

# Graphen

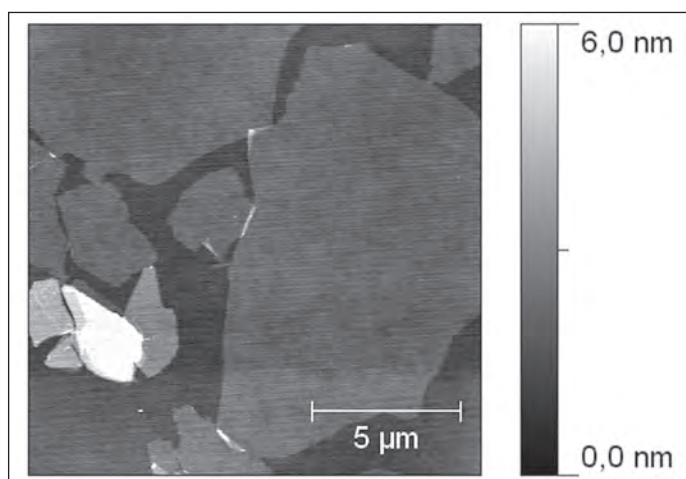
## – fremtidens supermateriale

Graphen er en af fremtidens essentielle byggeblokke inden for nanoteknologi. For nylig modtog de to fysikere Andre Geim og Konstantin Novoselov Nobelprisen i fysik 2010 for deres opdagelse af og arbejde med dette fascinerende materiale.

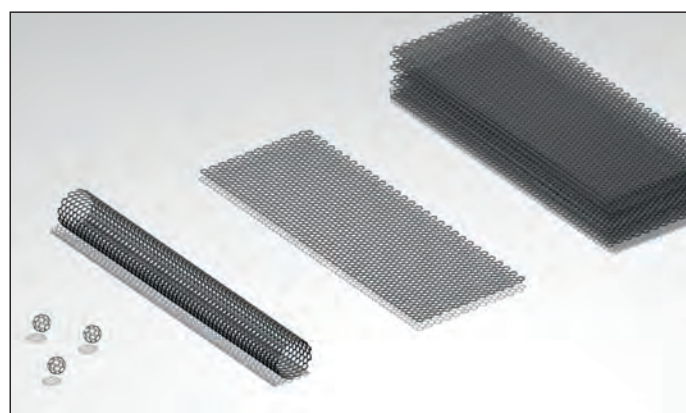
Af Søren Petersen og Bo Wegge Laursen,  
Nano-Science Centret,  
Kemisk Institut, Københavns Universitet

Et af de mest kendte citater inden for nanoteknologien er fra Richard P. Feynmans berømte tale fra 1959: "There's plenty of room at the bottom". Det er her på bunden af alting, at graphen gør sin entré. Med en todimensionel struktur og en tykkelse på kun et atomlag eller 0,335 nm illustrerer graphen den nedre grænse for, hvor tynde materialer kan blive (figur 1). Nanoteknologi beskrives som en teknologi, hvor man bygger de enkelte komponenter fra bunden af og op – fra atomer og molekyler [1]. Graphen er ideel til at indgå i fremtidens nanoteknologi. Det består udelukkende af carbon, som er det fjerde hyppigst forekommende element i universet og en hovedbestanddel i alt levende. Selvom allotroper som grafit og diamant er velkendte, er de fysiske egenskaber af carbon først for alvor kommet i rampelyset inden for de seneste 25 år. Det skyldes opdagelsen af C60 og resten af buckminsterfullerenerne (buckyballs) i 1985 og carbon nanotubes i 1991. Carbon nanotubes er beskrevet i Dansk Kemi 2001 [2]. Den seneste tilføjelse til carbons allotrop-liste er graphen, som først blev isoleret i 2004 (figur 2). Todimensionelle materialer blev indtil da anset for at være ustabile, og isoleringen af graphen har åbnet en helt ny genre inden for udforskning af dem.

Andre Geim og Konstantin Novoselov fik Nobelprisen i fysik 2010 for arbejdet med at isolere og karakterisere graphen,



Figur 1. Atomar kraftmikroskopi-billede af graphen. De lysegrå områder er enkeltlag, mens de lysere områder er dobbelt-, trippel- eller multilag.

