

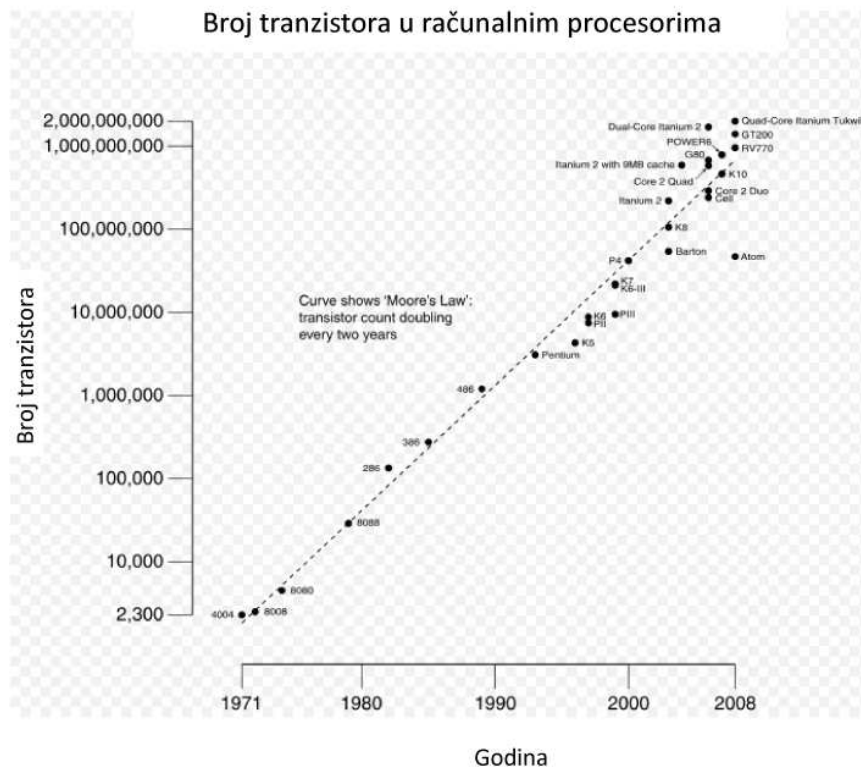
Grafenska zemlja čudesa

Marko Kralj, Institut za fiziku, Zagreb

mkralj@ifs.hr | mkralj.ifs.hr | surface.ifs.hr

Uvod – pritisak Mooreovog zakona

Grafen je materijal konceptualno poznat od sredine prošlog stoljeća. Iako je dostupan u vršku svake obične olovke, prvi put je izoliran tek 2004. godine kada su mu izmjerena svojstva do tada tek naslućivana u teoriji. Ne bez razloga, nastala je eksplozija oduševljenja i eksplozija u istraživačkom radu rijetko viđena u modernoj znanosti. Eksperimentima su karakterizirana fundamentalna svojstva grafena, a potom se pristupilo i nalaženju načina za implementaciju grafena u tehnologiju, što zahtjeva rješavanje pitanja proizvodnje na industrijskoj skali, te rješavanje nekoliko ostalih fundamentalnih i tehnološko bitnih pitanja. Od kuda takav poriv? Najslikovitije se to može razumjeti kroz trenutno stanje značajne industrijske grane, poluvodičke industrije. Svi imamo računala, LCD televizore, mobilne telefone, ..., a svi se oni baziraju na silicij-baziranoj tehnologiji. Težina te industrije izražena u novcu je godišnje oko 250.000.000.000,00 američkih dolara. Kvaka je u tome da je ta industrija danas pod izuzetno velikim pritiskom. Naime, svi očekujemo da ćemo iduće godina za iste ili manje novce dobiti brže i manje prijenosno računalo, bolji mobitel, jeftiniju memoriju. Taj trend je odavna uočen i formuliran je tako zvanim *Moore-ovim zakonom*: Broj tranzistora u integriranim krugovima poduplava se otprilike svake dvije godine (slika 1). Primijetite da je y-os na slici 1 prikazana u logaritamskoj skali, pa to zapravo znači da u vremenu broj tranzistora po procesoru raste eksponencijalno.



Slika 1. Prikaz Mooreovog zakona (preuzeto iz Wikipedije).

Slične podvarijante Mooreovog zakona mogu se postulirati i za ostale stvari vezane uz elektroniku. Na primjer, očekujemo eksponencijalni porast kapaciteta tvrdih diskova, za istu količinu novaca eksponencijalni porast *pixela* koje možemo dobiti u monitorima, i slično. Danas je već jasno da silicij bazirana industrija ne može podržati ovakav rast nakon 2015. godine. Jednostavno, neće biti moguće smanjivati veličine poluvodičkih elemenata koji su bazirani na Si, Ge, GaAs. Traži se novi koncept. Na scenu stupa najtanji mogući materijal spektakularnih osobina: grafen. U sljedećim poglavljima, pogledat ćemo detaljnije osnovni građevni blok grafena, atom ugljika, a potom i sami grafen i njegova svojstva.

