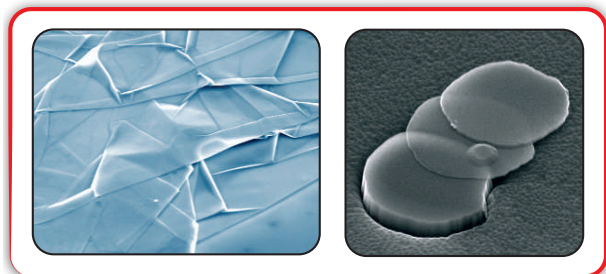


# נפלאות הגרפן

רון בלונדר\* ועודד הוד\*\*



ב. שכבות עבות יותר של גרפיט מיקרוסקופ אלקטרונים סורק, \*(SEM)

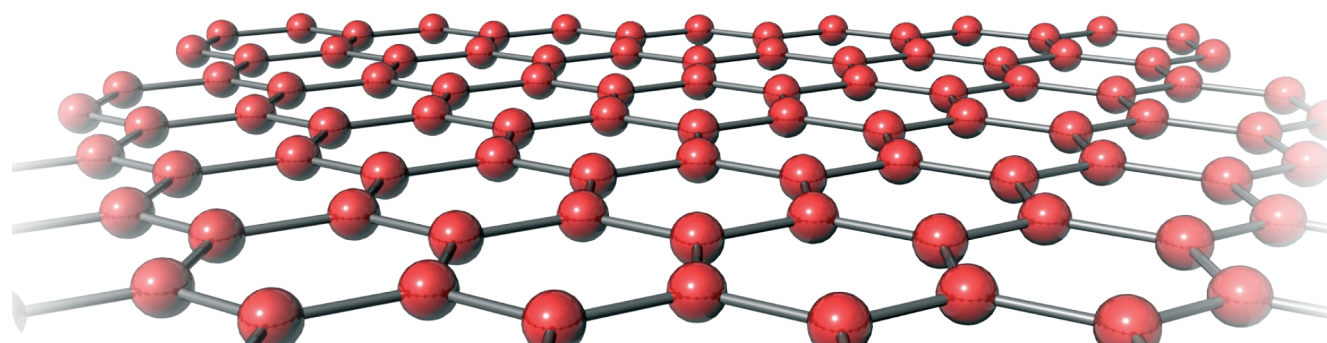
א. משטח גרפן כפי שנראה על ידי מיקרוסקופ אלקטרונים סורק \*(SEM)

איור 1

\* התמונות ניתנו לפרסום בעיתון באישור אנדר"י ג'יים, קוסטייה נובסולוב, חתני פרס נובל לפיזיקה לשנת 2010.

ומה יקרה אם במקום מבנה ענק רב שכבתי שבגרפיט ניקח רק שכבה אחת של גרפיט? כיצד ישתנו תכונות החומר? כיצד תושפע ההולכה החשמלית? כיצד תושפע הולכת החום בחומר? וכדומה. עד שנת 2004 היו אלה שאלות תאורטיות שהעסיקו כימאים ופיזיקאים תאורטיים.

בתחילתה של המבנית העוסקת בקישור והפחתת את תכנית הלימודים בכימיה, אנו מעלים בפני התלמידים את הפלא הכימי: היהלום הנוצץ, השקוף, היקר והקשה מכל החומרים זהה בהרכבו לגרפיט השחורה, מוליכת החשמל והרכה הנמצאת בתוך העפרונות המצויים בכל קלמר. אנו מסבירים לתלמידים כי ההרכב של שני החומרים אמנם זהה - אלה מוצקים המורכבים מן היסוד פחמן בלבד, אך מה שמבחין ביניהם וגורם לתכונותיהם להיות שונות כל כך הוא הקישור והמבנה המרחבי בכל אחד מן החומרים. אלו שתי צורות אלטרופיות של היסוד פחמן. בין אטומי הפחמן שביהלום קיימים קשרים קוולנטיים בלבד. כל אטום פחמן קשור לארבעה אטומי פחמן במבנה תלת-קמדי ענק. לעומת זאת לגרפיט מבנה רב-שכבתי שבו כל אטום פחמן קשור בקשרים קוולנטיים לשלושה אטומי פחמן, ליצירת משטח דו-קמדי הקסאגונלי, ובין המשטחים קיימות אינטראקציות ואן-דר-ואלס. מכיוון שכל אטום פחמן קושר שלושה קשרים עם שלושה אטומי פחמן סמוכים, נותר לכל אטום פחמן אלקטרון ערכיות אחד בלתי מזווג. כל אלקטרוני הערכיות הבלתי מזווגים נעים בחופשיות בין השכבות ואחראים לתכונת ההולכה החשמלית של הגרפיט.



