

UN ANÁLISIS DESCRIPTIVO DEL GRAFENO: ESE MARAVILLOSO NUEVO MATERIAL

Mar García-Hernández

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC

RESUMEN

Un nuevo material, el Grafeno, abrió en 2004 un abanico de nuevas posibilidades en frentes tan variados como la electrónica, la optoelectrónica, el almacenamiento de energía, los recubrimientos, los composites con funcionalidades mejoradas o las prótesis biomédicas. El grafeno es el material más ligero conocido, y consiste en una red hexagonal de átomos de carbono unidos por enlaces covalentes extremadamente estables, responsables del conjunto de propiedades que hacen del grafeno un material único. En el artículo se describen las características y aplicaciones más importantes de este nuevo material, las posibilidades de su síntesis a gran escala, y cómo su descubrimiento ha dado lugar a la exploración de un universo de materiales puramente bidimensionales que constituyen una nueva plataforma de desarrollo tecnológico a escala nanométrica.

1. NATURALEZA Y CARACTERÍSTICAS DEL GRAFENO

El Grafeno, el nuevo material “maravilla” aislado en 2004, abrió un abanico de nuevas posibilidades en frentes tan variados como la electrónica, la optoelectrónica, el almacenamiento de energía, los recubrimientos, los composites con funcionalidades mejoradas o las prótesis biomédicas. Desde el punto de vista de física fundamental, su “síntesis” resultó sorprendente pues -en base a argumentos termodinámicos- se dudaba de la posibilidad de que pudiera existir un material bidimensional autosoportado.

Su descubrimiento consistió en lograr la separación de un único plano atómico de un material laminar tan bien conocido como el grafito de manera análoga a cómo podríamos aislar una única carta de entre un mazo de naipes (Figura 1). El procedimiento utilizado para su síntesis, aunque ineficiente, resultó trivial debido al carácter exfoliable del grafito para el que las interacciones de tipo de van der Waals entre los planos de su estructura son mucho más débiles que los enlaces covalentes entre sus átomos dentro de cada plano. Por tanto, solo se trataba de realizar una exfoliación mecánica, cuidadosa e iterativa mediante una simple cinta adhesiva, de un monocristal de grafito hasta adelgazarlo al límite de un plano monoatómico con unas dimensiones laterales típicamente de unas pocas micras, ver Figura 1.

Sin embargo, la medida de las propiedades de este material improbable y el entendimiento de la física que las gobernaba requirió de las habilidades, conocimiento y curiosidad de dos físicos excelentes de la Universidad de Manchester, el profesor Andre Geim y su colaborador postdoctoral Kostya Novoselov. De hecho, estos estudios les condujeron a la concesión del premio Nobel Física en una fecha tan temprana como el año 2010.

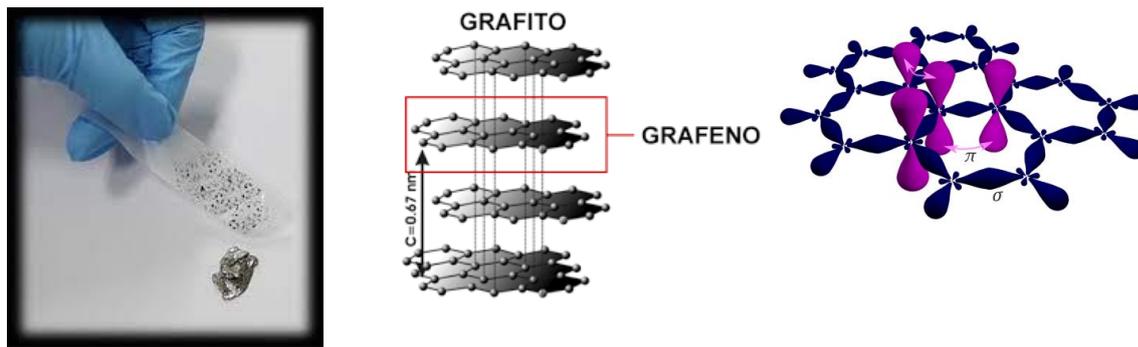


Figura 1 Izquierda: Cinta adhesiva y cristal de grafito. En la cinta adhesiva quedan algunos copos de grafeno después de repetir el proceso de pegado y despegado de la cinta sobre si misma sucesivas veces. Figura 1. Centro: Estructura Laminar del grafito. Fig.1 Derecha: Enlaces σ y π en grafeno. Los enlaces σ son el resultado del solapamiento de orbitales sp^2 ; los enlaces π son el resultado de un proceso túnel entre los orbitales p_z perpendiculares al plano del grafeno. Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0.