Uloga ugljika (u živom i neživom)

Procesi vezani uz razvoj svemira, specifičnije *primordijalna zvjezdana nukleosinteza*, doveli su do stvaranja stotinjak kemijskih elemenata koje razvrstavamo u periodni sustav elemenata (vidi sliku 2.). Kemijske elemente možemo dalje podijeliti u familije, među kojima jednu malu familiju čine nemetali. Između nemetala na više se načina ističe ugljik, kojeg u periodnom sustavu označavamo slovom C. Ugljik se pojavljuje na šestom mjestu u periodnom sustavu, odnosno jezgra mu se sastoji od šest protona. Broj neutrona u jezgri može biti različit, ovisno o kojem se *izotopu* ugljika radi. Najstabilniji je izotop sa 6 neutrona, ^{12}C , a u prirodi se još u stotinjak puta manjoj količini pojavljuje izotop sa 7 neutrona, ^{13}C . Izotop ^{12}C se od Međunarodne unije za čistu i primijenjenu kemiju (IUPAC), koristi kao baza za definiranje *atomske mase*. Identifikacija ugljika u metodi *nuklearne magnetske rezonance* (NMR) se odvija na izotopu ^{13}C , zato što sadrži neparni broj nukleona, što je preduvjet za dobivanje NMR signala. Izotop sa 8 neutrona, ^{14}C , također je vrlo važan ugljikov izotop na kojem se temelji metoda ^{14}C *radiodatiranja* za određivanje starosti materijala i predmeta koji sadrže ugljik na skali do 60-ak tisuća godina.



Slika 2. Skica razvoja svemira (lijevo), te rezultat svemirske nukleosinteze: periodni sustav kemijskih elemenata (desno) Ugljik je zaokružen u periodnom sustavu.

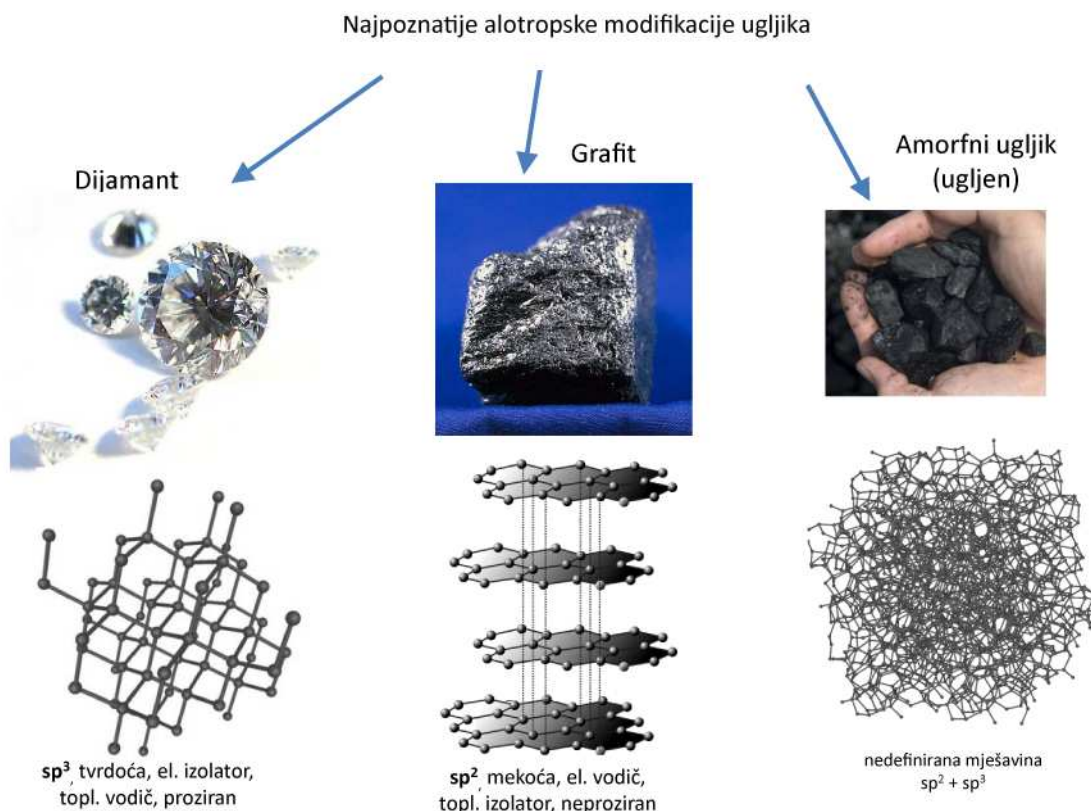
Bez obzira o kojem se izotopu radi, jezgri ugljika okružuje elektronski oblak od šest elektrona. Tih šest elektrona je razvrstano u dvije, tako zvane *ljuske*. Unutrašnja elektronska ljuska, $1s^2$, sadrži dva elektrona, a vanjska ljuska $2s^2 2p^2$, preostala četiri elektrona. Kako ćemo u kasnijim poglavljima pokazati, upravo je ta raspodjela elektrona u vanjskoj ljusci ključna za svojstva materijala sačinjenih

od ugljika. U ovom ćemo se tekstu baviti uglavnom ugljikom u kontekstu neživog, ali ne smijemo zaboraviti da je ugljik baza organskih tvari i sve žive materije koju poznajemo, što je tema za neki drugi opsežni osvrt.

Povijest poznavanja ugljika

Latinski korijen riječi za ugljik je *carbo*, što u biti znači ugljen. Ugljik je otkriven u prethistoriji i bio je poznat najranijim ljudskim civilizacijama u obliku drvenog ugljena i čađe. Metoda dobivanja drvenog ugljena kako se provodi danas, provodila se još u doba Rimskog carstva. U obliku dijamanta, ugljik je bio poznat u Kini vjerojatno i nekoliko tisućljeća prije naše ere.

U modernijoj povijesti, u 18. stoljeću, francuz René Antoine Ferchault de Réaumur je pokazao da se željezo pretvara u čelik uz dodatak male količine supstance, koja tada još nije identificirana kao ugljik. U istom je stoljeću, otac moderne kemije, Antoine Lavoisier proveo eksperimente paljenja ugljena i dijamanta, te uočio da oba materijala oslobađaju jednaku količinu ugljičnog dioksida po gramu paljenog materijala. Time je indirektno pokazao da su ugljen i dijamant sačinjeni od ugljika. U sličnom je eksperimentu nijemac Carl Wilhelm Scheele je pokazao da je grafit također ugljik, iako se za grafit do tada vjerovalo da je oblik olova.



