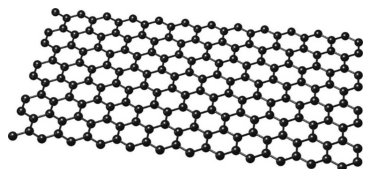


Grafen i spółka

Anna ŁAPIŃSKA*

*Wydział Fizyki, Politechnika
Warszawska

Nowe materiały przyczyniają się do rozwoju ludzkości już od czasów prehistorycznych. Wszak nawet kolejne epoki w dziejach ludzkości nazywane były od surowca, jaki w danym czasie został rozpowszechniony, tak więc mieliśmy epokę kamienia, brązu czy żelaza. Aktualnie, pomimo iż czasy prehistorii mamy za sobą, to w dalszym ciągu nasze życie napędzają nowe materiały. I tak jak krzem zrewolucjonizował elektronikę XX wieku, tak teraz ciągle poszukujemy jego godnego następcy. Jednym z pretendentów do tego miana jest sławny już grafen.



Rys. 1. Struktura pojedynczej warstwy grafenu

Czym jednak tak naprawdę jest grafen? Grafen to nic innego jak odmiana alotropowa węgla. Niektóre pierwiastki występują w kilku formach, różniących się właściwościami – wówczas mówimy o alotropii. W przypadku węgla wyróżniamy grafit, nanorurki węglowe, fulereny, diament i wspomniany właśnie grafen. Każdy z tych materiałów zbudowany jest tylko z jednego rodzaju cząsteczek – atomów węgla. W grafenie i graficie atomy te ułożone są w sposób heksagonalny, tworząc struktury na podobieństwo plastra miodu. Grafit zawiera wiele takich nakładających się na siebie plastrów, podczas gdy grafen to tylko pojedyncza warstwa. Okazuje się, że gdy oderwiemy z grafitu taką jedną warstwę, to ma ona całkowicie odmienne właściwości niż wiele nałożonych warstw na siebie.

Andre Geim (razem z Michaeliem Berrym) otrzymał w 2000 roku Nagrodę Ig Nobla za eksperyment, w którym żywa żaba lewitowała w silnym polu magnetycznym. Andre Geim jest jak dotąd jedynym laureatem obydwu nagród: Nobla oraz Ig Nobla.



Rys. 2. Aerożel grafenowy, który przy odpowiedniej metodzie produkcji może być lżejszy od powietrza, a mimo to jest w stanie zaabsorbować wodę o masie przekraczającej 850-krotność swojej własnej. Dlatego można go wykorzystać między innymi jako materiał służący do oczyszczania środowiska, ale także do magazynowania energii.



Rozwiązanie zadania M 1672.

Zauważmy, że stopień wielomianu $g - h$ jest równy 1, gdyż współczynniki przy x^2 funkcji g i h są równe, a współczynniki przy x są różne. Zatem istnieje x_0 takie, że $g(x_0) = h(x_0) \neq 0$ (0 nie może być miejscem zerowym g i h). Biorąc teraz

$$c := \frac{-f(x_0)}{g(x_0)},$$

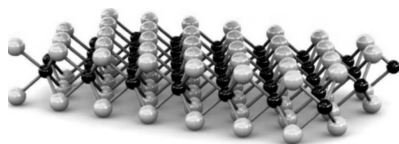
widzimy, że wielomiany $f + cg$ i $f + ch$ mają wspólny pierwiastek x_0 .

Zanim jednak przejdziemy do omówienia tych niesamowitych właściwości, dzięki którym w grafenie upatruje się nowego następcę krzemu, cofnijmy się do wydarzenia, które zapoczątkowało tę swoistą rewolucję grafenową. W 2004 roku na Uniwersytecie w Manchesterze dwaj naukowcy – Andre Geim i Konstantin Novoselov – wykonali eksperyment polegający na umieszczeniu na taśmie klejącej niewielkiej ilości grafitu i wielokrotnym sklejanu i rozklejanu jej. W wyniku tego jakże prostego doświadczenia wyizolowano pojedynczą warstwę grafitu – grafen – o grubości zaledwie jednego atomu. Obaj naukowcy zostali za to uhonorowani Nagrodą Nobla w roku 2010.

