

Braun Tibor

■ ELTE Kémiai Intézet | braun@mail.iif.hu

A kétdimenziós nanokémia ígéretes világa

Grafén: a grafit hántolásától¹ a szénnanocsövek kicipzározásáig²

Bevezetés

A múlt évszázad nyolcvanas éveinek végén a szén és kristályos allotrópjai, a gyémánt és a grafit a kémiai alap kutatás kiszikkadt, kimerült területének számítottak. Persze mindkét változat esetében elvégzett évszázados alap- és alkalmazott kutatás számos, jelentősnek mondható ismerethez és hasznos alkalmazáshoz vezetett. Mint a természettudományok fejlődésének számos esetében a szénallotrópok kutatása is időben

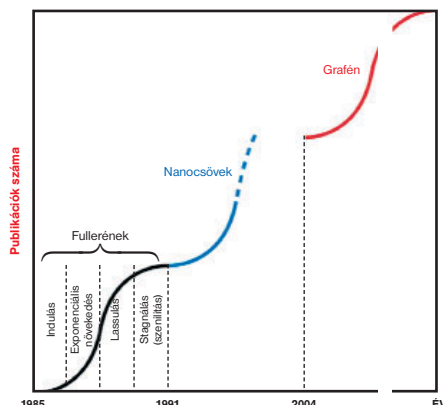
utóbbi esetben alakul ki a tudományos közösségben az a nézet, hogy a területről, jelen esetben a kristályos szénallotrópról, a grafitról a tudomány minden elvi ismeretet feltárt, esetleg már csak alkalmazási újítások következhetnek be.

A fejlődés említett logisztikus leírása esetén azonban előfordulhat, hogy a terület szellemi kimerültségi állapotából kiindulva, egy forradalmian új tudományos felismerés, paradigma hatására új exponenciális fejlődési szakasz indul. Pontosan ez történt a grafitkutatás esetében is [2].

A grafitkutatásban a forradalmi esemény 1985-ben következett be, amikor egymástól független utakon két kutatócsoport felfedezte a csupaszén fulleréneket [2–4]. Azt követte 1991-ben a szénnanocsövek [5], majd

2004-ben a grafén kísérleti [6] előállítás. Ezek mindegyike exponenciális növekedést követett, és az 1985-ben indult három változat növekedését együttes exponenciális burkológörbe jellemzi.

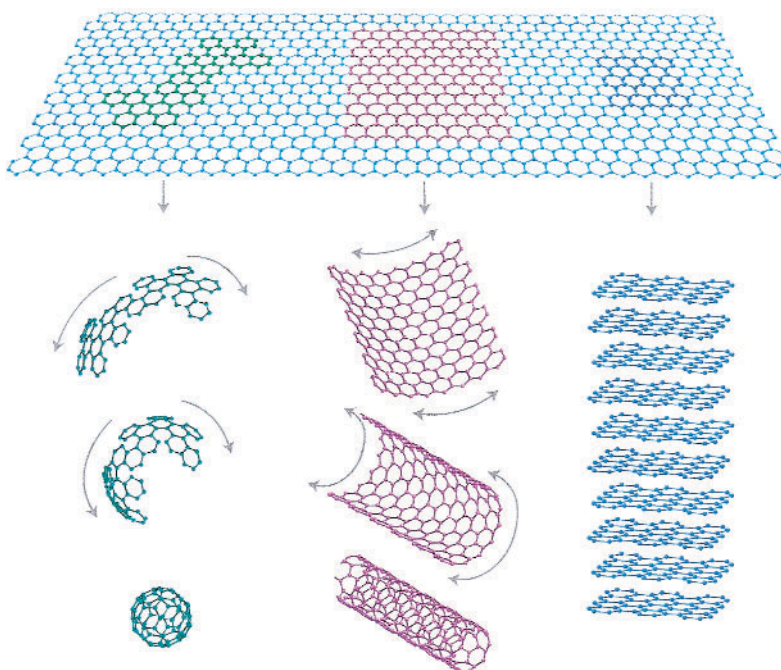
Mint előző közleményünkben vázoltuk, 1985-ben az új exponenciális fejlődés a grafitból indult ki. Ma már leírhatjuk, hogy a témában megindult teljes folyamat fordítva is feltételezhető, azaz nem feltétlenül a grafit → fullerének → szénnanocsövek → grafén az igazán jellemző fejlődési szekvencia, hanem a fordítottja is elképzelhető, azaz a grafén → szénnanocsövek → fullerének → grafit felépítési egymásutánosság is (2. ábra). Míg az első változatot értelmezhetjük Michelangelo mondása szerint, úgy, hogy minden kőben benne van a szobor, csak



1. ábra. Az ismeretek exponenciális-logisztikus növekedését ábrázoló görbesorok Price [1] nyomán a kristályos grafitból kiindult fejlődéshez adaptálva (a görbék nem méretarányosak)

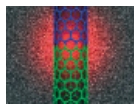
úgynevezett logisztikus görbét követ, mint az az 1. ábrán látható [1]. E fejlődési görbe elején a növekedés exponenciális, rendkívüli gyors szakaszát fokozatos lassulás követi, és a fejlődés egy laposodási, stacioner, mondhatni kimerültségi állapothoz vezet. Ez

2. ábra. A grafén → szénnanocsövek → fullerének → grafit szekvencia



¹ Exfoliation.

² Unzipping.



a felesleget kell róla eltávolítani, elképzelhetjük, hogy a grafitban is benne vannak, voltak a fullerének, a szénnanocsövek és a grafén, csak nem a szobrászsvő, hanem a lézersugár, a szikráztatás, a mikromechanikai hasításos hántolás vagy a kémia ollója (kicipázózás) kellett a megjelentetésükhöz.

E fokozatos eseményekkel már előző közleményeinkben is foglalkoztunk [7–9].