איור 2 - מודל של מולקולת גרפן. ניתן ללחוץ על המולקולה להגדיל, להקטין ולסובב את האובייקט ולהזיזו לכל הכיוונים.

\* ד"ר רון בלונדר, המחלקה להוראת המדעים, מכון ויצמן למדע.

\*\* ד"ר עודד הוד, ב"ס לכימיה, פקולטת סקלר למדעים מזוייקים, אוניברסיטת תל אביב.

## תכונות אלקטרוניות

הגרפן מאופיין במבנה אלקטרוני ייחודי: אלקטרוני ההולכה שבו מתנהגים כחלקיקים חסרי מסה, בדומה לפוטונים. כתוצאה מכך תגובת החומר להפעלת שדה חשמלי חיצוני או מגנטי, ואף לשינויים גאומטריים וטופולוגיים, הנה ייחודית. מובילות האלקטרונים (electron mobility) - משמע, מידת התגובה של אלקטרוני ההולכה להפעלת שדה חיצוני - היא גבוהה מאוד בטמפרטורת החדר: ( $15,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). החומר יכול לשאת זרם בצפיפות גבוהה (מעל מיקרו-אמפרים) ברצועה שרוחבה נמוך מ-100 ננומטרים. הגרפן מאופיין בהולכה שנקראת הולכה בליסטית. כאשר אלקטרון נכנס ועובר דרך המערכת הוא יכול לעבור מרחקים של מיקרונים שלמים בלי לאבד את הפאזה שלו (הגל של האלקטרון לא עובר פיזור) ואף ללא שינוי של מצב הספין. ההולכה הבליסטית מתרחשת למרחקים ארוכים (עד מיקרו-מטרים) גם בטמפרטורת החדר, שנחשבת טמפרטורה גבוהה בגלל שפעול ויברציות הגביש אשר עלולות לפזר את האלקטרונים.

## הולכת חום ותכונות אופטיות

מבחינת תכונות תרמיות, יש לגרפן הולכת חום גבוהה יחסית ( $4.8 \times 10^3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), הנובעת מן המבנה הפונוני של המערכת (הויברציות של הגביש הדו-מימדי). לגרפן גם תכונות אופטיות מיוחדות - שכבה אחת של אטומים מסוגלת לבלוע 2.3% מן האור שעובר דרכה. זהו אחוז בליעה גבוה מאוד בהתחשב בעובדה כי עובי השכבה הינו אנגסטרמים ( $\text{\AA}$ ) בודדים. בנוסף לכך, ניתן לבקר את מידת החסימה של האור ולשלוט בו על ידי שינוי השדה החשמלי המופעל על המולקולה.

## מצבי קצה (edge states) ותיחום קוונטי (quantum confinement)

היכולת לקבל על ידי סינתזה כימית רצועות גרפן (Graphene nanoribbons - GNRs) בעלות קמדים מוגדרים, מאפשרת שליטה על התכונות האלקטרוניות של החומר. מתוך משטח גרפן דו-ממדי אין-סופי ניתן "לגזור" רצועות גרפן בעלות מבנים שונים. הרצועות השונות נבדלות באופי הקצוות שלהן, וניתן לזהות שני מבנים בסיסיים המכונים zigzag GNRs ו-armchair GNRs (ACGNR) ו-ZZGNR. מאופיינות בקצה בעל מבנה זיגזגי וה-ACGNRs הן בעלות מבנה קצה המזכיר כיסא בעל משעמת (ראו איור 3).