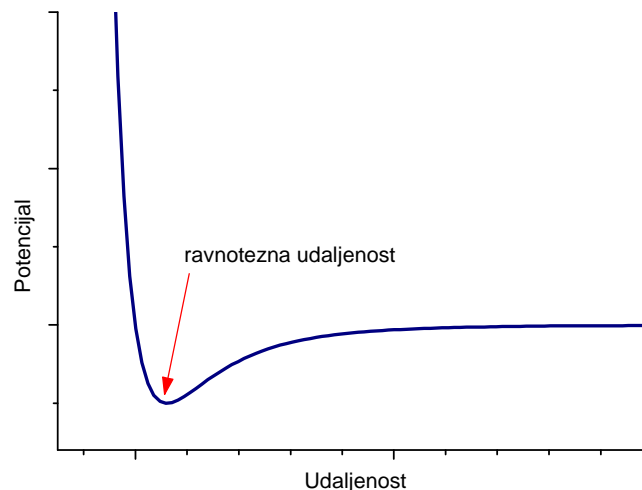
Slika 3. Neke alotropske modifikacije ugljika i njihova svojstva (slike preuzete sa Wikipedije).

Ugljik-bazirane strukture

Atomi ugljika se vrlo rado udružuju u veće strukture: od malih molekula do makroskopski velikih kristala koji sadržavaju 10^{24} i više atoma ugljika. Jedna od osobitosti ugljika, o kojoj svi učimo u školi, je da ugljik u prirodi nalazimo u više različitih pojavnosti, odnosno *alotropskih modifikacija*. U

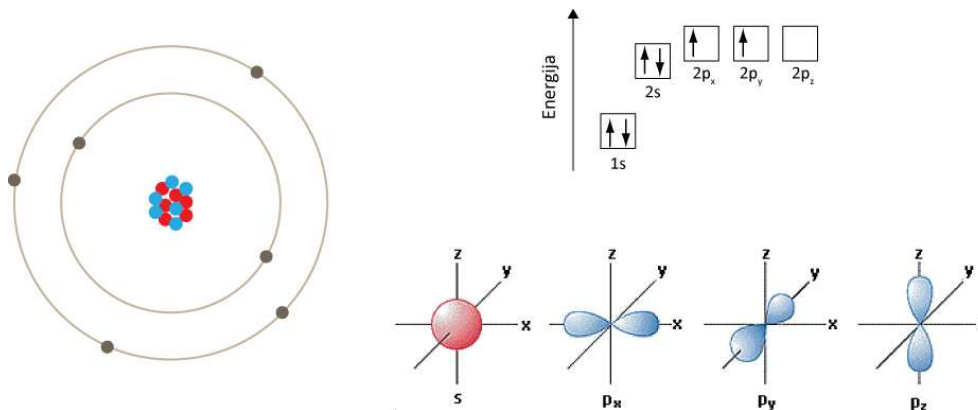
prethodnom poglavlju je opisano kako su te pojavnosti identificirane kao ugljik. Neke alotropske modifikacije prikazane su na slici 3. I dijamant i grafit su isključivo sastavljeni od atoma ugljika, a ipak imaju očito različita svojstva. Dijamant je proziran, grafit je crn, neproziran. Dijamant je izuzetno velike tvrdoće, ugljik je vrlo mekan. Dijamant je dobar električni izolator, grafit je vrlo dobar električni vodič. Dijamant dobro vodi toplinu, grafit pak vrlo loše. Može se reći da su najvažnija svojstva te dvije alotropske modifikacije oprečna.

Kako je moguće da od istog atoma nastanu dva tako različita materijala? Općenito gledano, kada se dva neutralna atoma približe, osjećaju međusobno svoju prisutnost, koja se može jednostavno predočiti krivuljom potencijalne energije u ovisnosti o udaljenosti dva atoma. Ono što nam oblik odgovarajućeg potencijala prikazanog na slici 4 govori je da ako su dva atoma jako daleko, slabo osjećaju svoju prisutnost. Kako se približavaju počinje djelovati privlačni potencijal. Ukoliko se pak previše približe, djeluje jaki odbojni potencijal. Na nekoj udaljenosti, potencijal ima svoju minimalnu vrijednost, koja određuje mogućnost vezivanja dva atoma na toj ravnotežnoj udaljenosti. Koncept vezivanja razmatran na ovoj razini nam ipak ne objašnjava kako je moguće da se ugljik poveže u materijale tako različitih svojstava. Ukoliko želimo specifičnije razmotriti vezanje atoma ugljika u molekulama i kristalima, moramo detaljnije pogledati njegovu elektronsku strukturu.