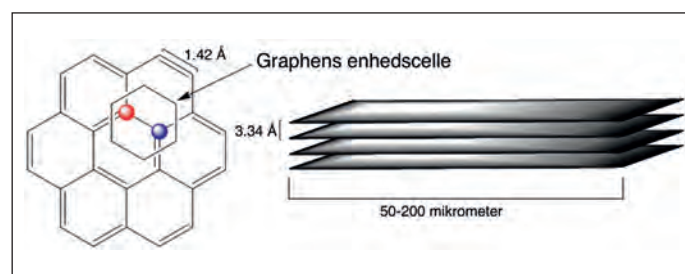


Figur 2. Carbons allotroper i alle tre dimensioner.

ligesom opdagelsen af fullerenerne udløste Nobelprisen i kemi 1996. Forskning inden for graphen har siden 2004 oplevet et enormt boom og graphen kan allerede nu bryste sig af en lang række af imponerende egenskaber: som højeste elektronmobilitet og verdens stærkeste materiale.

### Graphens struktur

Graphen udfylder den sidste brik i et puslespil med carbon-allotroper i alle tre dimensioner. Graphen kaldes ofte for moder-materialet for en række af carbons andre allotroper. Tager man flere graphen-lag og stabler dem, får man grafit (3-D), som er hovedbestanddelen af det kul, vi kan grave op af jorden, og som vi i vid udstrækning bruger som energikilde – og i blyanter. Ruller man et stykke graphen sammen, kan det danne carbon nanotubes (1-D). En lignende krum struktur fås ved at introducere femleddede ringe i graphen-laget. Med alternerende pentagoner (12 stk.) og hexagoner (20 stk.) danner disse en lukket



Figur 3. T.v. graphens hexagonale gitterstruktur. Indsat sekskant repræsenterer graphens enhedscelle med to atomer. T.h. lagstrukturen i grafit bestående af enkeltlag af graphen med 3,34 Å mellem hvert lag.

# NANOTEKNOLOGI

flade kaldet C60 eller den "molekylære fodbold" (0-D), der er den bedst kendte fulleren.

Strukturmæssigt ligner graphen et molekylært hønsenet, hvor carbon-atomerne sidder i et hexagonalt gitter med 0,142 nm mellem hvert atom i nærmest endeløse rækker på op til flere hundrede  $\mu\text{m}$ , svarende til  $10^{12}$  atomer i en flage/ et molekyle (figur 3). Da hvert carbon-atom i graphen binder til tre andre atomer i samme plan, er de  $sp^2$ -hybridiserede ligesom i benzenmolekylet. Denne hybridisering efterlader en p-orbital med en elektron pr. carbon-atom. Disse pi-elektroner danner graphens enorme konjugerede system, og grundlaget for dets fantastiske elektroniske egenskaber.

## Elektroniske egenskaber

Den primære grund til den store interesse for graphen ligger i de elektroniske egenskaber. For at forstå hvorfor disse elektroniske egenskaber er så specielle, er det nyttigt at kigge på, hvad elektrisk ledningsevne eller konduktivitet er. Konduktivitet,  $\sigma$ , er afhængig af to faktorer. Dels mobiliteten,  $\mu$ , som beskriver, hvor let en ladningsbærer bevæger sig igennem materialet, og dels antallet,  $n$ , af disse.

$$\sigma = \mu \cdot n$$

Den meget høje konduktivitet af graphen skyldes ikke mange ladningsbærere (faktisk er der ret få i graphen) men derimod en ekstremt høj mobilitet. I klassiske ledere er den kinetiske energi af ladningsbærerne proportional med kvadratet af impulsen,  $p$ :

$$E = \frac{1}{2} m \cdot v^2 = \frac{p^2}{2m}$$

Graphens særlige todimensionelle gitterstruktur resulterer derimod i et lineært forhold mellem energi og impuls omkring Fermi-niveauet [3]. Dette forhold illustreres ved Dirac-keglen i figur 4. Et sådant lineært forhold kendes fra ultra relativistiske partikler, som f.eks. fotoner, hvor massen er nul. Energien af disse partikler er givet ved:

