

Grafen: zvijezda je rođena, Nobelova nagrada za fiziku 2010. godine

Marko Kralj¹

Andre Geim i Konstantin Novoselov

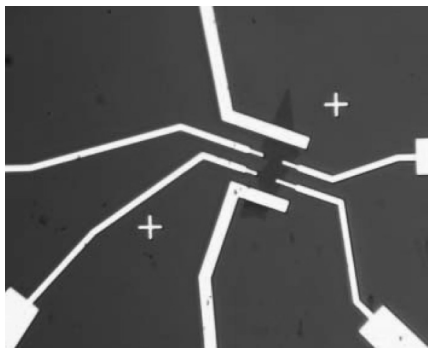
U ovom tekstu pokušat ćemo vam dočarati što stoji iza Nobelove nagrade za fiziku dodijeljene u 2010. godini koja nagrađuje poticaj i vrlo turbulentna istraživanja koja su se od otkrića do dodjele odvijala u neobično kratkom periodu od samo šest godina. Svakako se može reći da je sve za što je, počevši od 1901. godine, dodijeljena Nobelova nagrada za fiziku od neprocjenjive važnosti. Međutim, uobičajena je situacija da se Nobelova nagrada dodijeli i nekoliko desetljeća nakon prvotnog otkrića. Jedan primjer iz prošlosti koji to slikovito dočarava je dodjela nagrade 1986. godine [1], kada je nagrada dodijeljena Ernstu Ruski za dizajn prvog elektronskog mikroskopa, te Gerdu Binnigu i Heinrichu Rohreru za dizajn prvog pretražnog tunelirajućeg mikroskopa. Naime, dok je prvi elektronski mikroskop Ruska konstruirao 1933. godine, prvi pretražni tunelirajući mikroskop Binnig i Rohrer konstruirali su 1981. godine. Oba otkrića su od ogromnog fundamentalnog značaja, ali da ih se nagradi ovom najprestižnijom nagradom u jednom slučaju prošlo je 53, a u drugom netipično kratki period od samo 5 godina.

No, pustimo prošlost na stranu i vratimo se na početak listopada 2010., kada je u cijelom znanstvenom svijetu i šire, kao bomba odjeknula vijest da su Andre Geim i Konstantin Novoselov sa Sveučilišta u Manchesteru za svoje "inovativne, revolucionarne, pionirske eksperimente na dvodimenzionalnom materijalu grafenu" dobili Nobelovu nagradu za fiziku [2]. Ono što je također znakovito je da su oba znanstvenika ruskog porijekla, već dulje vrijeme rade kao tim i relativno su mladi. Sinergija timskog rada, očito je ključni element za ovu nagradu. Konstantin Novoselov u momentu kada mu je dodijeljena nagrada navršio je tek 36. godinu. Andre Geim (52 godine) je prva osoba koja je dobila Nobelovu nagradu i parodijsku varijantu Nobelove nagrade, takozvani *Ig Nobel*. Naime, Ig Nobel se dodjeljuje za dostignuća koja najprije nasmiju ljude, a potom ih navedu na razmišljanje. Geim je tu nagradu dobio 2000. godine za primjenu magneta u fenomenu levitacije žaba [3]. Iako je u istraživanju grafena bilo očito da rade na nečem vrlo velikom, kako su više puta kasnije izjavili, ni sami dobitnici nagradu nisu očekivali tako skoro. Kako će vam nastavak ovog teksta pokazati, radi se o otkriću koje ima ogromni potencijal za skorbu primjenu i dobrobit čovječanstvu. Moguće različite primjene grafena u tehnologiji uključuju: ultra-brze tranzistore, zaslone osjetljive na dodir, solarne ćelije, izuzetno čvrste materijale, detektore jako malih količina raznih plinova, sekvencioniranje DNA, itd. To je Geimu i Novoselovu bilo jasno od samog početka. I, dok bi se pod tim dojmom možda određeni broj znanstvenika fokusirao na vlastitu financijsku dobit, trošenjem vremena na prijave patenata, traženje investitora i smišljanje konkretnih uređaja kojima će se okoristiti, Geim i Novoselov nisu gubili niti sekunde. Od samog su se početka, bez osvrtnja na materijalnu dobit, usmjerili prema fizici i istraživanjima. To ih je brzom rutom, poput dobrog njemačkog autoputa na kojem