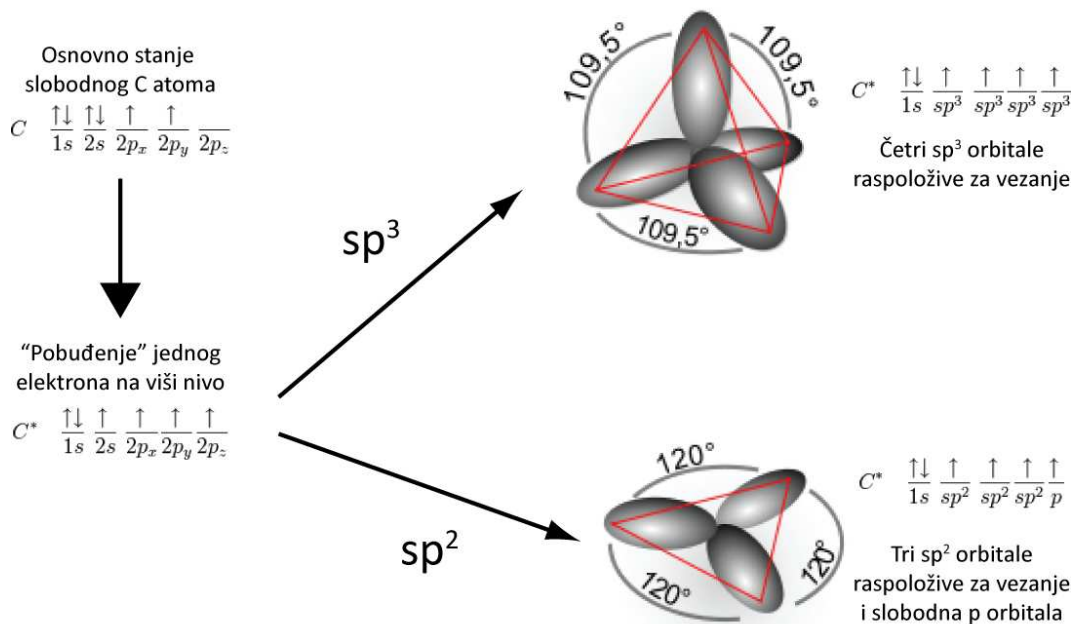
Slika 4. Potencijal između dva neutralna atoma, tako zvani Lenard-Jones potencijal.

Prije smo spomenuli da atom ugljika ima šest elektrona. Na vrlo pojednostavljeni način možemo shematski prikazati elektronsku strukturu ugljika preko prostorne raspodjele energetske nivoa oko atomske jezgre, kao što je pokazano na slici 5. U stvarnosti, elektroni ne kruže oko jezgre kao točkice, pa je primjerenije prikazati energetske shemu orbitala, gdje su elektroni prikazani strelicama, koje označavaju njihovo svojstvo *spina*. Dva elektrona (dvije strelice) se nalaze u 1s orbitali, blizu jezgre. Slijedeća dva elektrona popunjavaju 2s orbitalu, a preostala dva elektrona sjedaju u dvije od p orbitala. Prikaz rasprostranjenosti odgovarajućeg elektronskog oblaka u kojem su smješteni elektroni prikazan je također na slici 5 i odražava simetriju elektronskih orbitala u realnom prostoru.



Slika 5. Pojednostavljeni prikaz elektronske strukture atoma ugljika (lijevo), energetska shema orbitala (desno gore) te prostorni prikaz s i p orbitala (desno dolje).

Četiri elektrona iz vanjske, *valentne*, ljuske igraju glavnu ulogu u prostornom vezivanju ugljikovih atoma. Naime, prilikom vezanja, atomske (elektronske) orbitale se mogu preurediti, *hibridizirati*, pri čemu nove hibridne orbitale omogućuju specifično vezivanje atoma u molekulama i kristalima. Taj koncept hibridizacije ključan je u kemiji i dobro je poznat za ugljikov atom. Uveo ga je poznati nobelovac Linus Pauling. Na razini razlikovanja svojstava dijamanta i grafita, sada možemo reći da je dijamant rezultat vezanja sp^3 hibridiziranih atoma ugljika, a grafit sp^2 hibridiziranih atoma (slika 6, također slika 3).

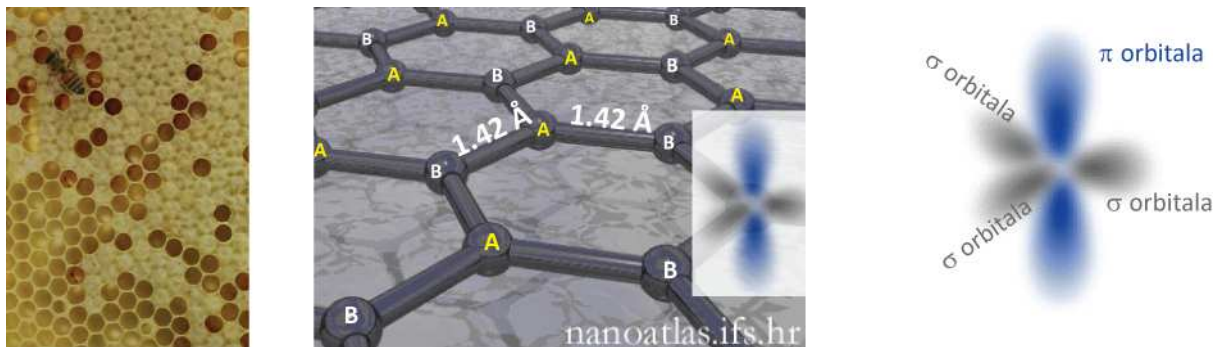


Slika 6. Shema sp^2 i sp^3 hibridnih orbitala (slike dijelom preuzete sa Wikipedije).