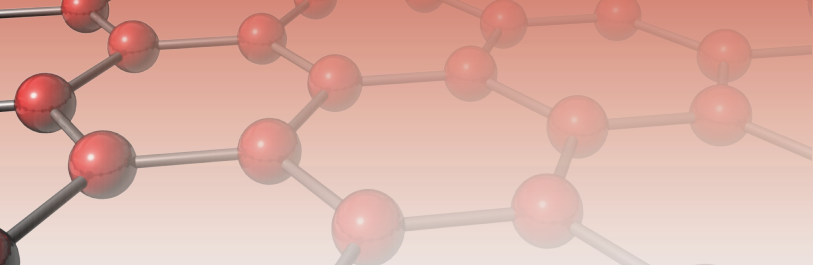
בשנת 2004 אנדריי ג'יים, קוסטייה נובוסלוב ועמיתים מאוניברסיטת מנצ'סטר הצליחו לבודד שכבה אחת של גרפיט (איור 1). המדענים ביצעו זאת במסגרת "ניסויי כיף של יום שישי אחר-הצהריים" שבעזרתם התחקו אחר תוצאות אשר נראו בלתי ניתנות להשגה. ע"י שימוש בנייר-דבק וגרפיט נקייה הם קילפו בזו אחר זו שכבות של גרפיט עד שבודדו שכבה יחידה הנקראת גרפן. במקביל פיתחו מדענים מן המכון הטכנולוגי בג'ורג'יה בראשותו של פרופ' וולט דה-היר שיטה לקבלת גרפן על ידי גידול האפיטקסיאלי על פני משטחים של סיליקון-קרביד ( $\text{SiC}$ ). בשיטה זו מחממים פרוסה של החומר לטמפרטורה גבוהה ולאחר מכן מבצעים קירור מבוקר שבמהלכו נוצר על גבי המשטח מספר קטן של שכבות גרפיט עד לקבלת שכבת גרפן יחידה. מעניין לציין כי שכבות יחידות של גרפן נצפו שנים רבות לפני התגלית של ג'יים ונובוסלוב, אך הם היו הראשונים שחקרו את תכונות הגרפן והעלו אותו לסדר היום של הקהילה המדעית.

במהלך שש השנים שחלפו מאז שבודד החומר לראשונה, פותחו מגוון שיטות כימיות, פיזיקליות והנדסיות אשר מאפשרות יצירה של משטחי גרפן מקרוסקופיים. ניתן ליישם משטחים אלה במסכי מגע, אפשר לכתוב באמצעות גרפיט על משטחי סיליקון ליצירת רצועות גרפן תלויות באוויר וכן ליצור רצועות גרפן ננומטריות בעלות מבנה כימי ומרחבי מוגדר היטב (איור 2). במקביל לפיתוח השיטות לקבלת גרפן, התחילו מדעני העולם בפעילות מחקר אינטנסיבית לבדיקת התכונות הפיזיקליות והכימיות של החומר החדש גרפן וביישומן באפליקציות טכנולוגיות חדישות.

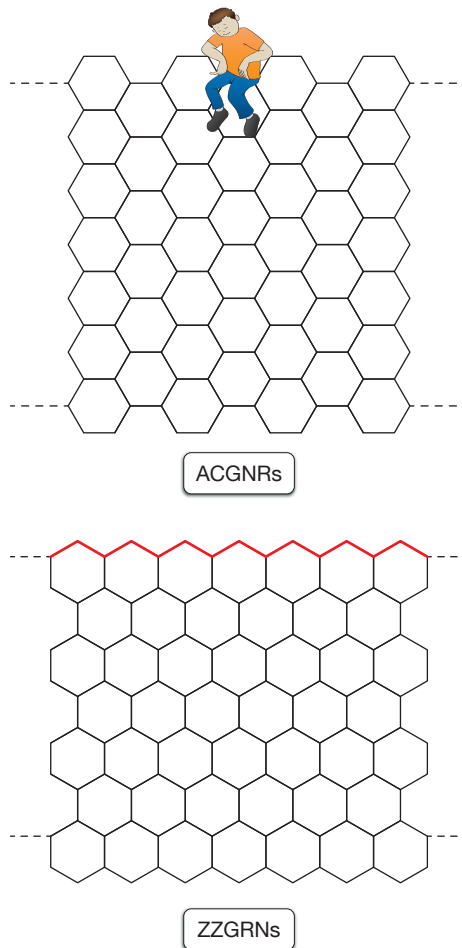
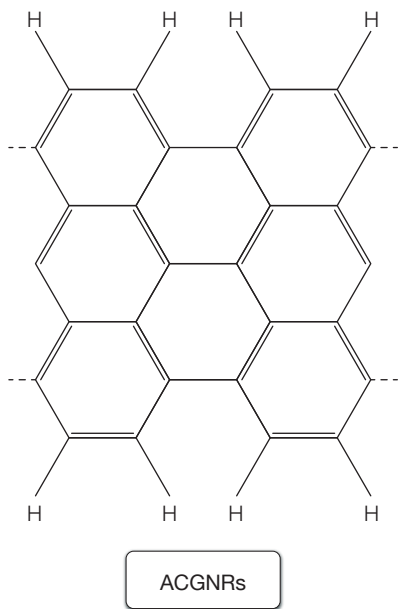
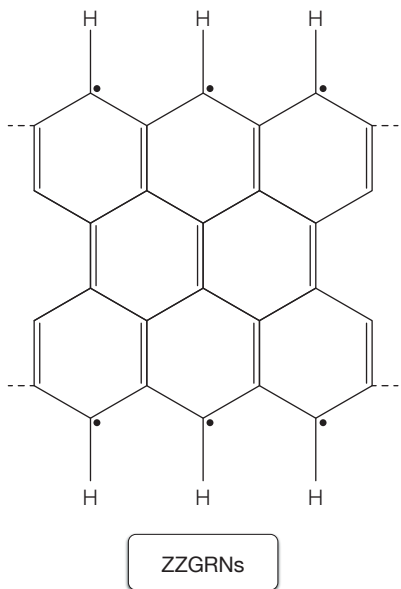
## התכונות המיוחדות של הגרפן