¹ Autor je znanstveni savjetnik na Institutu za fiziku u Zagrebu. Voditelj je niza znanstvenih projekata (HrZZ, strukturni fondovi EU, bilaterale, . . .), kojima su predmet istraživanja atomski tanki materijali. E-pošta: mkralj@ifs.hr. Članak je objavljen šk. god. 2010/11.

nema ograničenja brzine, odvelo direktno u Stockholm da iz ruku njegovog visočanstva, švedskog kralja Carla XVI Gustafa preuzmu najznačajniju nagradu u domeni temeljnih istraživanja.

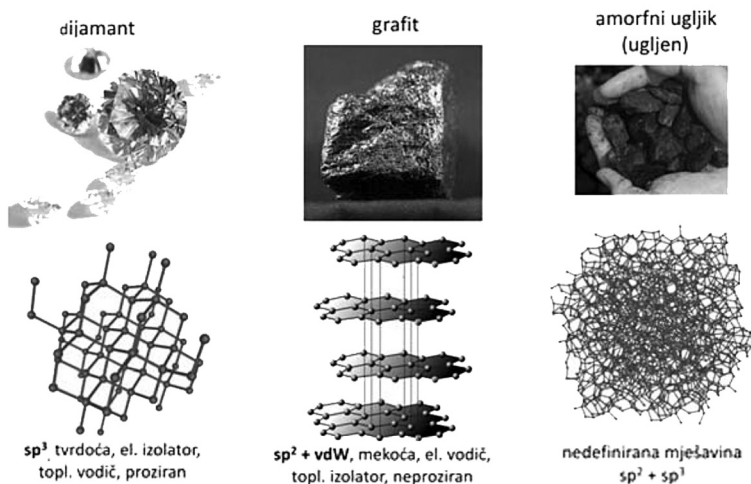
Ključna zbivanja 2004. i 2005.



Slika 1. Grafenski tranzistor snimljen optičkim mikroskopom. Grafenska fleka dužine $10\ \mu\text{m}$ na podlozi od silicij-dioksida, kontaktirana sa šest zlatnih kontakata.

Prije nego se detaljnije pozabavimo materijalom koji je predmetom ove Nobelove nagrade, osvrnimo se kratko na ključne momente, koji su temelj svega što se kasnije dogodilo u istraživanjima grafena i što je zapravo otvorilo nove intenzivne aktivnosti u laboratorijima širom zemaljske kugle. Naime, Geim i Novoselov i njihovi suradnici, uspjeli su dobiti strukturu, koja se sastojala od samo nekoliko ili, krajnje ključno za fiziku i ovu nagradu, od samo jednog jedinog atomskog sloja grafita. Na takve uzorke su spojili minijaturne kontakte, te su potom mjerili svojstva vođenja elektrona kroz taj materijal [4]. Oni su zapravo napravili tranzistor baziran na materijalu grafenu. Jedna takva struktura prikazana je na slici 1, gdje je grafen mala tamna fleka veličine svega deset mikrometara koju dodiruju svijetle linije, tj. zlatni kontakti [5]. Dodatno, osim svojstva vođenja elektrona, Geim i Novoselov specifično su promatrali kako se elektroni u grafenu ponašaju pod utjecajem magnetskih polja. Ti rezultati objavljeni su u dva članka: prvi rad objavljen je pod kraj 2004. u časopisu Science [4], a drugi krajem 2005. u časopisu Nature [6], u dva svjetski najeminentnija znanstvena časopisa. Istovremeno je i nekoliko drugih grupa u svijetu savladalo metodu proizvodnje takvih uzoraka, pa je u istom broju časopisa Nature iz 2005., objavljen rad grupe sa Sveučilišta Columbia, koji je uz spomenuta dva rada Geima i Novoselova, ključan za globalno poticanje ovog novog smjera istraživanja novog materijala grafena. U dijelu znanstvene zajednice još se i danas raspravlja da li je to prvenstvo zaista u rukama Geima i Novoselova, osobito jer je 2004. godine objavljen još jedan rad na malo drugačijim grafenskim uzorcima, koji je doduše ostavio puno manje odjeka u znanstvenim krugovima [7]. Kako god bilo, područje istraživanja grafena, koje su pobudili Geim i Novoselov i u kojem imaju vodeću ulogu, rijetko je viđena pojava, čak i u današnje doba, kada znanstvenici čak i u eksperimentalnom smislu mogu vrlo brzo prilagoditi svoje interese istraživanja novim temama.