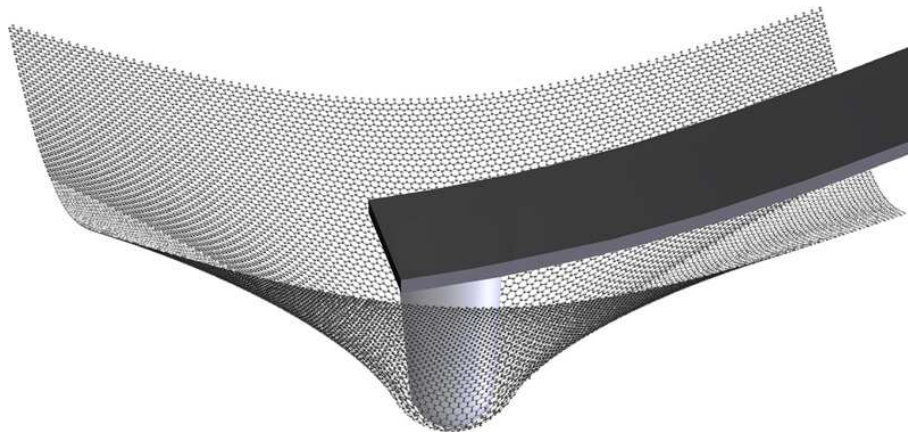
Iz slike 6 odmah je vidljivo da vezanje u sp^2 hibridu diktiraju tri orbitale u jednoj prostornoj ravnini, međusobno zarotirane za 120°. S druge strane, trodimenzionalni raspored četiri sp^3 orbitale određuje specifični prostorni raspored dijamantne rešetke. Grafen, materijal od interesa u ovom tekstu, temelji se vezivanju atoma pomoću sp^2 hibridne veze.

Grafen i grafen-bazirane strukture

Grafen je ravan sloj ugljikovih atoma uređenih u dvodimenzionalnu strukturu pčelinje saće. Tu strukturu možemo matematički lako opisati ako uvedemo dvije trokutaste podrešetke, A i B, kako je naznačeno na slici 7. sp^2 orbitale, ili σ kako ih u vezanom stanju još zovemo, čine najčvršću poznatu kemijski vezu, što grafen čini najčvršćim materijalom (vidi slika 8). Slobodne p, odnosno π , orbitale u grafenu se udružuju, tako da se elektroni gibaju preko grafenske ravnine. Iz činjenice da su atomi A i B u stvari ekvivalentni, odnosno sve su to identični ugljikovi atomi, proizlazi niz privlačnih svojstava grafena, koja ga čine glavnim kandidatom za primjenu u elektronici, odnosno novom koncipiranju elektronske industrije koja će se bazirati na grafenu i njemu bliskim strukturama.



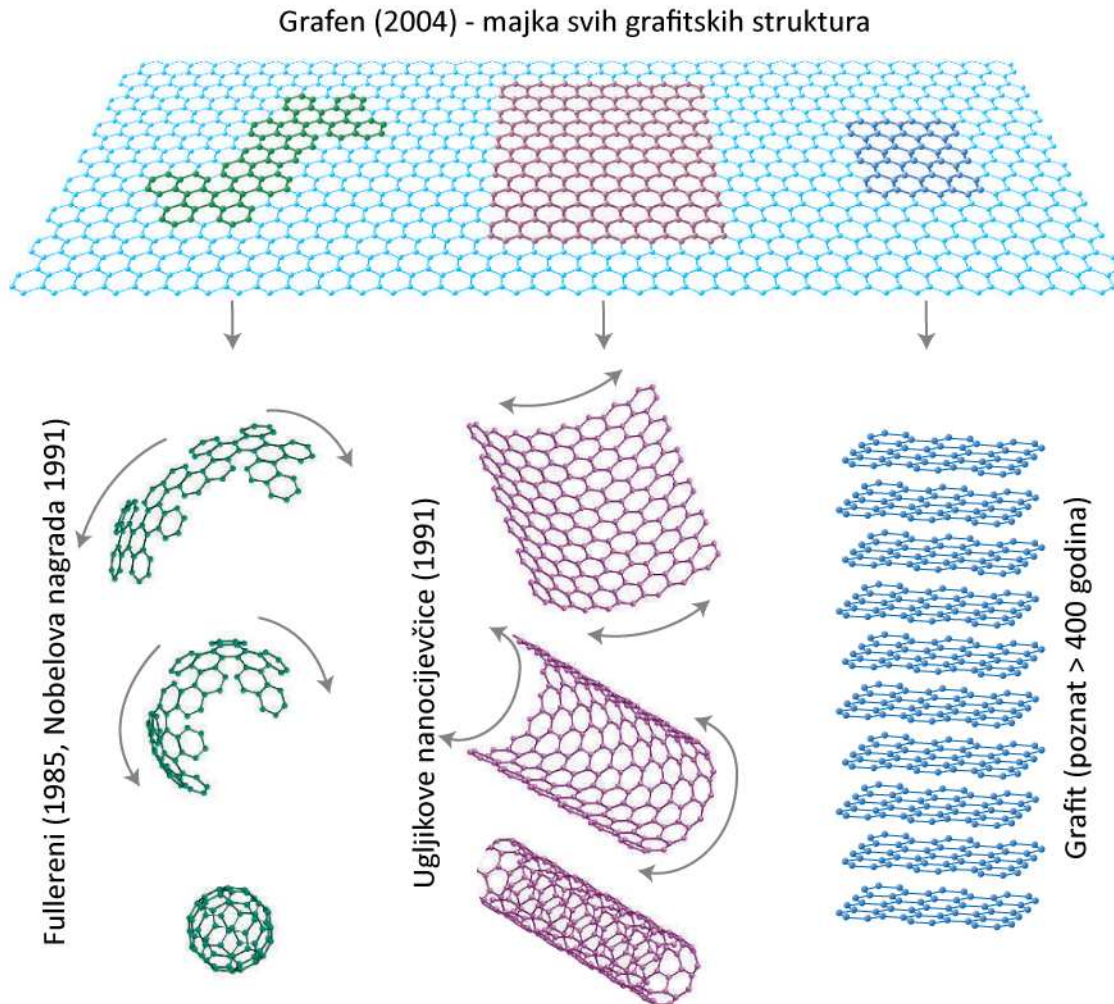
Slika 7. Struktura pčelinje saće (lijevo), te na nanometarskoj razini grafenske saće (sredina). Desno su prikazane σ hibridne orbitale koje vežu atome u grafenu, te π orbitala koja mu dalje privlačna svojstva.