### חוזק מכני

גרפן הנו צורה אלטרופית של פחמן בעלת עובי של אטום אחד, ולכן ניתן להתייחס אליו כחומר בעל שני קמדים (משטח). עם זאת המבנה הדו-קמדי של גרפן הנו בעל חוזק מכני יוצא דופן, והוא מן המבנים החזקים שקיימים בטבע. עובדה זו משתקפת בפרמטרים המכניים של החומר: tensile strength (130 GPa), Young's modulus (1 TPa), אשר התקבלו מתוצאות ניסויים וחישובים שבהם עיוותו משטח גרפן והפעילו עליו לחץ.



על גבי משטחים של גבישים תלת-ממדיים וקצוות של מבנים דו-ממדיים וחד-ממדיים. מצבים אלה יכולים להשפיע באופן משמעותי על תכונות החומר בייחוד כאשר מתקיים יחס גבוה בין פני-שטח לנפח בחומר תלת-ממדי או בין אורך-קצה לפני-שטח בחומר דו-ממדי.



**איור 3 -** רצועות גרפן בשני ממדיים שונים. השמות נגזרים ממבנה הקצוות של הרצועה: כיסא - ACGNRs, זיגזג - ZZGRNs.

ברצועות אלו שהרוחב הננומטרי והמבנה המרחבי שלהן הדיר, באות לידי ביטוי שתי תופעות קוונטיות חשובות: הופעת מצבי קצה ותיחום קוונטי. תיחום קוונטי, בדומה לשינוי הצליל של מיתר גיטרה, רוטט עם קיצור אורכו וגורם לתלות של תכונות החומר בגודלו. אם ניקח חוט נחושת מקרוסקופי מוליך ונחצה אותו לשניים, נקבל שני חצאי חוטים מולכים המשמרים את תכונות התיל המקורי. לעומת זאת, כאשר מודדים את התכונות של גבישי חומר בסקלה הננומטרית, שינוי בממדי הגביש ישפיע מאוד על תכונותיו האלקטרוניות. תופעה זו מבוססת על האופי הגלי של האלקטרונים ועל העובדה שאורך הגל של האלקטרון הוא מסדר הגודל של המערכת, ולכן הוא מושפע מממדיה. מצבי קצה הנם מצבים אלקטרוניים אשר ממוקמים

**איור 4 -** צפיפות האלקטרונים בשני מבנה גרפן: מצבי קצה מופיעים ברצועות גרפן מסוג ZZGRNs, שבהן מתאפשר סידור בי רדיקלים בקצוות הרצועה

לשינוי מקומי בהתנגדות החשמלית. בשלב הבא ההתנגדות החשמלית מתורגמת לאות חשמלי שמעיד על קישור האנליט לגרפן. אמנם יש חומרים נוספים שבדומה לגרפן יכולים לשמש חיישנים, אך יתרונו של הגרפן הוא בהולכה החשמלית הגבוהה שלו, שמאפשרת למדוד גם שינוי קטן בהתנגדות החשמלית ובכך מעלה את רגישות החיישן. גרפן מהווה חומר מרתק ביותר בתחום של חיישנים יעילים המסוגלים לאתר מולקולות יחידות של גזים רעילים. שילוב של פולימרים בהתקן חישה המבוסס על גרפן מאפשר לגרפן להגיב למולקולות ספציפיות ובו בזמן להתעלם משאר הסוגים. תכונה זו מעלה את הספציפיות של התקן החישה, מונעת את זיהומו של החומר ומאפשרת שימוש ארוך-טווח.