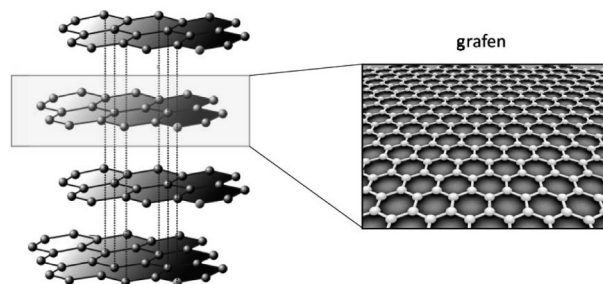
Ugljik i grafen



Slika 2. Najpoznatije alotropske modifikacije ugljika: dijamant, grafit i amorfni ugljen.

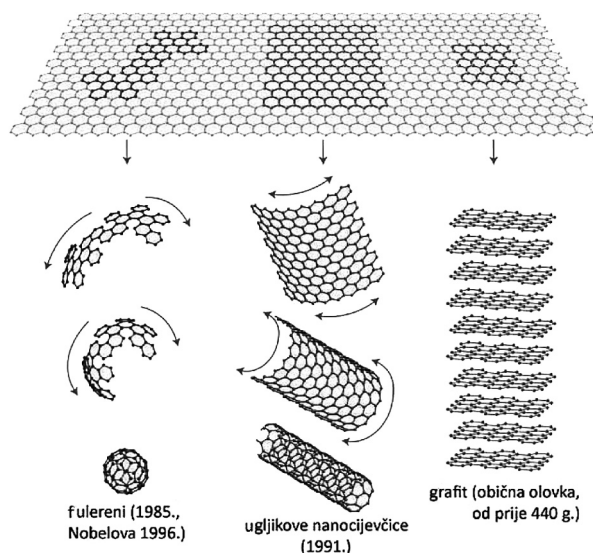
Da bi se razumjela svojstva grafena, potrebno je razumjeti atom ugljika. Ugljik je jedan od najfascinantnijih atoma u periodnom sustavu elemenata. Pojavljuje se na šestom mjestu, odnosno jezgra mu se sastoji od šest protona, a omotač od šest elektrona. Broj neutrona u jezgri može biti različit, ovisno o kojem se izotopu ugljika radi. U elementarnom obliku, ugljik se manifestira kroz niz raznih pojavnosti, ili, kako se još kaže, alotropskih modifikacija. O osnovnim alotropskim modifikacijama ugljika, svi učimo u školi i najpoznatije su pokazane na slici 2. Ovdje se bavimo ugljikom u kontekstu njegove elementarne pojavnosti kao grafen, ali ne smijemo zaboraviti da je ugljik baza organskih molekula, time i života, pa mu i to daje osobiti značaj.

Ugljik je otkriven u prethistoriji i bio je poznat najranijim civilizacijama u obliku drvenog ugljena i čađe. Metoda dobivanja drvenog ugljena kako se radi 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 pokazao da je grafit također ugljik, iako se za grafit do tada vjerovalo da je oblika olova. To je vrlo fascinantno, jer te različite alotropske modifikacije ugljika imaju bitno različita svojstva. Osobito grafit i dijamant, u smislu električne i termalne vodljivosti, tvrdoće, optičkih svojstava, imaju potpuno oprečna svojstva.



Slika 3. Grafen je jedna atomska ravnina grafita.

