



UHLÍKOVÉ NANOSTRUKTURY

Roman Kubínek

Olomoucký fyzikální kaleidoskop 21. ledna 2010, Přírodovědecká fakulta UP

Nanometr – 10^{-9} m (miliardtina metru)

**380-780 nm rozsah λ viditelného
světla**

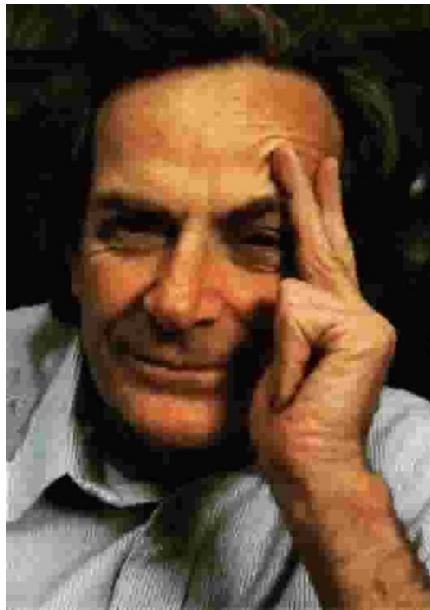
NANOTECHNOLOGIE

**– obor 21. století, odvětví, které změní
život člověka**

**Molekuly a atomy jako konstrukční
prvky „nanotechnologií“**

Richard Philips Feynman (1918-1988)

1965 Nobelova cena za kvantovou elektrodynamiku



Historická přednáška r.1959

“There’s Plenty of Room at the Bottom”,

Téma: v budoucnosti člověk dokáže sestavovat neobyčejně miniaturní zařízení schopná manipulovat s jednotlivými atomy.

“Proč ještě neumíme zapsat všech dvacet čtyři svazků Encyklopédie Britannika na špendlíkovou hlavičku?”

Celá živá příroda pracuje na úrovni atomů a molekul.

Člověk nedávno poodehalil tajemství DNA – genetického kódu



Příroda však dokáže miliony let “stavět” obrovské množství organismů, od bakterií až po samotného člověka.

**Feynman položil užaslému vědeckému světu otázku:
„jestliže to zvládne příroda, proč ne my?“**

Rastrovací a transmisní Elektronové mikroskopy



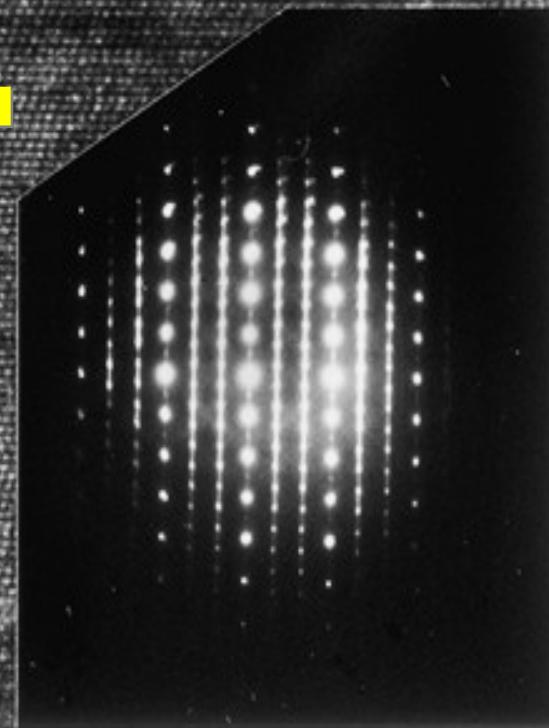
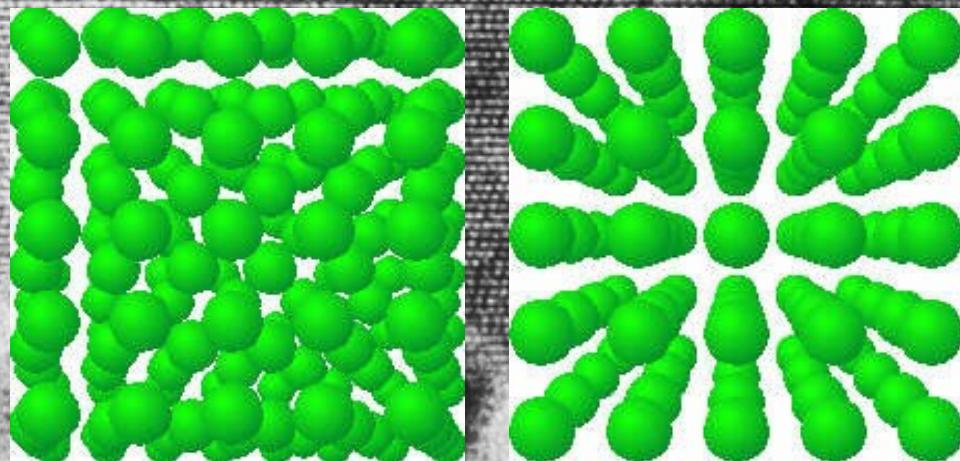
3D Obraz s velkou hloubkou ostrosti



Rozlišovací mez do 1nm

**obraz atomů (uzlových bodů) v krystalických
mřížkách (atomární rozlišení)**

difrakční obraz elektronů

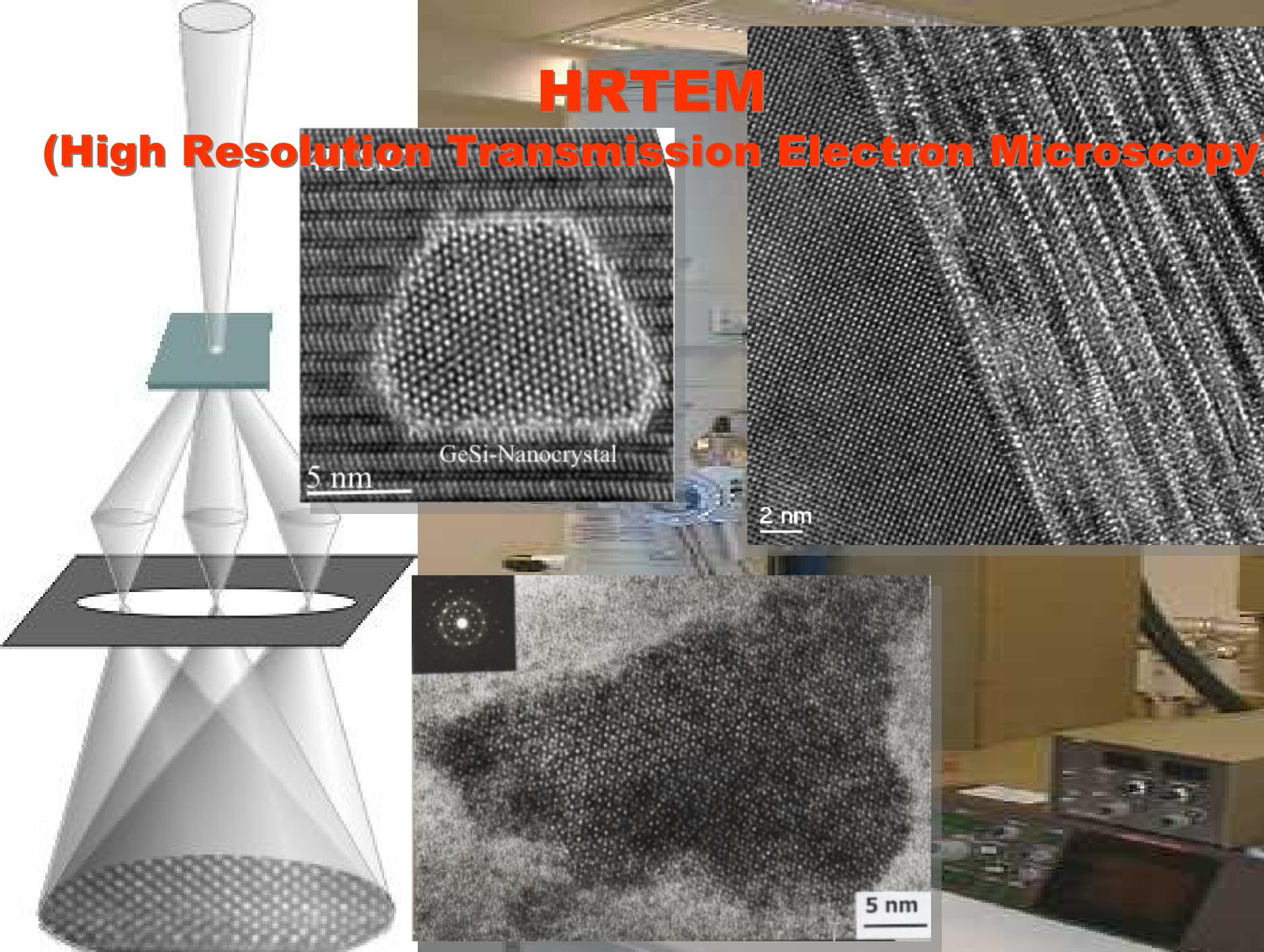


10 nm

TWIN

HRTEM

(High Resolution Transmission Electron Microscopy)



TEM Jeol JEM 2010



Aplikace:

stanovení velikosti a
distribuce částic,
morfologie nanočástic,
chemického složení,
krystalické struktury.

Rozlišovací mez

0.194 nm

Urychlovací napětí

80–200 kV

SEM Hitachi SU 6600



Rozlišovací mez: 1.2 nm

Urychlovací napětí: 0.5-30 kV

Zvětšení: 10-600,000x

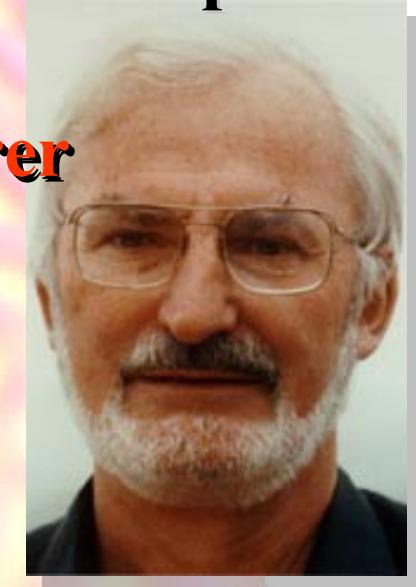
Mikroskopie skenující sondu SPM – Scanning Probe Microscopy

1981 – STM – Skenovací tunelovací mikroskopie



Gerd Binnig

Heinrich Rohrer

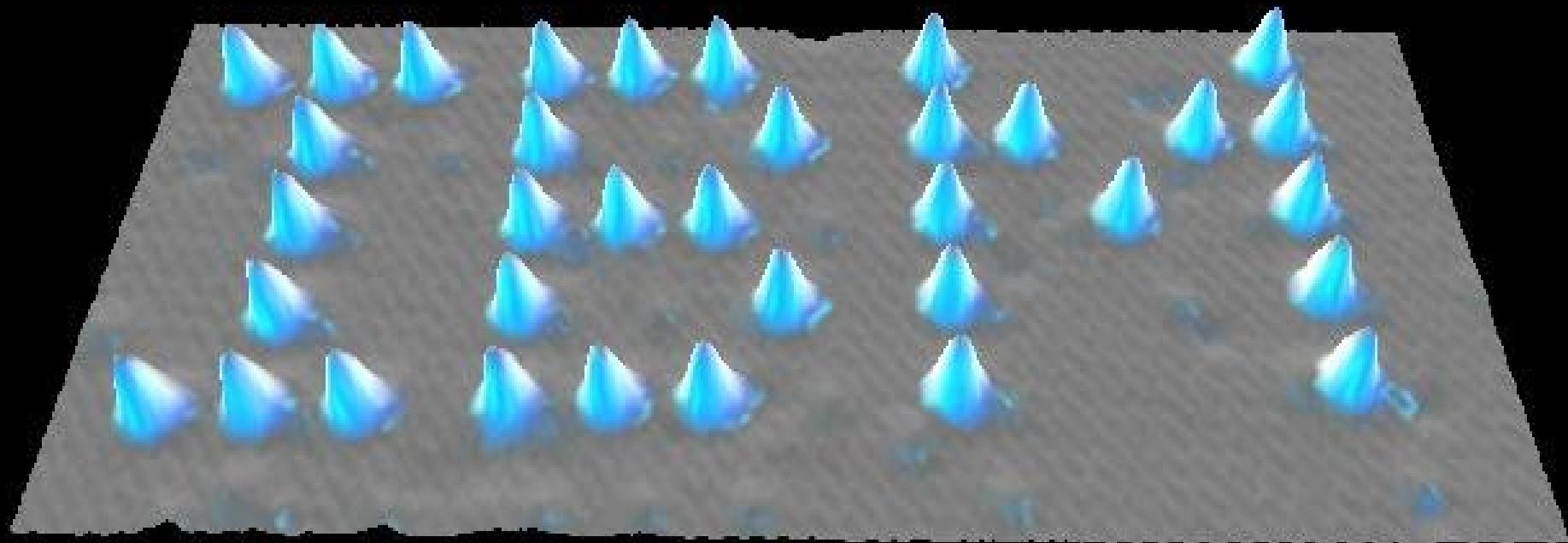


1986 Nobelova cena

1986 – AFM (Atomic Force
Microscopy)

Mikroskopie atomárních sil

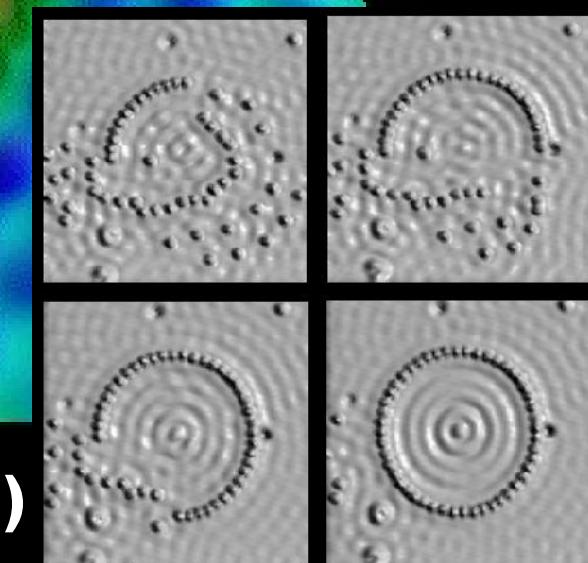
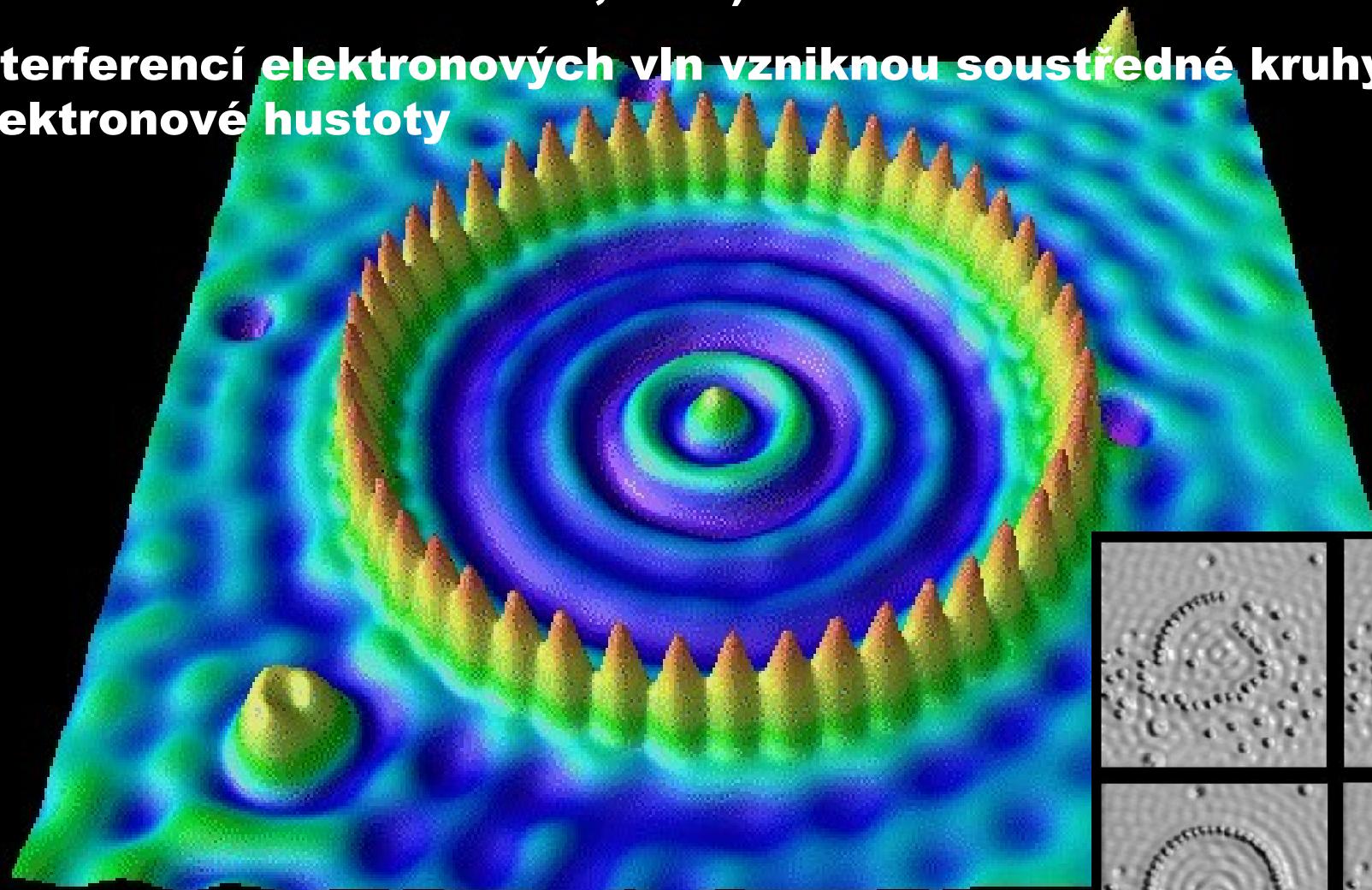
Feynmanovi začalo být dáváno za pravdu r.1990



**Vědečtí pracovníci laboratoří IBM „napsali“ pomocí
STM logo své firmy 35 atomy Xe na Ni podložce**

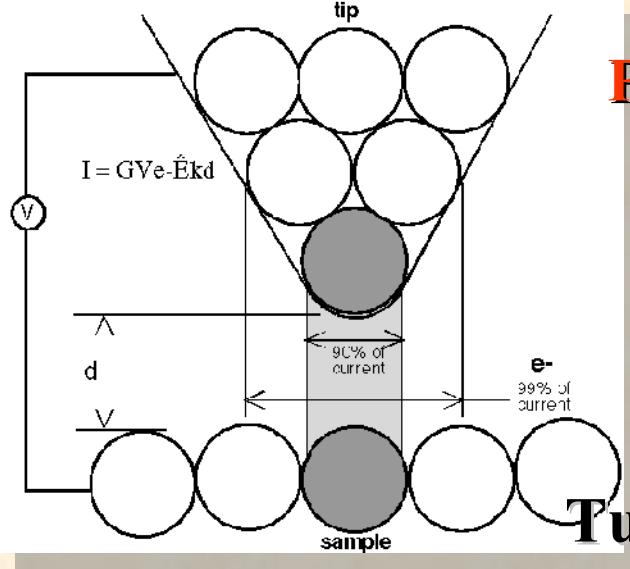
Adsorbované atomy můžeme hrotom STM umístit na zvolené místo a ovlivnit tak povrchovou hustotu elektronů (potenciálová jáma ve formě kruhu Ø 12,4 nm).