Előzmények

A grafén színrelépésének egyik legjellegzetesebb és legérdekesebb velejárója, kísérője a kétdimenzionalitás a természettudományban. A dimenziók fogalma végigkísérte a tudományt annak keletkezése óta, és ezzel a történelem folyamán megszámlálhatatlan műben foglalkoztak.

Érdekességként talán meg lehet itt említeni az angol Edwin A. Abbott 1884-ben A. Square (négyzög) szerzői álneven publikált, a mértani két dimenzióra utaló „Flatland” (Sík föld) c. novelláját. Ebben a szerző bevezeti az olvasót a két dimenzió különleges jelenségeibe [10]. Ennek analógiájára utalnak Geim és Macdonald [11] azzal, hogy az egyatomnyi, méhsejtszerű ráciban elrendezett szénatomok által megtestesített grafén jelenti az alapvető síkföldet. Ez a síkföld képezi a világegyetemben található legvékonyabb anyagot. Abbot művéről írta Isaac Asimov, hogy „a legjobb bemutatása a dimenziók észlelésének”. A könyv megjelenése óta számos kiadást ért meg, de mozifilmek és tv-műsorok is készültek belőle. A nagy sikerű „Cosmos” című tv-s előadás-sorozatának egyik epizódjában Carl Sagan a „Flatland”-et analógiaként használja a három fizikai dimenziótól eltérő dimenziók értelmezésére.

Grafén

Elméletileg a grafént már körülbelül hatvan éve tanulmányozzák [12–14] annak ellenére, hogy csak virtuális képződménynek tekintették [15]. Ugyanis feltételezték, hogy a szigorúan vett 2D kristályok termodinamikailag instabilak és így a valóságban nem is létezhetnek.

Úgy vélték, hogy az alacsony dimenzionalitású kristályrácokban jelentkező divergáló hőmérséklet-ingadozások miatt az atomok nagymértékű mozgása már az egymás közötti távolságokhoz lesz hasonló minden véges hőmérsékleten. Ezt a feltételezést kísérleti bizonyítékkal is alátámasztották [14]. A vékony fémrétegek olvadási hőmérséklete meredeken csökken a vastagság csökkenése során és a rétegek (fil-

mek) instabillá válnak néhány tucatnyi atomréteg esetében. Ezért egyatomnyi rétegek csak nagyobb 3D szerkezetek integrált részeiként, hasonló kristályrácsú egykristályok felületén voltak ismertek. Ilyen 3D alapfelület nélkül a 2D szerkezetű anyagokról feltételezték, hogy mint fentebb említésre került, nem is valóságosak – addig, míg 2004-ben kísérletileg fel nem fedezték a szabadon létező, például szuszpenzióként vagy függesztett lemezként létező grafént [15]. Ezek a 2D grafénlemezek nemcsak hogy folytonosaknak bizonyultak, hanem bennük a töltéshordozók több ezer atom közötti távolságokat is megtehetnek szóródás nélkül [16,17]. Bizonyítottá vált, hogy a grafénban a töltéshordozók tulajdonképpen Dirac-fermionok. Ezzel a felismeréssel kezdődött a fizika számára a grafén „aranykora”.

A grafén iránt való érdeklődés eddig főleg töltéshordozói egyedállóságának köszönhető.

A kondenzált szerkezetek fizikájában a Schödinger-egyenlet vezérli a világot, mivel általában magyarázni tudja a szilárd anyagok elektronikus tulajdonságait. Ezzel szemben a grafén kivételt képez, mivel töltéshordozói relativisztikus részecskékként viselkednek, és ezek egyszerűbben és természetesebben írhatók le a Dirac-egyenlettel.

Annak ellenére, hogy semmi különlegesen relativisztikus nincsen az elektronok szénatomok körüli mozgásában, azok kölcsönhatása a grafén méhsejtszerű rácsszerkezetének periodikus potenciáljával új kvázirészecskéket hoz létre, amelyek alacsony energiáknál mozogva a (2+1) dimenziós Dirac-egyenlettel precízen leírhatók. Ezek a tömeg nélküli Dirac-fermionoknak nevezett kvázirészecskék olyan elektronok, amelyek elvesztették m_0 maradék tömegüket, vagy esetleg tekinthetők olyan neutrínóknak, amelyek „e” elektrontöltést vettek fel.

A méhsejtszerű rácson kialakuló elektronhullámok relativisztikus jellemzése elméletileg már sok éve ismert. A grafén felfedezése viszont utat nyitott kvantum-elektrodinamikai (QED) kísérleti vizsgálatokra a grafén elektronikai tulajdonságainak mérésével.

Előállítás

Úgy tűnt, hogy alapvető fizikai és kémiai erők áthidalhatatlan kísérleti akadályokat állítanak egy valódi, egyatomnyi grafénlemez létrehozása elé.

A hagyományos kristálynövesztési eljárások sem segíthettek, mert a növekedési hőmérsékleteknél a hőingadozások a külön-

ben sík, nanométer méretű lemezeket eltorzítva háromdimenzióssá változtatják. A képződő 2D kristallitok minimalizálni igyekeznek felületi energiájukat, ezáltal elkerülhetetlenül belezuhannak például a szénkoromban gazdagon előforduló stabilis 3D szerkezetek valamelyikébe.

Hántolás

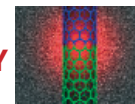
Mindezek ellenére léteznek utak e problémák megkerülésére. 3D szerkezetekkel való kölcsönhatás stabilizálja a 2D kristályokat növekedésük közben. Így például 2D kristályok készíthetők egy 3D kristály atomi felületén vagy szendvicsszerűen beszorítva két 3D kristálylap közé. De például azt is állíthatjuk, hogy a grafén eredetileg is létezik a grafitban mint van der Waals-kötések által összetartott grafénlemezek halmaza. Így reményeink lehetnek arra, hogy a természetet kijátszva ki vagy le tudunk választani (hántolni) a grafitról egyatomnyi kristálylemezeket olyan alacsony hőmérsékleten, hogy a lemezek a 2D növekedés magasabb hőmérsékleténél is csillapított, torzulatlan állapotban maradjanak.