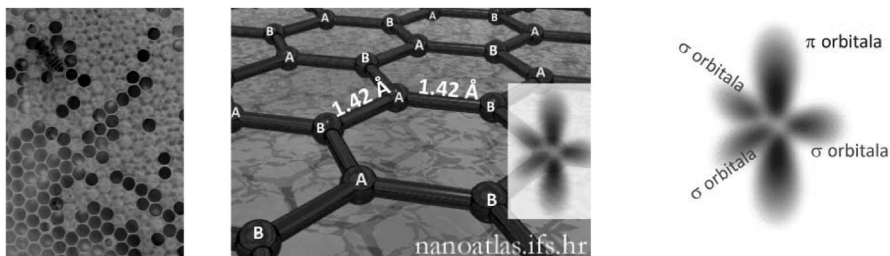
U novijoj povijesti, grafen je konceptualno poznat preko 50 godina. Naime, u teorijskom modeliranju svojstava grafita, sredinom prošlog stoljeća, korištena je samo jedna atomska ravnina. To nas zapravo vodi na jednostavnu definiciju grafena: grafen je jedna atomska ravnina grafita, kako je prikazano na slici 3.



Slika 4. Grafen: majka svih grafitских formi.

Slika 4 zorno pokazuje usku strukturnu povezanost grafena i ostalih, tzv. grafitских formi [8]. Otkrića molekula fulerena i ugljikovih nanocjevčica uslijedilo je i nekoliko desetljeća prije grafena. Zbog očite strukturne povezanosti grafen i te forme dijele neke sličnosti u svojstvima, ali grafen je u velikoj mjeri poseban i u mnogo čemu bolji od bilo kojeg drugog materijala. Prije smo rekli da svaki atom ugljika ima šest elektrona. U stvarnosti, elektroni ne kruže oko jezgre kao točkice, pa je primjereno govoriti o energetske shemi elektronskih orbitala, gdje se mora voditi računa i o svojstvu elektrona koje se zove spin. Dva elektrona se nalaze u $1s$ orbitali, blizu jezgre. Sljedeća dva popunjavaju $2s$ orbitalu, a preostala dva elektrona sjedaju u dvije od tri $2p$ orbitale. U slučaju kada se ugljikovi atomi međusobno približavaju, četiri elektrona iz vanjske, valentne ljuske igraju glavnu ulogu u prostornom vezivanju ugljikovih atoma. Naime, prilikom vezanja, elektronske orbitale se mogu preurediti, hibridizirati, pri čemu nove hibridne orbitale omogućuju specifično vezivanje atoma i formiranje kemijskih veza 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.



Slika 5. Zbog strukturne sličnosti, kaže se da su atomi u grafenu pakirani u strukturi pčelinjeg saća (lijevo). Udaljenost između atoma ugljika u grafenu je 1.42 Å (sredina), a svaki ugljikov atom, bio na čvoru označen s A ili s B, tvori hibridno sp^2 stanje. Prostorni raspored orbitala preklopljen je s pozicijom jednog ugljikovog atoma u sredini i detaljnije je pokazan desno.

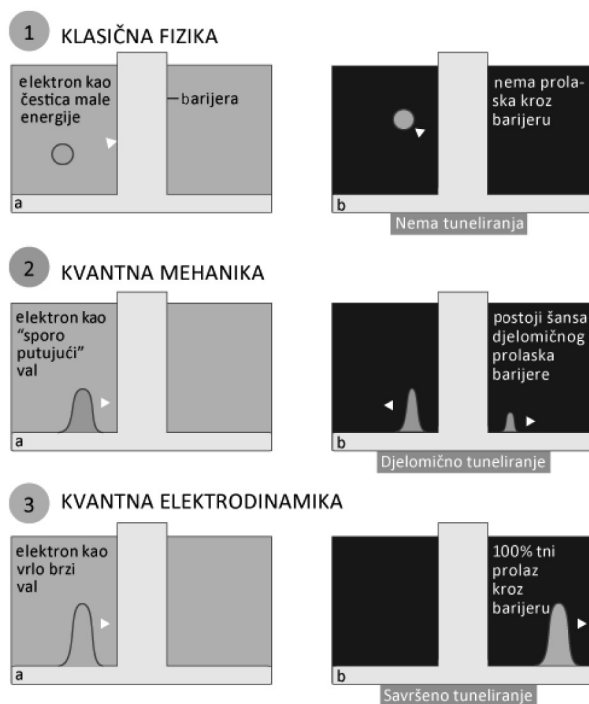
U strukturi kakvu tvori grafen, a to je struktura pčelinjeg saća, prostorni raspored atoma određen je sp^2 hibridiziranim stanjem ugljikovog atoma. U tom slučaju, tri od četiri valentna elektrona hibridiziraju u takozvane σ orbitale, koje su raspoređene u ravnini i međusobno tvore kut od 120° . Preostali, četvrti p elektron (π -orbitala) ostaje nesparen i položen je okomito na ravninu koju definiraju hibridizirane σ orbitale. Strukturni i orbitalni aspekt vezivanja u grafenu prikazan je na slici 5 [9].