Interferencí elektronových vln vzniknou soustředné kruhy elektronové hustoty



Kvantová ohrádka (48 atomů Fe na Cu)

astrovací tunelovací mikroskopie



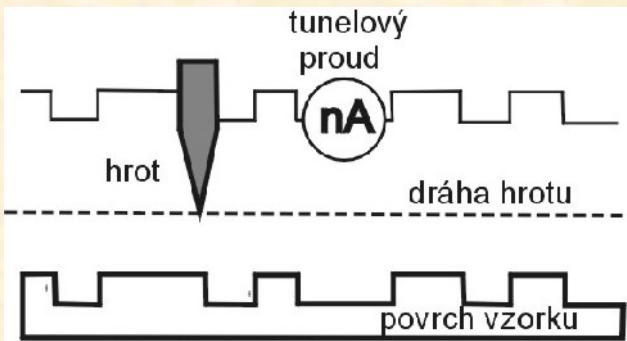
Podmínka: ostrý vodivý hrot a vodivý vzorek

Pravděpodobnost průchodu energetickou bariérou (tunelování)

$$P \approx e^{-\frac{2}{\hbar} \int_0^d \sqrt{2m[U(x)-E]} dx}$$
$$I = a \cdot U \cdot e^{-b \cdot \varphi^2 \cdot d}$$

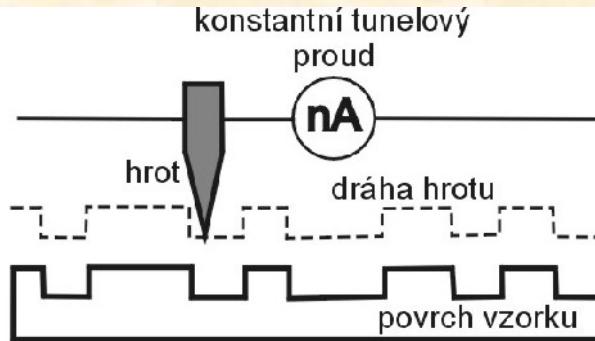
Tunelovací proud

raz povrchu je dán rozložením vlnové funkce ato



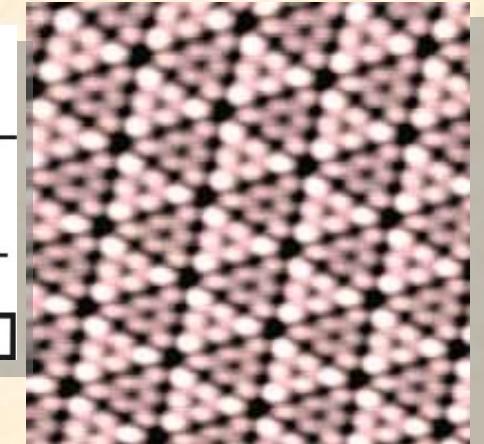
Režim konstantní výšky

- rychlejší
- vhodný pro hladké povrhy



Režim konstantního proudu

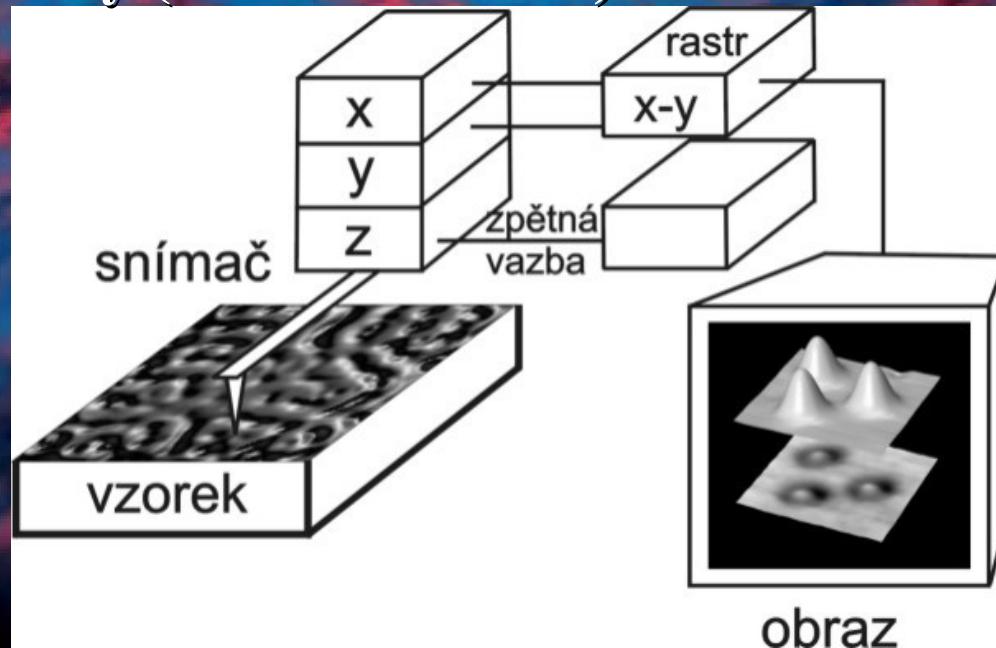
- časově náročnější měření
- přesnější pro členité povrhy



Si (111), 10x10 nm

Princip mikroskopických technik využívajících skenující sondu

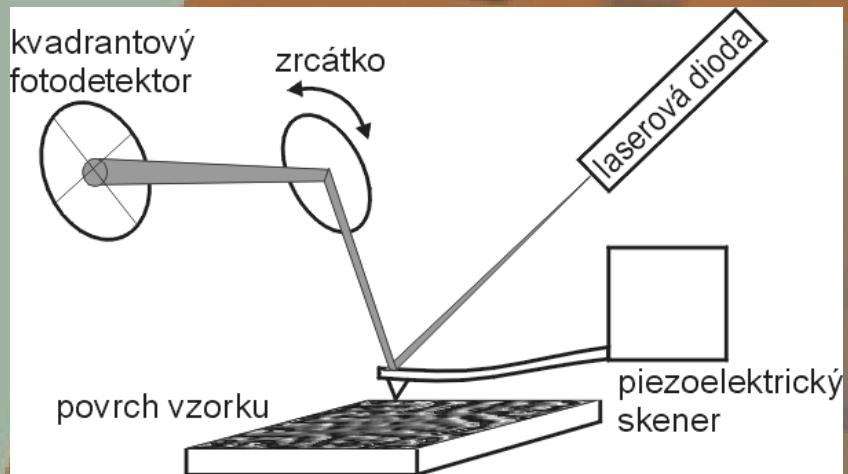
- umístění mechanické sondy do blízkosti povrchu vzorku
- řízení pohybu ve směru $x - y$, z signálem zpětné vazby piezoelektricky (rozlišení 10^{-10} m)



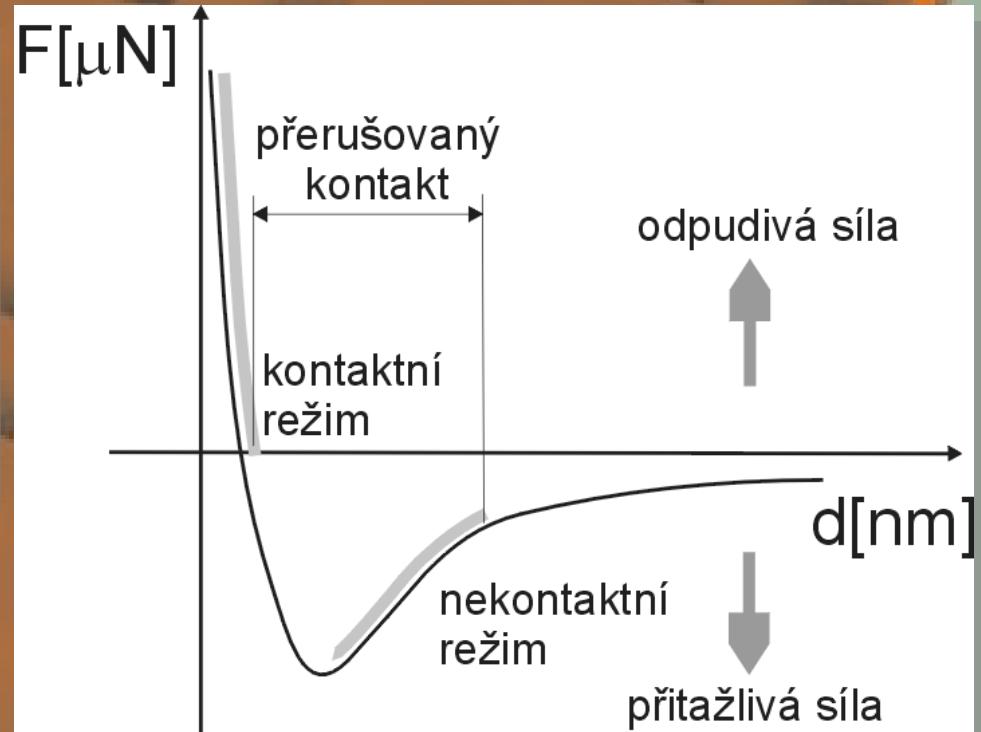
Mikroskopie atomárních sil (AFM)

mapování atomárních sil

- odpudivé síly elektrostatické (Pauliho)
- přitažlivé síly Van der Waalsovy

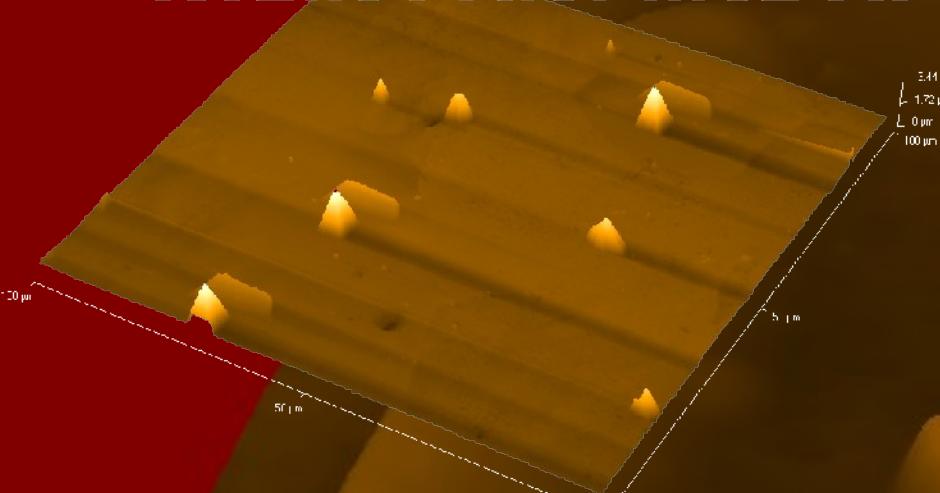


nejčastější způsob detekce

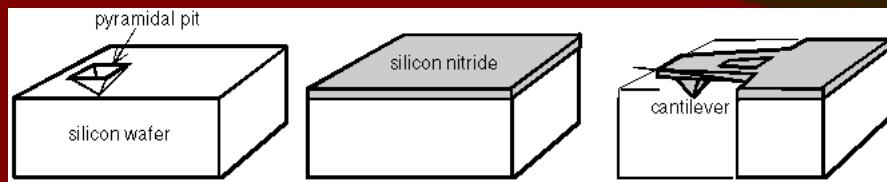
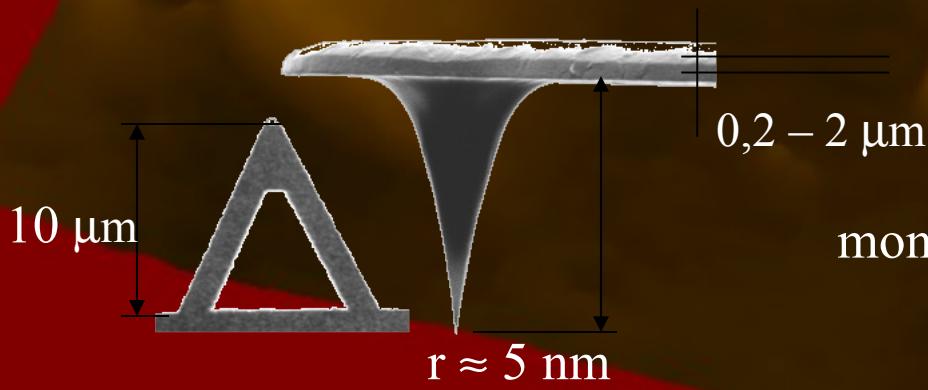


graf závislosti celkové síly na hrot

Rozlišovací mez AFM daná štíhlostí hrotu



štíhlosť hrotu – 1 : 3 speciální hroty – 1 : 10
(schopnost zobrazit ostré hrany a hluboké zářezy)



monokrystal Si hrot – Si_3N_4

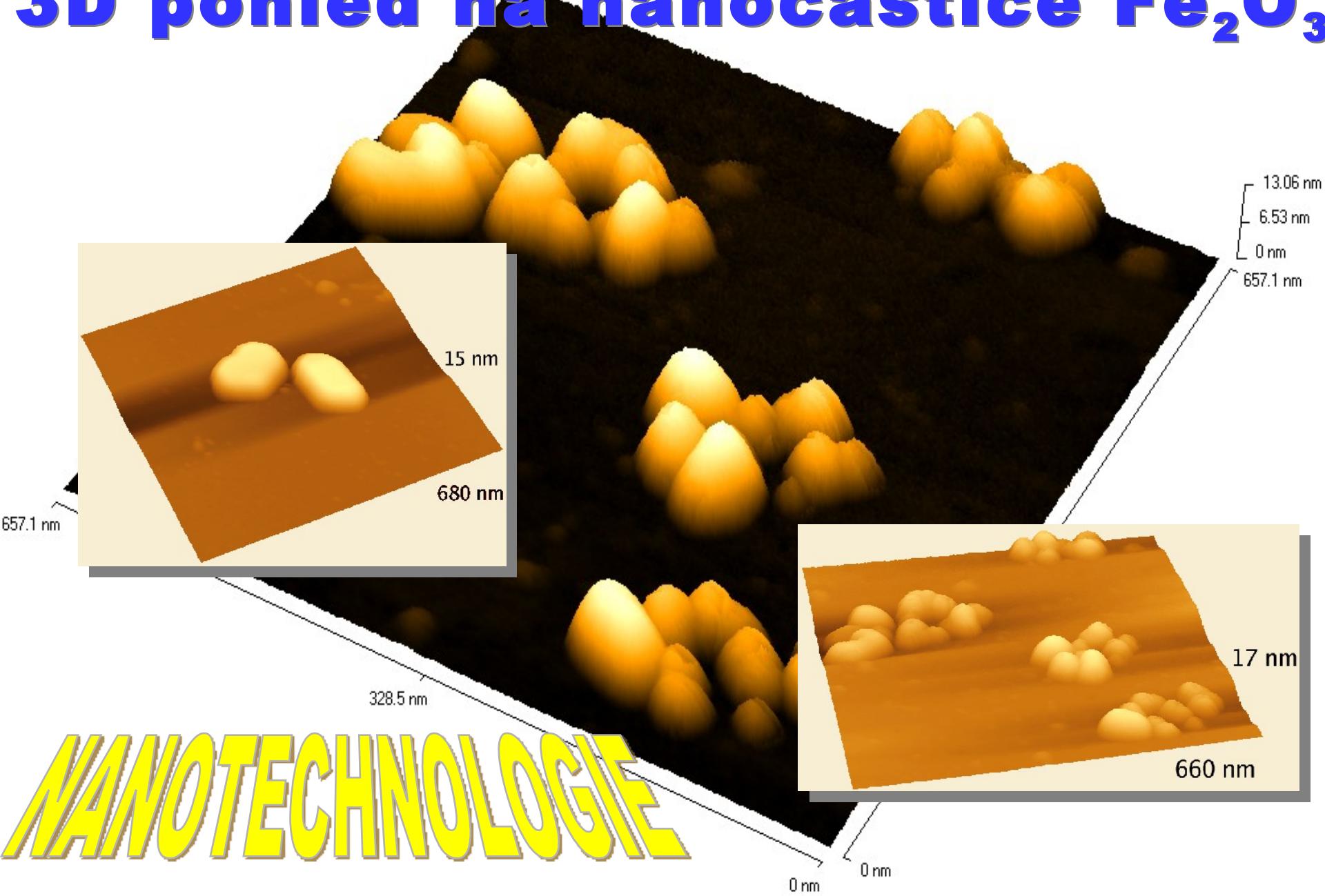
nanotrubicky WS_2



leptaný hrot



3D pohled na nanočástice Fe_2O_3



SPM INTEGRA Aura (NT-MDT)