$$E = p \cdot c \Rightarrow p \cdot v_p, \text{ for } m=0$$

hvilket er et specialtilfælde for Einsteins berømte ligning:

$$E = \sqrt{p^2 \cdot c^2 + m^2 \cdot c^4}$$

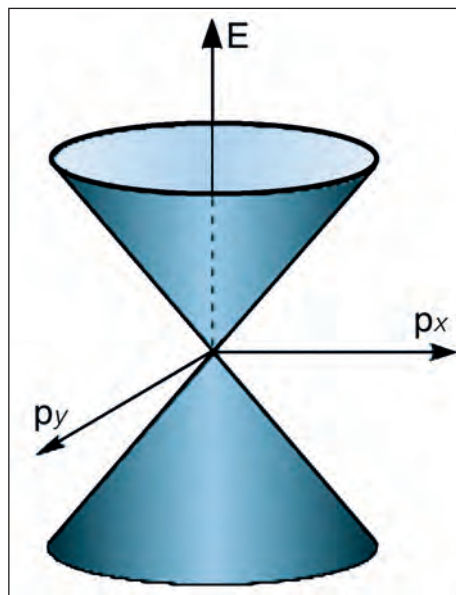
der bedst kendes fra det andet specialtilfælde, hvor impulsen er nul:

$$E = m \cdot c^2, \text{ for } p=0$$

### Hvor kan vi bruge graphen?

Et af de første anvendelsesområder for graphen var inden for elektronikindustrien, hvor det igennem CVD-deponering blev overført til en transparent polymer via en simpel laminatorteknik, som så kunne omdannes til en 13" touchscreen [5].

Et andet interessant område inkluderer nanokompositmaterialer, hvor en ganske lille mængde graphen i en polymer kan øge styrken og varmeresistensen i polymeren betydeligt [6]. Således kan plast muligvis i fremtiden få styrke som stål, men bevare sin elasticitet. Da graphen er ledende kan det få ellers isolerende materialer til at lede elektricitet [7]. Længere ude i fremtiden kan man forestille sig graphen indgå i nanosensorer eller nanokomponenter, der indkorporeres i tøj således, at ens helbred kan overvåges eller kroppens varme omdannes til elektricitet, som så kan oplade en iPod eller mobiltelefon.



Figur 4. Dispersionsrelationen for graphen ved lave energier. Relationen kan beskrives ved en Dirac-kegle med lineært forhold mellem energi og impuls.

Da der ikke er tale om fotoner, men om elektroner og huller (fermioner), bruges der i stedet for lysets hastighed,  $c$ , Fermihastigheden,  $v_p$ , som er  $10^6$  m/s. Ladningsbærerne bevæger sig altså *altid* med samme hastighed. Det giver graphen de meget bemærkelsesværdige elektroniske egenskaber. I normale metaller ændrer ladningsbærerne både hastighed og impuls ved vekselvirkning med krystalgitterets vibrationer. De masseløse ladningsbærere i graphen kan derimod kun ændre retning, og dermed impuls. Dirac-keglen fortæller os også noget om antallet af ladningsbærere. Ved 0 K går Fermi-niveauet igennem spidserne af Dirac-keglerne. Antallet af ladningsbærere er derfor 0 ved det absolutte nulpunkt, og meget lille ved stuetemperatur. Det løser sig dog helt naturligt, da graphen bliver dopet med ladningsbærere (oxideret eller reduceret) ved kontakt med andre atomer og molekyler. Denne form for "kontakt-doping" er særligt effektiv for graphen, der udelukkende består af overfladeatomer. Tilførslen af ekstra ladningsbærere kan også induceres ved et elektrisk felt (som i felteffekt-transistorer) eller ved at inkorporere andre atomer.

De tekniske begrænsninger for fremstilling og manipulation af graphen udgør den største hindring for, at dette supermolekyle finder vej til hverdagens elektronikprodukter. Efterhånden som der findes "nye" metoder til at fremstille graphen-stykker i en langt større mængde, åbnes ikke bare muligheden for masseproduktion, men også for anvendelser inden for bl.a. katalytiske overflader, molekylære sensorer og nano-kompositmaterialer.

