μπορούμε να πάρουμε 50% και ψηλότερα τμήματα γραφίνης σε περιορισμό.

Υπάρχουν συνταγές ανάπτυξης γραφίνης γνωστές από την επιστημονική επιφάνεια. Καταλυτική διάσπαση υδρογονανθράκων ή συμπύκνωση του διαλυμένου άνθρακα σε μεταλλική επιφάνεια με ακόλουθη μετατροπή του σε γραφίτη παράγει στρώματα υψηλής ποιότητας γραφίνης. Μια παρόμοια διαδικασία είναι η μετατροπή του γραφίτη σε εκτεταμένα άτομα άνθρακα μετά την αποκοπή σιλικόνης από την επιφάνεια σιλικονούχου ανθρακιδίου. Φαίνεται ότι η γραφίνη είναι τμήμα του 3D οικοδομήματος καθώς το από κάτω υπόστρωμα βοηθά στην καταπράυνση των διακυμάνσεων που αποκλίνουν σε υψηλές θερμοκρασίες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.3 ΑΛΛΟΙ 2D ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ

Η οικογένεια 2D υλικών δεν περιορίζεται σε ανθρακικούς κρυστάλλους, παρόλο που παρόμοια προβλήματα εμφανίζονται όταν γίνονται προσπάθειες να συνθέσουν άλλα 2D υλικά. Τουλάχιστον 2 μέθοδοι απόκτησης 2D κρυστάλλων υπάρχουν. Μια πιθανότητα είναι να εφαρμόσουμε τις ίδιες συνταγές με της γραφίνης για άλλα χημικά συστατικά.

Μικρομηχανική ή χημική απολέπιση μπορεί να εφαρμοστεί και σε άλλα υλικά με στρώματα (διάγραμμα 4) όπως $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$, NbSe_2 , BN , MoS_2 , Bi_2Te_3 και άλλα διχαλκόγονα, και επιτακτική ανάπτυξη έχει εφαρμοστεί για να μεγαλώσουν μονοστρώματα βορονιτρίδιου. Όσον αφορά τη γραφίνη, η ποιότητα κρυστάλλου από τα μονοστρώματα δείγματα είναι πολύ μεγάλη. Πολλά από τα 2D υλικά δείχνουν αποτελέσματα πεδίου (αλλαγές στη αντίσταση και εισροή). Τα χαρακτηριστικά από τα 2D υλικά ίσως διαφέρουν από αυτά των 3D δεικτών. Π.χ. το υπερκέρασμα(υπερπήδηση) μεταξύ της συνδυαστικής αξίας και των ταινιών στη γραφίνη είναι μηδέν ενώ είναι αποπερατωμένη στον γραφίτη και ένα μονοστρώματα μολύβδινου διανθίσματος είναι μια απευθείας ταινία ημιπαράγωγου ενώ το ακατέργαστο υλικό έχει όχι απευθείας κενό ταινίας(Mak 2010)

Η δεύτερη προσέγγιση ξεκινά με έναν υπάρχων 2D κρύσταλλο και το τροποποιεί χημικά για να πάρουμε νέο υλικό. Παρουσιάζουμε τη γραφίνη σαν τεράστιο μόριο. Όλα τα άτομα αυτού του μορίου είναι αρχικά προστασία για χημική αντίδραση (αντίθετα με την περίπτωση 3D που τα άτομα στο εξωτερικό του κρυστάλλου δε συμμετέχουν σε τέτοιες αντιδράσεις).

Η γραφίνη, εξαιτίας της πολλαπλής χρησιμότητας των ατόμων άνθρακα, είναι κάλος υποψήφιος για τέτοια τροποποίηση. Βασιζόμενοι στο περιβάλλον, η ρύθμιση ηλεκτρονίου ενός ατόμου άνθρακα (που έχει 4 ηλεκτρόνια στο εξωτερικό κέλυφος) ίσως αλλάξει δραματικά, επιτρέποντας του να κάνει σύνδεσμο σε 2,3 ή 4 άλλα άτομα. Οι δεσμοί μεταξύ ατόμων άνθρακα είναι εξαιρετικά δυνατοί (τα δυνατότερα υλικά στη γη βασίζονται στον άνθρακα), ενώ δεσμοί σε άλλα είδη, αν και σταθεροί, μπορούν να αλλάξουν από χημικές αντιδράσεις. Παράδειγμα χρησιμότητας: κάθε κομμάτι 2 ατόμων άνθρακα μπορεί να δεχθεί 1,2 ή 3 άτομα υδρογόνου, δημιουργώντας ή αφαιρώντας υδρογόνο, έτσι αλλάζοντας τη ρύθμιση ηλεκτρονίου των ατόμων άνθρακα μεταξύ των αποκαλούμενων sp , sp^2 και sp^3 υβριδίων. Τα άτομα άνθρακα στη γραφίνη είναι υβρίδια sp^2 , 3 μόνο ηλεκτρόνια από τους δυνατούς δεσμούς σ και το 4ατο έχουν κοινή χρήση σχηματίζοντας τους δεσμούς π . Έτσι η γραφίνη είναι μηδενικό ημιμέταλλο και παράγει ηλεκτρισμό πολύ καλά (αντίθετα με το διαμάντι που κάθε άτομο άνθρακα είναι υβρίδιο sp^3 και έτσι έχει 4 γειτονικά). Τα 4 ηλεκτρόνια στο εξωτερικό κέλυφος σχηματίζουν δεσμούς σ . Έτσι εμφανίζεται ένα κενό στην ηλεκτρονική δομή κάνοντας το διαμάντι μονωτή. Η χρησιμότητα των ατόμων άνθρακα μας δίνει την ιδέα να δημιουργήσουμε 2D κρυστάλλους: μπορούμε να προσκολλήσουμε κάτι στα άτομα άνθρακα, δημιουργώντας νέο υλικό με διαφορετική χημική σύσταση και φοβερά χαρακτηριστικά.

Πολλά χημικά μπορούν να κολληθούν στη γραφίνη. Μέχρι τώρα μόνο 2 κρυσταλλογραφικά έτοιμες χημικές τροποποιήσεις της γραφίνης έχουν προβλεφθεί και επιτευχθεί: η γραφίνη (όταν άτομο υδρογόνου κολλάτε σε κάθε άτομο άνθρακα) και η φθοριογραφίνη και τα 2 παράγωγα είναι μονωτές (η φθοριογραφίνη έχει πιο δυνατά χαρακτηριστικά εξαιτίας των δυνατότερων C-F δεσμών σε σύγκριση με αυτούς του C-H). Η γραφίνη και η φθοριογραφίνη ανοίγουν τις πύλες για τη χημική τροποποίηση της γραφίνης και την εμφάνιση 2D ατομικών κρυστάλλων με προαποφασισμένα χαρακτηριστικά. Άλλα παράγωγα πιθανόν γεμίζουν το κενό μεταξύ γραφίνης και γραφάνης για ηλεκτρική παραγωγή (το μέγεθος του κενού των δεσμών).