Režimy:

**kontaktní a
semikontaktní AFM,
MFM, LFM, F-d
spektroskopie, STM,
EFM, SCM,**

Rozsah skenování:

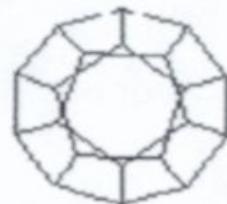
**100 µm × 100 µm × 10
µm (skenování hrotom a
vzorkem),**

**10 µm × 10 µm × 4 µm
(skenování vzorkem)**

**Použití pro měření distribuce částic,
morfologii částic, drsnost povrchu a měření
magnetických vlastností nanočástic**

FULLERENS

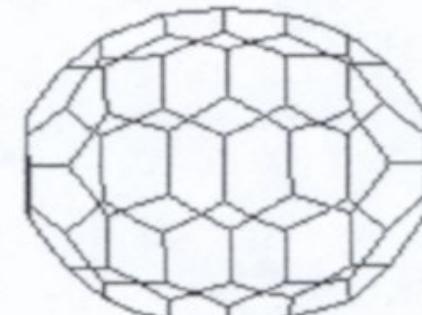
Bucky-boles



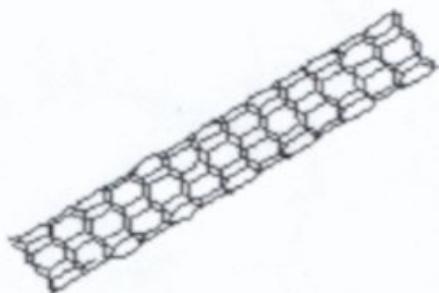
Fullerè C20



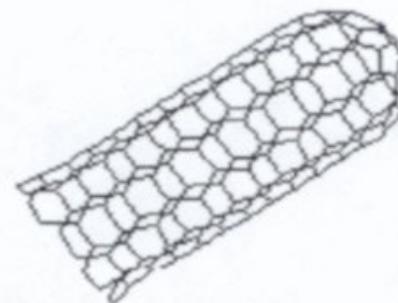
UHLÍKOVÉ
NANOSTRUKTURY



Fullerè C70



Bucky-tub



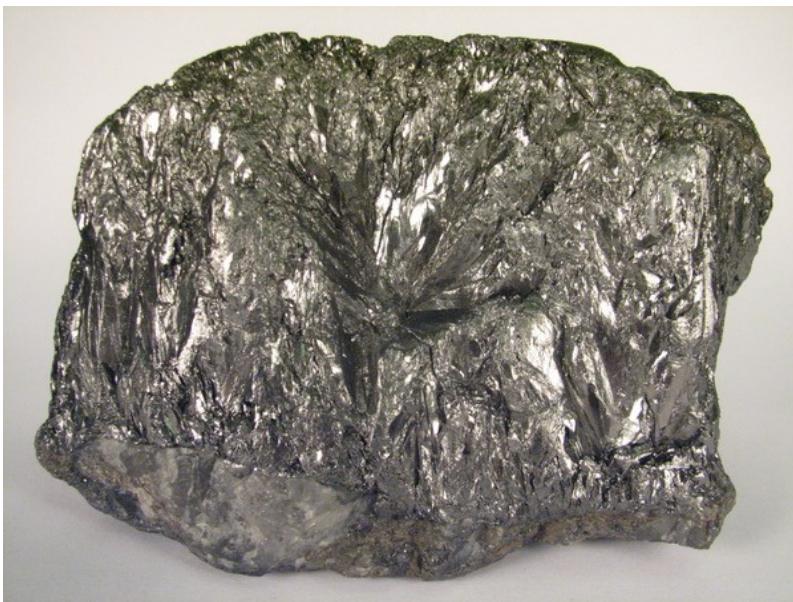
Fibres fulleréniques



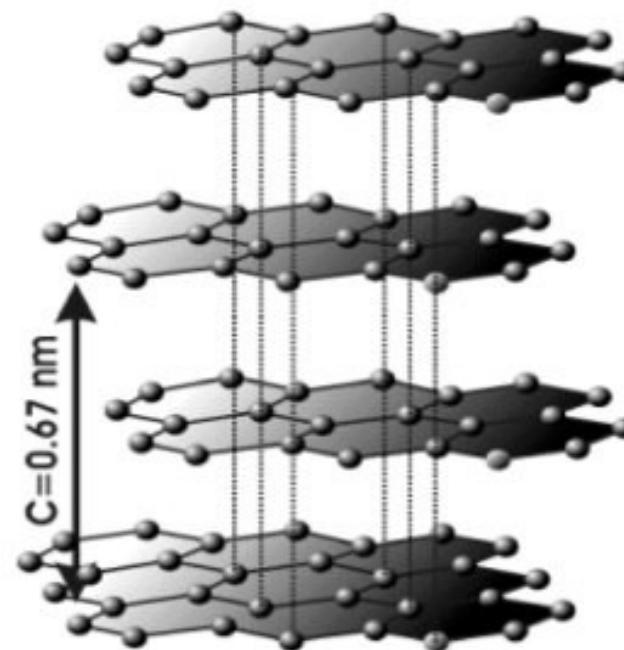
NANOTECHNOLOGIE

GRAFIT

- Elektricky vodivý polokov
- použití např. na výrobu elektrod pro výrobu Al, do obloukových lamp, řízení reakcí v jaderných reaktorech

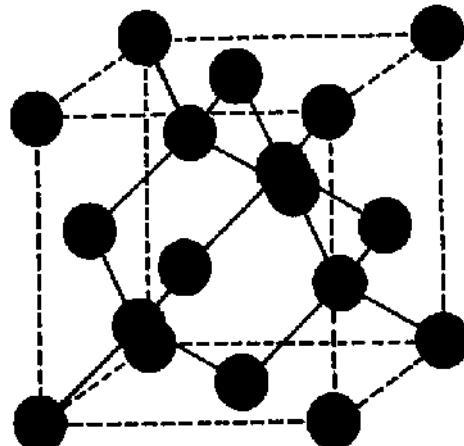
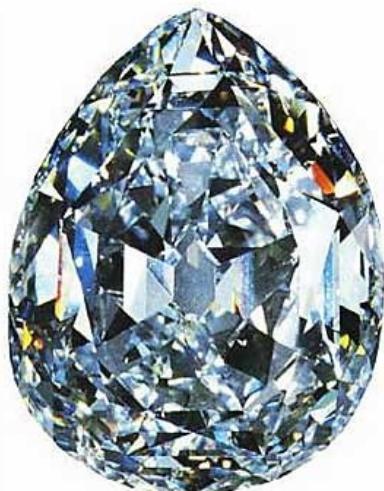


Krystalický grafit

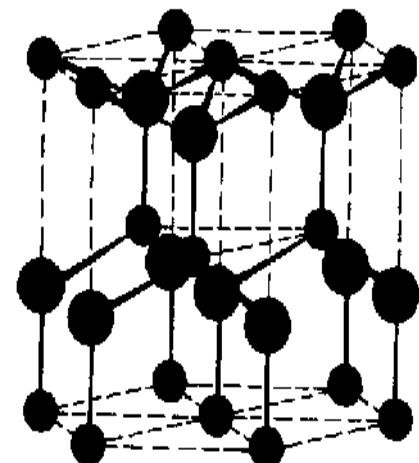


DIAMANT

- nejtvrdší známý přírodní minerál
- Diamant se skládá ze sítě uhlíkových atomů se čtyřmi kovalentními vazbami mezi uhlíky.
- Existují dva druhy diamantu: kubický, který je častější a hexagonální, který se nachází velmi zřídka a byl objeven v meteoritech



kubický diamant

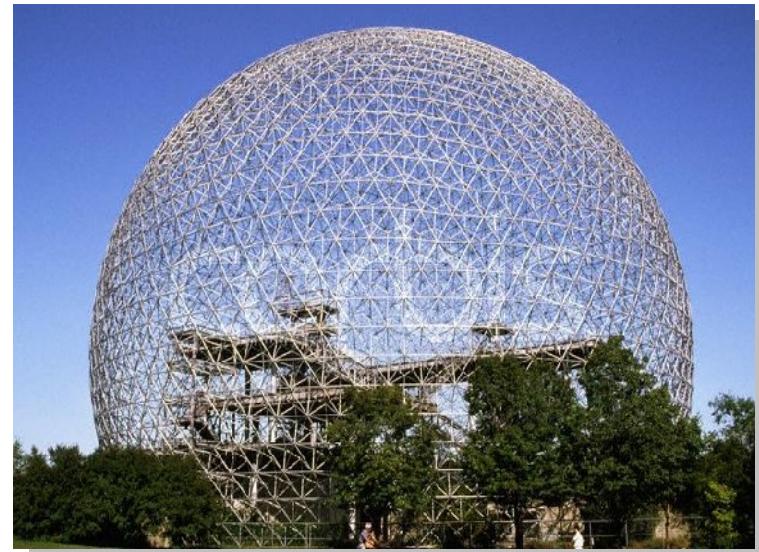
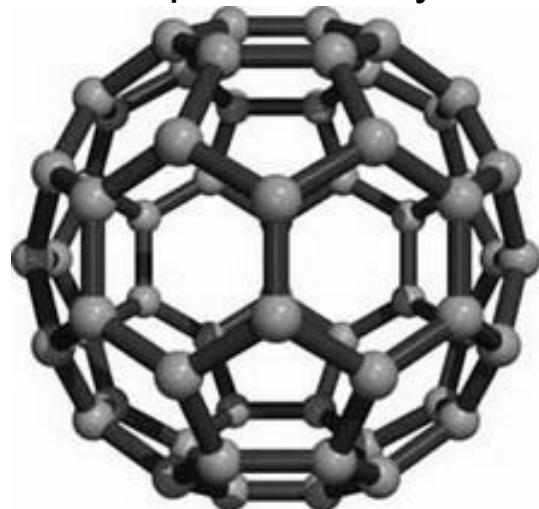


hexagonální diamant

FULLERENY

Objevitelé fullerenů *Harold Kroto, Robert Curl a Richard Smalley* (*Nobelova cena 1996*) použili k přípravě grafitový disk, který odpařovali laserem, páry chladili v proudu hélia, a pak měřili jejich spektra. V nich vyčetli přítomnost stabilních velkých molekul o složení C₆₀ a C₇₀.

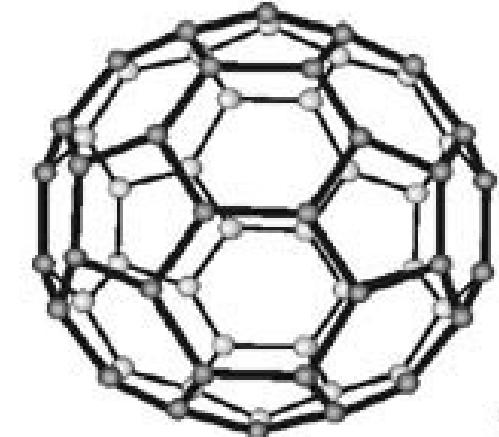
V molekule C₆₀ je šedesát atomů uspořádáno pravidelně na povrchu jedné společné koule. Vazby mezi atomy uhlíku vytváří na povrchu koule vzor jako u fotbalového míče. Název fullereny odkazuje na amerického architekta *R. Buckminstera Fullera*, který podobný typ struktur používal při stavbě výstavních hal.



Fulleren C₆₀ – počítačem vytvořený obrázek

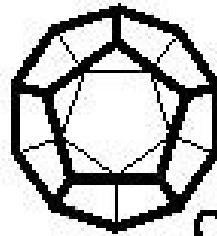
FULLERENY

Počet atomů uhlíku se odvíjí od uspořádání 5ti nebo 6ti úhelníků

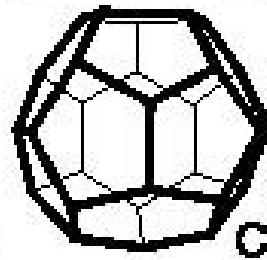


C₆₀

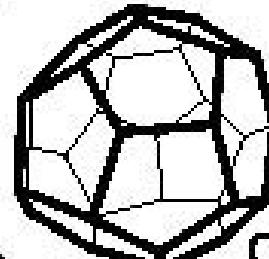
Nejmenší počet je 20 (nejméně stabilní fulleren)



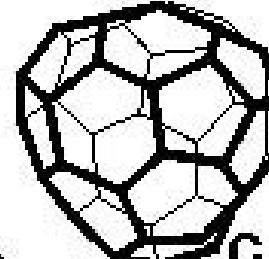
C₂₀



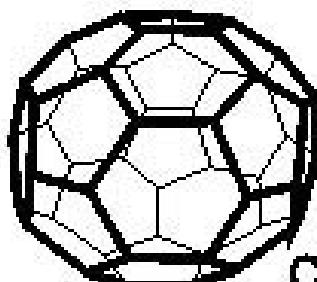
C₂₈



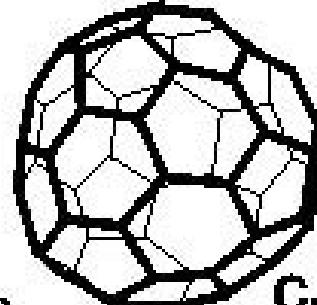
C₃₂



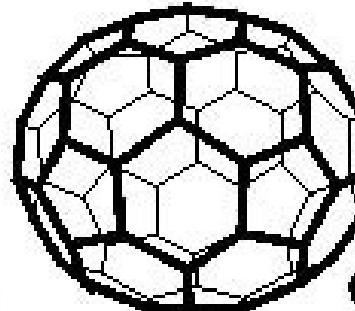
C₄₄



C₆₀



C₈₈



C₇₀

Pozoruhodné fyzikální vlastnosti fullerenů

Na jejich základě je možné vytvořit nejpevnější materiál, jaký kdy existoval. mnohem pevnější než ocel, při nepatrné hmotnosti.

Je nepochybné, že tyto superpevné a superlehké materiály výrazně zasáhnou do všech oblastí technologií budoucnosti: neobejde se bez nich automobilový průmysl, letectví, stavebnictví, medicína a řada dalších oborů

NANOTECHNOLOGIE

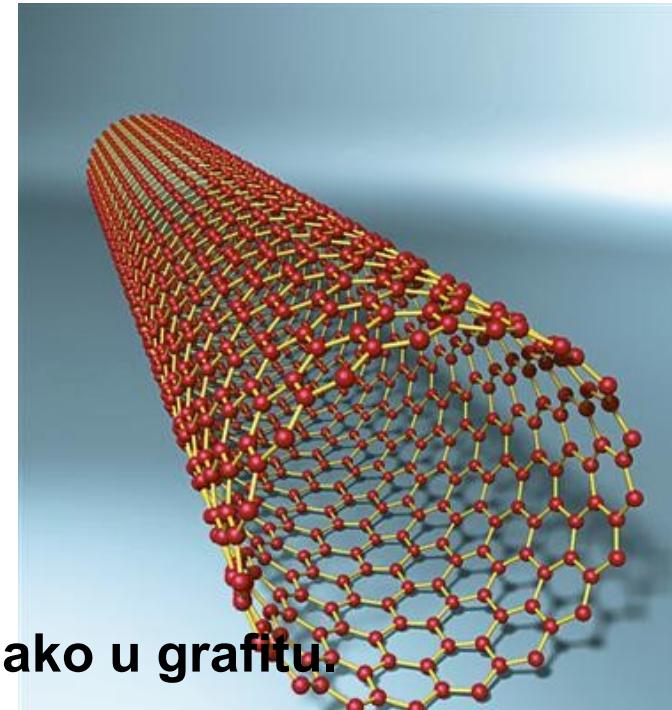
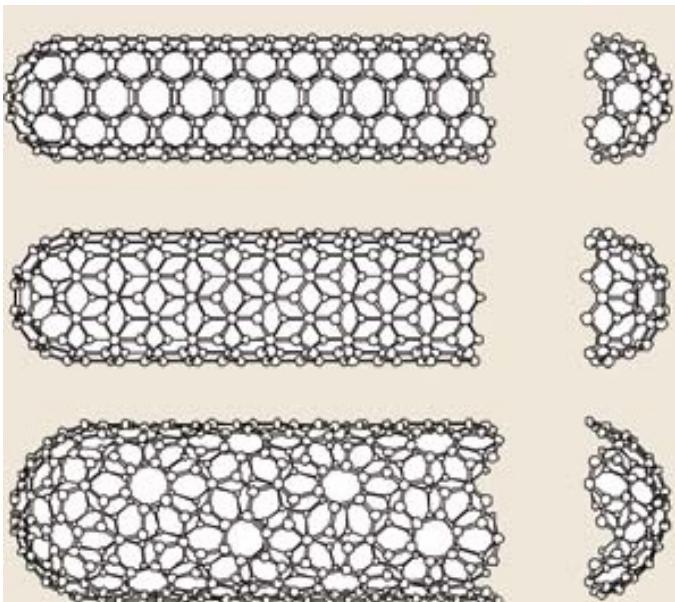
FULLERENY VLASTNOSTI a POUŽITÍ

Většina aplikací je s molekulou C₆₀

- Pokud do nich uzavřeme nějakou molekulu, je s obalem sice nerozlučně spjata, ale není na něj ani chemicky vázána, ani nemůže interagovat s vnějším světem. Do větších fullerenů je možné umístit i víceatomové molekuly. Uvažuje se o možnosti takto přenášet do organizmu molekuly léčiv nebo ukládat do fullerenů radioaktivní atomy.
- V kombinaci s alkalickými kovy u nich byla pozorována supravodivost (tzv interkalované fullerity) při nízkých teplotách až do ~30 K, což je mnohem vyšší teplota než u ostatních molekulárních supravodičů
- U C₆₀ byl pozorován mimořádně vysoký index lomu
- Využití fullerenů v ochranných sklech. Při intenzivním osvětlení C₆₀ zvyšuje absorpci a tím udržuje množství prošlého světla na nízké hodnotě (tentot jev se nazývá „optical limiting“).