Mikromechanikai hántolás

A valóságban grafénlemezek, mint ahogyan a fullerének és a szénnanocsövek, mindig is voltak körülöttünk. Egy grafitceruza által húzott vastagabb vonalban (törmelekben) a papírra dörzsölésből jól látható, különböző vastagságú grafitlemezek képződnek. A vastag lemezek között vékonyabb, csaknem átlátszó, egyatomnyi vékonyságú kristálylemezek is képződhetnek. Úgy tűnik, hogy a bonyodalom nem a grafitú előállításában, hanem annak a grafitörmelék szalmazaklásában való megtalálásában és az onnan való elválasztásában van.

Egy négyzetcentiméternyi felületet borító grafitörmelékben (ceruzanyomban) mindig jelen van néhány mikron méretű grafénkristallit is. Észlelésükre az elektronmikroszkópia sajnos nem alkalmas, mert nem képes megkülönböztetni az egyatomnyi nanolemezeket a különböző vastagságú grafitpikkelyektől.

A megoldást az nyújtotta, hogy a grafént nem papírhoz, hanem egy csiszolt szilíciumkocka felületéhez dörzsölték (hántolás). Ez a felület szivárványszíneket tükröz, és a grafénlemezek és a felületi szilícium oxidrétegének interferenciája egy enyhe, de jól észlelhető kontrasztot hoz létre. Szerencsére az emberi szem ezt a gyenge kontrasztot érzékelni tudja egy egyszerű optikai mikroszkópban. Ily módon még 100 μm felü-



letnyi grafénkristalitok is előállíthatók [18].

A grafit mikromechanikai hántolásának van egy olyan változata is, amelyiknél nyers mechanikai erőt alkalmaznak. Ehhez általában a „Nagy Rendezettségű Pirolitikus Grafitot” (NRPG) használják, ez a nemzetközi szakirodalomban általában Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG) elnevezéssel szerepel.

Az NRPG szénhidrogének 2000 K feletti hőmérsékleten való pirolízisével készül, és a keletkezett anyagot képződése után még magasabb hőmérsékleten izzítják. 3300 K feletti kezelés után a NRPG a grafit-egykristályhoz hasonló elektronikus, transport- és termikus tulajdonságokkal rendelkezik. Az NRPG polikristályos jellegű, de válogatott elektrondiffrakciós régiókban éles egykristályfoltokat mutat.

Az alkalmazás során a polírozott NRPG-szeletre Scotch ragasztószalagot tapasztottak, majd hirtelen lerántották a szeletről. Ezáltal a szalagon egy többrétegű képződmény maradt, amire ismétlődően ragasztószalagot tapasztva, újfenti lerántásokkal eljutottak a nanoméretű grafénlapocskáig [17,18].

A Scotch ragasztószalagról való leválasztás acetonnal történt, amit bőséges vízzel és propanollal való mosás követett, majd a propanolos oldatban való ultrahangos kezelés a grafénlemezeket elválasztotta a vastagabb grafitlapoktól.

A fenti módszerekkel szintén körülbelül 100 μm felületű grafénlemezeket sikerült előállítani. A jó minőségű, e körül a méret körüli grafénlemezek vitathatatlanul megfelelőek a legtöbb alapvető fizikai vizsgálatához, elveket ellenőrző berendezéshez, sőt esetleg bonyolult elektronikai kapcsolatokhoz is.

Azonban a mikromechanikai-dörzsölési-kiszakítási eljárások biztosan nem képezhetik alapjait ipari méretű gyártásnak.

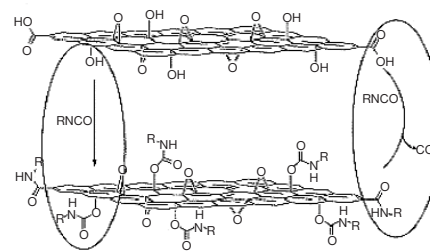
Kémiai hántolás

A grafit-oxid a salétromsav és kálium-klorát vagy a kénsav, kálium-nitrát és kálium-permanganát keverékének grafittal való reakciójával hozható létre. A grafitrétegekben az atomok közötti kötések inerte, kivéve, ha a grafitrácsban hibahelyek, például hiányzó szénatomok vannak. A grafitfelületen képződő egyik kémiai képződmény az epoxihíd, amiben háromszöget alkotva egyetlen oxigénatom két szomszédos szénatomhoz kötődik. Ezek az epoxihidak a grafitrács széteséséhez vezethetnek.

Mindegyik epoxihíd erősen feszül, mert a tartalmazott szénatomok geometriája

megváltozott. Amíg a hidas atomok eredetileg csak más szénatomokhoz kötődtek egy sík, hatszöges, méhsejtszerű elrendezésben, most egy, a rács felülete fölött elhelyezkedő oxigénatomhoz kapcsolódnak egy rácsbéli szénatom helyett és ezáltal csaknem háromdimenziós torzított formát vesznek fel. Ez a geometria nem illik bele a maradék rácsba, mert ez körülbelül olyan lenne, mint amikor egy négyszögletes dugót szeretnénk egy kerek lyukba tuszkolni. Mechanisztikusan, az oxigénatom apró ékként működik, félrelökve a hidak szénatomjait, szétfeszítve a szén-szén kötéseket. Az epoxidcsoportok elég feszültséget hoznak létre az érintett szénlemezekben, hogy az elszakítsa az eredeti szénkötéseket. A grafit-nanoszerkezetek oxidatív hántolása sokat ígérő módja a grafit-oxid képződésének.