Η σημασία της γραφίνης δεν είναι ότι έχει μόνο μοναδικές ιδιότητες αλλά και ότι έχει στρώσει το δρόμο την απομόνωση και σύνθεση άλλων 2D υλικών. Μιλάμε για νέα τάξη, 2D ατομικών κρυστάλλων, και έχουμε μεγάλη ποικιλία ιδιοτήτων (από μονωτές μεγάλων κενών στους δεσμούς μέχρι μαλακούς και εύθραυστους και από τους χημικά ενεργούς

στους μη). Πολλές ιδιότητες αυτών των 2D υλικών είναι διαφορετικές από των 3D. Μετα από 7 χρόνια εντατικών ερευνών η γραφίνη έχει εκπλήξει, φαίνεται λογικό να περιμένουμε μια εισροή επαναστατικών αποτελεσμάτων από το πεδίο ατομικών κρυστάλλων 2D.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.4 ΕΞΩ ΣΤΟ ΧΩΡΟ ΤΟΥ ΚΕΝΟΥ: ΕΤΕΡΟΔΟΜΕΣ ΜΕ ΒΑΣΗ 2D

Οι ιδιότητες 2D κρυστάλλων είναι άλλες από των 3D. Ακόμα και η διστρωματική γραφίνη (2 στρώματα γραφίνης στοιβαγμένα στην κορυφή το ένα στο άλλο σε ειδική Bernal ή A-B διαστρωμάτωση) είναι διαφορετική από της γραφίνης. Το τελευταίο είναι μηδενικό ημιμέταλο, με γραμμικές σχέσεις ανάπτυξης οπότε οι δεσμοί είναι παραβολικοί σε διστρωματική γραφίνη και ένα κενό μπορεί να ανοιχτεί στο φάσμα αν χαλάσει η συμμετρία των στρωμάτων (βάζοντας ηλεκτρικό πεδίο ανάμεσα στα στρώματα). Πάρα αυτά οι ιδιότητες πολυστρωματικών υλικών δεν εξαρτάται μόνο από τον αριθμό των στρωμάτων άλλα και από το ποσά στρώματα είναι στοιβαγμένα στην περίπτωση γραφίτη θεωρώντας τη στοιβασία Bernal εναντίον ρομβοεδρικής εναντίον εξαγωνικής εναντίον τουρμποστρατικής και , στην διστρωματική ένα μικρό γύρισμα μεταξύ των απλών στρωμάτων οδηγεί στην εμφάνιση μοναδικότητας Van Hove σε χαμηλές ενέργειες.

Έχοντας πλήρη έλεγχο 2D κρυστάλλων, δημιουργούμε στοιβες αυτών των κρυστάλλων σύμφωνα με τις απαιτήσεις μας. Δε μιλάμε για στοιβες ιδίου υλικού: μπορούμε να συνδυάσουμε διαφορετικούς 2D κρυστάλλους σε μια στοιβία. Μονώνοντας, κάνοντας αγωγό, πιθανών πολύ καλό αγωγό και τα μαγνητικά στρώματα μπορούν να συνδυαστούν σε ένα μονοστρωματικό υλικό, οι ιδιότητες τέτοιων ετερόδοξων εξαρτώνται από τη σειρά στιβαρής και ρυθμίζονται εύκολα.

Έτσι ανοίγει ένας νέος κόσμος "υλικών προς ζήτηση". Επειδή η πηγή αρχικών 2D κρυστάλλων είναι πολύ πλούσια , οι ιδιότητες τέτοιων ετεροδομών μπορούν να καλύψουν ένα τεράστιο κενό παραμέτρων, συνδυάζοντάς χαρακτηριστικά που πριν δε θα βρίσκαμε μαζί σε ένα υλικό.

Τα πρώτα μέλη αυτής της οικογένειας ήδη υπάρχουν. Συνδυάζοντας μονοστρώματα μονωτικού βορονιτριδίου και φραφίνης, παίρνουμε αδύναμα ζεύγη στρωμάτων γραφίνης που τα ζεύγη τους εξαρτώνται από τον αριθμό BN στρωμάτων μεταξύ των στρωμάτων γραφίνης κυμαίνεται από διάτρητη (μονά ή διπλά στρώματα BN ανάμεσα) σε καθαρά coulomb (για παχύτερα BN κενά).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΧΡΗΣΗ ΨΕΥΔΟΜΟΡΙΩΝ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΙΔΙΩΤΗΤΩΝ ΓΡΑΦΙΝΗΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.1 ΣΧΕΣΗ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΕΞΑΠΛΩΣΗΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΤΙΚΟΤΗΤΑ

Αυτό που κάνει τη γραφίνη ιδιαίτερη είναι οι ηλεκτρονικές τις ιδιότητες. Είναι μηδενικής αναδιάταξης ημιμέταλο, με συνδυαστική αξία και αγωγίμους δεσμούς που εφάπτονται σε 2 σημεία (κ και κ') στη ζώνη Brillouin. Είναι συνέπεια της εξαγωνικής συμμετρίας διαστρωμάτωσης γραφίνης (που δεν είναι διαστρωμάτωση Bravais). Έχει 2 άτομα ανά μονάδα κυψέλης και μπορεί να τροποποιηθεί σαν δυο διάτρητα τριγωνικά στρώματα. Οι Pz τροχιές από τα άτομα άνθρακα γίνονται υβρίδια και σχηματίζουν δεσμούς π και π' - που το πέρασμα τους από τα σημεία κ και κ' εγγυάται ένα φάσμα χωρίς κενό με σχέση γραμμικής εξάπλωσης. Έτσι η απουσία κενού μεταξύ συνδυαστικής αξίας και αγωγίμων δεσμών στη γραφίνη κάνει ένα δυνατό φαινόμενο και είναι συνέπεια συμμετρίας μεταξύ υποστρωμάτων (στο BN που η συμμετρία υποστρωμάτων είναι

σπασμένη, ένα αποτελείται από βορόνιο και άλλο από νιτρογόνο) ένα μεγάλο κενό ανοίγεται στο ηλεκτρονικό φάσμα.