UHLÍKOVÉ NANOTRUBIČKY

- Uhlíkové nanotrubky (CNT) lze chápat jako atomovou rovinu tuhy sbalenou do ruličky. Konce trubky mohou být uzavřeny polovinou fullerenu



Chemické vazby mezi atomy C jsou podobné jako u grafitu.

Nanotrubky se vyskytují většinou ve svazcích, ve kterých jsou vázány Van der Waalsovými silami

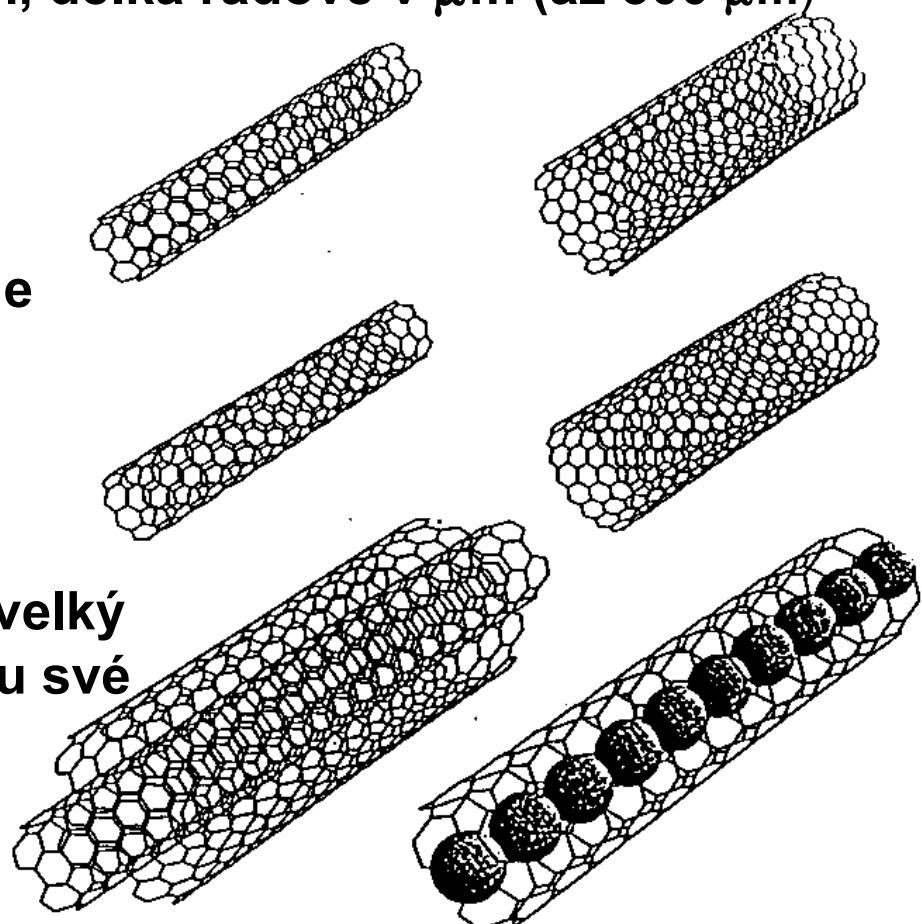
UHLÍKOVÉ NANOTRUBIČKY

Vlastnosti a využití

Nanotrubky jsou v současné době nejpevnějším materiélem

Průměr CNT je od 1 nm do 50 nm, délka řádově v μm (až 300 μm)

Elektrické vlastnosti se liší podle uspořádání atomů C v trubce (podle molekulární struktury je ovlivněna orientace vazeb).



Mechanické vlastnosti – CNT mají velký Youngův modul pružnosti ve směru své osy (až 0,9 TPa)

UHLÍKOVÉ NANOTRUBIČKY

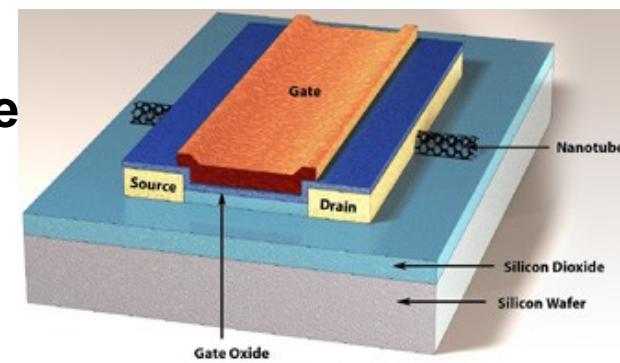
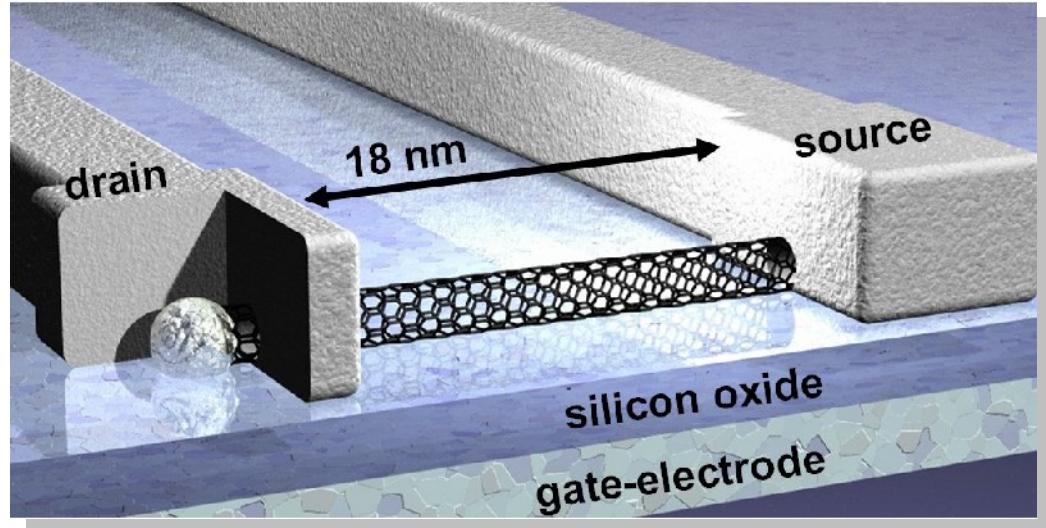
Vlastnosti a využití

Využití v elektronice

- vodiče
- PN přechody
- tranzistory
- paměťové prvky

Další aplikace

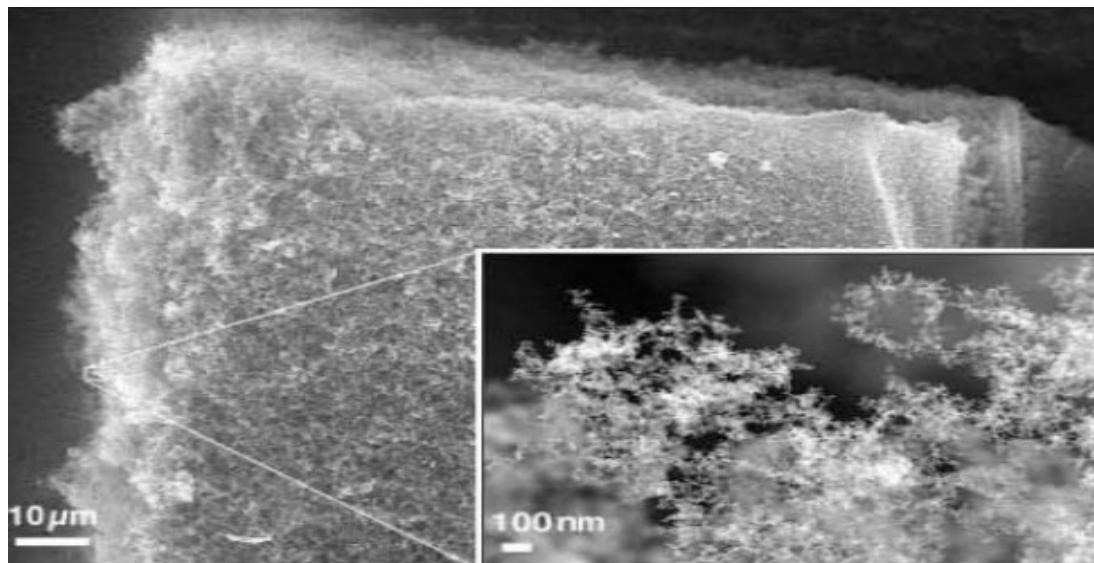
- pevná vlákna při vysokém poměru pevnosti ke hmotnosti
- přepínače v optických počítačích
- účinné tepelné vodiče ve výpočetní technice
- výztuže v kompozitních materiálech
- superpevné fólie v ohebných displejích



UHLÍKOVÁ NANOPĚNA

Příprava působením laserových pulsů na uhlíkový terčík v argonové atmosféře, a zahřátím na teplotu 104 °C. Struktura nanopěny je tvořena sítí pospojovaných uhlíkových nanotrubiček dlouhých 5 nm

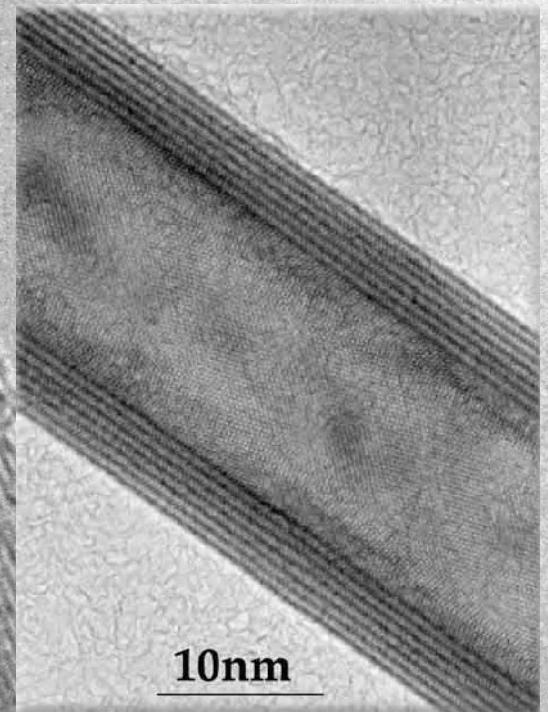
Tato forma uhlíku, vykazuje překvapivé feromagnetické vlastnosti, které za pokojové teploty po pár hodinách vymizí, ale při nižších teplotách je lze dlouhodobě udržet. Uvedená vlastnost by se podle názoru některých fyziků dala v budoucnu využít například v medicíně při léčbě rakoviny. Vstříknutím látky do nádoru by bylo možné jej zničit lokálním zvýšením teploty nanopěny po pohlcení infračerveného záření, zatímco okolní zdravá tkáň by zůstala neporušena.



Nanotrubičky v elektronovém mikroskopu

200 nm

Vícevrstvé nanotrubičky (MWNT) v elektronovém mikroskopu



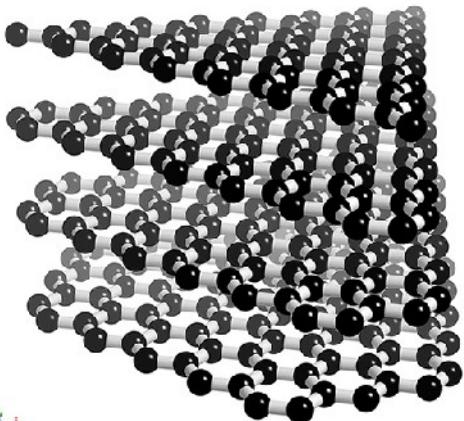
10 nm

Grafenové struktury zobrazené metodami AFM, TEM, SEM



Základní charakteristika grafenů

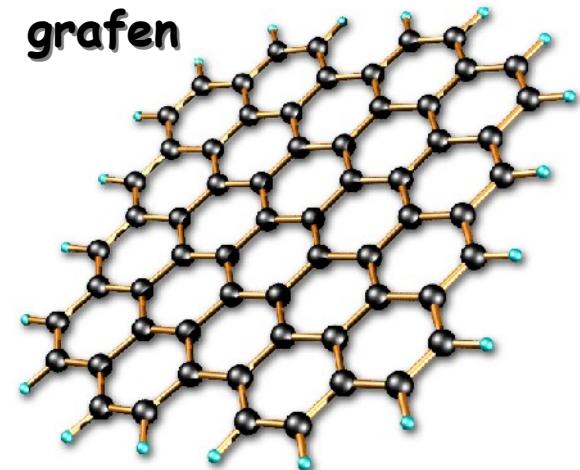
grafit



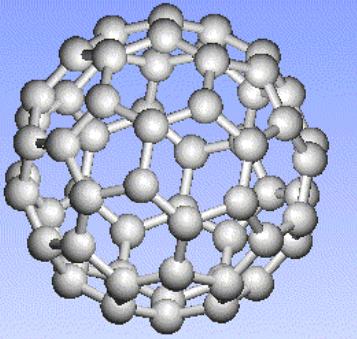
Grafen

list uhlíkových atomů uspořádaných v hexagonální rovinné mřížce. Jeho název je odvozen z grafitu, který představuje blok stejně orientovaných monovrstev.

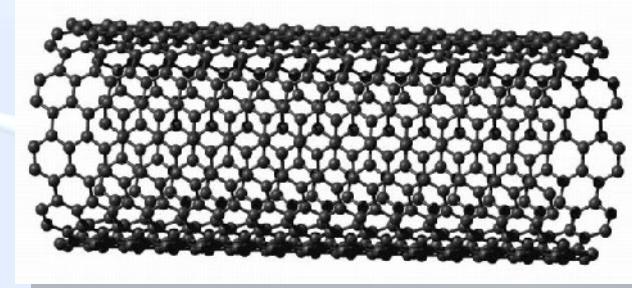
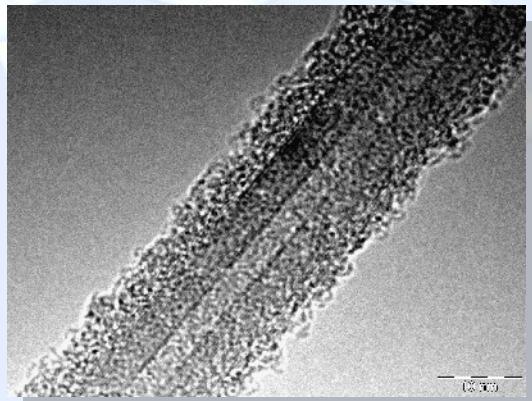
grafen



Grafen je často spojován s dalšími uhlíkovými allotropy fullereny a nanotubučkami



Curl, Kroto,
Smalley 1985



Iijima 1991
Smalley 1993

Historie grafenů (do r. 2004)

Pojem grafen byl poprvé užit v roce 1987 pro popis monovrstvy grafitu Mouras, S. "et al." *Synthesis of first stage graphite intercalation compounds with fluorides*. *Revue de Chimie Minerale*, 24, 572 (1987).

Monovrstvy grafitu byly již dříve připravovány epitaxním růstem na jiných materiálech

Oshima, C. and Nagashima, A. *Ultra-thin epitaxial films of graphite and hexagonal boron nitride on solid surfaces*. *J. Phys.: Condens. Matter* 9, 1 (1997).

Tyto „epitaxní grafeny“ jsou složeny z hexagonálních mřížek s uhlíkovými atomy, vázanými v mřížce sp^2 vazbami.

Přibližně v 90. letech byly v TEM pozorovány vrstvy grafitu o tloušťce 50 až 10 vrstev.

Historie grafenů (po r. 2004)

Jako první izolovali 2D monovrstvu grafenu z bloku grafitu na Manchester University, ve skupině Andre Geima, v roce 2004.

Podle předpisu z Manschestruru byly připraveny a pozorovány grafeny v TEM



Kostya
Novoselov



Andre Geim
Andre Geim

Novoselov, K.S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* 306, 666 (2004) doi:[10.1126/science](https://doi.org/10.1126/science)

Novoselov, K. S. et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* 438, 197-200 (2005)

Geim, A. K. and Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nature Mater.* 6, 183-191 (2007)

Meyer, J. et al. The structure of suspended graphene sheets. *Nature* 446, 60-63 (1 March 2007)
doi:[10.1038/nature05545](https://doi.org/10.1038/nature05545)

Popis grafenové struktury a příprava grafenu

Dokonalý grafen - pouze hexagonální struktura (penta a heptagonální buňky jsou považovány za defekt).

S grafenovou strukturou může být spojen pojem uhlíková jednoatomární vrstva, ve které jsou popisovány reakce, strukturní vztahy nebo další její vlastnosti.

Exfoliacie - příprava grafenových listů odloupnutím z grafitu. (Britové tak připravili poměrně velké pláty o rozloze až stovek μm).