Innen a grafénig nem egyszerű, de járható út vezet. Minden grafit-oxid-réteg tulajdonképpen grafén-oxidnak is tekinthető [20]. Nemrég kimutatták, hogy a grafit-oxid, az érintetlen grafitban diszpergált sp^3 -hibridizált hidroxil- és epoxidcsoportokat tartalmazó szénatomokból áll. A lemezek belső és felső felületén sp^2 -hibridizált szénlemezek szélén karbonil- és karboxilcsoportok helyezkednek el. Ennek következtében a grafén-oxid hidrofíll és kolloid szuszpenziókat képezve vízben könnyen diszpergálódik. Viszont hidrofíll jellege folytán közvetlen hántolása szerves oldószerekben nem kedvező. Ez valószínűleg a lemezek közötti erős, egymáshoz közeli oxigénekkel alkotott hidrogénkötéseknek tulajdonítható. A víztől eltérően a szerves oldószerek képtelenek a lemezek közötti terekbe való behatolásra és a hidrogénkötések felszakítására, ezáltal megakadályozva azok hántolását. Azonban abban az esetben, ha a hidrogénkötésű donorcsoportok sűrűsége kémiai funkcionálizálással csökken, a grafén-oxid-lemezek kevésbé hidrofíllekké válnak, a lemezek közötti hidrogénkötések erőssége enyhül, megengedve a szerves oldószerekben való hántolást. A grafit-oxid funkcionálizálása lehetővé teszi több származék előállítását [22], például sikeresen oldották meg a grafit-oxid butil-amminnal interkalált szililálását [23].



3. ábra. Grafén-oxid izocianáttal való kezelése. A szerves izocianátok hidroxil- (bal ovális) és karboxil- (jobb ovális) csoportjaival reagálva karbamát- és amidcsoportokat képeznek [25]

Rövidre rá kimutatták, hogy a grafit-oxid szerves izocianátokkal való kezelése a széleken lévő karboxil- és a felületi hidroxilcsoportok derivatizációjához vezethet amidok, illetve karbamát-észtereken keresztül (3. ábra). Ez jelentősen megváltoztatja a grafit-oxid hántolási viselkedését, és lehetővé teszi a grafit-oxid szerves oldószerekben egyedi grafén-oxid-lemezekké való hántolhatóságát. Ezek végleges átalakítása grafénlemezekké hidrazinoldattal való redukcióval történik.

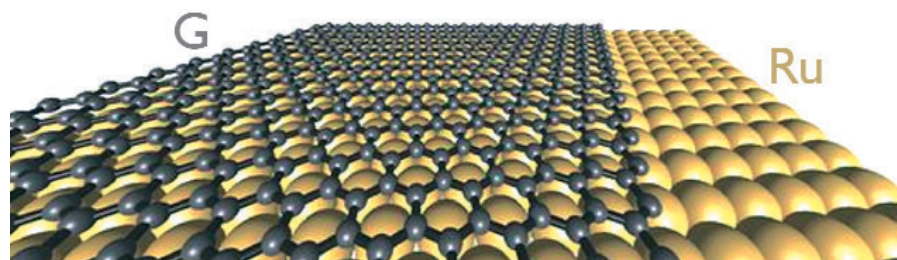
Epitaxiális növesztés

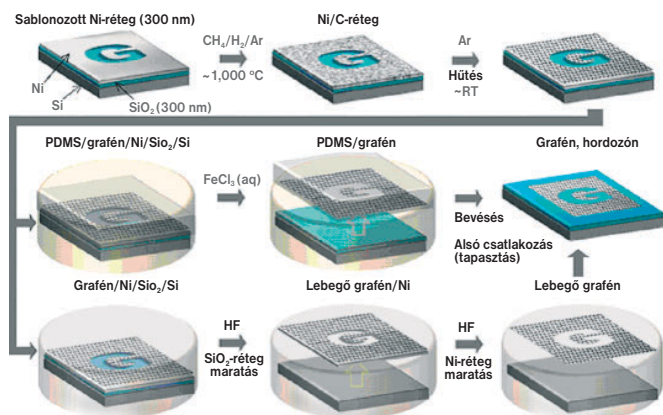
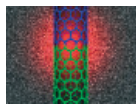
Az epitaxiális növesztés során egy szubsztrátum atomi szerkezetét használják a grafénlemez kialakítására. A grafénlemez a szubsztrátum szerkezete által ellenőrzött, rétegszerűen képződik. Így került például alkalmazásra szubsztrátumként a ruténium. A szénatomokat magas hőmérsékleten (1150 $^{\circ}\text{C}$) abszorbeáltatták a ruténiumba, majd az együttest 850 $^{\circ}\text{C}$ -ra hűtötték. Ezáltal a szén jelentős mennyisége a ruténium felületére diffundált, ahol vékony grafénréteget képezett (4. ábra) [26]. Hasonlóan sikeres próbálkozásokról számoltak be SiO_2 -szubsztrátum alkalmazásával [27].

Etil-alkohol nátriumos redukciója

Újabban, bizonyos mértékig meglepő módon, a grafén közvetlen kémiai szintézisét is megvalósították. Ez a szerzők szerint gramm-

4. ábra. Ruténiumon epitaxiálisan növesztett grafén [26]





5. ábra. Sablonozott grafénlemez előállítása kémiai gőzlerakódással és maratással [29]

nyi mennyiségű grafén-előállításra is alkalmas. Az eljárás során etil-alkoholt reagáltattak nátriummal, és ez egy köztes terméket eredményezett, amit pirolizálva grafénlemezeké olvadákhöz jutottak; ezt enyhén ultrahangos szonikálással diszpergálták [28].