Slika 8. Shematski prikaz eksperimenta kojim je mjerena čvrstoća grafena i u kojem je pokazano da je grafen najčvršći poznati materijal (preuzeto sa www.columbia.edu).

Prije nego se detaljnije pozabavimo svojstvima grafena, bitno je naglasiti da postoji još materijala baziranih na sp^2 hibridnom vezivanju. U stvari, svi se ti materijali mogu dobiti "izrezivanjem" ili određenim slaganjem grafena. Slika 9 zorno pokazuje da su to molekule Fullereni, od kojih je najpoznatiji onaj sa 60 atoma ugljika, C_{60} . Fullereni su poznati još od 1985., a najzaslužniji znanstvenici koji su radili s tim revolucionarnim molekulama, dobili su 1991. godine Nobelovu nagradu iz kemije. Također, ugljične nanocijevičice su otkrivene 1991. Grafit, koji je poznat vjekovima, sastavljen je od niza slabo (*van der Waalsovskim* silama) povezanih ravnina grafena. Očito je da je grafen građevna baza za sve te strukture, pa nije niti čudno da mu se ponekad pripisuje naziv "majka"

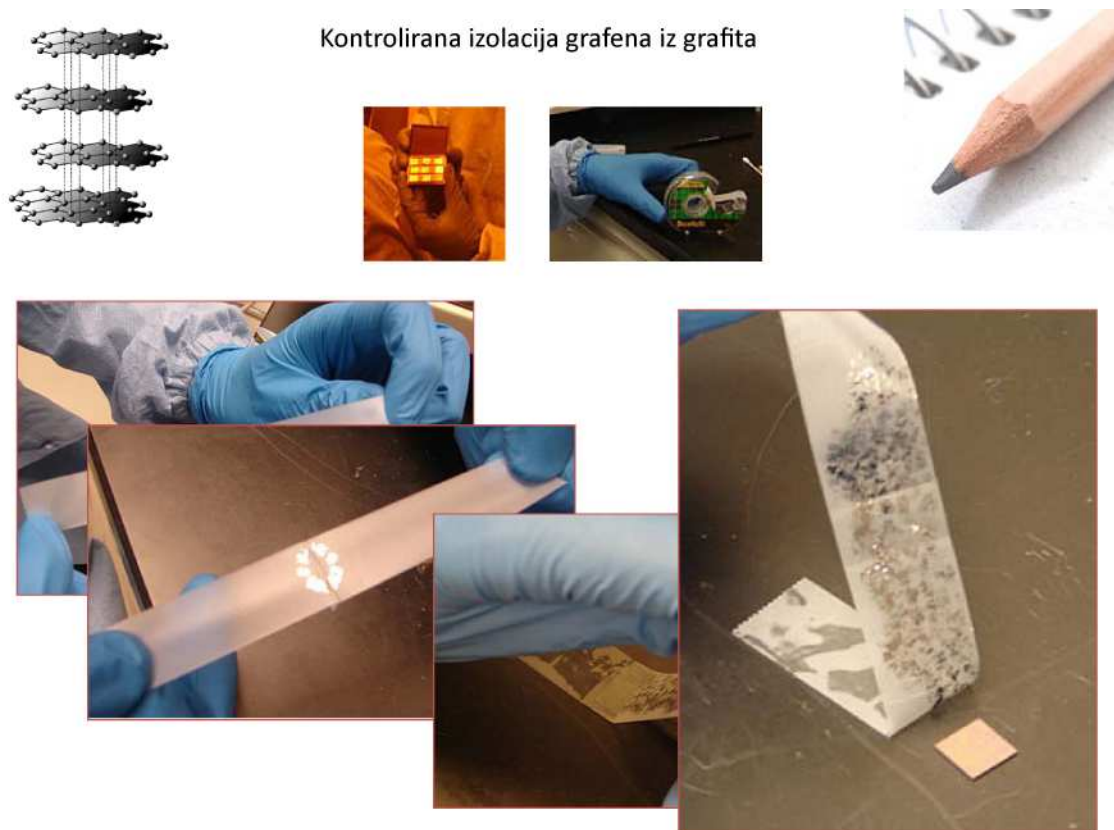
svih grafitnih oblika. Iako je kao teorijski koncept grafen razmatran još od 1940'tih, podatak koji zapanjuje je da je grafen izoliran i da su mu izmjerena svojstva električne vodljivosti po prvi puta tek 2004. Dakle, "majka" je rođena tek nakon svoje "djece".



**Slika 9. Grafen – građevni materijal svih grafitnih, sp^2 , struktura.
U zagradama su naznačene godine otkrića.**

Dugo se vjerovalo da u prirodi ne može postojati idealni dvodimenzionalni materijal. Smatralo se da bi on u svakom slučaju morao biti termodinamički nestabilan. Grafen je, po svojoj definiciji, ultimativni 2D materijal: beskonačna ravnina, debela samo jedan atom. Ništa tanje od toga ne može postojati. Međutim, grafen je ipak dobiven u stabilnom obliku. Ispočetka je većina eksperimentalnih grupa koristila metodu mikromehaničkog kalanja odvajanjem ravnina iz grafita. Nakon godina iskustva, neke od grupa usavršile su postupak i mogu dobiti grafitne uzorke dimenzija do 0.1 mm, što je dovoljno da se primjene mnoge eksperimentalne tehnike. Ta metoda se koristi i danas (prikaz na slici 10). I pisanje običnom olovkom, koja je sačinjena od grafita, moguće je na papiru u tragu stvoriti vrlo male uzorke grafena. Na neki način, mikromehaničko kalanje je usavršenija verzija pisanja po papiru. Problem kod ove metode je da podloga na koju nanosimo grafen (najčešće amorfni silicij-dioksid, SiO_2) nakon provedenog postupka sadrži i područja koja osim jedne ravnine grafena imaju i deblja područja. Prije provođenja bilo kojeg eksperimenta, potrebno je identificirati gdje se