Epitaxní růst - může být spojován s vlastnostmi uhlíkových vrstev

Redukce karbidu křemíku - zahřátí SiC na teplotu 1100 °C vede k redukci na grafeny (příprava malých objemů grafenů nevhodných k elektronickým aplikacím)

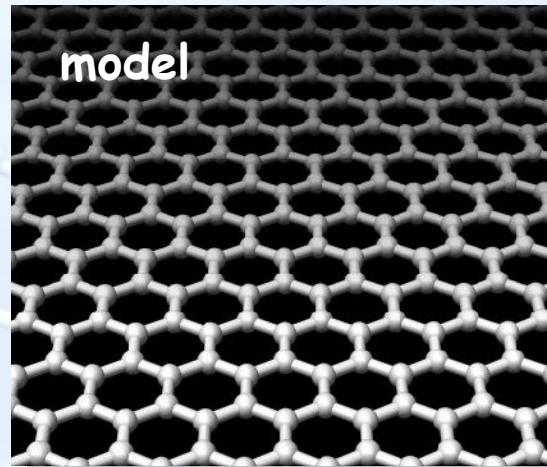
Redukce v hydrazinu, redukce sodíku v etanolu s následnou pyrolýzou,

Depozice chemickým odpařováním - vede k velmi kvalitně připraveným grafenům s plochou až 1cm^2 na tenké niklové podložce, odkud mohou být přeneseny na různé substráty.

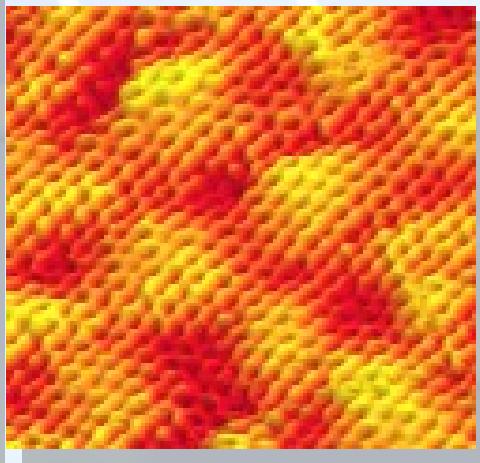
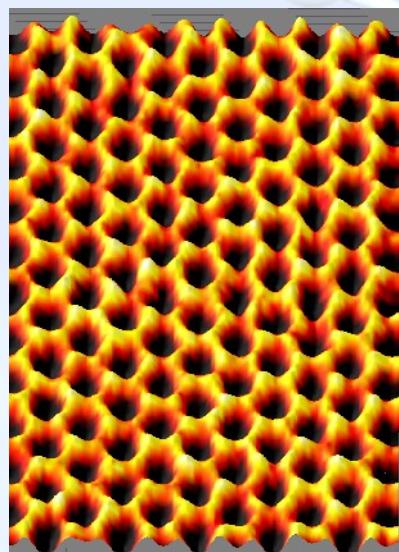
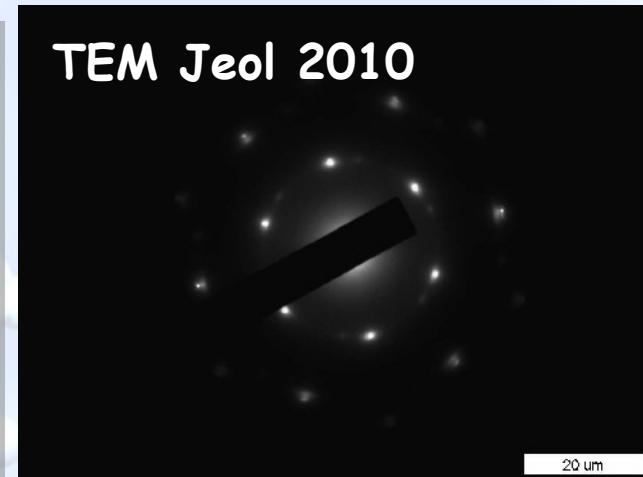
Atomová struktura grafenu

Vazba mezi atomy uhlíku cca 0,142 nm. Atomová struktura izolovaného jednovrstvého grafenu byla studována v TEM.

Elektronová difrakce prokázala hexagonální symetrii grafenového listu



TEM Jeol 2010



Izolovaný grafen vykazuje rovněž zvlnění s amplitudou přibližně 1 nm (nestabilita 2D krystalů, vnější artefakty v TEM).

Atomární rozlišení je zřejmé v STM. Zvlnění je způsobené podkladovým materiálem SiC

Meyer, J. et al. The structure of suspended graphene sheets. *Nature* 446, 60-63 (1 March 2007)
doi:10.1038/nature05545

V. Geringer, M. Liebmann, T. Echtermeyer, S. Runte, R. Rückamp, M. Lemme, M. Morgenstern

Intrinsic and extrinsic corrugation of monolayer graphene deposited on SiO_2 . Condensed Matter
arXiv:0806.1028v2

Elektronické vlastnosti grafenu

Můžeme ho zařadit mezi polokovy nebo „zero-gap“ (nulový zakázaný pás) polovodiče. Experimentální výsledky prokázaly zřetelnou elektronovou vodivostí při pokojové teplotě. Mezi 10 a 100 K je pohyblivost elektronů téměř stálá. Odpovídající měrný odpor grafenového listu je $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ (méně než měrný odpor stříbra při pokojové teplotě).

Současné výzkumy prokazují vliv chemických dopantů na vodivost nosičů v grafenech. Chen dopoval grafen draslíkem v ultravakuu při nízké teplotě. Draslíkové ionty se chovají jako nabité nečistoty a redukují vodivost grafenu, kterou je možné ovlivnit teplotou.

J.-C. Charlier, P.C. Eklund, J. Zhu, and A.C. Ferrari, "Electron and Phonon Properties of Graphene: Their Relationship with Carbon Nanotubes," from Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications, Ed. By A. Jorio, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus, Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2008.

Chen, J. H. et al. Charged Impurity Scattering in Graphene. *Nature Physics* published online April 13, 2008

Optické, magnetické a tepelné vlastnosti grafenu

Optické vlastnosti

Vrstva grafenu o tloušťce 1 atomu absorbuje přibližně 2.3 % bílého světla.

Magnetické efekty, spinový transport

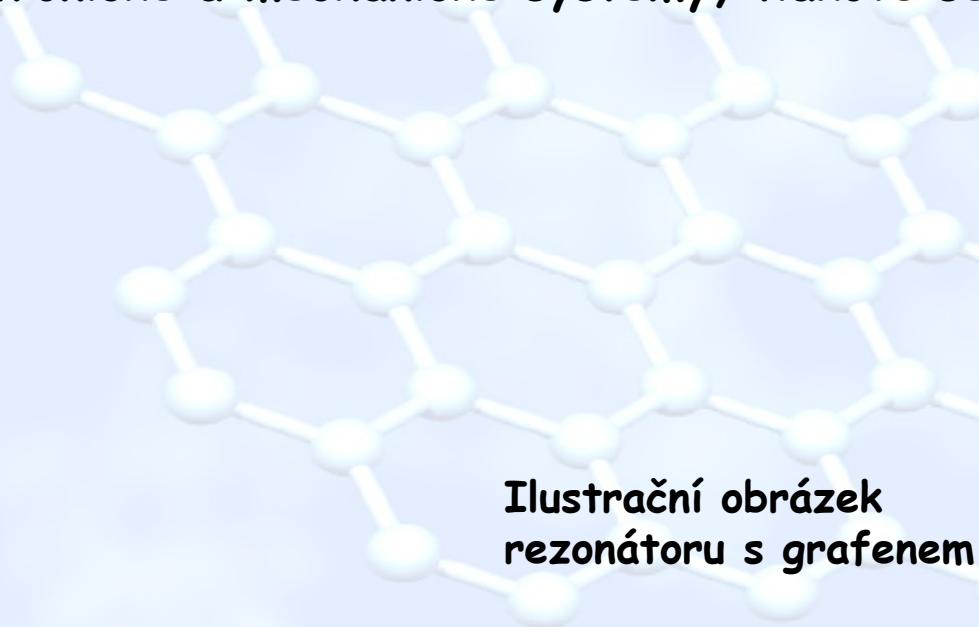
Grafeny vykazují anomální kvantový Hallův jev. Grafen je zamýšlen jako ideální materiál pro spintroniku z důvodu malé spin-orbitální interakce a absence magnetického momentu jádra uhlíku.

Tepelné vlastnosti

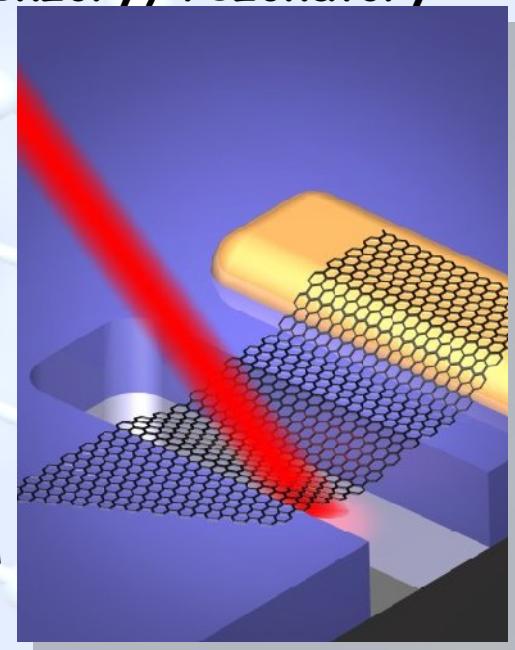
Při pokojové teplotě se tepelná vodivost grafenu pohybuje od $(4.84 \pm 0.44) \times 10^3$ do $(5.30 \pm 0.48) \times 10^3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Tyto hodnoty jsou ovlivněny kmity krystalové mříže (fononech) a k výrazným změnám dochází v blízkosti Fermiho hladiny.

Mechanické vlastnosti grafenu

Podle studií Columbijské university je grafen nejpevnější známou substancí člověku. Tuhost grafen byla měřena AFM (grafenové vrstvy byly suspendovány na otvory v SiO_2). Tuhost se pohybovala od 1 - 5 N.m⁻¹ a Youngův modul pružnosti 500 GPa. Z toho vyplývá použitelnost pro nanoelektronické a mechanické systémy, tlakové senzory, rezonátory



Ilustrační obrázek
rezonátoru s grafenem



Frank, I. W., Tanenbaum, D. M., Van Der Zande, A.M., and McEuen, P. L.
Mechanical properties of suspended graphene sheets. *J. Vac. Sci. Technol. B*
25, 2558-2561 (2007).

Potenciální aplikace grafenu I.

Detekce jednotlivých molekul plynu

senzor adsorbovaných molekul - lokální změna elektrického odporu

(Schedin, F. et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Mater.* 6, 652-655 (2007))

Grafenové pásky

V závislosti na volbě vazeb mezi uhlíky

Z (zigzag) nebo Armchair konfigurace.

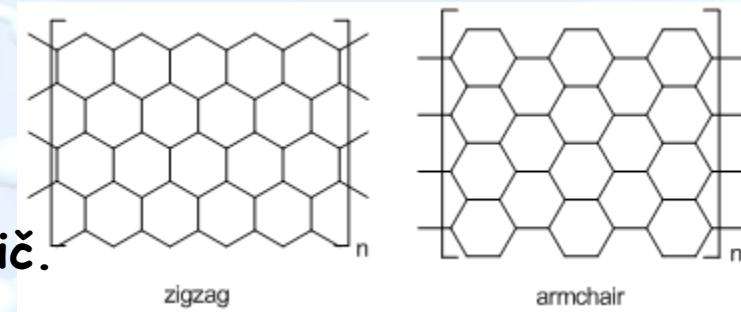
„Z“ se chová jako kov, „Armchair“ jako polovodič.

Grafenové pásky lze využít pro jejich velmi dobrou elektrickou a tepelnou vodivost v IO pro vzájemná propojení.

Grafenové pásky mohou být využity při vytváření kvantových teček.

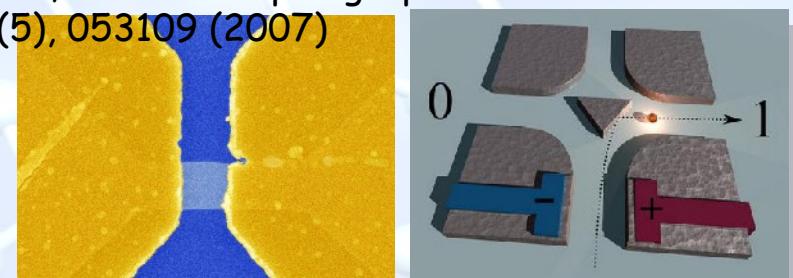
(Wang, Z. F., Shi, Q. W., Li, Q., Wang, X., Hou, J. G., Zheng, H., et al. Z-shaped graphene nanoribbon quantum dot device. *Applied Physics Letters*, 91(5), 053109 (2007))

Grafen jako materiál pro výrobu
FET tranzistorů, balistických tranzistorů



V University of Manchester byla využito reverzibilní chemické modifikace jako permanentní paměti

(Echtermeyer, Tim. J. et al Nonvolatile Switching in Graphene Field-Effect Devices *IEEE Electron Device Letters* 29, 952 (2008) doi:10.1109/LED.2008.2001179)



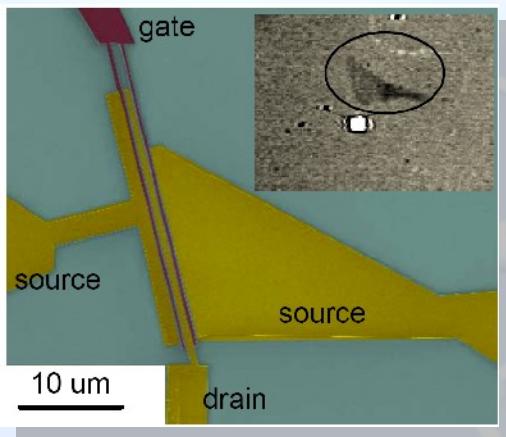
Potenciální aplikace grafenu II.

Integrované obvody

Vysoká pohyblivost nosičů v grafenu - důležitá pro IO.

Použití jako nízkošumový "kanál" ve FET.

V prosinci 2008 byl zkonstruován a charakterizován tranzistor pracující při GHz frekvencích.



Průhledné vodivé elektrody

Díky těmto vlastnostem může být grafen použit jako dotykový displej, pružný LCD displej, nebo OLED



Ultrakapacitní kondenzátory

Díky značné hodnotě specifického povrchu je grafen ideální pro konstrukci kondenzátorů s vysokou kapacitou překračující výrazně běžné hodnoty

(*Stoller, Meryl D.; Sungjin Park, Yanwu Zhu, Jinho An, and Rodney S. Ruoff (22 August 2008). Graphene-Based Ultracapacitors*)

Grafenové biozařízení

V podobě grafenového funkcionálizovaného listu může být grafen účinný pro mikrobiální detekci a diagnózu.

(*Mohanty, Nihar; Vikas Berry (2008). "Graphene-based Single-Bacterium Resolution Biodevice and DNA-Transistor - Interfacing Graphene-Derivatives with Nano and Micro Scale Biocomponents" Nano Letters 8: 4469-76 (2008).*)

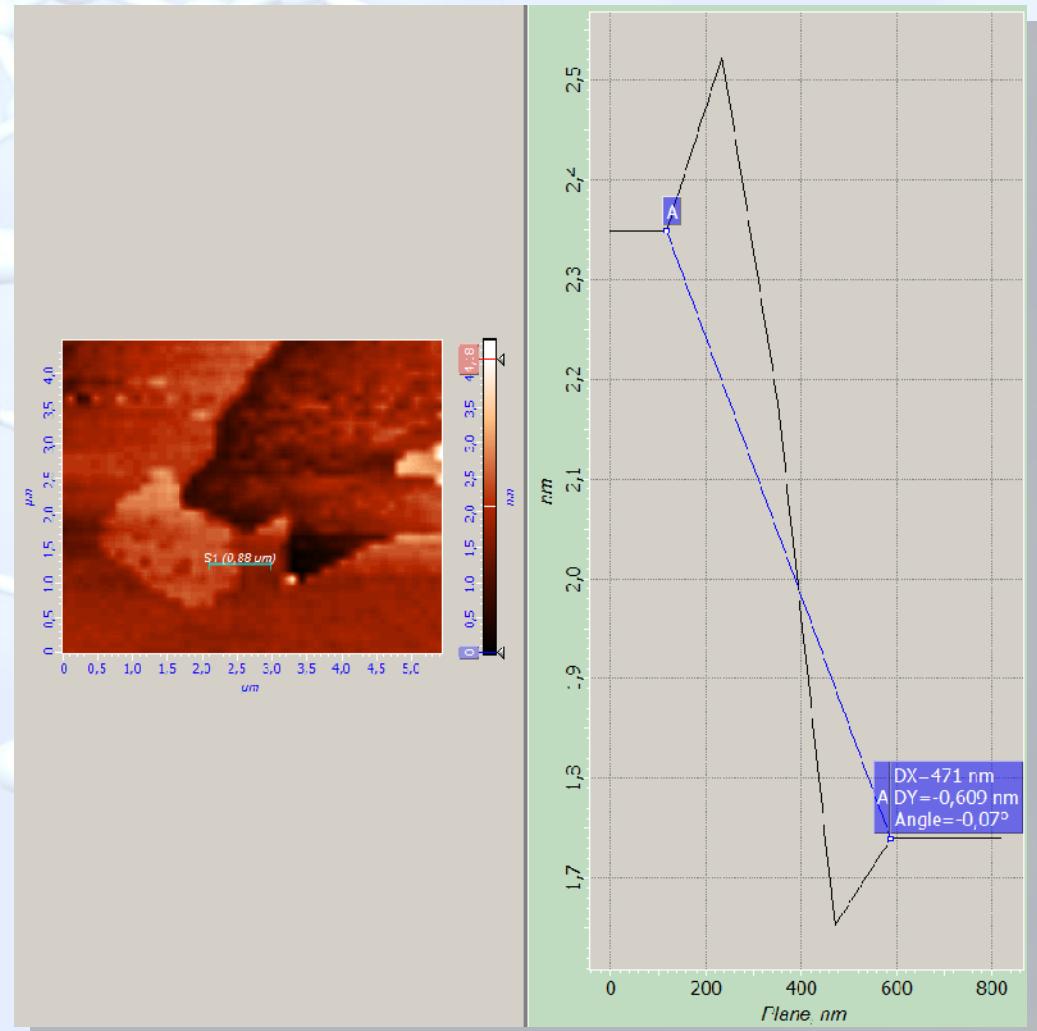
AFM analýzy na vzorcích grafenu

Připravených chemickou exfoliací z grafitu

Semikontaktní mód,

Skener 100x100 μm^2 (10 μm)