Dobivanje grafena i njegova svojstva za Nobelovu nagradu

Iako je dostupan u vršku svake obične olovke već više od četiri stoljeća, grafen su Geim i Novoselov po prvi put kontrolirano izolirali tek 2004. godine. Za dobivanje su koristili grafit, koji se sastoji od velikog broja slabo povezanih ravnina grafena. Koliko god to zapanjujuće može zvučati, grafen su dobili na krajnje jednostavan i jeftin način, pomoću "alata" kojeg se može nabaviti za svega nekoliko kuna. Naime, prikladan alat bio je najobičniji "selotejp", pomoću kojeg se grafit može stanjivati u sve tanji i manji broj ravnina grafena. To je zato jer su ravnine grafena u grafitu vrlo slabo vezane. Ta slaba povezanost ravnina u grafitu ujedno objašnjava činjenicu da obična olovka na papiru svojim ljuštenjem lagano ostavlja trag, a u tragu olovke nalaze se, između ostalog, i dijelovi sa samo jednom ravninom grafena. Postupak stanjivanja grafita selotejpom na kraju vodi na mogućnost dobivanja samo jedne ravnine grafena koja se sa selotejpa može prenijeti na bilo koju podlogu. Možemo simbolično reći da su Geim i Novoselov došli do Nobelove nagrade pomoću postupka od par kuna. To je vrlo znakovito, jer danas se uvelike smatra da je moderna znanost otkrila sve jednostavne "trikove" i da se do novih otkrića može doći samo uz multimilijunska ulaganja. Jedan primjer u tom smislu je veliki sudarač hadrona u CERN-u, koji plijeni pažnju medija veličinom investicije, i prije nego su dobiveni prvi rezultati. S druge strane, u tišini svog laboratorija i bez pompoznoeg medijskog pritiska, Geim i Novoselov dobili su i istraživali materijal koji, između ostalog, sadrži elemente relativističke fizike koja je predmet multibilijunske investicije velikog sudarača. U svakom slučaju, povijest će pokazati koje će nove spoznaje doći od velikog sudarača, dok je "metoda selotejpa" u ekspresnom roku okrunjena Nobelovom nagradom.

Pa, koja su to svojstva koja čine grafen toliko posebnim? Kako smo vidjeli, grafen je strukturna baza svih ostalih grafitkih formi i s njima dijeli neke sličnosti. Grafen je

tanak samo jedan atom, možemo reći krajnje tanak materijal, idealno dvodimenzionalan. Suština vezivanja atoma u strukturi pčelinjeg saća je sp^2 hibridizacija, odnosno σ vezivanje, što kao apsolutno najjača poznata kemijska veza čini grafen najčvršćim poznatim materijalom. Grafen je gotovo proziran. Prozirnost je obično karakteristika električnih izolatora (na primjer, dijamanta), ali grafen je odličan vodič. U stvari, grafen je najbolji poznati električni vodič. Entuzijazam i uzbuđenje oko grafena proizašli su upravo iz rezultata mjerenja transporta elektrona (i topline) kroz taj materijal. Transportne manifestacije su velika mobilnost elektrona na sobnoj temperaturi, kvantni Hall efekt, savršeno tuneliranje, Andreeva refleksija i drugo. Bitno je uočiti da grafen sva svoja dobra svojstva pokazuje na sobnoj temperaturi, u ambijentalnim uvjetima. Nije ga potrebno hladiti tekućim helijem, niti izlagati visokim tlakovima, grafen je idealan materijal takav kakav je u uvjetima poželjnim za primjenu, bez dodatnih troškova osiguravanja uvjeta za poželjno funkcioniranje.