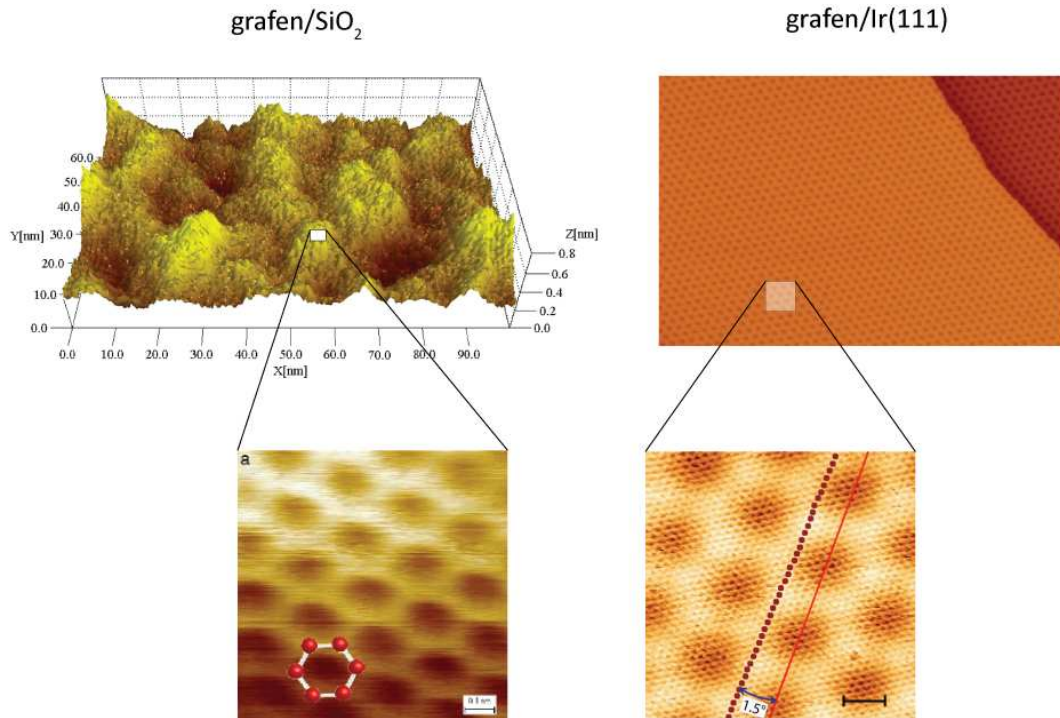
grafen nalazi. Opisujući svojstva grafita, rekli smo da je, za razliku od dijamanta, neproziran. Međutim, kako se grafit stanjuje do svega nekoliko atomskih slojeva postaje poluproziran. U konačnici, jedan jedini sloj, grafen, propušta otprilike 95% svjetlosti, a reflektira svega oko 5% intenziteta upadne svjetlosti. Međutim, to je sasvim dovoljno da se pomoću optičke mikroskopije jednostavno identificira područje na uzorku koje sadrži grafen.



Slika 10. Jednostavna i jeftina metoda izolacije grafena iz grafita. Stanjivanjem pomoću ljepljive trake, te trljanjem o supstrat moguće je dobiti male, mikrometarske, uzorke grafena. Dijelom preuzeto sa www.sciencemag.org.

U ranim počecima istraživanja grafena, 2004., 2005. godine, smatralo se da druge alternativne metode dobivanja grafena u odnosu na mikromehaničko klanje, nemaju nikakve perspektive. Međutim, očito je da za potrebe implementacije grafena na industrijskoj skali, treba proizvoditi uzorke na skalama vefer *wafers*, što je uostalom standard današnje silicijeve poluvodičke industrije. U stvari, te alternativne metode su nam na dohvat ruke već desetljećima. Naime, na milimetarskoj, centimetarskoj, metarskoj skali, grafen se može lako dobivati katalitičkim razbijanjem ugljikohidrata na metalnim površinama. Jedan izuzetan primjer kvalitete u tom smislu je rast grafena na površini metala iridija. Za usporedbu, na slici 11 prikazujemo tipičnu strukturnu kvalitetu grafenskog uzorka dobivenog mikromehaničkim klanjem (lijevo) i epitaksijalnim rastom na iridiju (desno). Nedostatak rasta grafena na metalima je da ga je potrebno odvojiti od metalne površine da bi se iskoristio za izgradnju tranzistora ili integriranih krugova. U tom smislu, pribjegava se daljnjim kemijskim metodama, pri čemu se jetkanjem grafen odvaja od metalne podloge. Epitaksijalni grafen se može direktno dobiti i na poluvodičkim površinama, na primjer na silicij-karbidu, SiC, gdje se termalnom

dekompozicijom SiC površine dobiva grafen ili više slojeva grafena. Tehnološki gledano, SiC će vrlo vjerojatno biti baza za "lansiranje" grafena u industrijsku primjenu.



