



 SIO GRAFEN

# Konferensrapport från Graphene2016

Johan Ek Weis

20160502

Med stöd från:



STRATEGISKA  
INNOVATIONS-  
PROGRAM

## Sammanfattning

- Grafen har passerat toppen av hypen men är fortfarande väldigt intressant. Det forskas väldigt mycket på grafen men fokus börjar skifta mer och mer mot applikationer.
- Det finns väldigt många producenter av grafen och fler börjar även producera pellets och masterbatches samt andra 2D material.
- Det arbetas mycket mot ”wearable” och tøjbar elektronik.
- Det var väldigt få presentationer om grafenkompositer och barriärer.
- Flera prototyper visades upp och mer produkter börjar komma ut på marknaden.
- Det diskuterades en hel del om hur grafen ska kunna slå igenom och bli en enorm industri, och att det inte räcker med att slå befintlig (CMOS) teknologi utan att det behövs något extra, till exempel multifunktionalitet (t.ex. ledande kompositer) eller ”wearable”/tøjbar elektronik.
- Det var väldigt lite fokus på hälsorisker med grafen. Risken är störst med grafen i pulverform men annars tycker man att ”risken är väldigt låg”. Det har även nyligen kommit andra rapporter som visar att grafen inte är farligt.
- Raman spektroskopi används flitigt som karakteriseringsmetod.

**Innehåll:**

Introduktion .....	4
Allmänt .....	4
Produktion av grafen .....	6
Andra 2D material .....	8
Elektronik .....	9
Flexibel elektronik .....	10
Sensorer .....	10
Energi .....	12
Produkter .....	12

## Introduktion

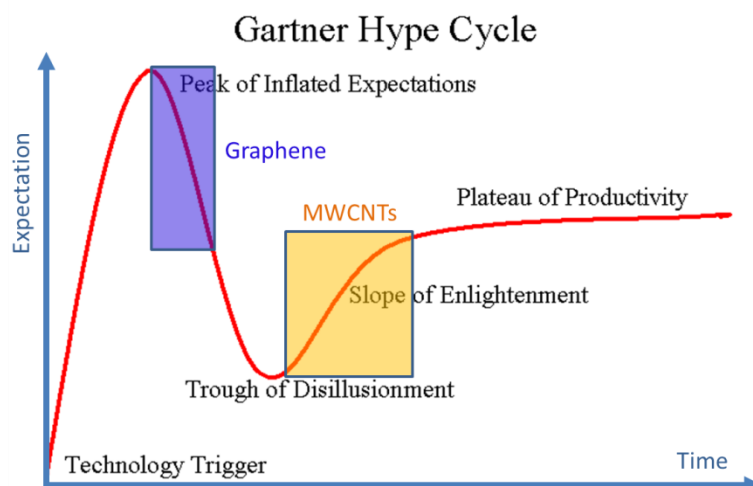
Konferensserien som Graphene2016 ingår i är en utav de största konferenserna med fokus på grafen som finns. Den andra är GrapheneWeek-serien som anordnas av grafenflaggskeppet. Båda serierna utgår från akademikers/forskares synvinkel, men Graphene2016 är mer fokuserad mot applikationer/produkter och företag. Ett parallellt spår under en hel dag var ägnat åt ett industriellt forum och över 40 organisationer hade utställningar. 700 personer hade anmält sig och det var ungefär 170 muntliga presentationer och cirka 270 posterpresentationer. Det var upp till fem parallella spår under konferensen. Kommentarer och lärdomar nedan är därför ej heltäckande utan representerar de delar som besöktes. En nackdel med den här konferensen är att det är dåligt med tid dedikerad till posterpresentationer. Detta gör att det kan vara svårt att diskutera med de som presenterar postrar. I övrigt fungerade det mesta bra.