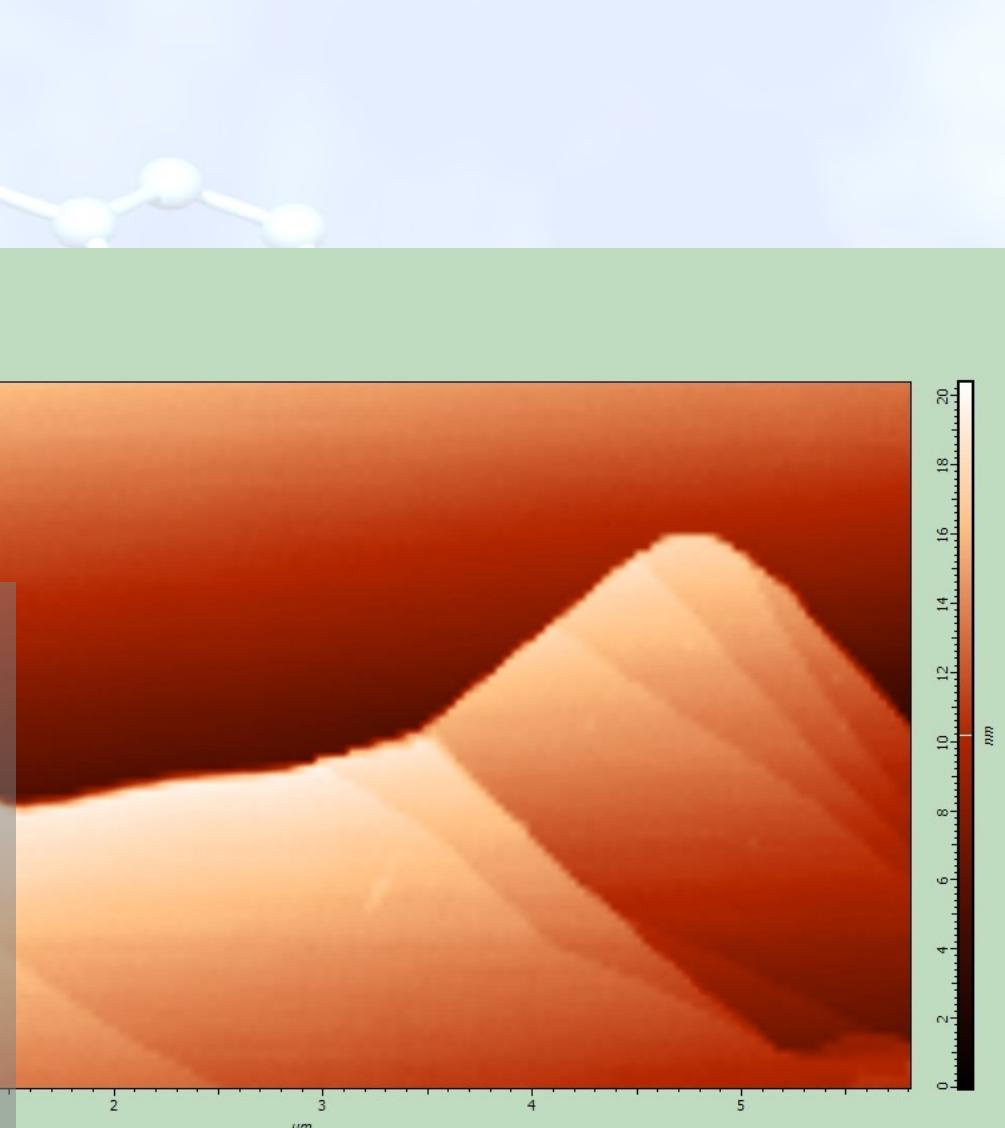
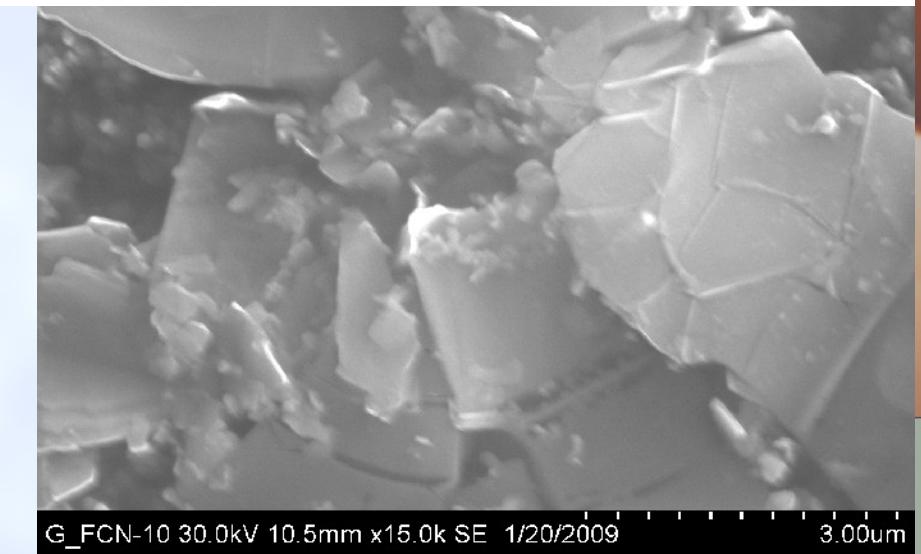
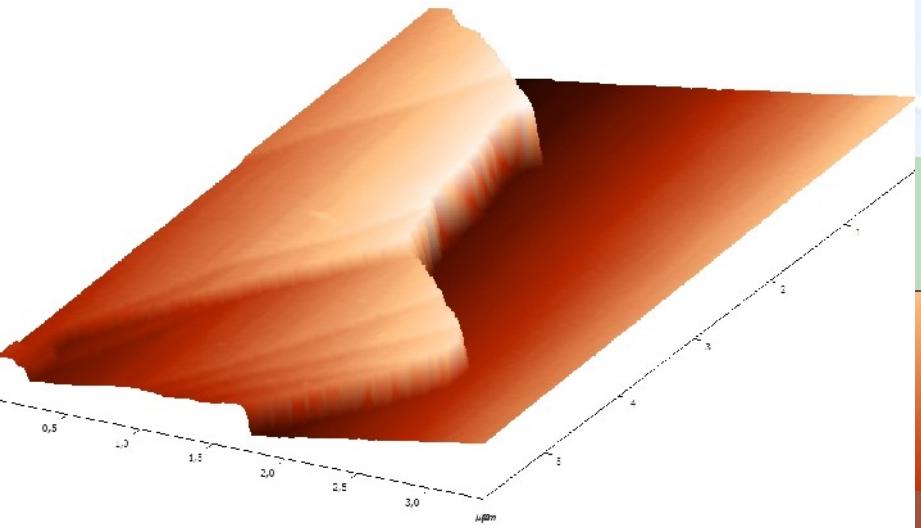
Grafeny z roztoku zobrazené na slídě



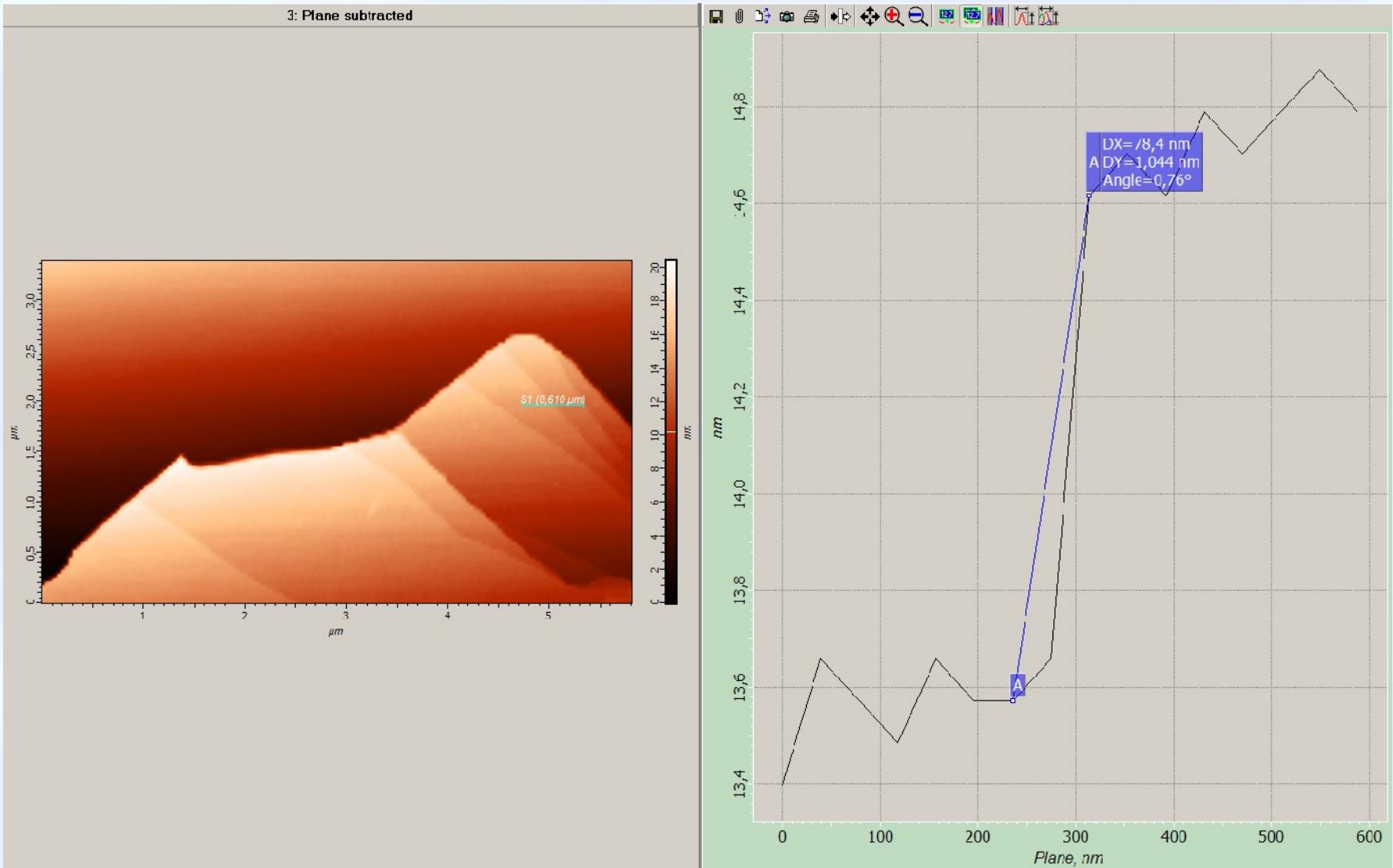
(defekty na povrchu grafenu,

Při analýzách se projevuje šum
způsobený skenováním velkým
skenerem malého objektu)