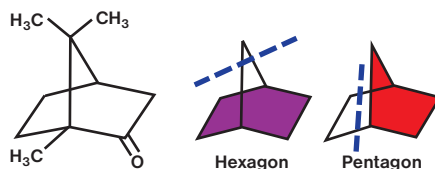
Kémiai gőzlerakódás (KGL)³

Több mint negyven éve ismeretes, hogy szénhidrogén-gőz-lerakódás (KGL) vékony grafitréteget tud létrehozni reaktív nikkelt vagy átmeneti fémkarbid-felületeken. Azonban a nikkellapokra adszorbeált jelentős szénmennyiségek miatt grafénlemezek helyett inkább vastag kristályos grafitréteg képződik.

E probléma megoldására vékony, körülbelül 300 nm-nyi nikkelréteget SiO₂/Si szubsztrátumra vittek fel elektronsugaras párologtatással, majd ezt az együttest egy kvarccsőben argon áramoltatása közben 1000 °C-ra hevítették. Metán-gázkeverék (CH₄:H₂:Ar = 50:65:200) áramoltatásával hasonló hőmérsékleten, 25 °C-ra való lehűtés után grafénlemezek képződött a nikkel felületén. A nikkelréteg vastagságának maratással való változtatásával a grafénlemezek száma beállítható. A nikkelrétegek maratása különösen fontos akkor, amikor a grafénlemezek más szubsztrátumra való átvitelével elektronikus kapcsolásokat kell létrehozni. Így például 1 M-os FeCl₃-ot alkalmaztak oxidáló maratószerként a nikkelrétegek eltávolítására. Emellett egy száraz átviteli módszert is alkalmaztak a grafénfilm átvitelére. Ehhez egy lágy, polidimetilsziloxán (PDMS) alátétet visznek fel KGL-lel a nikkelszubsztrátumhoz lerakódott grafénlemezre. Alóla a nikkelfilmet FeCl₃-dal való

maratással távolítják el. A rugalmas PDMS-en maradó film ezután áthelyezhető bármilyen kiválasztott szubsztrátumra [29]. A teljes előállítási folyamatot az 5. ábra mutatja be.

KGL-eljárást kámforgőz lerakódásával is alkalmaztak grafénlemez előállítására [30].

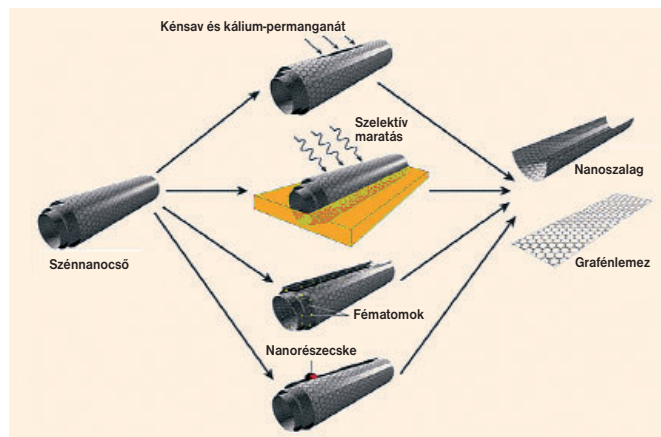


6. ábra. Kámformolekula szerkezete és szétesése hatszögű gyűrűkre [30]

A kámforgőz hatszögű és ötszögű gyűrűkből és metilcsoportokból áll (6. ábra). Pirolízissal a metilcsoportok könnyen eltávolíthatók. A nikkelszubsztrátumon elvégzett pirolízis egységes grafénlemezt eredményez.

Szénnanocsövek hosszanti felhasítása

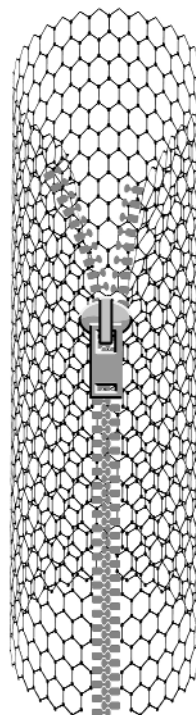
Valószínűleg a grafén jövőbeni ipari méretű alkalmazására a legsokatígért eljárás a ma már könnyen és aránylag olcsón hozzáférhető egyfalú vagy többfalú szénnanocsövek hosszanti felhasítása jelenti. Ezen eljárás megvalósításához több lehetőséget is kidolgoztak, mint azt a 7. ábra bemutatja [31]. Értelemszerűen egy nanocső felhasítása peremméretének megfelelően keskeny nanoszalagot eredményez. E szalagok elektronikai szempontból különösen vonzóknak bizonyultak, ugyanis 10 nm körüli vagy annál kisebb szélesség esetében a grafénszalagokban az elektronok a szalag hosszában kénytelenek mozogni és ennek eredményeként a grafén félvezetőként viselkedik.



7. ábra. Egyfalú szénnanocső sematizált kicipzározása [31]

Kicipzározás

Mivel az egyfalú szén-nanocsövek tulajdonképpen összecipzározott grafénhengernek is tekinthetők, a hengerek kicipzározásának gondolata nyilvánvalónak ígérkezett (8. ábra).