Schema, deltagarlista och lite övrigt finns på konferensens hemsida:

[http://www.grapheneconf.com/2016/Scienceconferences\\_Graphene2016.php](http://www.grapheneconf.com/2016/Scienceconferences_Graphene2016.php)

## Allmänt

Det diskuterades en hel del om var grafen befinner sig på hype-kurvan, se Figur 1. De flesta är överens om att grafen har passerat toppen av hypen, vilket betyder att en del naiva drömmar har krossats och att det är dags att hitta rätt applikationer för grafen. Man menar att det är dags för ingenjörer att ta över från forskare. Paralleller kan dras till kolnanorör som är ett snarlikt material med en liknande historia, men som ligger omkring 10 år längre fram. Kolnanorören var hypade likt grafenet. Man hade väldigt stora förhoppningar om de tunnaste nanorören (SWCNTs) men det visade sig svårt att få de egenskaper man hade störst förhoppningar på i en större skala. Nu har det visat sig att tjockare nanorör (MWCNTs) är en enorm industri med många applikationer. Produktionen av kolnanorör uppskattas till 3000-6000 ton under 2016 (Ghaffarzadeh, IDTechEx).



Figur 1 "Hype cykeln" som visar att många uppskattar att grafen har passerat toppen av hypen medan flerväggiga kolnanorör (MWCNTs) håller på att ta sig ur dalen av besvikelse.

En annan parallell som kan dras till kolnanorör är att i början kom det fler och fler leverantörer av kolnanorör som råmaterial, men nu säljer de flesta producenter masterbatches, bläck eller andra halvfabricerade material. Ett liknande skift kan förväntas hända med grafen. Ett ökande antal grafenproducenter börjar nu även sälja masterbatches, pellets och bläck. Flera producenter skalar även upp sin produktion av grafen.

Det drogs även paralleller till hur lång tid det tog innan kiselteknologin slog igenom efter att de första transistorerna togs fram. Idag är det en miljardindustri att gå från en nod till nästa. Dessa investeringar i kiselteknologi gör att det är väldigt svårt att ersätta den befintliga teknologin. Det arbetas en hel del med att istället integrera grafen i kiselteknologi, men Wenger från IHP (Innovations for High Performance Microelectronics) diskuterade att det inte går att integrera grafen direkt med standardprocesser från kiselteknologin utan det krävs mycket processoptimering för att lyckas. Det nämndes också att det behövs något unikt (t.ex. flexibel elektronik) eller multifunktionalitet (t.ex. värme eller elektriskt ledande kompositmaterial) för att ersätta befintliga teknologier.

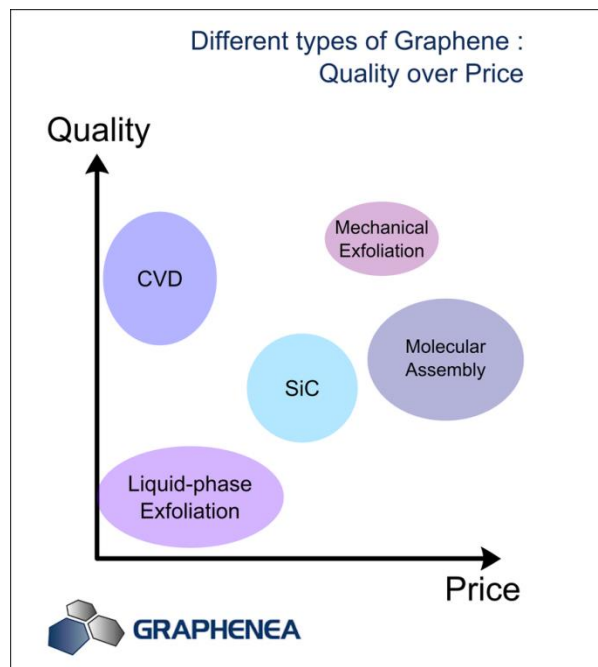
Det diskuterades att reproducerbarheten fortfarande måste förbättras. Akademiker måste förstå att t.ex. en transistor som fungerar oerhört bra fortfarande är värdelös ur ett industriellt perspektiv om den inte går att massproducera och integrera i stor skala (Ferrari, Cambridge).

Det finns flera kontrasterande åsikter om grafen. T.ex. talade en del om att grafen är dyrt och förmodligen kommer fortsätta vara dyrare än t.ex. ITO, medan andra framhöll priset som en av de bästa egenskaperna hos grafen (Ravesi, STMicroelectronics). En del menar att kombinationen av elektrisk ledningsförmåga, transparens och flexibilitet är det mest lovande inom framtida elektronik, medan andra påminner om att andra material (t.ex. ITO) kan ha liknande egenskaper om de bara är tillräckligt tunna (Palacios, MIT & Park, Samsung).