Aktualnie grafen produkuje się innymi niż noblowska metodami. Dzieje się tak z prostego powodu. Chociaż metoda taśmy klejącej daje płatki grafenowe wysokiej jakości, to jednak jej wydajność jest bardzo niska. Jedną z najpopularniejszych metod wytwarzania tego materiału jest metoda osadzania z fazy gazowej CVD (*Chemical Vapor Deposition*), w której do rozgrzanego do wysokich temperatur pieca wprowadza się odpowiednie gazy. W wyniku reakcji pomiędzy nimi atomy węgla osadzają się na umieszczonym wcześniej w piecu podłożu (najczęściej jest to folia miedziana). Autorami jednej z modyfikacji tej metody są polski naukowiec dr hab. Włodzimierz Strupiński i jego grupa. Przewagą metody CVD nad innymi jest otrzymywanie wielkopowierzchniowego grafenu.

Sam grafen, oprócz tego, że jest najcieńszy z odkrytych dotąd materiałów, jest najbardziej wytrzymały (stokrotnie bardziej niż stal o tej samej masie), najlżejszy i elastyczny. Dodatkowo ruchliwość elektronów znacząco przewyższa tę w krzemie czy arsenku galu, a pod względem przewodnictwa cieplnego około 12-krotnie przewyższa srebro. Te właściwości sprawiają, że można go zastosować w wielu gałęziach przemysłu, m.in. w elektronice, optoelektronice lub medycynie. Jedną ze stosowanych form grafenu jest aerożel przedstawiony na rysunku 2.

Grafen jednak, z uwagi na specyficzną budowę oraz brak przerwy energetycznej, przysparza wielu problemów naukowcom poszukującym dla niego komercyjnego, opłacalnego zastosowania. W wyniku między innymi tych ograniczeń do łask badaczy wróciły inne, doskonale znane już od lat 60. ubiegłego wieku materiały w postaci objętościowej (3D) z grupy, którą nazywamy dichalkogenkami metali przejściowych TMDC (*Transition Metal Dichalcogenides*). Jest to olbrzymia grupa związków, którą w najprostszy sposób można opisać za pomocą wzoru M_nX_m .



Rys. 3. Struktura MoS₂, jednego z dichalkogenów. Atom metalu przejściowego (tutaj: Mo) znajduje się pomiędzy dwoma atomami chłogenu (tutaj: S)

Literą M w tym wypadku oznaczamy atom metalu przejściowego, czyli np. tytanu (Ti), molibdenu (Mo), wolframu (W), hafnu (Hf), niobu (Nb). Natomiast X oznacza się atom chłogenu, czyli siarkę (S), selen (Se), tellur (Te). W tej grupie znajdziemy m.in. zarówno półprzewodniki (MoS₂, WS₂), półmetale (WTe₂, TiSe₂), jak i metale (NbS₂, VSe₂). Różnorodność tej grupy jest zatem ogromna. Cechą wspólną wszystkich związków TMDC jest ich budowa. Pojedynczą warstwę w tym wypadku tworzą dwa atomy chłogenu oraz umieszczony pomiędzy nimi jeden atom metalu przejściowego, jak na rysunku 3.

Widok z góry na taką warstwę przypomina wspomniany wcześniej plaster miodu. I podobnie jak w przypadku grafenu, wiązania w płaszczyźnie pojedynczej warstwy wyróżniają się wyjątkową siłą, w przeciwieństwie do słabszych wiązań pomiędzy warstwami. Słabsze wiązania są jednocześnie przyczyną, dla której możemy swobodnie odrywać kolejne warstwy.

Najbardziej znane, a co za tym idzie, również najbardziej przebadane związki tej grupy to MoS₂ oraz WS₂. Oba są półprzewodnikami i oba sprawdzają się świetnie w tradycyjnej formie w postaci smarów czy dodatków do olejów. Jednak gdy oderwiemy jedną warstwę każdego z tych związków, to okaże się, że ich przerwa energetyczna ulega transformacji ze skośnej na prostą, a to dalej pociąga za sobą zupełną zmianę właściwości w porównaniu do trójwymiarowego odpowiednika.

Z półprzewodników MoS₂ i WS₂ buduje się tranzystory, fotodetektory, biosensory, katalizatory w reakcji hydrokatalizy wody i inne.