### טרנזיסטור-גרפן

טרנזיסטור הוא רכיב אלקטרוני הבנוי מחומר מוליך-למחצה ומשמש למגוון רחב מאוד של מטרות. הטרנזיסטור משמש כמתג אלקטרוני: מתח בקרה או זרם בקרה שולטים בזרם החשמלי דרך ההתקן. בשל תכונותיו האלקטרוניות ניתן לנצל גרפן לטכנולוגיית הייצור של טרנזיסטורים. ההולכה הבליסטית שמאפיינת גרפן מניחה סיכוי לפיתוח טרנזיסטור בליסטי; העובדה כי ההולכה בגרפן מושפעת מנוכחות שדה חשמלי חיצוני מהווה בסיס לפיתוח טרנזיסטור המושפע משדה חשמלי (FET – field-effect-transistor). אנדר"י גיים היה הראשון שפרסם ממצאים התומכים ביישום גרפן ב-FET, ואחריו פורסמו עבודות נוספות שהציגו את הפוטנציאל של הגרפן בהחלפת סיליקון כמוליך-למחצה השולט בטכנולוגיה המודרנית.

### אלקטרודות שקופות ומוליכות

המוליכות החשמלית הגבוהה של גרפן ושקיפותו מאפשרות מאפשרות ליישם את הגרפן כאלקטרודה מוליכה ושקופה.. לאלקטרודות שקופות מגוון שימושים טכנולוגיים, במסכי טאצ' (מסכי מגע), למשל. גם החוזק המכני של גרפן וגמישותו הרבה מקנים לו יתרון על פני החומר העיקרי המשמש כיום לאלקטרודות מוליכות - אינדיום-טיין-אוקסיד (ITO). יישום היכולת לקבל משטחי גרפן גדולים - שהם, כאמור, מוליכים ושקופים - מהווה גם כן בסיס לפיתוח תאים פוטו-וולטאיים המשמשים לקליטת קרינת השמש לצורך ייצור חשמל. בזכות גמישותו של הגרפן ניתן יהיה לשלב תא פוטו-וולטאי המבוסס

עקב המבנה המרחבי והאלקטרוני הייחודי של גרפן, מצבי קצה מופיעים רק ברצועות מסוג ZZGNRs בהן מתאפשר סידור אלקטרוני של בי-רדיקלים על גבי אטומי הפחמן שבקצוות (איור 4). במערכות מסוג ACGNRs נוצר קשר קצה בעל אופי הקרוב לקשר כפול אשר מדכא את היכולת ליצור מצבים רדיקליים. מצבי הקצה משרים תכונות מגנטיות ייחודיות לרצועות הזיגזג. כשמופעל שדה חשמלי חיצוני במישור הרצועה ובניצב לכיוונה המחזורי, המערכת הופכת למתכת למחצה שבה ערוץ ספין אחד חווה תכונות מתכתיות וערוץ ספין שני חווה תכונות של מוליך למחצה. למעשה, ניתן להשתמש בחומר זה ליצירת מסנן ספין אשר מאפשר הולכה של אלקטרונים בעלי ספין מסוים בלבד (לדוגמה, ספין אלפא).