Η σχέση γραμμικής εξάπλωσης κάνει τη γραφήν ιδιαίτερη. Οι καταστάσεις στη συνδυαστική αξία και αγωγίμους δεσμούς περιγράφεται με την ίδια σπειροειδή κυματική λειτουργία, έτσι ηλεκτρόνια και τρύπες ενώνονται μέσω φορτισμένης σύνδεσης. Αυτός ο δεσμός δείχνει ότι τα ψευδομόρια στη γραφήν υπακούσουν στη χρηστική συμμετρία, ίδια με αυτή μεταξύ μορίων και αντιμορίων κβάντο ηλεκτροδυναμικά (QED). Αυτή η αναλογία μεταξύ σχετιζόμενων μορίων και ψευδομορίων στη γραφήν είναι χρήσιμη και συχνά οδηγεί σε μεταφράσεις πολλών φαινομένων που παρατηρούνται σε πείραμα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.2 ΤΟ ΠΑΡΑΔΟΞΟ KLEIN

Το πιο χτυπητό παράδειγμα από τα ψευδομόρια και τη χρηστική τους συμμετρία είναι η πρόβλεψη και παρατήρηση του παράδοξου Klein στη γραφήν (να εξετάσουμε ποιος από τους συνδέσμους p-n είναι φυσική οδός). Το παράδοξο αναφέρεται στη βελτιωμένη πιθανότητα διόδου ενός σχετικού μορίου το οποίο πλησιάζει την ενοποίηση καθώς το ύψος του πιθανού ορίου υπερβαίνει $2m_0c^2$ (όπου m_0 είναι η υπόλοιπη μάζα του μορίου και c η ταχύτητα φωτός) και είναι ακριβώς 1 για άμαζα μόρια. Μπορεί να θεωρηθεί αποτέλεσμα πισωδιάλξης (άμαζα σχετικά μόρια, όπως τα φωτόνια, πάντα κινούνται με συνεχή κεκτημένη ταχύτητα φωτός ενώ η πισωδιάλξη απαιτεί κεκτημένη ταχύτητα που γίνεται 0 στο σημείο αλλαγής) ή σαν ζευγάρι παραγωγής και εξόντωσης μορίου και αντιμορίου εξαιτίας του μηχανισμού Schwinger στις περιοχές υψηλού ηλεκτρικού πεδίου.

Το παράδοξο Klein για χρηστικά ψευδομόρια στη γραφήν οδηγεί σε τέλεια μετατροπή ηλεκτρονίου σε οπή σαν πιθανό όριο, και ένα ισodύναμο σε πιθανότητα ενοποίησης διόδου μέσα από ένα τέτοιο όριο τουλάχιστον για συνήθεις περιπτώσεις. Αυτό εγγυάται την απουσία εντοπιότητας και αποπερατώνει ελάχιστη αγωγιμότητα ακόμα και σε σχετικά διαταραγμένη γραφήν, η οποία στο όριο συγκέντρωσης μηδενικών φορέων διαχωρίζεται σε ηλεκτρόνιο - οπές. Η απουσία πισωδιάσπασης, που οδηγεί στο παράδοξο Klein επιβεβαιώνει ότι οι κβαντικές διορθώσεις στην αγωγιμότητα είναι θετικές (αν αγνοήσουμε τη διάσπαση και το αποτέλεσμα τριγωνικής ανασύνταξης) συμβάλει σε αδύναμη αντι-εντοπιότητα που έχει παρατηρηθεί πειραματικά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.3 ΗΜΙΕΝΣΩΜΑΤΩΜΕΝΟ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ ΚΒΑΝΤΩΝ ΤΟΥ HALL

Η σύνδεση φόρτισης και συμμετρία μεταξύ ηλεκτρονίων και οπών εγγυάται ότι θα πρέπει να υπάρχει πάντα ένα ενεργειακό επίπεδο $E=0$. Στο μαγνητικό πεδίο αυτή η συμμετρία έχει αποτέλεσμα σε μια ακολουθία επιπέδων Landau $E_n = \pm \sqrt{2e\hbar u 2B (n + 1/2 \pm 1/2)}$ (e = ηλεκτρονική εκκένωση, \hbar το συνεχές Planck, B το μαγνητικό πεδίο, u η κεκτημένη ταχύτητα Fermi και $n=0,1,2,\dots$) διαφορετικό από τα συνηθισμένα μόρια μάζας. Το $\pm 1/2$ είναι σχετικό με τη χρηστικότητα ψευδομορίων και επιβεβαιώνει την ύπαρξη 2 ενεργειακών επιπέδων (ένα όμοιο με ηλεκτρόνιο και ένα με οπή) με ακριβώς 0 ενέργεια , το καθένα με εκφυλισμό 2 φορές μικρότερο από ότι σε όλα τα επίπεδα Landau.

Πειραματικά όπως μια κλίμακα επιπέδων Landau δείχνει η ίδια στην παρατήρηση ενός ημιακεραίου αποτελέσματος Hall (διάγραμμα 8). 2 φορές μικρότερος εκφυλισμός του μηδενικού επιπέδου Landau αποκαλύπτεται με την πλατφόρμα $\pm \frac{1}{2} (4e^2/h)$ στην αγωγιμότητα Hall γεμίζοντας παράγοντες ± 2 επιπλέον, εξαιτίας της σχέσης γραμμικής

διάχυσης και της σχετικά υψηλής αξίας κεκτημένης ταχύτητας Fermi ($u \approx 106 \text{ m/s}$), το διαχωρισμό μεταξύ 0 και πρώτων επιπέδων Landau είναι ασυνήθιστα μεγάλα (υπερβαίνει τη θερμοκρασία δωματίου σε ένα μετριάσμο μαγνητικό πεδίο 1T). Αυτό σε σύμπλευση με χαμηλή διεύρυνση του μηδενικού επιπέδου Landau, το κάνει πιθανό να παρατηρήσουμε αποτέλεσμα κβάντων του Hall ακόμα και σε θερμοκρασίες δωματίου. Αυτά είναι καλά νέα για τους μετρολόγους, καθώς επιτρέπει μια πιο απλή αντίληψη αντίστασης σταθεράς κβάντων (δεν απαιτείται για πολύ μικρές θερμοκρασίες), μια ιδέα που στηρίζεται σε πολλά πειράματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ

Η γραφή δεν είναι ένα 2D ηλεκτρονικό σύστημα, ίδιο με τα ηλεκτρόνια στην επιφάνεια σιλικόνης σε ένα μεταλλικό- οξειδίο- ημιαγωγό μεταφορέα πεδίου (mosfet) ή σε πηγάδια κβάντων 2D σε GaAs/A1GaAs ετεροδομές. Η γραφή είναι ένας 2D ατομικός κρύσταλλος και έχει ηλεκτρονικές ιδιότητες όπως σε 2D. Το πιο λεπτό πιθανό εργοστασιακό υλικό, μπορεί εύκολα να αναμορφωθεί και να "τεντωθεί", συμπιεστεί, αναδιπλωθεί, κυματιστεί ακόμα και να κοπεί σε κομμάτια. Τα αποτελέσματα κάθε τέτοιας διαχείρισης σε δυνατές αλλαγές στις ηλεκτρονικές δομές φαίνεται. Επιπλέον φαίνεται ότι όντας ισοδύναμο σε μαγνητικό πεδίο (σε αντίθετες κατευθύνσεις ψευδομορίων σε πεδία k και κ , για να διατηρήσει τη συμμετρία αντιστροφής χρόνου) ένα φαινόμενο που εξηγεί την απόσβεση αδυνάμου τοπικισμού και επιπλέον διεύρυνση όλων πλην των μηδενικών επιπέδων Landau. Αρχικά η μηχανική διεύρυνση ειδικής γεωμετρίας τροποποιεί την ηλεκτρονική δομή του δεσμού σαν να εφαρμόζονταν το συνεχές μαγνητικό πεδίο σε ειδική περιοχή δείγματος. Από τη στιγμή που η γραφή είναι μηχανικά δυνατή και πολύ ελαστική, οι δυνάμεις που εφαρμόζονται (και δημιουργούνται ψευδομαγνητικά πεδία) μπορεί να είναι πολύ μεγάλες, ανοίγοντας ευμεγέθη κενά στο ηλεκτρονικό φάσμα. Έτσι μιλάμε για νέα και ανεξερεύνητη κατεύθυνση στα ηλεκτρονικά: δυναμική μηχανική ηλεκτρονικών δομών και μελέτη πεδίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.5 ΟΠΤΙΚΕΣ ΤΗΣ ΓΡΑΦΙΝΗΣ

Υπάρχουν ενδιαφέροντα από τις οπτικές ιδιότητες της γραφίνης. Όχι αντιληπτά, πάρα του ότι είναι παχύ μόνο ένα άτομο, η γραφή απορροφά μεγάλο τμήμα φωτός. Στο μικρό όριο η απορρόφηση είναι $\alpha \approx 2,3\%$ ($\alpha = e^2/hc$ είναι το συνεχές τέλειας δομής) και οι διορθώσεις σε αυτόν τον αριθμό στο ορατό εύρος του φάσματος είναι λιγότερο από 3%. Τέτοια σημαντική απορρόφηση μας βοηθά να δούμε τη γραφή χωρίς μικροσκόπιο έτσι βλέπουμε το συνεχές θεμελιώδες του σύμπαντος με γυμνό μάτι. Σε ψηλότερες συχνότητες γίνεται πιο μεγάλη φθάνοντας το 10% εξαιτίας της παρουσίας μονάδων Van Hove στη ζώνη της άκρης. Αλλάζοντας το φορέα συγκέντρωσης, αλλάζει τη θέση επιπέδων Fermi και την οπτική απορρόφηση γραφίνης εξαιτίας του εμποδισμού Pauli. Εξαιτίας πυκνότητας γραφίνης είναι εξαιρετικά χαμηλή (τουλάχιστον στα περίχωρα του σημείου Dirac) ακόμα ηλεκτροστατικής εισόδου είναι αρκετά για να αλλάξουν το επίπεδο Fermi σε λίγες εκατοντάδες meV, έτσι ο εμποδισμός Pauli συμβαίνει στο ορατό εύρος του φάσματος εκτελώντας τέτοια δυνατή είσοδο σε πολλές σειρές στρωμάτων γραφίνης, θα ήταν πιθανό να επιλέξεις την ελαφρά εκπομπή σε τέτοιες δομές και τέτοιο εύρος, μια παρατήρηση που είναι υποσχόμενη για φωτονιακές συσκευές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.6 ΔΙΑΣΤΡΩΜΑΤΙΚΗ ΓΡΑΦΙΝΗ

Πάρα την πρόσθεση ενός στρώματος στη κορυφή της γραφίνης είναι ότι χρειάζεται για διστρωματική γραφή, οι ιδιότητες της τελευταίας δεν είναι απλά διπλή από αυτών των

μονοστρωματικό κρυστάλλων σε αυτή την περίπτωση "1+1 είναι παραπάνω από 2". Η διστρωματική γραφή διαφέρει πιο πλούσια στις ιδιότητες της από ότι στη μονοστρωματική και αποκαλείται διαφορετικό υλικό.

Δυο στρώματα γραφίνης, όταν τοποθετηθούν μαζί δεν είναι σωστό το ένα στρώμα να τοποθετείται πάνω στο άλλο με κάθε ατόμων έχει ένα αντίθετο στο αντίστοιχο στρώμα (άσχετο με το BN που κάνει ακριβώς αυτό). Αντι για αυτό η διστρωματική γραφή βρίσκεται κυρίως στις A-B ή Bernal στοιβες (ονομάστηκαν από το διάσημο βρετανό επιστήμονα John Desmond Bernal, ένα από τους ιδρυτές ακτινών X κρυσταλλογραφίας, που αποφάσισε τη δομή γραφίτη το 1924). Σε τέτοια σειρά, μόνο τα μισά άτομα άνθρακα έχουν "γείτονα" σε άλλο στρώμα και τα άλλα δεν έχουν (έτσι φαίνεται στη μέση του εξάγωνου, διάγραμμα 9). Η κβαντομηχανική ενσωμάτωση μεταξύ των δια δρώντων ατόμων (γ_1) είναι στη σειρά 300meV, που δίνει αύξηση σε ένα ζευγάρι υποδεσμών ηλεκτρονίων με υψηλή ενέργεια. Το αποτέλεσμα από τη μηδενική ενέργεια (η θέση του επιπέδου Fermi σε μη ενισχυμένη διστρωματική γραφή) είναι ακριβώς γ_1 , έτσι οι υποδεσμών δεν συμβάλουν σε ηλεκτρονική μεταφορά εκτός και αν ένα υψηλό επίπεδο ενίσχυσης επιτευχθεί (αν και αυτοί οι υποδεσμών μπορούν εύκολα να παρατηρηθούν σε οπτικά πειράματα (διάγραμμα 10).