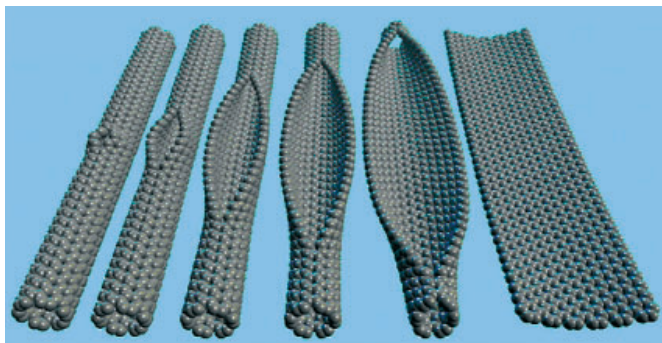
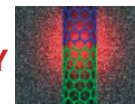


8. ábra. Grafénnanoszalag előállítása kicipzározással (grafikai vázlat)

Oxidációs kicipzározás

Többfalú nanocsöveket tömény kénsavban szuszpendálva, azután egyórás kálium-permanganátos oxidálással szobahőmérsékleten (22 °C), majd 55 °C-on újabb egyórás reagáltatással grafén-oxid nanoszalagokat állítottak elő. Ezek könnyen oldódtak vízben (12 mg·ml⁻¹) és más poláros szerves oldószerekben. Annak ellenére, hogy úgy tűnik, hogy a nanocsövek kicipzározása fokozatosan és egyenes vonalban történik, mint a 9.

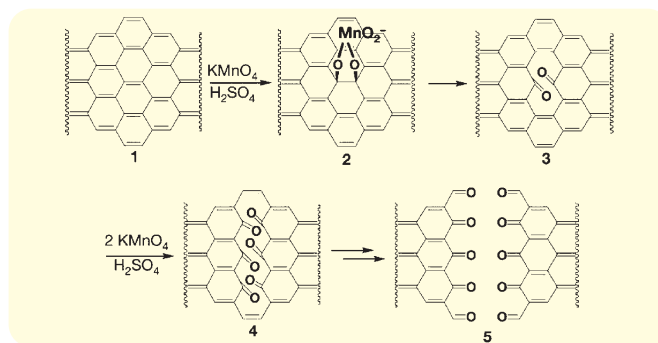
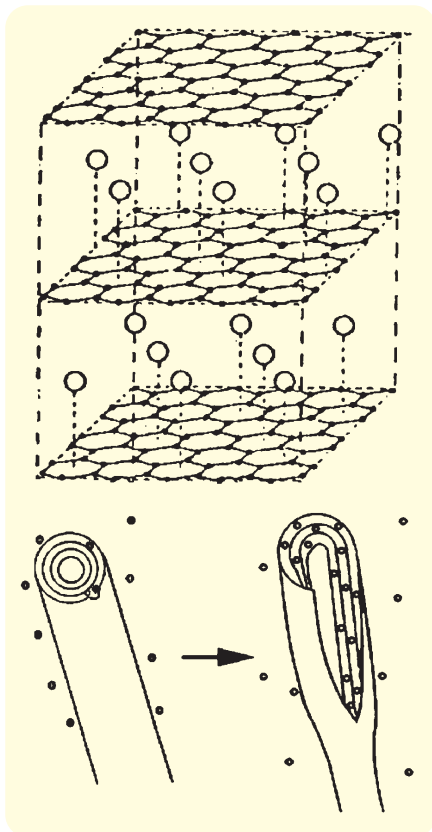
³ Chemical Vapour Deposition (CVD).



9. ábra. Egyfalú szénnanocső fokozatos kémiai kiczipázása [32]

ábrán látható, a kiczipázás pontos iránya még nem ismeretes. A kiczipázás kémiai mechanizmusa a 10. ábrán leírt módon játszódik le. Ezt az alkének már ismert permanganátos oxidálására alapozták. A következő sebességhatározó lépés a mangánát-észter képződése, ami további oxidálással a dehidratáló közegben dionhoz vezet. A képződött ketonok szomszédsága eltorzítja a β, γ -alkéneket, ezáltal hajlamosabbá téve őket az újabb permanganátos oxidációra. A reakció előrehaladtával a β, γ -alkének feszülése enyhül, ezáltal a karbonil mozgásához több hely adódik. Azonban a kötésszög által okozott növekvő rés (vagy re-

11. ábra. Grafit-interkaláció és az interkalált többfalú szénnanocső kiczipázása [38]



10. ábra. Fokozatos oxidációs kiczipázás reakciómechanizmusa [32]

pedés, amennyiben az a nanocső végén képződik) egyre reakcióképesebbé teszi a β, γ -alkéneket. Tehát amint ez a felszakadás létrejön, a nanocső további kiczipázása fokozódik. A ketonok tovább reagálhatnak O-protonált formáikon keresztül egészen karboxilsavakig, és ezek szegélyezik a nanoszalagok peremét. Végül a kötőszögek lazulása által okozott feszülés enyhülése lassítja a dionképződést és kiczipázást, és ez okozza a nanocső teljes szétnyílását.

Interkalációs kiczipázás

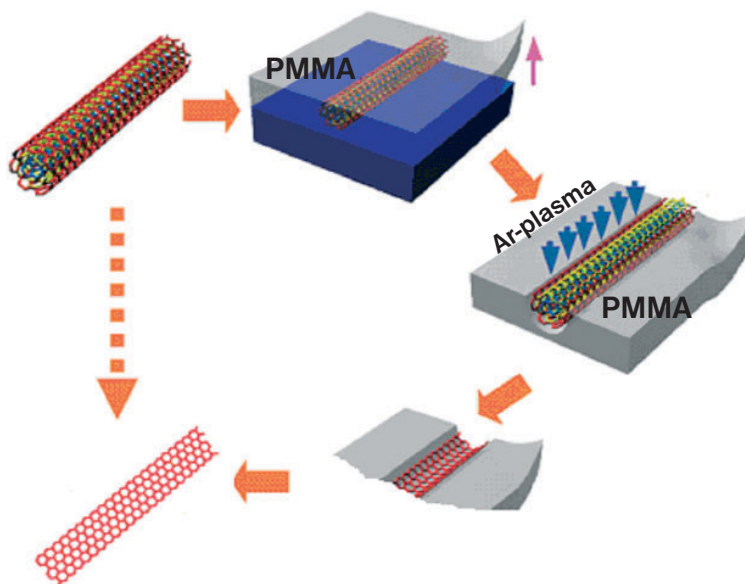
A grafitrétegeket összetartó gyenge van der Waals-kötések révén a rétegek közé interkalációval K^+ , Na^+ , Br^- , I^- és még számos elemréteg ékelődhet be. Lévéen, hogy a többfalú nanocsövek tulajdonképpen összecsavart grafénnanohengereknek tekinthetők, valószínűnek látszott, hogy az interkalálást ez utóbbiakban is meg lehet valósítani. Nemrég ezt kísérletileg is igazolták [34]. Az ammóniával és lítiummal interkalált nanocsöveket savval kezelték, majd hirtelen felhevít-

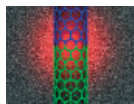
tették, ami a nanocsövek egy részének szétfeszítéses kiczipázásához, illetve nanoszalagokhoz, részben kinyílt nanocsövekhez és grafénnanolemezekhez vezetett (11. ábra).