Slika 6. Suštinske razlike u svojstvima čestica u klasičnoj fizici, kvantnoj mehanici i kvantnoj elektrodinamici. Elektroni u grafenu, zbog svoje izuzetno velike brzine, spadaju u domenu kvantne elektrodinamike.

Očito je da σ veza igra veliku ulogu u mehaničkim svojstvima grafena. Međutim, nehibridizirani π elektroni koji se prostiru preko grafenske ravnine odgovorni su za sva ostala uzbuđljiva svojstva. Naime, u svim materijalima postoji jedan referentni energetski nivo, takozvana *Fermijeva energija*, koja određuje dozvoljenu granicu za raspodjeljivanje elektrona koji se dijele među atomima. Oni elektroni koji su blizu toj referentnoj energiji, odredit će sva fizikalna svojstva materijala, bilo da se radi o električnoj vodljivosti, toplinskoj vodljivosti, magnetizmu, supervodljivosti, ili raznim drugim svojstvima. U slučaju grafena ti najznačajniji elektroni su upravo oni iz π vrpce.

π elektroni u grafenu su toliko posebni da imaju svojstva kakva još nisu viđena u kristalima. Na primjer, elektroni u grafenu ponašaju se kao da im je masa nula, odnosno kao da se gibaju brzinom svjetlosti, poput kakvog neutrina ili fotona. Bez raspisivanja jednadžbi, na slici 6, [10] pokazana je suštinska razlika koja dijeli makroskopski i mikroskopski svijet oko nas. Naime, svaki igrač ping-ponga vrlo dobro zna da koliko god jako nabije svoju lopticu, ona ne može probiti zid ili njegov stolnoteniski stol. To je zato jer ping-pong loptica makroskopski objekt koji nikad nema dovoljno energije da savlada potencijalnu zapreku tog tipa, tj. da probije zid. U mikroskopskom svijetu, na dimenzijama tipičnim za atome, a to je približno 10^{-10} metara, dolazi do izražaja i tzv. valni karakter čestica, pri čemu one mogu djelomično savladati potencijalnu barijeru ispred sebe, iako nemaju dovoljno energije da ju u potpunosti preskoče. Valno-čestični karakter glavni je koncept kvantne mehanike. Tako se na primjer ponaša elektron u bakru, koji je poznat kao odličan vodič elektrona. Elektroni u grafenu, zbog svoje brzine, dobivaju novu kvalitetu. Oni naime mogu u potpunosti savladati potencijalni zid ispred sebe, bez obzira na činjenicu da nemaju dovoljno energije u odnosu na visinu potencijalnog zida. Za opisivanje čestica koje se gibaju brzinama bliskim brzini svjetlosti potrebno je primijeniti jednadžbe kvantne elektrodinamike, a π elektroni u grafenu upravo spadaju u tu klasu fizike. Dakle, Geim, Novoselov i ostali entuzijasti u istraživanju grafena našli su, između ostalog, "jeftin" način dobivanja čestica kakve su se, na primjer, istraživale u CERN-u.