### Fremstilling

Der er i øjeblikket tre dominerende metoder til fremstilling af graphen: Scotch-tape metoden, kemisk pådampning (CVD) og kemisk modificering af grafit.

Den første metode til at isolere graphen blev opdaget i 2004 i Andre Geim's gruppe i Manchester [4]. Det er stadig den simpleste, samt den metode, som giver de rene graphene-flager med færrest defekter. Metoden går ud på, at man ved hjælp af tape river grafit-flagerne fra hinanden. Dette gentages et par gange indtil et passende areal af tapestykket er dækket med grafit. Grafitstykkerne kan nu presses mod det ønskede substrat, hvorved der igen kan ske en kløvning af grafitlagene. Denne mekaniske eksfoliering fører i nogle få tilfælde til enkeltlags graphene-stykker. Man kan sammenligne det med blyantsskrift, hvor graphen og multilagsstrukturer bliver smurt ud på papiret. Selvom metoden er omstændelig og har lavt udbytte,

har den leveret de nødvendige højkvalitets graphen-flager til de efterhånden mange fysiske eksperimenter, som har dokumenteret stoffets unikke elektroniske og mekaniske egenskaber.

Den anden metode, CVD (Chemical Vapor Deposition), kan beskrives som en direkte kemisk syntese af graphen. I CVD ledes methangas ned på en tynd kobberfilm, som dekomponerer gassen under dannelse af graphen-lag på kobbersubstratet. Kobberfoliet kan herefter rulles igennem en slags laminator, hvorved graphen-laget kan overføres til et plastunderlag. Vha. denne teknik er det muligt med state of the art-udstyr, at producere graphen-lag helt op til 13" [5]. CVD-metoden er meget lovende for fremstilling af graphen-film til elektronisk anvendelse, men kræver højteknologisk udstyr, der giver nøje kontrol over gas-flow, temperatur, tryk m.v.

I den tredje metode benyttes en kemisk modificering af grafit. Den består oftest af en kraftig oxidation af grafit til grafitoxid. I den mest benyttede metode, kaldet "Hummers metode", opløses grafit i koncentreret svovlsyre blandet med natriumnitrat og kaliumpermanganat. Herved oxideres mange af dobbeltbindingerne til epoxider og dioler, hvorved bindingen mellem grafitlagene svækkes (figur 5). Enkeltlag af grafitoxid (graphenoxid) kan så pga. de mange polære grupper opløses i solventer som vand eller dimethylformamid (DMF) vha. ultralyd. Denne teknik har den fordel, at den er skalerbar, men samtidig den ulempe at graphens elektroniske struktur ændres drastisk. Introduktionen af oxygenfunktionaliteter bryder graphens konjugation og graphenoxid er en isolator. En næsten fuldstændig gendannelse af graphens oprindelige struktur er dog mulig ved behandling med et kraf-

## Fakta om graphen

Graphens enhedscelle består af to atomer og dens areal er  $0,053 \text{ nm}^2$ , med en densitet på  $0,77 \text{ mg/m}^2$ . Graphen har en Young's modulus på  $1,0 \text{ TPa}$  [8] eller en brudstyrke på  $42 \text{ N/m}$ , hvilket er ca. 100 gange så stærkt som en stål-film af samme tykkelse. Den højeste mobilitet er målt til  $230.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  [9] ved  $5 \text{ K}$ , hvor den for silicium er ca.  $1400 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$  (afhængig af dopinggraden). Den teoretiske grænse for mobiliteten i graphen ved stuetemperatur er  $200.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Et  $1 \text{ m}^2$  stort graphen-stykke ville have en modstand på  $31 \Omega$ . Med en tykkelse på  $0,335 \text{ nm}$  giver det en elektrisk konduktivitet på  $0,96 \times 10^6 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ , hvilket er en anelse højere end konduktiviteten af kobber på  $0,60 \times 10^6 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ . Graphens varmekonduktivitet er 10 gange bedre end kobbers.