Kiczipázás argonplazmás maratással

Mint minden szénnanocső kiczipázásánál, az egyik kihívást annak a lehetőségnek a megteremtése jelenti, hogy a nanocsövek hosszukban nyíljanak szét anélkül, hogy keresztmetszetükre sor kerülne. A nemrég kidolgozott eljárás során [35] a 4–8 nm átmérőjű, többfalú nanocsöveket előbb egy maratási tokként szolgáló lágy polimetilmetakrilát (PMMA) rétegbe ágyazták (12. ábra). A körülbelül 300 nm vastagságú rugalmas PMMA-réteg szilárd szubsztrátumaként Si szolgált. Száradás után a PMMA-réteget KOH-oldattal leoldották és a PMMA-ban rögzített többfalú nanocsőfilmet többszöri 10 W-os argonplazma-kezelésnek vetették alá. A PMMA-rétegnek köszönhetően külső nanocsőrétegek váltak le grafén-

12. ábra. Plazmamaratásos nanocső-kiczipázás [35]

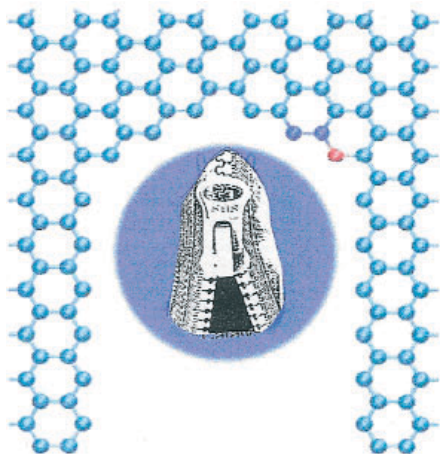




nanoszalag formájában acetongőz hatására, és ezt a polimer maradványok eltávolításának érdekében 300 °C-ra izzították.

Nanocsövek katalitikus kicipzározása

Az ollózásos kicipzározásnak elnevezett eljárásnál [36] a nikkel-, illetve vas- [37] katalizátoros hidrogénezéssel hasították fel a



13. ábra. Katalikus nanocső-kicipzározás (pirossal: a fémnanorészecske) [36]

szénnanocsöveket. Nanoméretű nikkel- vagy vasrészecskéket frissen hántolt, nagy rendezettségű pirolitikus grafit (NRPG/HOPG) felületére rétegeltek. Ezután a grafitréteget magas hőmérsékleten Ar/H₂ áramban edzették. A keletkezett grafénlemezek élszerkezetét a rétegezett fémrészecskék mérete határozza meg (13. ábra).

Alkalmazások

Ami a grafén gyakorlati alkalmazásait illeti, számos vonalon folynak világszerte kutatások. A grafén nagy felület/tömeg arányát és nagy vezetőképességét reménykeltőnek tekintik kompozit anyagok és elektromos akkumulátorok előállítására. Atomi vékonysága és fényáteresztő képessége biztató lehetőségeket ígér az elektronmikroszkópiában, mechanikai robusztussága és súlytalansága jobb mikromechanikai rezonátorokat tehet lehetővé. Ugyancsak sokat ígérő a külső elektromos tér által való hangolhatósága szupravezető tranzisztorok és rendkívül érzékeny kémiai detektorok létrehozásában [38]. Hidrogéntárolási kapacitásához is komoly reményeket fűznek [39]. Különösen biztatónak tekinthető a szilícium helyettesítése grafénnel: így még vékonyabb integrált áramkörök készülhetnek. Ugyanis feltételezik, hogy a szilícium alapvető tulajdonságainak a lehetőségei 15–20 éven belül ki-

merülnek – akkor, amikor az egyedi áramkörök mérete 10 nanométerre csökken.

A grafén rendkívül finoman beállítható, valószínűleg egyetlen benzolgyűrűig, más egyatomnyi sík rétegű, az elektronikai iparban használt anyagoktól – például az szilíciumtól vagy a fémektől – eltérően stabil és vezetőképes marad a molekulaméretnél is. Gordon Moore, az elektronikai ipar egyik úttörője körülbelül 40 éve kimutatta, hogy az egységnyi felületre felvihető tranzisztorok száma körülbelül 18 hónaponként megkétszereződik. Ez a jövődőlés Moore törvényeként vált közismertté. A grafén alkalmazása esetleg a Moore-törvény érvényességének meghosszabbításához is vezethet.

Befejezés

Befejezésül talán röviden említésre érdemes a grafén valószínűleg egyedülálló tulajdonságát tükröző két ígéretes tény. A grafénban szobahőmérsékleten rezgő atomok körülbelül 1,0 mikroohm/cm értékű rezisztivitást hoznak létre (a rezisztivitás az elektromos ellenállás fajlagos mértéke; egy anyagdarab ellenállása egyenlő a rezisztivitásával szorozva az anyagdarab hosszával és osztva keresztmetszetének felületével). Ez az érték a grafén esetében körülbelül 35%-kal kedvezőbb az ezüsténél. Az ezüst jelenleg a szobahőmérsékleten mutatott legkisebb rezisztivitású anyag.