Representanter från bland annat Kina, Japan och Sydkorea visade hur man ser på grafen och vilka satsningar man gör. De storsatsar på grafen och tycker att det nu är en kritisk tid för att föra grafenteknologin mot kommersialisering.

## Produktion av grafen

Grafen kan produceras på flera olika sätt och det görs framsteg inom alla metoder. En utmaning är dock att reproducerbarheten och uniformiteten behöver förbättras. En grafentillverkare var väldigt tydlig under sin presentation med att han definierade kvalitén som hur uniformt grafen som producerades och inte hur få defekter eller liknande som grafenet har (Ansaldo, IIT).



Figur 2 Grapheneas syn på kvalitét jämfört med pris för grafen producerat med olika metoder.

De olika metoder som grafen kan produceras på genererar grafen med olika kvalitet och pris, se Figur 2. Precis som det resonerades kring på SIO Grafens workshop i våras så diskuterades det om att det finns många inkonsekvenser mellan olika grafenproducenter som använder samma metod och till och med inom samma leverantör. Standardisering av grafen är därför viktigt.

Det går att tillverka grafen med hög kvalitet med CVD. De substrat som har använts mest är nickel, som resulterar i grafen med flera lager, och framförallt koppar, som generellt resulterar i ett lager av grafen. En stor utmaning ligger i att i de allra flesta fall så behöver grafenet överföras från kopparsubstratet till något annat material (till exempel Si, SiO<sub>2</sub>, PET etc.). Denna överföringsprocess resulterar ofta i defekter eller kontamination av grafenet. För flera tillämpningar är kontaminationsnivån såpass låg att det inte spelar någon roll, men för framtida integration i kiselteknologi så kan det vara ett problem. Utöver att förbättra överföringsmetoden så undersöks alternativa substrat (såsom Ge). Det intressanta med Ge, och framförallt väteterminerad Ge, är att Ge är lämpligt för monolager framställning av grafen (likt koppar) och kopplingen/bindningen mellan Ge och grafen är väldigt svag. Detta gör att det är betydligt enklare att överföra grafenet från Ge utan kontamination och även att man kan återanvända Ge substratet. Generellt degenererar Ge substratet dock och det går inte att direkt återanvända samma Ge substrat många gånger. I Kina, Sydkorea och Japan byggs det maskiner för roll-to-roll framställning av CVD grafen och även roll-to-roll maskiner för överföring av grafen från koppar. Tekniken som används för överföringen är dock ej kompatibel med kisel CMOS-teknologi utan är ämnad för flexibla substrat.

Vanligtvis bildas det många olika domäner/korn av grafen på kopparsubstratet med CVD tillverkning. Detta skapar korngränser som begränsar framförallt de elektriska egenskaperna. Det forskas därför på sätt att minimera antalet nukleationspunkter och man kan nu tillverka grafendomäner med diametrar på flera mm. Alternativet till detta är att sammanfoga domänerna utan korngränser. Detta utforskas också i stor omfattning och det finns stor potential för substrat med väteterminerad Ge(110) ytor då man kan linjera de olika grafendomänerna så att de växer ihop utan sömmar (Whang, SKKU).

Till skillnad från tidigare erfarenheter visar en studie att den elektriska resistansen påverkas förvånansvärt lite av storleken på de individuella kornen hos grafen. En ökning av kornstorleken från 200 nm till 1 mm (5 storleksordningar) ökade bara den elektriska konduktiviteten i makroskala med en faktor fyra (Ren, IMR-CAS). Liknande diskussioner

förs om huruvida de mekaniska egenskaperna påverkas av storleken på grafenkornen, men det är än så länge en öppen fråga (Galiotis, FORTH & UPatras).

Kontrollen av vätskebaserad grafentillverkning ökar snabbt hela tiden. Genom några enkla trick så har verkningsgraden förbättrats betydligt. Generellt är storleken och tjockleken på flaken sammankopplade så att tunna flak vanligtvis är mindre. Det undersöks hur man kan göra tunna flak ännu större. Generellt framställs grafenet antingen i lösningsmedel eller i en vattenlösning med surfaktanter. Detta för att förhindra agglomerering av grafenflaken. En alternativ tillverkningsmetod för att tillverka grafen i rent vatten diskuterades (Penicaud, Université de Bordeaux - CNRS - CRPP). Här ligger nyckeln i att eliminera bubblor på ytan av grafenet och förhindra agglomerering genom elektrostatiska krafter.