Ud over at være et fantastisk elektron- og varmeledende materiale kan graphen bryste sig af at være verdens hidtil stærkeste materiale samt være uigennemtrængeligt for gas [10]. Da et graphen-lag kun absorberer 2,3% af det gennemskinnende lys [11], virker materialet som en oplagt kandidat til transparente displays.

tigt reduktionsmiddel (f.eks. hydrazin), efterfulgt af varmebehandling. Udfordringen i denne proces er at opnå fuldstændig gendannelse af graphen-strukturen, uden at lagene samtidig aggregerer og derved igen danner grafit. I praksis må et kompromis med kun delvis fjernelse af oxygen-funktionaliteterne accepteres. Dette materiale, "reduceret graphenoxid", har ikke ►



## ALSIDENT® udsugningssystemer

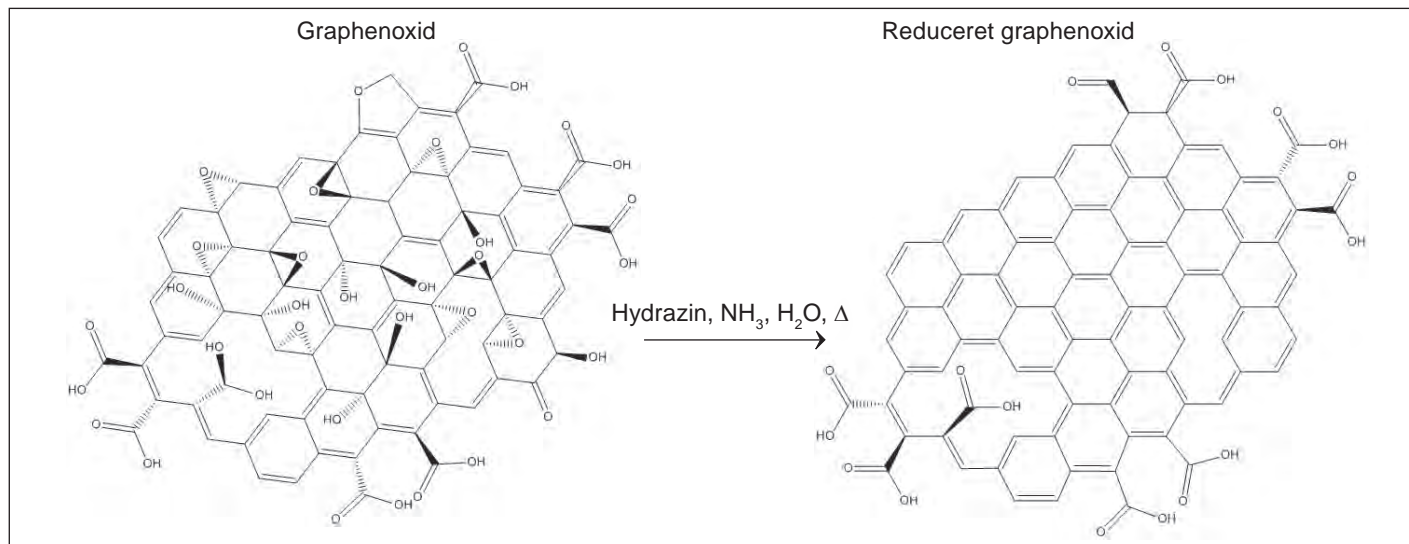
– gør arbejdsmiljøet renere!

 **alsident®  
system**

[www.alsident.com](http://www.alsident.com)

Finlandsvej 10 · DK-8450 Hammel · Tlf. +45 86 96 50 00





Figur 5. Reduktion af graphenoxid til reduceret graphenoxid med hydrazin.

graphens ekstraordinære elektroniske egenskaber, men er dog en god halvleder. Anvendelsesmulighederne synes enorme, idet graphen-molekylet nu har fået kemiske håndtag, som giver utallige muligheder for videre kemisk modifikation. Det åbner for en række muligheder inden for bl.a. modificering af overfladeegenskaberne samt muligheden for at håndtere stoffet i opløsning.