Τα μη δια δραστικά άτομα αυξάνουν τους δεσμούς χαμηλής ενέργειας που περνάνε ακόμα στην 0 ενέργεια (γραφίνη) αλλά είναι παραβολικοί (διάγραμμα 10). Η συμμετρία στα στρώματα είναι ανάλογη με την αναλογία υποστρωμάτων στη μονοστρωματικό γραφή και εγγυάται τη συμμετρία μεταξύ ηλεκτρονίων και οπών. Έτσι έχουμε νέο ψευδομόριο στη γραφή -μαζική πυράκτωση- που δεν έχει αναλογία στην GED. Όμοια με την γραφή, η χρησιμότητα φαίνεται στο ασυνήθιστο κβαντικό αποτέλεσμα Hall. Η ακολουθία επιπέδων Landau στο μαγνητικό πεδίο είναι τώρα $EN = \pm \hbar\omega_c N(N-1)$ εδώ $\omega_c = eB/m^*$ είναι η κυκλοτρονική συχνότητα και $m^* = \gamma_1/2u_2$ είναι η κυκλοτρονική μάζα. Δυο επίπεδα Landau υπάρχουν σε 0 ενέργεια ($N=0$ και $N=1$) που επιβεβαιώνει μια περίεργη ακολουθία των επιπέδων Hall και μεταλλική συμπεριφορά στο όριο του μηδέν συμπληρωματικών παραγόντων (αν αγνοήσουμε τα αποτελέσματα πολλών σωματινών).

Η χρηστική συμμετρία στη μονοστρωματικό και αμφιστρωματική γραφή προστατεύεται από τη συμμετρία μεταξύ των υποστρωμάτων. Στην περίπτωση της γραφίνης δύσκολα σπάει η συμμετρία -κάποιος πρέπει να εφαρμόσει επίτηδες μια σίγουρη προοπτική στα άτομα που ανήκουν σε ένα υπόστρωμα μόνο ενώ εφαρμόζοντας διαφορετική προοπτική στο άλλο- αλλά στην αμφιστρωματική είναι πιθανό μόνο αυτό. Εφαρμόζοντας μια δίοδο με Volt ή με χημική ενίσχυση μόνο από τη μια πλευρά, μπορούμε να διαχωρίσουμε ανάμεσα τα στρώματα και έτσι ανάμεσα τα υποστρώματα (σπάζοντας την αντίστροφη συμμετρία). Αυτό σηκώνει τη χρηστική συμμετρία και ανοίγει κενό στο φάσμα. Και οι δυο στρατηγικές έχουν εφαρμοστεί σε πείραμα και έδειξαν ένα χτυπιέτο αποτέλεσμα. Ένα κενό τόσο μεγάλο όσο 0,5 eV θα μπορούσε να ανοιχτεί. Έτσι η αμφιστρωματική γραφή είναι σπάνια περίπτωση υλικού που το κενό- δεσμού μπορεί να ελεγχθεί απευθείας από (και το μέγεθος του ευθέως αναλογικά) το ηλεκτρικό πεδίο που εφαρμόζεται κατά πλάτος των στρωμάτων.

Καθώς η ποιότητα των δειγμάτων αμφιστρωματική γραφίνης βελτιώνεται, θα δούμε περισσότερες ιδιότητες σε αυτά. Τοπολογίες μεταβάσεις σε χαμηλές ενέργειες ηλεκτρονίου, τονωτικά αποτελέσματα και τοπολογίες καταστάσεις μιας διάστασης είναι στα αναμενόμενα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΓΡΑΦΙΝΗΣ

Οι οπαδοί του "Bing Bang Theory" ίσως θυμούνται το επεισόδιο "η προσέγγιση του Αϊνστάιν" όπου ο θεωρητικός Seldom προσπαθεί να αναλύσει "το πρόβλημα της γραφίνης": γιατί τα ψευδομόρια στη γραφίνα συμπεριφέρονται σαν άμαζες πυρακτώσεις Dirac? (διάγραμμα 11). Όλοι οι ηθοποιοί είναι υπέροχοι ειδικά ο Jim Parson η φοβερή απεικόνιση της δύσκολης αλλά απολαυστικής διαδικασίας του να ψάχνεις μια λύση σε επιστημονικό πρόβλημα. Από άποψη φυσικής είναι το καλύτερο επεισόδιο (χάρη στον Chuck Lorre και τον επιστημονικό σύμβουλο David Saltzberg), όπως και όλη η πλοκή κινείται γύρω από το επιστημονικό πρόβλημα και οφείλει τη σύνδεση των μερών του (το μόνο άλλο παράδειγμα είναι το επεισόδιο με το χαρτί πάνω στο υπερκέραιο). Ο λόγος είναι η απλή και ελκυστική φυσική της γραφίνης στην οποία είναι ο Seldom έξυπνος, η Penny όμορφη, ο Raj εξωτικός, ο Leonard πρακτικός και ο Howard επιθετικός. Την ημέρα γυρισμάτων του επεισοδίου ο Saltzberg έγραψε: "η γραφίνη έλκυσε τη φαντασία των φυσικών με τις πιθανές της εφαρμογές" και πράγματι οι εφαρμογές της είναι εδώ.

Το νόημα δεν είναι να διαφημίσουμε το "Bing Bang Theory" αλλά να δείξουμε τα είδη εφαρμογών που περιμένουμε από την γραφίνη. Η πρώτη πρακτική χρήση του υλικού δεν ήταν σε πολύ αναμενόμενο πεδίο όπως τρανζίστορ και φωτονιακά, αλλά στην βιομηχανία θεάματος δείχνει την προοπτική και χρησιμότητα της. Στη γραφίνη έχουμε μοναδικό συνδυασμό ιδιοτήτων που δεν απαντώνται μαζί πουθενά αλλού: αγωγιμότητα και διαφάνεια, μηχανική δύναμη και ελαστικότητα. Η γραφίνη μπορεί να αντικαταστήσει επιτυχώς πολλά υλικά σε μεγάλο αριθμό υπαρχόντων εφαρμογών, αλλά θέλω να δω τα πράγματα να πηγαίνουν και σε άλλη κατεύθυνση, με το μοναδικό συνδυασμό ιδιοτήτων της γραφίνης να εμπνέουν νέες εφαρμογές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.1 ΥΠΟΣΤΗΡΙΞΗ ΤΗΣ ΓΡΑΦΙΝΗΣ

Θα μιλήσω για σχετικά απλές συσκευές γραφίνης για σχετικά μικτή αγορά: η γραφίνη στηρίζει τη μελέτη βιολογικών και άλλων δειγμάτων σε μικροσκόπια που εκπέμπουν ηλεκτρόνια(TEM). Οι μεμβράνες γραφίνης είναι ήδη διαθέσιμες στην αγορά και πωλούνται από πολλές εταιρίες σε Ευρώπη και Η.Π.Α.