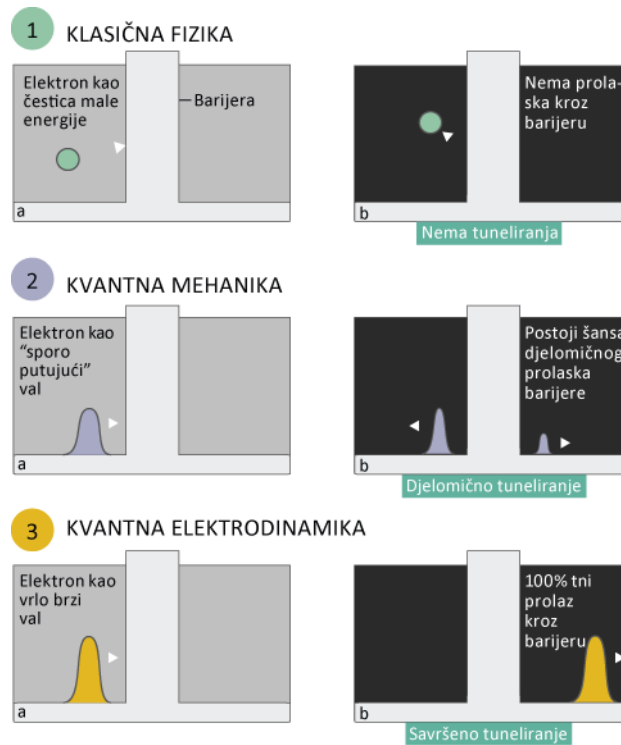
Slika 11. Usporedba kvalitete grafena na SiO₂ i na Ir(111): ključne razlike između mikromehaničkog kalanja (lijevo) i epitaksijalnog rasta grafena (desno). Slike u gornjem redu velike su 100-tinjak nanometara. Sve slike dobivene su pomoću pretražne tunelirajuće mikroskopije.

Klasična fizika, kvantna fizika, kvantna elektrodinamika

Bez namjere da duboko ulazimo u fizikalne metode i zakone koji će vam dokazati da je grafen izuzetan materijal, koji nije bez razloga unio veliko uzbuđenje u znanstvenu zajednicu, pokušat ćemo vam u ovom odjeljku slikovito prikazati zašto je on tako poseban. Naime, posebnost grafena je da se elektroni, oni iz uvedenih π orbitala odnosno elektronskih vrpca, gibaju vrlo brzo i štoviše, kao da su *bez mase*. Tipične čestice bez mase su fotoni i oni se u vakuumu gibaju brzinom svjetlosti, odnosno 300.000 km/sekundi. Elektroni u grafenu se gibaju 300-tinjak puta sporije, ali svejedno sa bezmasenim karakterom. Zato za elektrone u grafenu kažemo da su bezmaseni nosioci naboja.

Kakve to ima posljedice na svojstva grafena? Slikovito to opisuje slika 12. Na razini makroskopskih objekata, na primjer ping-pong loptice, praktički je nemoguće očekivati da može proći kroz zid o koji ju odbijamo. Ping-pong loptica podliježe zakonima klasične fizike. Kada pak gledamo vrlo male objekte, na tipičnim razinama veličine atoma, onda vrijede zakon kvantne fizike i čestice se istovremeno ponašaju kao valovi. Ta valna priroda, koja na primjer vrijedi za elektrone u metalima, omogućuje da elektroni djelomično savladavaju potencijalne prepreke za koje obična ping-pong loptica ne bi imala dovoljno energije. Konačno, ako baratamo sa česticama koje se gibaju jako brzo, usporedivo sa brzinom svjetlosti, onda počinju vrijediti dodatni efekti, tako zvani relativistički efekti koje je detaljno objasnio Einstein još početkom prethodnog stoljeća. Takve čestice mogu proći u potpunosti kroz potencijalne prepreke, iako nemaju dovoljno energije da ih "preskoče". Upravo tako se ponašaju elektroni u grafenu. Osim toga, kroz grafen možemo "pogurati" istovremeno veliki broj elektrona, što se označava kao velika *mobilnost* nosioca naboja. Mobilnost elektrona u grafena veća

je nego u bilo kojem drugom poznatom materijalu. Ovdje je još bitno istaknuti da sva ova svojstva dolaze do izražaja na sobnoj temperaturi, odnosno temperaturi koja tipično vlada u zemaljskim uvjetima. Drugi privlačni i egzotični materijali poput visokotemperaturnih supervodiča, sintetiziraju se pažljivim miješanjem određenih omjera više tipova supstanci, a nakon što su spravljeni, potrebno ih je hladiti stotine stupnjeva ispod sobne temperature da bi pokazali briljantna svojstva vodljivosti bez električnog otpora. Grafen pokazuje podjednako privlačna svojstva u tehnološki relevantnim uvjetima.



Slika 12. Slikoviti prikaz fizikalnog ponašanja u okvirima raznih fizikalnih približenja koja vrijede za (1) makroskopske objekte, npr. ping-pong lopticu, (2) spore nanometarske čestice, npr. elektrone u metalima, te (3) vrlo brze čestice, npr. elektrone u grafenu ili fotone.

Budućnost grafena, budućnost čovječanstva

Nadam se da je ovaj tekst omogućio da pobliže upoznate grafen, materijal za koji slobodno možemo reći da je zvijezda u usponu. Za sada se taj uspon gradi u znanstvenim laboratorijima gdje se proučavaju njegova svojstva i pronalaze odgovori na pitanja koja prethode skoroj pojavi grafena na industrijskoj sceni. Na krilima optimizma slobodno možemo reći da ćemo uskoro imati uređaje koji će nositi oznaku "*graphene inside*", koji će biti jeftiniji, manji i lakši, brži od svega što danas poznajemo...