Istraživanja grafena u Hrvatskoj i globalna budućnost tog materijala

Geim, Novoselov dobili su Nobelovu nagradu za grafen, ali još uvijek ne vidimo ljude u redovima, poput onih koji ovih dana hrle na nove "gadžete", da kupe uređaj koji na sebi ima oznaku "graphene inside". Razlog je jednostavan, još ne postoji komercijalni proizvod baziran na grafenu. Očekivanja su svejedno velika. Predviđa se da će grafen biti baza nove elektronike. Koliko god to gorko zvučalo, elektronička tehnologija danas, po svojem obimu jedna od najvećih industrijskih grana, pod velikim je pritiscima i izazovima da postigne bolje rezultate (povećanje gustoće logičkih sklopova, brzine, gustoće i količine memorijskog prostora, smanjenje cijene, i tako dalje), te se traži alternativa standardnoj elektronici, baziranoj na siliciju. Vezano uz grafen, jedan od očiti aspekata je nevjerojatno velika brzina elektrona u grafenu, što ga kvalificira za visokofrekvencijske primjene (na primjer, ultrabrzzi tranzistori i kompjutori). Drugi očiti aspekt vezan je uz prozirnosti i istovremeno električnu vodljivost grafena. U tom pravcu se najozbiljnije krenulo, pa čak imamo i prototipove zaslona osjetljivih na dodir, sačinjenih od grafena. Geim i Novoselov su nedavno izjavili da će to najvjerojatnije biti prva komercijalna pojava grafena. Međutim, broj mogućih upotreba grafena je nesagledivo širok. Jedna "egzotična" mogućnost je nedavno predloženo poboljšanje izvedbe u sekvencioniranju DNA molekule. Naime, sloj grafena s vrlo malom rupicom, može se upotrijebiti za dekodiranje baza DNA molekule, tako da se mjere promjene u struji prilikom prolaska DNA molekula kroz rupicu. Kako je grafen krajnje tanak, tako je i rezolucija i brzina takvog očitavanja bitno bolja od onog što dosadašnja komercijalna primjena nudi.

Bilo kako bilo, svaki oblik široke komercijalne primjene, zahtijeva da se proizvedu velike količine grafena. Originalna metoda pomoću "selotejpa" koju su koristili Geim i Novoselov, svakako nije pogodna za taj zadatak, jer se postupkom stanjivanja grafita dobivaju vrlo mali uzorci veličine svega nekoliko desetaka mikrometara. Rješenje tog problema je u rastu grafena na površinama raznih materijala, ili u nekim kemijskim

postupcima. Na Institutu za fiziku u Zagrebu, grafen se od kraja 2007. godine dobiva na metalnim površinama i proučavaju se njegova fundamentalna svojstva [11]. Rast na metalnim površinama istovremeno omogućava proizvodnju vrlo velikih uzoraka i količina grafena, tako da posredno naša istraživanja rješavaju probleme koji prethode skorim budućim tehnologijama koje će se oslanjati na grafen. Pred grafenom je svakako svijetla budućnost.

Literatura

- [1] "The Nobel Prize in Physics 1986", Nobelprize. org. 12 Mar 2011., http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1986/
- [2] "The Nobel Prize in Physics 2010 – Prize Announcement", Nobelprize. org. 12 Mar 2011., http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/announcement.html
- [3] Općenito o Ig Nobelu vidjeti na primjer: http://en.wikipedia.org/wiki/Ig_Nobel_Prize, Specifično, vezano uz Geima vidjeti: <http://improbable.com/2010/10/05/geim-becomes-first-nobel-ig-nobel-winner/>
- [4] Ključni rad na temu grafena: K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, Science 306 (2004) 666.
- [5] Tranzistor prikazan na slici, produkt je UKF projekta *Fotolitografska sinteza i elektronska svojstva grafen-baziranih uređaja i srodnih struktura* koji se odvija na Institutu za fiziku u Zagrebu i Brookhaven laboratoriju u New Yorku. Više o projektu na: <http://litographene.ifs.hr/>
- [6] Drugi ključan rad na temu grafena: K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*, Nature 438 (2005) 197.
- [7] Radi se o radu grupe s Georgia Tech. University, web: <http://phweb.physics.gatech.edu/npeg/index.html>
- [8] Slika je adaptirana iz: A. K. Geim i K. S. Novoselov, *The rise of graphene*, Nature Materials 6 (2007) 183.
- [9] Dio strukture grafena na slici u sredini preuzet je uz dopuštenje autora sa stranice <http://nanoatlas.ifs.hr>
- [10] Slika adaptirano iz: A. K. Geim i P. Kim, *Carbon wonderland*, Scientific American, April (2008) 90.
- [11] Vidjeti <http://surface.ifs.hr/>