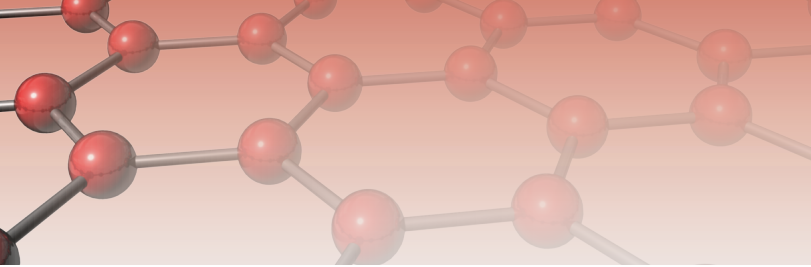
רצועות מסוג ACGNRs מעניינות לא פחות. עקב התיחום הקוונטי ברצועות אלו, שינוי מזערי ברוחב רצועת גרפן על ידי הוספה או החסרה של שורה אחת של אטומי פחמן מניב הבדלים משמעותיים בתכונות ההולכה החשמלית. המערכת יכולה לנוע בין מצב של מבודד למצב של מוליך למחצה על סף ההולכה - על ידי שינוי קטן מאוד במבנה הגאומטרי. התנהגות זו מזכירה את תכונות ההולכה של ננו-צינוריות פחמניות (carbon nanotube) אשר תלויה בקוטר ובכיראליות של המבנה.

### שימושים

בגלל התכונות הייחודיות והמבנה הדו-ממדי של גרפן, צפויות לו אפליקציות רבות. חלק מן האפליקציות הן עדיין בגדר תכניות לעתיד, אך חלקן כבר נמצאות בשלבי יישום ראשוניים, כפי שמתואר [בקישור](#). גוף הקישור מציג את המציאות שלנו בעתיד הקרוב ומתבסס על מולקולת הגרפן על תכונותיה הייחודיות שהוצגו לעיל. להלן מספר דוגמאות לשימושים אשר נמצאים בשלבי פיתוח שונים הן באקדמיה והן בתעשייה.

### חיישנים כימיים רגישים מבוססי גרפן

בגלל המבנה הדו-ממדי שלו - גרפן מהווה חיישן מעולה. למעשה, גרפן הנו חומר חסר נפח ובעל שטח פנים עצום החשוף כולו לסביבה, ולכן הוא מהווה מצע יעיל מאוד לחישה של מולקולות הנספחות על פניו. תהליך החישה מבוסס על מספר שלבים: בשלב הראשון נספחת מולקולת האנליט (הגורם שאותו מעוניינים לזהות ולמדוד) על פני הגרפן. הספיחה גורמת



## אזכורים

Bunch, J. S., A. M., S. S., Frank, I. W., Tanenbaum, D. M., Craighead, H. G., & McEuen, P. L. (2007). Electromechanical Resonators from Graphene Sheets. *Science* 315(5811), 490-493.

DOI: 10.1126/science.1136836

Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., & Geim, A. K. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1), 109

Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2007). The rise of graphene, *Nature Materials* 6 (3): 183–191.

doi:10.1038/nmat1849

Schedin, F., Geim, A. K., Morozov, S. V., Hill, E. W., Blake, P., Katsnelson, M. I., & Novoselov, K. S. (2007). Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials* 6, 652 – 655. doi:

10.1038/nmat1967

van den Brink, J. (2007). Graphene: From strength to strength. *Nature Nanotechnology*, 2, 199-201.

על גרפן במגוון של מקומות לא-שגרתיים -דמיינו כובע או מעיל שמשולב בהם תא פוטו-וולטאי המאפשר לטעון את הטלפון הנייד על ידי הכנסתו לכיס המעיל.

## סיכום

בסקירה קצרה זו הצגנו מולקולה חדשה ומיוחדת - הגרפן. בידודה ואפיונה של מולקולת הגרפן זיכו את אנדרה גיים וקונסטנטינו נובוסלוב בפרס נובל בפיזיקה לשנת 2010, כשש שנים בלבד לאחר פרסום תגליתם. התפתחות המחקרים האקדמיים והיישומים הטכנולוגיים של מולקולת הגרפן היא דוגמה מרתקת לדרך שבה עובד תחום הננוטכנולוגיה: חומר חדש מתגלה במעבדות המחקר, החומר נחקר באופן אינטנסיבי באקדמיה ומציג תכונות חדשות. יישום התכונות החדשות בטכנולוגיה מוביל לפיתוחים טכנולוגיים חדשניים. ואכן, לגרפן תכונות ייחודיות המעוררות עניין ברמה של המחקר האקדמי ושל הפיתוח האפליקטיבי. במאמר הצגנו מספר מוגבל של יישומים לגרפן, אך למעשה, קיימים יישומים פוטנציאליים רבים ונוספים כגון: יישומים בתחומים ביולוגיים כדוגמת חומר אנטי בקטריאלי, יישומים במעגלים מודפסים, בשערים לוגיים ועוד ועוד.