Η γραφίνη είναι απόλυτα λεπτή, αγωγήμη, μηχανικά δυνατή και κρυσταλλογραφικά στοιχιζόμενο υλικό, και θα ήταν πολύ ωφέλιμο να χρησιμοποιηθεί σε TEM. Η μηχανική του δύναμη δίνει στεγανότητα και ευκολία σε προετοιμασία δειγμάτων και έχει υψηλή δύναμη ραδιενεργούς ζημίας (στη σειρά 80 keV). Η υψηλή αγωγιμότητα εξαλείφει το πρόβλημα κένωσης της υποστήριξης. Καθώς μόνο ένα άτομο είναι παχύ (φτιαγμένο από πολύ ελαφρύ στοιχείο) η γραφίνη επιβεβαιώνει την υψηλότερη πιθανή αντίθεση (πάει ψηλότερα στην αντίθεση εάν απομονωθεί το αντικείμενο). Τελικά, επειδή είναι σε υψηλή κρυσταλλογραφική σειρά η γραφίνη παράγει λίγες διαθλαστικές κηλίδες και αυτές που εμφανίζονται μπορεί εύκολα να τις φιλτράρει, αφήνοντας την εικόνα τελείως ανέγγιχτη από την παρουσία υποστήριξης. Αν και η γραφίνη είναι ήδη καλά ανεπτυγμένη, αλλά υπάρχουν πολλές ευκαιρίες στον τομέα αυτό.

Αρχικά ελεύθερες μεμβράνες γραφίνης παράχθηκαν από αποφλοιωμένη γραφίνη και θέλει πολλά λιθογραφικά βήματα κατά την κατασκευή τους. Με τη διαθεσιμότητα της χημικής παστερίωσης (CVD) της ανεπτυγμένης γραφίνης, η τεχνική έγινε πιο απλή, καθιστώντας ικανή τη βιομηχανική παραγωγή. Η γραφίνη που αναπτύσσεται στην επιφάνεια μετάλλου (είτε με συμπύκνωση διαλυτού άνθρακα με ψύχραση ή με απευθείας

καταλυτική διάσπαση των υδρογονανθράκων στη ζεστή επιφάνεια μετάλλου με μετατροπή σε γραφίτη), καλύπτεται με στρώμα πλαστικού. Το υποβόσκων μέταλλο αφαιρείται με αποκόλληση και η πλαστική ταινία (με κολλημένη γραφίνη) πρακτικά μπορεί να μεταφέρει σε οποιαδήποτε επιφάνεια. Μπορεί να τοποθετηθεί σε μεταλλική πλάκα με οπών τυπικά στο μέγεθος λίγων μικρονίων, όπου κατά την απομάκρυνση από την πλαστική ταινία μια ελεύθερη μεμβράνη γραφίνης δημιουργείται (διάγραμμα 12). Όλη η διαδικασία μπορεί να αναπαραχθεί και μπορεί να συμβάλλει σε μια ολόκληρη περιοχή μεμβρανών γραφίνης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.2 ΔΙΑΦΑΝΗΣ ΑΓΩΓΙΜΗ ΕΠΙΣΤΡΩΣΗ

Άλλη μια περιοχή που επωφελείται από τη διαθεσιμότητα της ανεπτυγμένης CVD-γραφίνης είναι η διαφανής αγώγιμη επίστρωση. Η γραφίνη είναι ασυνήθιστα οπτικά ενεργή και απορροφά ένα μεγάλο τμήμα εισερχόμενου φωτός για ένα νανόστρωμα (2,3%) αλλά αυτό είναι πολύ μικρότερο από την τυπική απορρόφηση συνδιαλυτών που μπορεί να επιτευχθεί με ένα πιο παραδοσιακό υλικό διαφανής αγώγιμης επίστρωσης. Σε συνδυασμό με τη χαμηλή του ηλεκτρική αντίσταση, υψηλή χημική σταθερότητα και μηχανική δύναμη αυτή η απορρόφηση συνδυαστικά κάνει τη γραφίνη ένα ελκυστικό υλικό για οπτοηλεκτρονικές συσκευές.

Διάφανοι αγωγοί είναι σημαντικό κομμάτι πολλών οπτικών συσκευών, από ηλιακά κελιά, σε οθόνες υγρών κρυστάλλων και οθόνες επαφής. Παραδοσιακά μεταλλικά οξειδία ή λεπτές μεταλλικές ταινίες έχουν χρησιμοποιηθεί για αυτό το λόγο αλλά με τις υπάρχουσες τεχνολογίες συχνά συμπληρωμένες (λεπτές μεταλλικές ταινίες απαιτούν αντανάκλαστική επίστρωση) και ακριβές (συχνά ευγενή ή σπάνια μέταλλα), γίνεται μια έρευνα για νέα είδη αγώγιμων λεπτών ταινιών. Επιπλέον πολλά από τα ευρέως χρησιμοποιούμενα μεταλλικά οξειδία δείχνουν μη ενοποιημένη απορρόφηση στο ορατό φάσμα και είναι χημικά ασταθή το κοινώς χρησιμοποιούμενο ίνδιο οξείδιο ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) είναι γνωστό ότι δίνει οξυγόνο και ιόντα ίνδιου σε ενεργά μέσα μιας συσκευής.

Η γραφίνη δεν έχει αυτά τα μειονεκτήματα έχει αποδειχθεί ότι μεγάλες περιοχές γραφίνης μπορεί να αναπτυχθούν από τη μέθοδο CVD και μεταφέρεται πρακτικά σε κάθε επιφάνεια πρωτότυπες συσκευές (ηλιακά κελιά και υγρών κρυστάλλων). Που χρησιμοποιούν γραφίνη σαν επίστρωση διαφανής αγωγιμότητας έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.3 ΤΡΑΝΖΙΣΤΟΡ ΓΡΑΦΙΝΗΣ

Ακόμα τα πρώτα τρανζίστορ πεδίου γραφίνης έδειξαν αξιοσημείωτη ποιότητα προετοιμασμένοι χρησιμοποιώντας ταπεινές μεθόδους σε φτωχά ελεγχόμενα περιβάλλοντα δείχνουν υψηλή κινητικότητα ψευδομορίων (μέχρι $20.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) (διάγραμμα 13). Αν και ο ρόλος διαφορετικών διασκορπισμένων μηχανισμών είναι υπό αμφισβήτηση, η προσεκτική εξαφάνιση του Coulomb και των διασκορπίσεων, όπως επίσης και των κυμμάτων, επέτρεψε την επιτυχία στις κινητικότητες για πάνω από $10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ σε χαμηλές θερμοκρασίες σε ελεύθερα στατικές συσκευές και δίνει ελπίδα ότι αξίες πάνω από $10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ μπορούν να επιτευχθούν σε περιβάλλοντα θερμοκρασίες.