### Fremtidens udfordringer og muligheder

Fremtidens teknologi vil inkorporere den billige carbon-baserede teknologi med udgangspunkt i buckyballs, carbon nanotubes, graphen og specialdesignede organiske molekyler. Graphen er stadig et nyt materiale, og dets anvendelsesmuligheder i færdige produkter er først nu ved alvor at blive udforsket. Et paradoks opstår ved, at graphen kun er et atomlag tykt, for selvom dette er ansvarligt for mange af graphens egenskaber, er det også en stor udfordring. Når et materiale kun er et atomlag tykt, er alle atomerne overfladeatomer. Det gør, at graphen vil påvirkes af alt omkring det, og dets elektroniske egenskaber vil være afhængig af substratet og omgivelserne. På den anden side åbner dette også mulighed for at graphen kan udnyttes i super-

følsomme sensorer. De teknologiske muligheder for graphen ser ud til at være rigtigt mange, når først vi får helt styr på materialets kemi. En stor udfordring ligger nu hos kemikerne, nemlig at finde metoder til masseproduktion og modifikation samtidig med at den elektroniske struktur bibeholdes.

### E-mail-adresser

Søren Petersen: soerenp@nano.ku.dk

Bo Wegge Laursen: bwl@nano.ku.dk

### Uddybende Litteratur

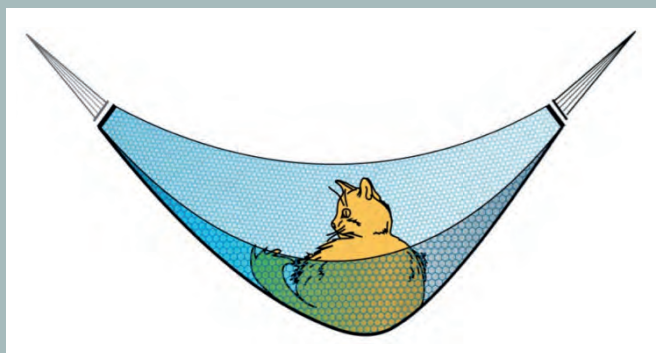
A. Geim and K. Novoselov, *The Rise of Graphene*, Nature Materials, 2007, 6, 183-191.

M.J. Allen, V. C. Tung and R. B. Kaner, *Honeycomb Carbon: A Review of Graphene*, Chemical Reviews, 2010, 110, 1, 132-145.

### Referencer

1. Kasper Nørgaard og Thomas Bjørnholm, *Elektronik på molekyleskala*, Aktuell Naturvidenskab, 2010, 3, 18-21.
2. Anne Krogh et al., *Fra Grafit til Nanomaterialer*, Dansk Kemi, 2001, 82, 9.
3. P.R. Wallace, *The Band Theory of Graphite*, Physical Review, 1947, 71, 622-634
4. K.S. Novoselov et al., *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*, Nature, 2005, 438, 197-200.
5. Y.P. Chen and Q. Yu, *Graphene rolls of the press*, Nature Nanotechnology, 2010, 5, 559-560.
6. T. Ramanathan et al., *Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites*, Nature Nanotechnology, 2008, 3, 327-331.
7. S. Stankovich et al., *Graphene-based composite materials*, SCIENCE, 2006, 442, 282-286.
8. Changgu Lee, Xiaoding Wei, Jeffrey W. Kysar and James Hone, *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene*, SCIENCE, 2008, 32, 385-388.
9. K.I. Bolotin et al., *Ultrahigh electron mobility in suspended graphene*, Solid State Communications, 2008, 146, 351-355.
10. J.S. Bunch et al., *Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets*, Nano Letters, 2008, 8, 8, 2458-2462.
11. R.R. Nair et al., *Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene*, SCIENCE, 2008, 320, 5881, 320, 1308.

### Katten i køjen



For at illustrere nogle af graphens egenskaber kan man forestille sig, at man udspænder en 1 m<sup>2</sup> stor graphen-hængeskøj. Denne vil kunne bære 4 kg, eller vægten af en kat, og kun veje 0,77 mg, som er mindre end kattens knurhår. Den vil være praktisk talt usynlig, idet graphen kun absorberer 2,3% af det synlige lys. Figur fra [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2010/sciback\\_phy\\_10\\_2.pdf](http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/sciback_phy_10_2.pdf).