A másik különlegesség az atomméretnél mért mechanikai szilárdság. Ha azt az erőt vesszük alapul, ami egy vízespohárra feszített műanyag fólia ceruzával való átszúrásához szükséges, akkor ha egy pohár nyílására műanyag fólia helyett grafénlemez helyeznénk, a felületet átszúrandó ceruza átszúrás nélkül elbírná a ceruza végén egyensúlyozó személygépkocsi súlyát. ●●●

IRODALOM

- [1] D. J. deSolla Price, Kis tudomány, nagy tudomány, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1976.
- [2] Braun Tibor, Magy. Kém. Lapja, (2007) 62, 109.
- [3] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, F. R. Curl, R. E. Smalley, Nature, (1985) 318, 162.
- [4] W. K. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Hoffman, Nature, (1990) 347, 354.
- [5] S. Iijima, Nature, (1991) 354, 56.
- [6] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, Proc. Nat. Acad. Sci. (USA), (2009) 102, 10451.
- [7] Braun Tibor, A káprázatos C₆₀ molekula, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1996.
- [8] Braun Tibor, Szénzférák zenéje. Fullerénkémiái kalandozások, Akadémiai Kiadó, Budapest, 2000.
- [9] T. Braun (Ed.), Nuclear and Radiochemical Approaches to Fullerenes Science, Kluwer, Dordrecht, 2000.
- [10] E. A. Abbott, Flatland: A Romance of Many Dimensions, Seely & Co., 1884.
- [11] A. K. Geim, A. H. MacDonald, Phys. Today, Aug (2007) 35.

- [12] P. R. Wallace, Phys. Rev., (1947) 71, 622.
- [13] J. W. McClure, Phys. Rev., (1956) 104, 666.
- [14] J. C. Slonczewski, P. R. Weiss, Phys. Rev., (1958) 109, 272.
- [15] E. Fradein, Phys. Rev., B, (1986) 33, 3263.
- [16] N. D. Mermin, Phys. Rev., (1958) 176, 250.
- [17] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Science, (2004) 306, 5696, 666.
- [18] <http://www.grapheneindustries.com>
- [19] J.-L. Li, K. N. Kudin, M. J. McAllister, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay, R. Car, Phys. Rev. Lett., (2006) 96, 176101.
- [20] M. Hirata, T. Groton, M. Ohiva, Carbon, (2005) 43, 303.
- [21] A. Lerf, H. He, T. Riedl, M. Forster, J. Klinowski, J. Phys. Chem. B, (1998) 102, 4477.
- [22] A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski, Solid State Ionics, (1997) 101–103, 857.
- [23] I. Matsuo, T. Fukunaga, T. Fukutsuka, I. Sugie, Carbon, (2004) 42, 2117.
- [24] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Domnet, K. M. Kohlhaas, E. Zimney, E. A. Starch, R. D. Pinner, SonBinh T. Nguyen, R. Ruoff, Nature, (2006) 442, 282.
- [25] S. Stankovich, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, Carbon (2006) 44, 3342–3347.
- [26] P. W. Sutter, J.-I. Flege, E. A. Sutter, Nature, Phys., (2008) 6 April.
- [27] M. Ishigami, J. H. Chen, W. G. Cullen, M. S. Fuhrer, E. D. Williams, Nano Lett., (2007) 7, 1643.
- [28] M. Conchair, P. Thornardson, J. A. Stride, Nature, Nanotech., (2009) 4, 30.
- [29] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Yang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, Ph. Kim, J.-Y. Choi, B. H. Hong, Nature, (2009) 457, 706.
- [30] P. R. Somani, S. P. Somani, M. Umeko, Chem. Phys. Lett., (2006) 430, 56.
- [31] M. Terrones, Nature, (2009) 458, 845.
- [32] D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, J. R. Lomeda, A. Dimiev, B. K. Price, J. M. Tour, Nature, (2009) 458, 672.
- [33] T. Enoki, M. Suzuki, M. Endo, Graphite Intercalation Compounds and Applications, Oxford University Press, NY, 2003.
- [34] A. G. Cano-Marquez, F. J. Rodriguez-Macias, J. Campos-Delgado, C. G. Espinosa-Gonzalez, F. Tristan-Lopez, D. Ramirez-Gonzales, D. A. Cullen, J. Smith, M. Terrones, Y. I. Vega-Cantu, Nano Lett., (2009) 9, 1527.
- [35] L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, H. Dai, Nature, (2009) 458, 877.
- [36] L. Ci, Z. Ku, L. Wang, F. Ding, K. F. Kelly, B. I. Yakobson, P. M. Ajayan, Nano Res., (2008) 1, 116.
- [37] I. S. Datta, D. R. Strachan, S. M. Khamis, A. T. C. Johnson, Nano Lett., (2008) 8, 1912.
- [38] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, Nature Materials, (2007) 6, 652.
- [39] S. Patchkovskii, J. S. Tse, S. N. Yurchenko, L. Zhechker, T. Heine, G. Seifert, Proc. Nat. Acad. Sci., (2005) 102, 10439.

ÖSSZEFOGLALÁS

Braun Tibor: A kétdimenziós nanokémia ígéretes világa. Grafén: a grafit hántolásától a szénnanocsövek kicipzározásáig

A dolgozat a fullerének és a nanocsövek után a kristályos grafit kutatása harmadik hullámának tekintett grafén felfedezésével foglalkozik, kiemelve az erre az anyagra vonatkozó egyedülállóságot a kémiai két dimenzió vonatkozásában. Ismerteti a grafén elméleti fontosságát és elektronikai tulajdonságait, majd részletezi az előállítás sokrétű és bonyolult folyamatait.