Lee (Standard Graphene) berättade att han tror att marknaden för grafenflak är större än för CVD grafen. Detta skulle i så fall likna situationen för kolnanorör där den största hypen var kring nanorören med högst kvalité, men marknaden nu är betydligt större för de billigare alternativen med flera lager.

Många grafenpoducenter håller på att skala upp sin produktion och flera andra är redo att skala upp om behovet kommer. I nuläget finns det dock mer kapacitet hos producenterna än efterfrågan hos kunder.

## **Andra 2D material**

Man har visat teoretiskt att det finns över 2000 olika 2D material utöver grafen. De flesta av dessa kommer förmodligen aldrig att framställas men utvecklingen av fler och fler går snabbare och snabbare, se Figur 3 för ett litet urval. Precis som för grafen så var den första framställningsmetoden genom exfoliering med tejp. Flera av de olika 2D materialen går nu även att framställa i större skala med vätskebaserade tekniker. Det är än så länge svårt att selektivt producera ett lager av dessa material men två lager med väldigt få defekter går att framställa i större skala. Framförallt är 2D material av h-BN, MoS<sub>2</sub> och WS<sub>2</sub> på väg att komma ut på marknaden (t.ex. Thomas Swan). CVD framställning av andra 2D material undersöks också, men än så länge mestadels i universitetslabb. Det går att framställa flera 2D material med CVD men bland annat reproducerbarheten behöver förbättras. En stor fördel med CVD framställningen av t.ex. MoS<sub>2</sub> jämfört med grafen är att bindningen till substratet är betydligt lägre vilket gör att överföringsprocessen till andra material är avsevärt enklare.



Ett möjligt applikationsområde är - likt för grafen - tunn och flexibel elektronik. Kang (Cornell University) visade förhoppningar om MoS<sub>2</sub> elektronik på huden och Hawkings solsegel.

Det rapporterades en del om phosphorene vilket har många väldigt lovande egenskaper. Det stora problemet är dock att phosphorene snabbt förstörs i luft.



Figur 3 Olika 2D material exfolierade av Thomas Swan.

## Elektronik

Det visades att det går att göra en FET komponent helt baserad på grafen (med grafen nanoribbons som kanal och grafen som kontakter). Denna ser lovande ut för elektronik och optoelektronik. Det har arbetats en del med att göra hela komponenter av grafen men det är fortfarande en öppen fråga om det går att göra hela chip baserade på grafen.

Det har gjorts stora framsteg inom spinntronic och specifikt inom spinntronic med grafen de senaste 10 åren, men frågeställningar om till exempel spin relaxation återstår. Grafen har potential att vara flera tiopotenser bättre än andra material. De flesta studier har dock behövt väldigt högkvalitativ grafen. Därför har exfolierad grafen använts med h-BN både som substrat och för att enkapsulera grafenet och på så sätt skydda grafenet mot föroreningar. Ett samarbete mellan Uppsala och Chalmers har dock nu visat bra resultat med CVD grafen med lång spin livslängd och spin diffusionslängd i rumstemperatur (Venkata Kamalakar, Uppsala Universitet). De använde TiO<sub>2</sub>/Co kontakter för att få kontaktresistansen inom rätt fönster.

Optoelektronik med grafen är ett spännande område där fler och fler komponenter för framtida optoelektronik har börjat framställas. Det finns flera teoretiska publikationer som visar intressanta icke-linjära effekter av THz vågor i grafen "ribbons" och det börjar nu även komma ut experimentella publikationer. Detta kan leda till snabb THz-inducerad switching och modulering i framtidens optoelektronik (Jadidi, University of Maryland). Grafensensorer

har även potential att kunna detektera enskilda fotoner i ett väldigt brett spektrum (Efetov, MIT).

## **Flexibel elektronik**

Flexibel och sträckbar elektronik var ett väldigt hett ämne som diskuterades flitigt av många. Här ligger förhoppningen i att ersätta det ITO-material som används i skärmar idag med ett annat material som är både flexibelt och leder ström. Även om den ITO som används idag inte är böjbar utan snabbt skulle gå sönder så poängterade flera talare att även detta material är böjbart om man gör det tillräckligt tunt. Detsamma nämndes med kisel och bilder på flexibla kiselwafers visades upp. Det är precis samma situation som med grafen - där grafit är sprött medan grafen är flexibelt. Ett problem för grafen är dock att ITO fortfarande är billigare.