Τέτοια χαρακτηριστικά κάνουν τα τρανζίστορ φορτίων γραφίνης εξαιρετικά υποσχόμενα για υψηλής συχνότητας γραφίνης. Επιπλέον οφέλη υπάρχουν από ηλεκτροστατικούς 2D ταινιών και υψηλής κκετημένης ταχύτητας Fermi (που είναι σημαντική στη βαλλιστική). Ακόμα και όταν χρησιμοποιούν γραφίνη με μέτρια κινητικότητα ($\sim 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) κέρδος έχει επιτευχθεί σε συχνότητες ως 100GHz για τρανζίστορ με μήκος

διόδου 240nm (όφελος δύναμης για όμοιες συσκευές έχει επιτευχθεί κάτω από 14GHz), που είναι καλύτεροι από ημιαγωγό Si μεταλλικό οξειδίο FETs ιδίου μήκους διόδου.

Η κατάσταση δεν είναι το ίδιο καλή για ενσωματωμένα κυκλώματα. Το παράδοξο Klein βεβαιώνει μια αποπερατωμένη ελάχιστη αγωγιμότητα για τη γραφίνη (με τη σειρά $4e^2/h$) ακόμα και μέσα στο όριο της συγκέντρωσης μηδενικών φορέων. Είναι πολύ υψηλό για εφαρμογές σε λογικά στοιχεία, καθώς οδηγεί σε υψηλή διαρροή, δίνει ώθηση στην κατάσταση "κλειστό" και περιορίζει τις πιθανές ON/OFF συχνότητες τέτοιων τρανζίστορ σε περίπου 10^3 ακόμα και σε ευνοϊκές καταστάσεις.

Υπάρχουν πολλά να κάνεις για να αυξηθεί η συχνότητα ON/OFF των τρανζίστορ χαμηλών διαστάσεων γραφίνης όπως οι μονοδεσμοί γραφίνης, κβαντικές κηλίδες και μεταφορείς μονού ηλεκτρονίου, που ένα κενό δεσμού μπορεί να φτιαχτεί με τον περιορισμό κβάντων ή μπλοκάρισμα Coulomb. Οι μικρότερες κβαντοκηλίδες (λίγα nm) έδειξαν ένα σημαντικό κενό στη σειρά λίγων εκατοντάδων meV, που είναι αρκετό για τέτοιου τρανζίστορ να πετύχουν συχνότητα ON/OFF στη σειρά των 10^5 ακόμα και σε θερμοκρασίες δωματίου. Οι ισχυροί δεσμοί άνθρακα σιγουρεύουν τη μηχανική – χημική σταθερότητα τέτοιων συσκευών, που μπορεί να περάσει σημαντικό ρεύμα χωρίς να μειώσει τις ιδιότητες τους. Το σκεφτόμαστε σαν πάνω – κάτω μοριακά ηλεκτρονικά μια κηλίδα κβαντικής γραφίνης μεγέθους nm περιέχει μόνο 10^2 άτομα. Το μεγάλο πρόβλημα με την εφαρμογή τέτοιων κηλίδων είναι τα όρια μοντέρνων λιθογραφικών τεχνικών, που δεν επιτρέπουν αληθινή νανομετρική ανάλυση. Πρέπει να ελέγξουμε τη σκληρότητα και χημεία των άκρων με ατομική ακρίβεια, που είναι επίσης πέρα από τις δυνατότητες μοντέρνας τεχνολογίας. Αν και η μοντέρνα μικροηλεκτρονική βασίζεται σε λιθογραφικές τεχνικές, με άλλες προσεγγίσεις δημιουργούμε νανοδομές που θα επιτρέψουν αναπαραγωγή τέλειων λεπτομερειών παραπέρα από την ανάλυση της λιθογραφίας. μια υποσχόμενη μέθοδος είναι η χρήση αυτό-οργανωμένων ιδιοτήτων χημικών αντιδράσεων. Νανοδομές γραφίνης μπορούν να σχηματιστούν με φθοριοποίηση των υποτιθέμενων προσβαλλόμενων τμημάτων. Μερική φθοριοποίηση ή υδρογονιδίωση μπορεί να σχηματίσει αυτό-οργανωμένες δομές στην επιφάνεια γραφίνης που αρχικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τροποποίηση των μεταφορικών και οπτικών της ιδιοτήτων.

Άλλος πιθανός τρόπος να ανοίξεις κενό στο φάσμα ψευδομορίων της γραφίνης είναι η χρήση χημικά τροποποιημένης γραφίνης, που τα π ηλεκτρόνια συμμετέχουν σε συμβαλλόμενους δεσμούς με ξένα άτομα προσκολλημένα στην επιφάνεια άνθρακα. Μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε αμφιστρωματική γραφίνη, καθώς μπορεί να ανοιχτεί κενό εφαρμόζοντας μια πιθανή διαφορά μεταξύ των 2 στρωμάτων μια συχνότητα ON/OFF των 2000εχει επιτευχθεί πρόσφατα σε συσκευές 2 διόδων σε χαμηλές θερμοκρασίες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.4 ΣΥΝΘΕΤΑ ΓΡΑΦΙΝΗΣ

Ο μοναδικός συνδυασμός των ηλεκτρονικών, χημικών, μηχανικών και οπτικών ιδιοτήτων γραφίνης μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε σύνθετα υλικά. Είναι σχετικά εύκολο να προετοιμάσει γραφίνη για τέτοια εφαρμογή ή την απευθείας χημική απολέπιση γραφίνης που επιτρέπει μια υψηλή παραγωγή νιφάδων γραφίνης σε ένα αριθμό οργανικών διαλυτών, ή να πάμε με διαδικασία οξειδωσης για προετοιμασία οξειδίου γραφίνης που εύκολα απολεπίζεται στο νερό με ακόλουθη μείωση σε ένα αριθμό μειωτικών μέσων.

Το δυνατότερο και πιο σκληρό υλικό, με μια τροποποίηση του Young του 1 TPa. Η γραφίνη είναι ιδανικός υποψήφιος για ενίσχυση σε συνθετικά υψηλής απόδοσης. Υπάρχει

ένα μεγάλο πλεονέκτημα στο ότι υπάρχει ακριβώς ένα παχύ άτομο δεν μπορεί να κάνει σχάση δίνοντας του τη μεγαλύτερη πιθανή δύναμη στην κατεύθυνση έξω από το πεδίο. Η μεγάλη πλευρά συχνότητα επιτρέπει στη γραφίνη να δρα σαν ιδανικός διακόπτης εξάπλωσης της διάσπασης. Όσο αφορά τη διάδραση με το καλούπι το κεντρικό ζήτημα για όλους τους νανοσυνθέτες όπως ψευδάνθρακας ή νανοσωλήνες άνθρακα η χημική τροποποίηση επιφάνεια ή άκρων ίσως ενδυναμωθεί σημαντικά ο χώρος μεταξύ της γραφίνης και ενός πολυμερούς.