AFM analýzy

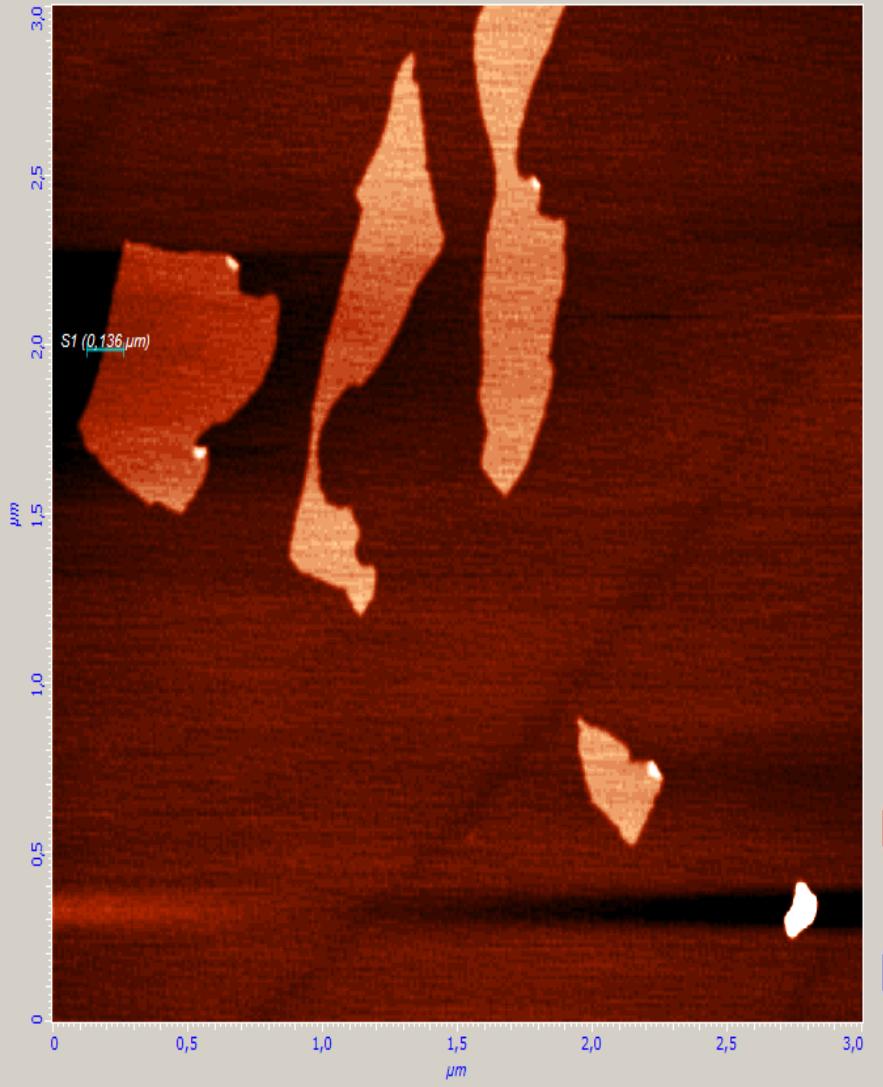


AFM analýzy



AFM analýzy

DX=47,1 nm
DY=0,87 nm
Angle=1,06°



Úlomky grafenu

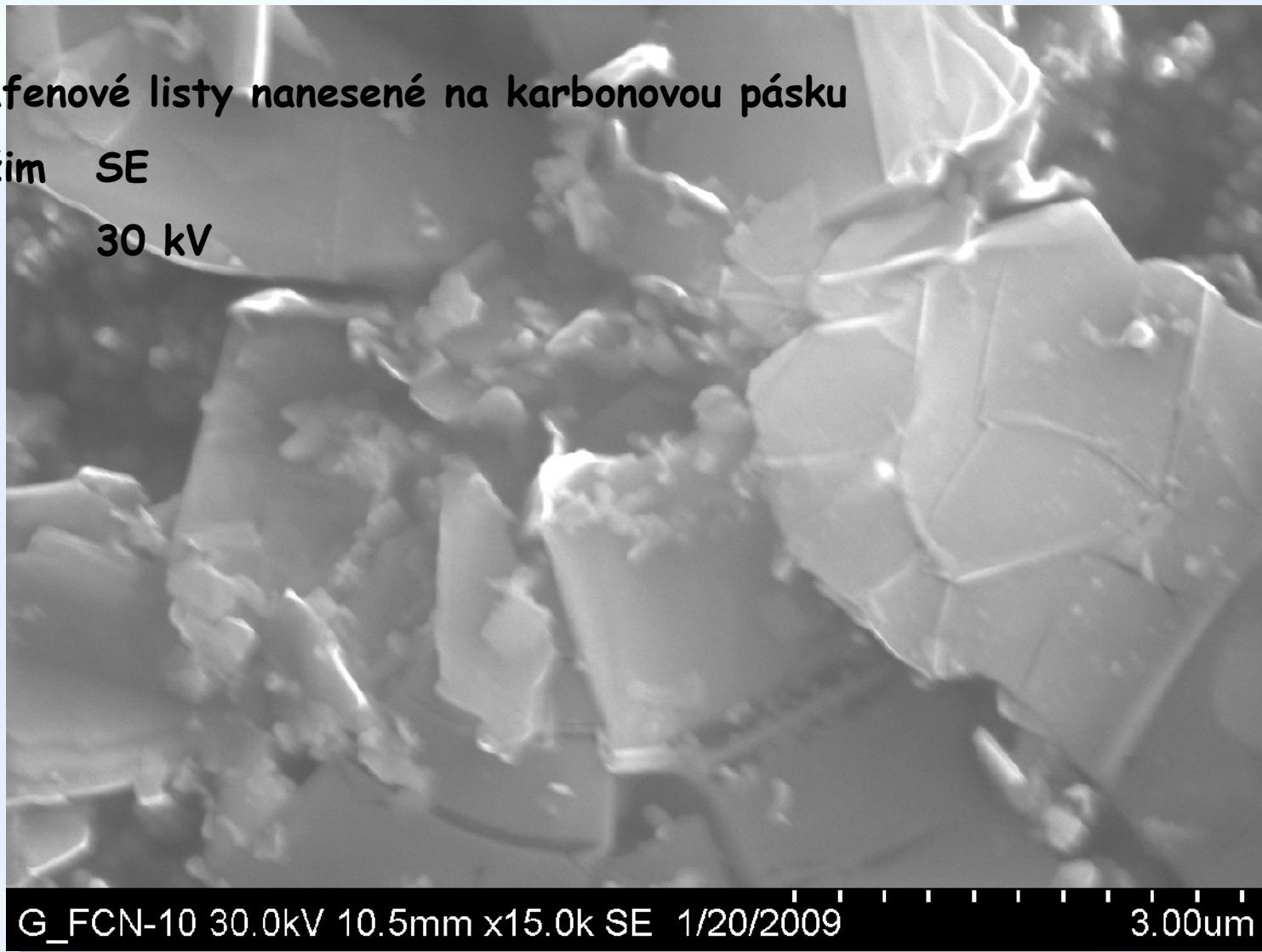


SEM analýzy

Grafenové listy nanesené na karbonovou pásku

Režim SE

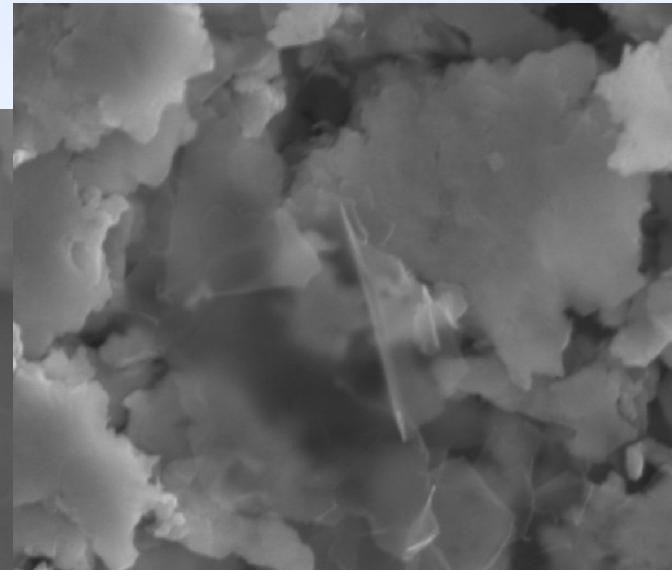
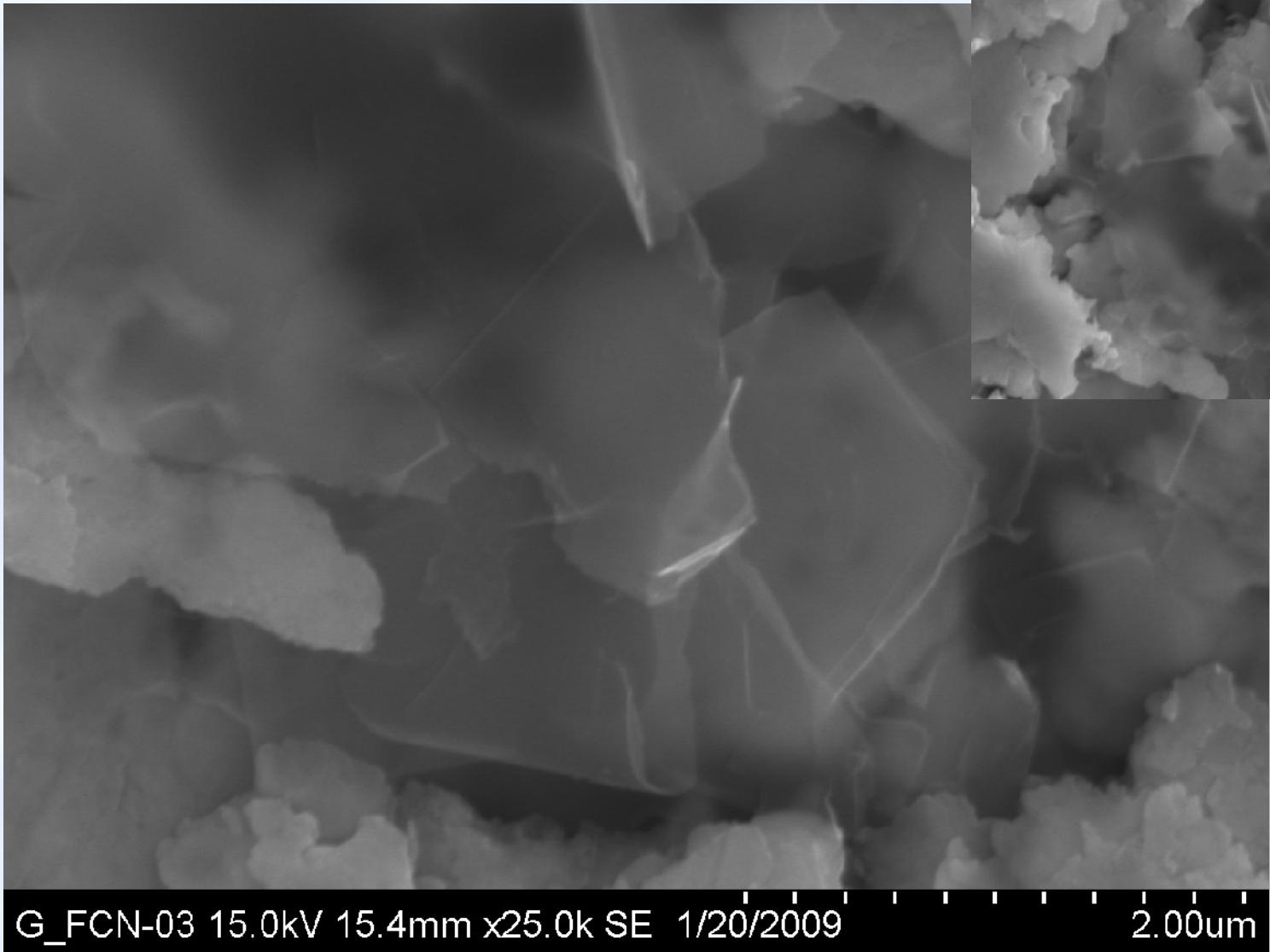
UN 30 kV



G_FCN-10 30.0kV 10.5mm x15.0k SE 1/20/2009

3.00μm

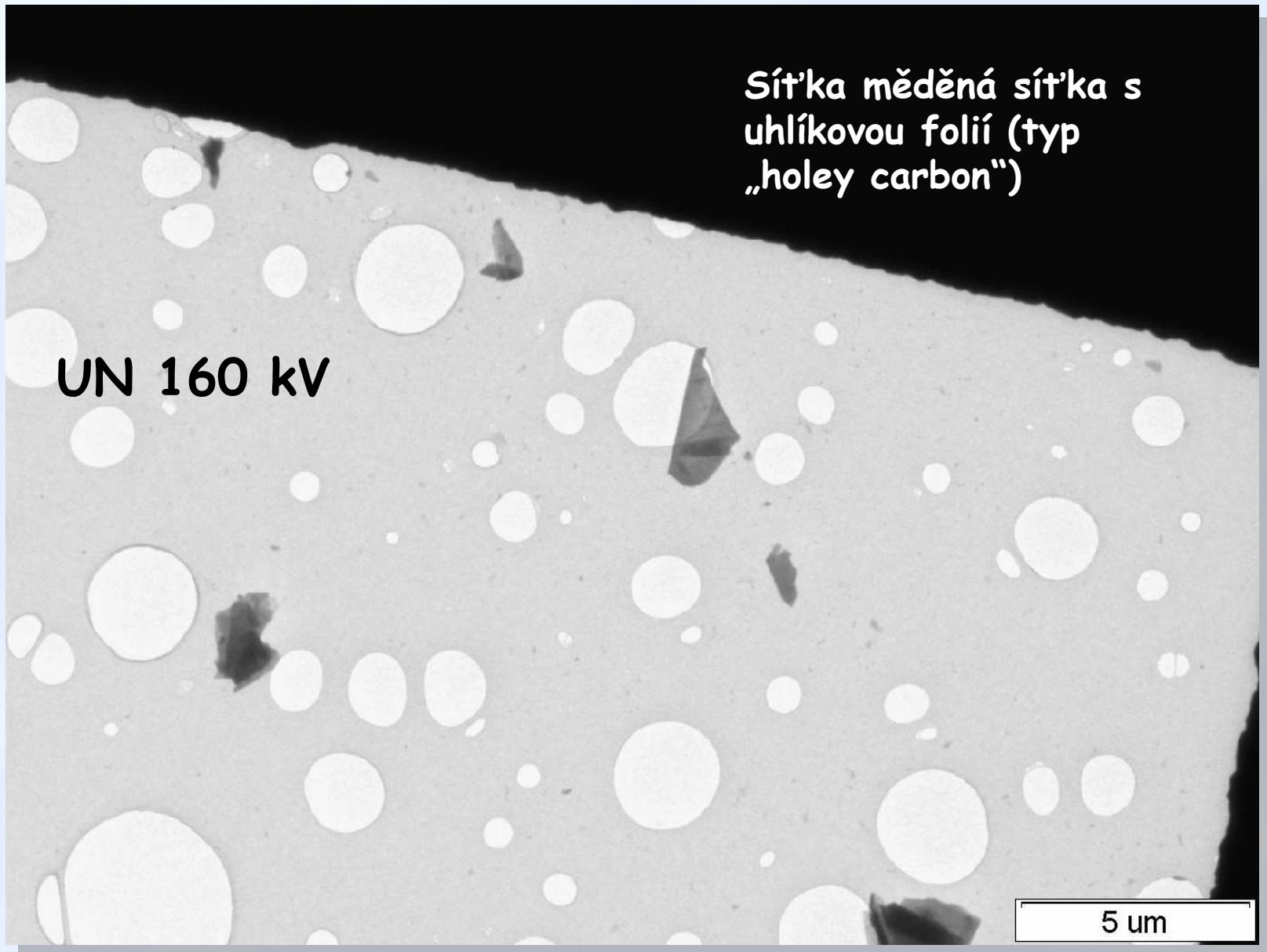
SEM analýzy



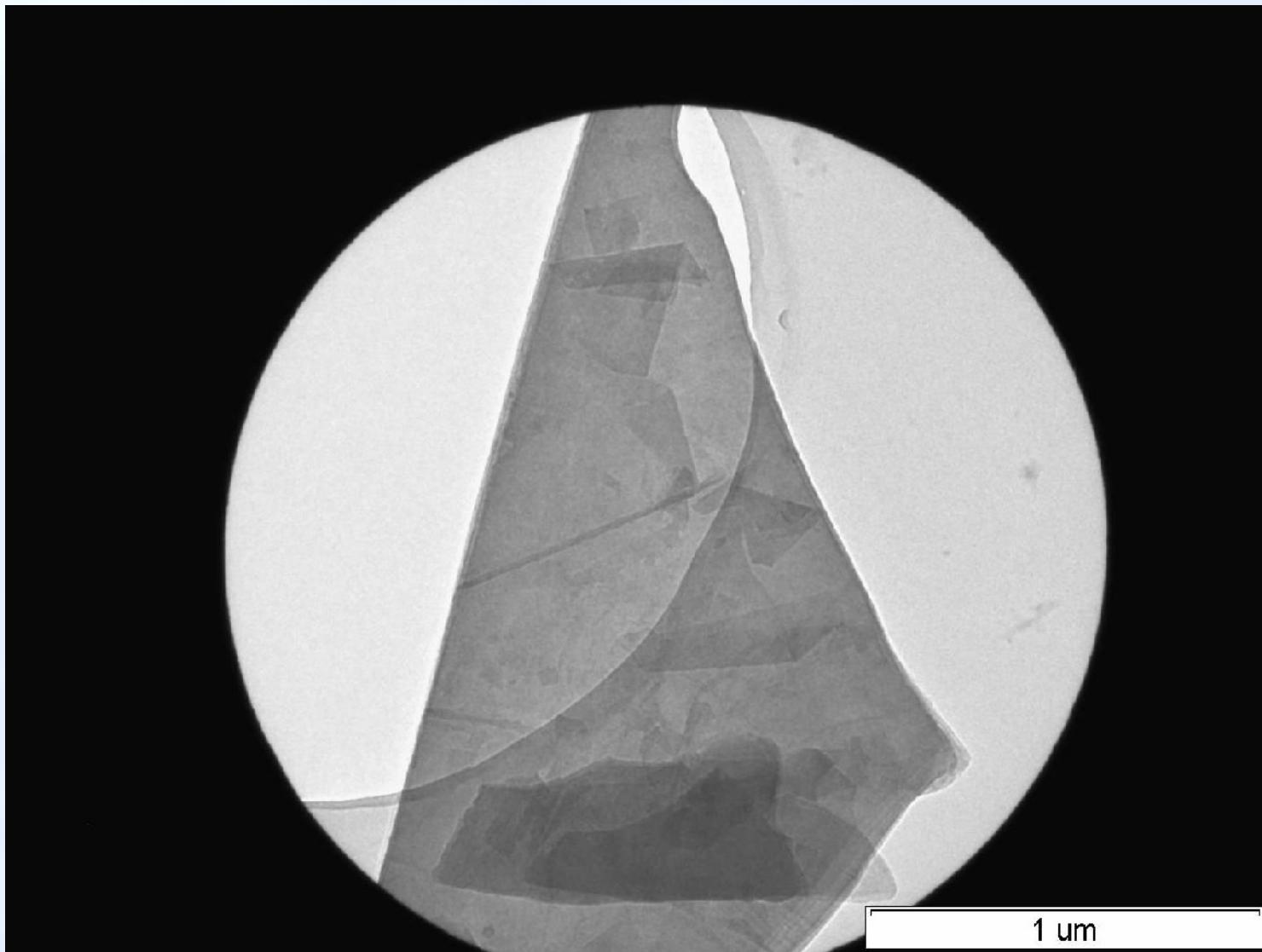
G_FCN-03 15.0kV 15.4mm x25.0k SE 1/20/2009

2.00um

TEM analýzy

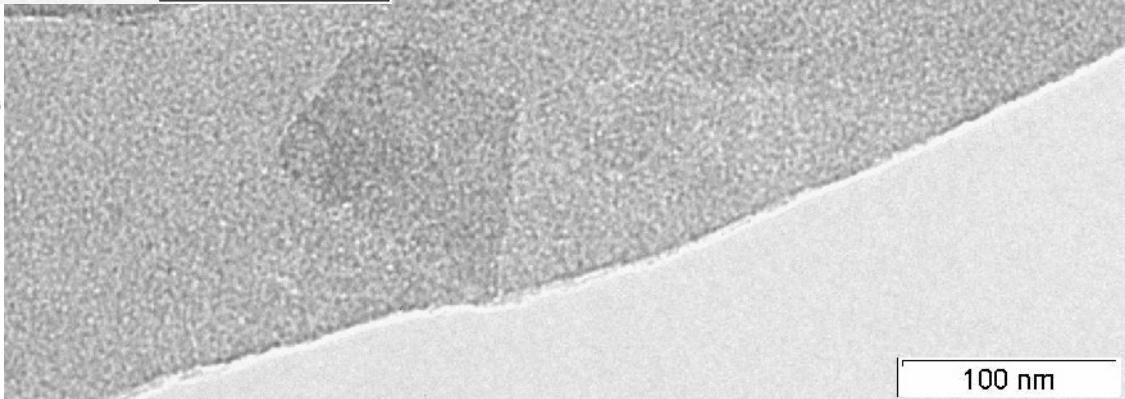
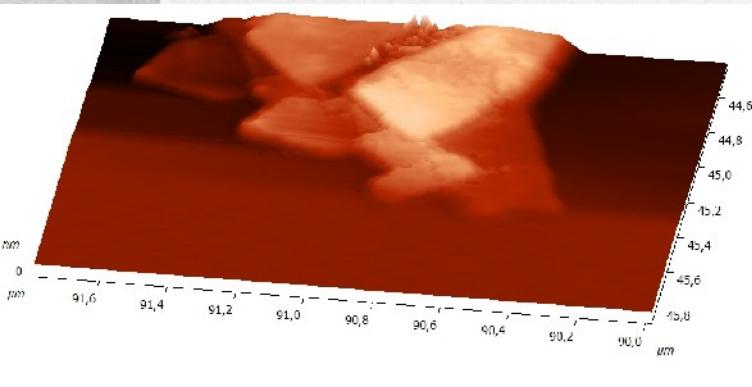
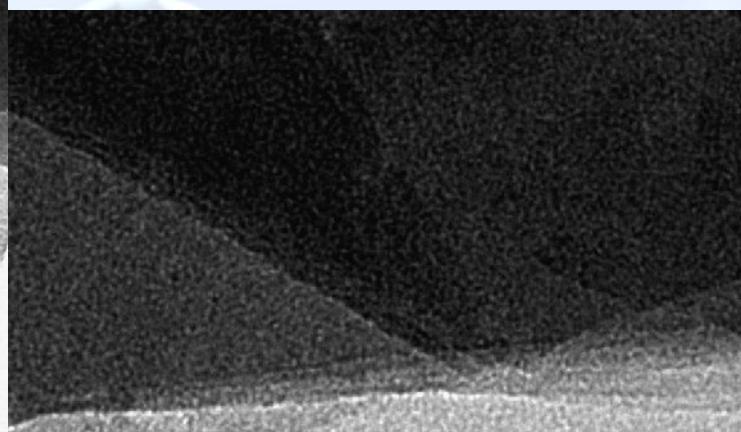
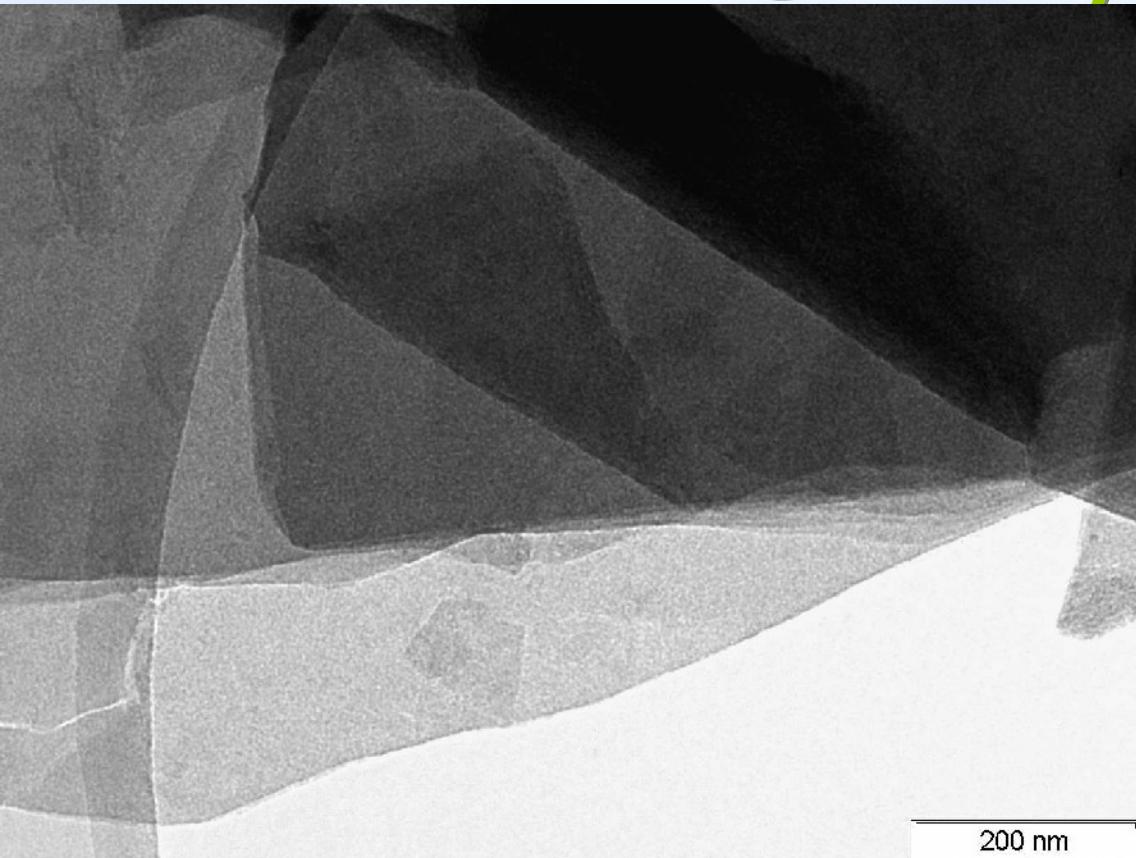