Många bilder och filmer med prototyper av flexibla skärmar, sensorer och ”wearable” elektronik visades upp.

Man kan nu göra pekskärmar med 16 pixlar baserade på grafen som kan sträckas ut 15% utan att förändra egenskaperna (Ahn, Yonsei University). Dessa klarar även av att bearbeta upp till tre tryck samtidigt. En liknande 7,5 tums skärm visades också (Ren, IMR-CAS).

Det finns t.ex. silvernanostrådar som konkurrerar med grafen om att användas i flexibel elektronik. En kombination av silvernanostrådar och grafen undersöks också. Hybrider av grafen och nanorör har även använts för att göra prototyper av skärmar, flexibla värmeplattor, sensorer etc (Park, UNIST).

## **Sensorer**

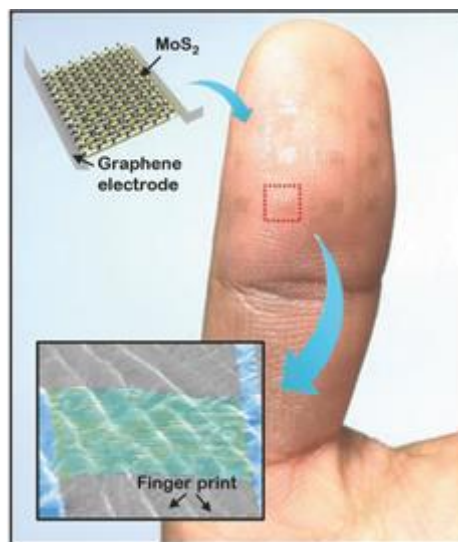
Resistansen hos grafen är väldigt känslig för molekyler som absorberas på ytan. Detta kan utnyttjas för sensorer. Utmaningen här ligger i att grafenet inte är selektivt för olika molekyler. Detta kan lösas genom att funktionalisera grafenet så att enbart en specifik molekyl kan absorberas på ytan. En multifunktionell sensor kan sedan tillverkas genom att placera många olika funktionaliserade grafensensorer parallellt. Nu har man också börjat arbeta mot funktionalisering av andra 2D material för sensorapplikationer.

Det går nu att göra elektroniska biosensorer baserade på grafen som kan matcha prestandan hos etablerade tekniker (Tarasov, BioMed X Innovation Center). Fördelen med de

grafenbaserade sensorerna är att de är billigare och framförallt att de är snabbare och kan användas lokalt så att proven ej behöver skickas till en provcentral.

Det finns stor potential för att biosensorer med grafen kommer kunna mäta enskilda DNA beståndsdelar (Cervenka, Institute of Physics ASCR). Cervenka extrapolerar sina resultat och kan då redan upptäcka enskilda molekyler av guanine. De jobbar mot att i framtiden kunna sekvensera hela DNA kedjor.

En grafenbaserad svamp ("sponge") som fungerar som en trycksensor diskuterades med framtida applikation som artificiell hud. En prototyp av en sensor för artificiell hud baserad på en kombination av grafen och MoS<sub>2</sub> har även tagits fram, se Figur 4.



Figur 4 Kort av en prototyp av en sensor för artificiell hud.<sup>1</sup>

ICFO i Spanien arbetar mycket med sensorer. De visade bland annat att de är på väg att utveckla sensorer för mörkerseende, säkerhetskameror och för matkontroller. Det kanske mest uppmärksammade var deras prototyper av pulssensorer. De använder en kombination av grafen och kolloidala kvantprickar och har gjort en prototyp av en flexibel sensor och en direkt kopplad till en mobiltelefon. Dessa visades först upp under "Mobile World Congress" i Barcelona i våras. Eftersom grafensensorn är betydligt känsligare än dagens kommersiella detektorer behövs ingen LED lampa som används i andra produkter, vilket medför avsevärt minskad energiförbrukning.

## **Energi**

Grafen är ett väldigt intressant material för superkondensatorer av flera anledningar: separationen mellan laddningarna kan göras väldigt kort (<1 nm) och den specifika ytarean är väldigt hög (teoretiskt 2630 m<sup>2</sup>/g) vilket gör att den teoretiska specifika kapacitansen är 550 F/g. Det är även möjligt att göra flexibla superkondensatorer med grafen.