MXenes to stosunkowo niedawno powołana do życia grupa materiałów. Pierwsze doniesienia na temat tych związków datowane są raptem na 10 lat wstecz, czyli na 2011 rok. Całą grupę, podobnie jak w przypadku TMDC, opisać można za pomocą wzoru ogólnego: M_{n+1}X_n. Literą M oznaczamy metal przejściowy z grupy d układu okresowego pierwiastków, np. skand (Sc), tytan (Ti), wanad (V), cyrkon (Cr), niob (Nb), molibden (Mo); X to z kolei atom węgla (C) lub azotu (N). Te syntetyczne związki wytwarza się z fazy MAX, którą dokładnie oznacza się jako M_{n+1}AX_n. Litera, która pojawiła się pomiędzy atomami metali przejściowymi a atomami węgla lub azotu, odnosi się do pierwiastków grupy IIIa lub IVa, np. glinu (Al). Aktualnie znanych jest około 70 różnych faz MAX, np. Ti₂AlC, Ti₃AlC₂. Podobnie jak w przypadku innych materiałów warstwowych, również dla tych obserwuje się zróżnicowanie wiązań pomiędzy atomami. I tak wiązania pomiędzy atomami M–X są zdecydowanie silniejsze niż te M–A, co sprawia, że wiązania słabsze mogą być rozbite, dając nowy związek. Usunięcie bowiem pierwiastka oznaczonego jako A jest istotnym krokiem na drodze do wytworzenia MXenes. O ile jednak w przypadku grafenu czy TMDC do rozdzielenia sąsiadujących warstw wystarczy zwykła taśma klejąca, tak w przypadku MXenes konieczne jest zaprzęgnięcie złożonych procesów chemicznych. Właściwości MXenes można modyfikować w zależności od stechiometrii lub zmian powierzchni czy procedury wytwarzania. Mimo że MXenes najczęściej są metalami, to w wyniku odpowiednich zabiegów procesowych niektóre z nich mogą być półprzewodnikami.

Przykładowo dołączenie grup fluorowych, hydroksylowych lub tlenowych do związku Ti₂CO₂ daje mu wytrzymałość na rozciąganie przewyższającą tę dla grafenu, a także zwiększenie elastyczności. Inną ciekawą cechą tej grupy związków jest osiąganie niespotykanej dotychczas efektywności ekranowania promieniowania elektromagnetycznego w stosunku do innych materiałów 2D. Raportuje się, że niektóre MXenes ekranują promieniowanie EM na poziomie 92 dB, a to oznacza, że co najmniej 99,9999994% padającego promieniowania jest blokowanych przez materiał. Jest to bardzo obiecująca wartość, szczególnie biorąc pod uwagę ewentualne zastosowania w nanokompozytach polimerowych. Na rysunku 4 przedstawiono warstwę wykonaną z MXenes, przeznaczoną do zastosowania w ekranowaniu fal EM.



Rys. 4. Warstwa z MXenes do ekranowania fal elektromagnetycznych

Dodatkowo w nanokompozytach mogą wpływać na poprawę właściwości mechanicznych. Oprócz nanokompozytów naukowcy próbują wykorzystać MXenes m.in. jako materiały do magazynowania energii w ogniach paliwowych czy takich urządzeniach, jak baterie jonowo-litowe lub superkondensatory.

Opisane tutaj grupy materiałów o strukturze dwuwymiarowej nie są jedynymi, natura zna wiele innych przykładów tego typu materiałów. Warto tu wspomnieć chociażby o jednej z odmian fosforu – czarnym fosforze i jego monowarstwie – fosforenie, czy heksagonalnym azotku boru. Takie przykłady można by mnożyć i mnożyć. Wszystkie te materiały w wyniku zmniejszenia wymiarowości uzyskują nowe, dotychczas niespotykane właściwości. Przy czym każdy z nich jest na swój sposób specyficzny i wymaga specjalnego postępowania. Dużym problemem wciąż pozostaje opracowanie taniej oraz bezpiecznej produkcji tych materiałów na skalę przemysłową. Biorąc jednak pod uwagę intensyfikację prac, rychło możemy się spodziewać rozwiązania tej kwestii, a kto wie, może wówczas nowe materiały o strukturze 2D, na czele z grafenem, na stałe wpiszą się w nasze codzienne życie.