TEM analýzy

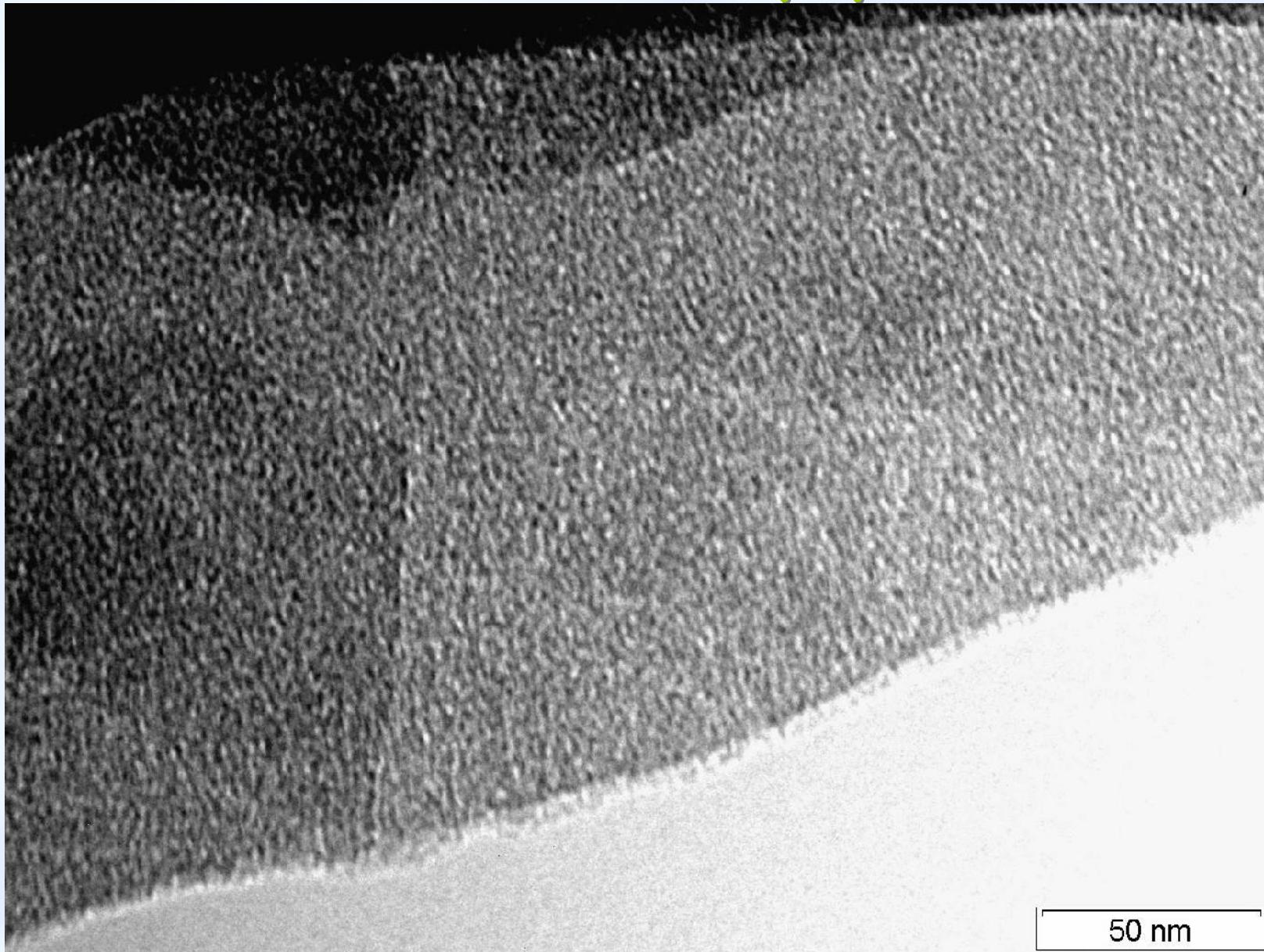


1 um

TEM analýzy



TEM analýzy

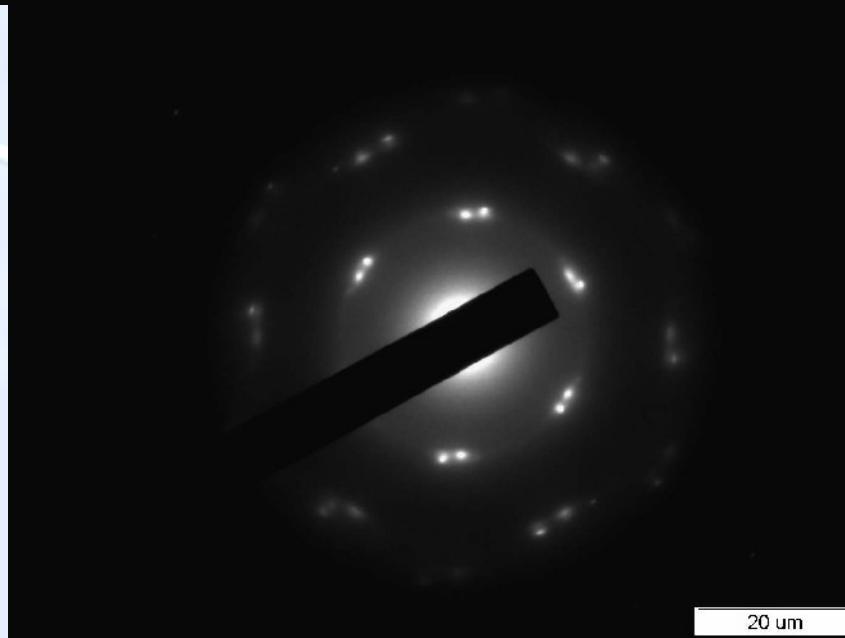
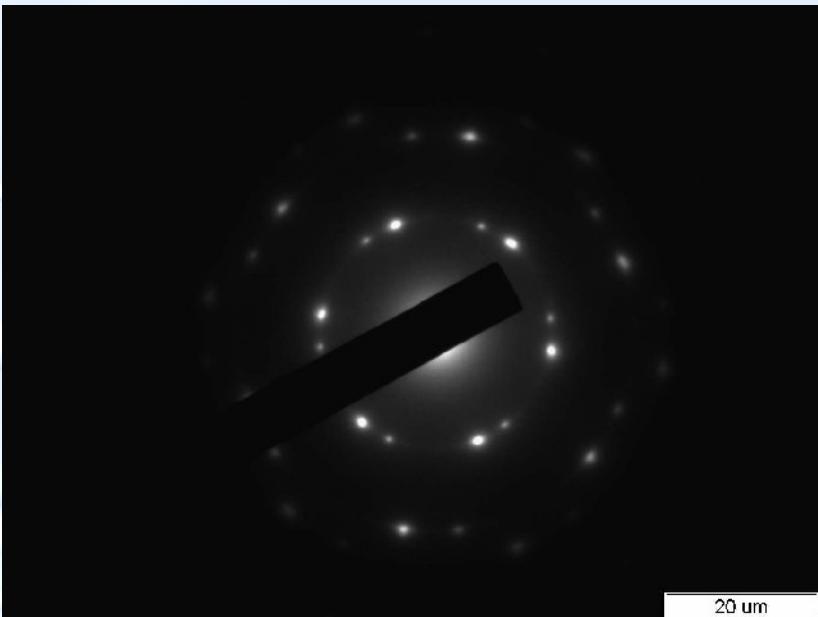
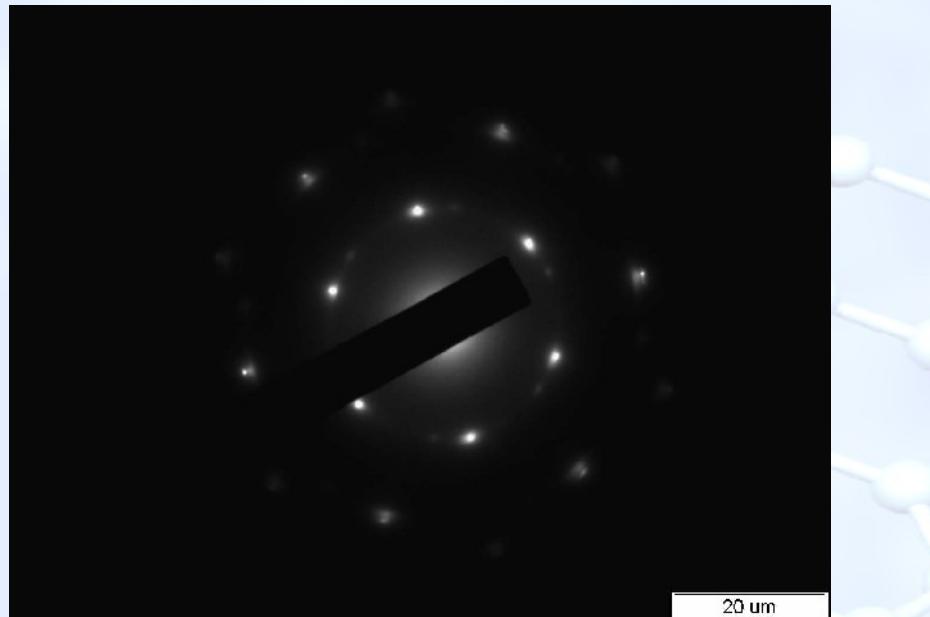


50 nm

TEM analýzy - difrakce



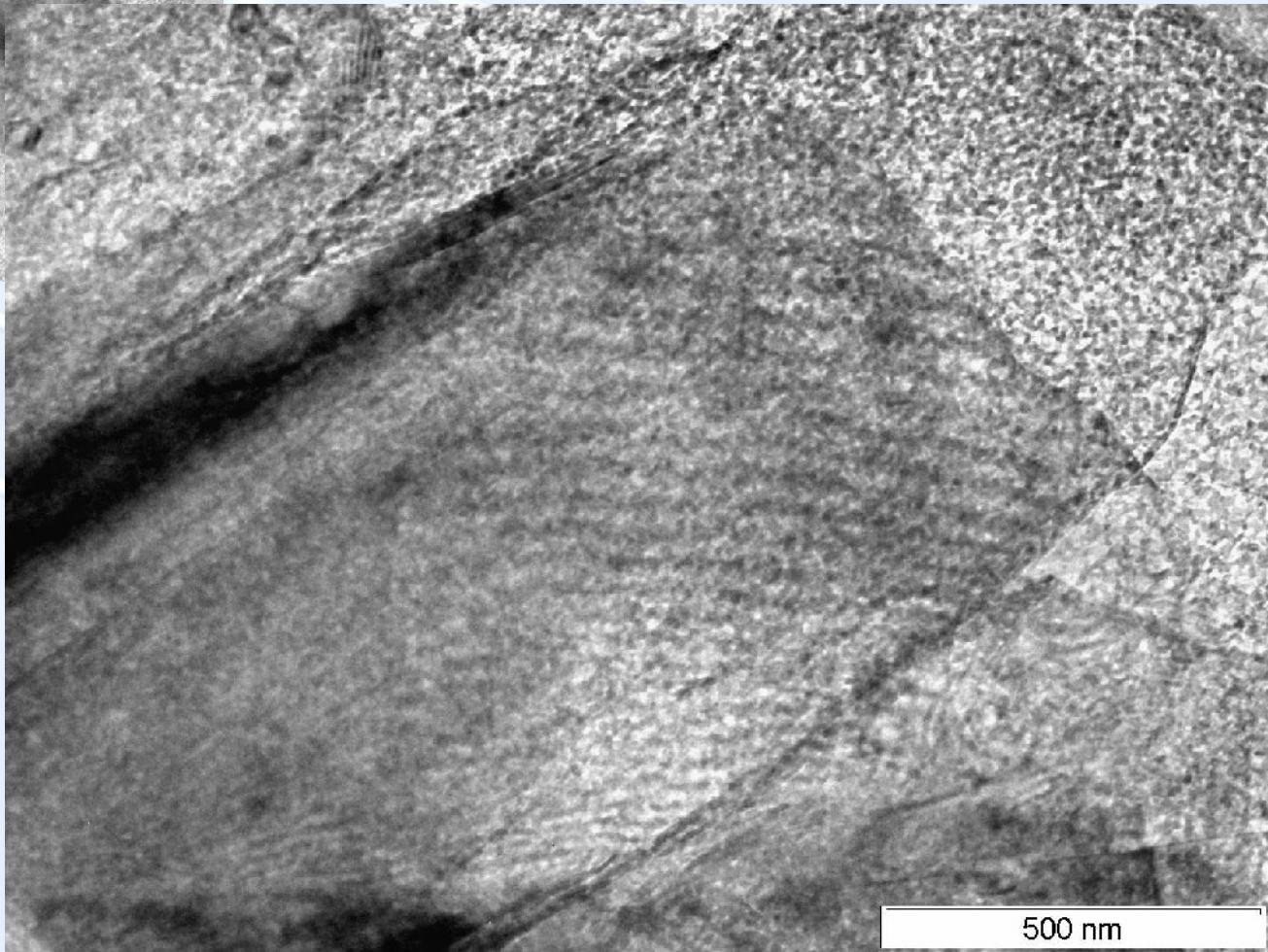
TEM analýzy - difrakce



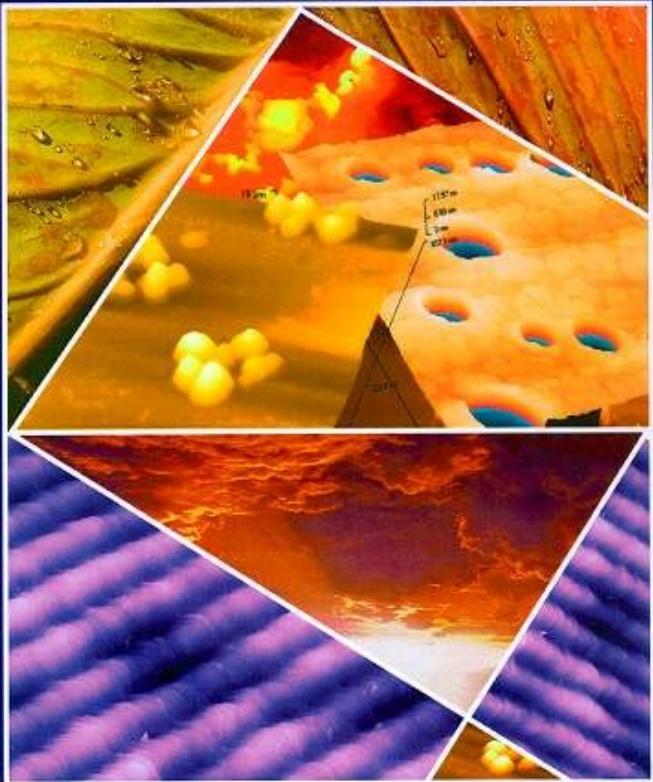
TEM analýzy



Grafeny s amorfni vrstvou
„moiré efekt“



500 nm



Roman KUBÍNEK, Milan VŮJTEK, Miroslav MAŠLÁN
MIKROSKOPIE SKENUJÍCÍ SONDOU

Děkuji za pozornost

<http://atmilab.upol.cz>
<http://nanocentrum.upol.cz>