Genom att använda ett hybridmaterial av grafen och kolnanorör har man gjort superkondensatorer med >50mF/cm<sup>2</sup> (Motta, Queensland University of Technology). Den stora potentialen ligger i att dessa är väldigt tunna vilket gör att kapacitansen per volym är väldigt hög. Kolnanorören kan användas för att förhindra agglomerering av grafenlager och ökar på så sätt ytarean vilket är viktigt i kondensatorer (Bondavalli, Thales).

En återkommande diskussion var att fler och fler saker kommer vara uppkopplade ("internet of things") inom en snar framtid. Detta leder till att det behövs många små energikällor, där photovoltaics kan bli viktiga. Grätzel (EPFL) pratade om att grafenet är väldigt bra och kan lösa flera utmaningar, t.ex. att grafen snabbt leder ström, kan förhindra instabilitet med iodider och grafenet ger även längre livslängd hos elektron-hål paren.

T.ex. elektronik som kan bäras på huden kommer närmare applikationer men en utmaning ligger i att hitta rätt energikällor för dessa produkter. En prototyp av en friktionselektrisk nanogenerator som kan generera ström från friktionen mellan t.ex. kläder och hud visades upp. Den gav tillräckligt med ström för att slå på en LED lampa eller för att en sensor som bärs på huden kan skicka data till t.ex. en mobiltelefon (Jang, Yonsei University).

Det visades att man kan finjustera avståndet mellan två grafenlager genom att introducera olika organiska molekyler mellan lagren (Samori, Université de Strasbourg & CNRS). Detta kan vara viktigt för till exempel superkondensatorer eller batterier.

## **Produkter**

Ett antal företag visade upp sig och sina produkter i utställningshallen. Några hade även presentationer i konferensen (t.ex. Avanzare, Grafoid, Graphene Nanotech, GrapheneLab, Hanwha Techwin, Nano Carbon, Samsung, Standard Graphene, Thomas Swan).

Flera grafenproducenter visade upp sina produkter. En del har börjat arbeta mer med andra 2D material än grafen och det kommer snart vara möjligt att köpa dessa i större skala. Två företag

visade även upp CVD grafen på koppar på ark större än A4 (t.ex. Nano Carbon). En del producenter börjar sälja pellets och masterbatches. Det finns även filament till 3D skrivare att få tag på (t.ex. Graphene 3D Lab).

SQ Group producerar grafen från biomassa och har fokuserat på grafenets antibakteriella egenskaper och gjort strumpor och en nackstöds kudde baserade på grafen som de visade upp.

Standard Graphene har producerat grafen till flera olika projekt och jobbar med produkter med applikationer inom t.ex. flygindustrin för lättviktsmaterial. De har gjort stekpannor och grytor där grafenet ökar ledningsförmågan så att grytorna värms upp snabbare. De arbetar även med grafen i vibrationsdämpande material. De berättade att deras produkter klarat hälsorisktest i Korea och väntar på resultat från USA. Vd:n berättade att han inte är det minsta orolig utan att han lagar mat i sina egenproducerade stekpannor med grafen.

Ett antal doktorander fick priser för sina (poster) presentationer. De mest eftertraktade priserna var mobiltelefoner som delvis är gjorda av grafen.

Flera företag som producerar instrument för att studera grafen visade sina instrument (t.ex. Raman, AFM, THz (Onyx)).

Flera företag (t.ex. Aixtron, CVD Equipment) som säljer utrustning för att framställa grafen visade upp sig.

Superkondensatorer är ett intressant område för grafen och några applikationer finns redan. T.ex. så finns det bussar och spårvagnar i Kina som drivs med grafenbaserade superkondensatorer. Dessa har bara en räckvidd av 7 km men laddas upp så snabbt som 30s.

Hasegawa från AIST i Japan tror att en kontrollenhet för formen på strålen i synkrotoner är en tillämpning med stor potential.

Samsung hoppas ha en färdig produkt inom fem år om allt går bra.

Försäljningen av grafen uppskattas hamna kring \$30 miljoner under 2016. Detta väntas öka rejält de närmsta åren, men åsikterna på hur stor den ökningen kommer bli skiljer väldigt mycket från organisation till organisation.