Χρησιμοποιώντας χημικά παράγωγα γραφίνης όχι μόνο θα διευρύνει το εύρος πιθανών παραγώγων αλλά και τη λειτουργικότητα πιθανών συνθετικών . δεδομένης της μηχανικής δύναμης φθοριογραφία είναι μόνο λίγο μικρότερη από ότι της αρχικής γραφίνης, μπορούμε να αποκτήσουμε συνθετικά με παρόμοιες μηχανικές ιδιότητες αλλά και ένα εύρος από άλλα χαρακτηριστικά από οπτικά διάφανα σε αδιαφανή και από ηλεκτρικά αγωγίμα σε μη.

Επωφελούμαστε πολύ από την πιθανότητα οπτικής παρατήρησης της στένωσης της γραφίνης. Το φάσμα Raman της γραφίνης αλλάζει με στένωση , που και οι μηχανικές διαταράξεις ενός τμήματος του ποσοστού μπορεί εύκολα να εντοπιστεί. Καθώς η μεταφορά πίεσης μεταξύ γραφίνης του Raman είναι πολύ δυνατό (οι δυνατότερες κορυφές στο φάσμα Raman της γραφίνης είναι είτε εξαιτίας μονών είτε διπλών παλμικών διαδικασιών), μπορούμε να δούμε το "χτίσιμο" της πίεσης σε σύνθετο υλικό υπό έρευνηση βλέποντας τη θέση στις κορυφές Raman.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.5 ΑΛΛΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Είναι απίθανο να ξαναδείξω όλες τις πιθανές εφαρμογές της γραφίνης σε μια διάλεξη: όλες οι ιδιότητες αυτού του 2D κρυστάλλου είναι ανώτερες από ότι σε άλλα υλικά και ο συνδυασμός αυτών μοναδικός, περιοριζόμαστε μόνο από την φαντασία μας για τις ηλεκτρονικές ιδιότητες αξίζει να αναφέρουμε τους υπέρτατα ευαίσθητους εντοπιστές (η γραφίνη όντας επιφάνεια όχι ακατέργαστη, μπορεί να εντοπίσει ένα μόνο, ξένο μόριο προσκολλημένο σε αυτό) και διάφορους κβάντο – χώρους. Στους φωτονιακούς, υπεργρήγορους φωτοεντοπιστές (ενεργοποιώντας την υψηλή κινητικότητα και υψηλή κεκτημένη ταχύτητα Fermi των ψευδομορίων στη γραφίνη) και πολύ ικανούς διακόπτες πρέπει να σημειωθεί επιπλέον η απρόσμενη μηχανική δύναμη και υψηλή κρυσταλλογραφική ποιότητα επιτρέπει τη χρήση γραφίνης στο να δώσει το τέλειο φράγμα αερίου και να αδράξει τη στενότητα.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η τεράστια απόκλιση των ιδιοτήτων γραφίνης ερευνηθήκε και γίνανε πειράματα ήταν πιθανά χάρη σε μια μεγάλη και φιλική κοινότητα που ακόμα μεγαλώνει μέρα με τη μέρα. Θα ήθελα να ευχαριστήσω κάθε μέλος για τη διάδραση τους, διδάσκοντας μου νέες τεχνικές, και για τη χαρά που νιώθω κάθε πρωί. Είναι αδύνατο να ονομάσω τους πάντες έτσι θα περιοριστώ στους στενότερους συνεργάτες μου και τους ηγέτες των ομάδων. Είμαι ευγνώμων στον Andre Geim, που είναι δάσκαλος, συνάδελφος και φίλος μου στα χρόνια. Τα πανεπιστήμια μας διδάσκουν φυσική, μαθηματικά, χημεία και άλλες αρχές αλλά για την επιστήμη μαθαίνουμε μόνοι μας. Νιώθω πολύ τυχερός που έχω δουλέψει με ένα τέτοιο επιστήμονα και ερευνητή. Έμαθα επίσης πολλά από τους συνεργάτες μου στην ομάδα "κέντρο μεσοεπιστήμης και νανοτεχνολογίας και Chernogolovka" : Irina Grigorieva, Ernle Hill, Sasha Grigorenko, Fred Schedin, Alexander Zhukov, Yuan Zhang, Cinzia Casiraghi, Ursel

Bangert, Ian Kinloch, Bob Young, Helen Gleeson, Stan Gillot, Mark Sellers, Oleg Shkliarevskii, Yuriy Dubrovskii, Zhenia Vdovin, Yurii Khanin, Sergey Dubonos και Vsevolod Gantmacher. Ιδιαίτερη εκτίμηση στον Sergey Morozon μια ηγετική μορφή στην έρευνα γραφίνης και φίλος. Μεγάλη συνεισφορά έχουν οι φοιτητές έρευνας και μεταδιδάκτορες: η ευφυής , δημιουργική και ενεργή έρευνα ανοίγουν νέες κατευθύνσεις στη μελέτη. Θέλω να αναφέρω τους Peter Blake, Rahul Nair, Da Jiang, Leonid Ponomarenko, Daniel Elias, Roman Gorbachev, Sasha Mayorov, Tolik Firsov, Soeren Neubeck, Irina Barbolina, Zhenhua Ni, Ibtsam Riaz, Rahul Jalil, Tariq Mohiuddin, Rui Yang, Tim Booth, Liam Britnell, Sveta Anissimova, Frank Freitag, Vasil Kravets, Paul Brimicombe, Margherita Sepioni, και Thanasis Georgiou. Η θεωρητική υποστήριξη από θεωρητικούς σε όλον τον κόσμο ήταν πολύτιμη και η διαδικασία ήταν σωστή και καθοδηγήσαμε ο καθένας τον άλλο ισάξια. Οι θεωρητικοί που συνείσφεραν: Misha Katsnelson, Antonio Castro Neto, Paco Guinea, Nuno Peres, Volodia Falko, Ed McCann, Leonid Leviton, Dima Abanin, Tim Wehling, Allan MacDonald, Sasha Mirlin, και Sankar Das Sarma. Τελικά όπως ήδη έχω αναφέρει ωφεληθήκαμε πολύ από τη συνεργασία, ανταγωνισμό και την πληροφόρηση από άλλες πειραματικές ομάδες. Πρώτων πρέπει να αναφέρω των Phillip Kin ένα εξάίρετο φυσικό και καλό συνεργάτη. Άλλοι πειραματιστές των οποίων τα αποτελέσματα μας επηρέασαν είναι: Andrea Ferrari, Eva Andrei, Jannik Meyer, Alexey Kuzmenko, Uli Zeitler, Jan Kees Maan, Jos Giesbers, Robin Nicholas, Michal Fuhrer, Tatiana Latychevskaia, Mildred Dresselhaus, Alberto Morpurgo, Lieven Vandersypen, Klaus Ensslin, και Jonathan Coleman.