En términos microscópicos, el grafeno consiste en una red hexagonal de átomos de carbono unidos por enlaces covalentes extremadamente estables (que definen una red hexagonal basada en orbitales sp^2), ver figura 1., responsables del conjunto de propiedades que hacen del grafeno un material único. Se trata del material más ligero conocido con una densidad teórica de $0,77 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$, lo que permitiría cubrir un campo de futbol convencional con aproximadamente 5 kg de material. Esa ligereza, que lo hace extremadamente flexible al ser una monocapa atómica, no afecta, sin embargo, ni a su dureza, mayor que la del diamante, ni a su resistencia mecánica significada por una tensión de rotura de 125 GPa, varios órdenes de magnitud por encima de la del acero o el kevlar. Se trata de un material casi transparente e impermeable que sólo absorbe un 2.3 % de la luz visible que lo atraviesa.

Tiene, además, un comportamiento metálico con una conductividad eléctrica de $0,96\cdot 10^6 \Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ muy superior a la del cobre o la plata metálicos que se puede modular variando el número de portadores eléctricos, por ejemplo en un transistor de efecto de campo. Los electrones se mueven en el grafeno a velocidades quasirelativistas lo que hace al material muy atractivo para aplicaciones de electrónica rápida en el rango de los GHz. Es un material muy inerte desde el punto de vista químico, gracias a la estabilidad de sus enlaces sp^2 , y por tanto encuentra aplicaciones en condiciones de alta temperatura y entornos químicos muy agresivos. Además, es el material con la mayor conductividad térmica conocida, $2000\text{-}4000 \text{ W}\cdot\text{m}\cdot\text{K}^{-1}$, lo que le hace un candidato magnífico para aplicaciones que requieran la disipación eficiente de calor como retardantes de fuego o envoltorios para componentes electrónicos.

Es un material absolutamente bidimensional (Figura 2) y, por tanto, tiene una altísima superficie específica ($3500 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) lo que encuentra aplicaciones biomédicas como soporte de liberación controlada de fármacos o en procesos catalíticos. Podríamos decir que es un material *todo superficie* y, por tanto muy sensible al medio que le rodea. La interacción del grafeno con el entorno modifica sustancialmente las propiedades eléctricas del mismo lo que le hace un buen transductor para la fabricación de sensores de diferente índole.

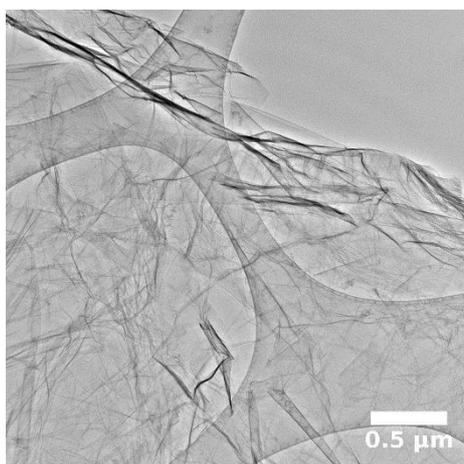


Figura 2: Imagen real tomada con un microscopio de transmisión de electrones de alta resolución sobre una rejilla que actúa de soporte. Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0

2. SINTESIS A GRAN ESCALA DE GRAFENOS

Sin embargo, a pesar de estas propiedades únicas que reúne el grafeno, poca sería su relevancia en aplicaciones el mundo real si su síntesis se redujera al método, poco escalable, de la exfoliación mecánica. Desde 2004 y muy activamente desde 2010, la comunidad científica se ha afanado en el desarrollo de métodos que permitieran su síntesis a gran escala. El progreso en esta línea ha sido espectacular y ha conducido a un abaratamiento drástico del coste del grafeno, pasando de ser el material más caro del planeta a tener precios en el rango de unas decenas de euros por kilo o por metro cuadrado. Como ocurre siempre en ciencia de materiales, la ruta de síntesis que se sigue para un material determina completamente las propiedades del mismo y, por tanto, las propiedades (y el precio) del grafeno dependen crucialmente del procedimiento seguido en su preparación.

Es por ello, que debemos de empezar a hablar de “grafenos” y no simplemente de grafeno. “Grosso modo”, estos materiales sintetizados bajo la etiqueta de grafeno comparten algunas de las características del grafeno inicialmente aislado por Geim y Novoselov y, de hecho, algunos métodos escalables son capaces ya de reproducir las propiedades observados en el material exfoliado mecánicamente. Existen dos enfoques básicos para la síntesis de grafeno, la aproximación “descendente” y la “ascendente”. En la primera, se parte de cristales de grafito que se exfolian siguiendo procedimientos diversos más o menos agresivos; en la segunda, se parte de materiales como los hidrocarburos y otras moléculas que contienen carbono y la red hexagonal de carbonos del grafeno se va construyendo de forma autoorganizada al tiempo que elementos como el hidrógeno o el oxígeno se separan de las moléculas precursoras.

La técnica descendente más utilizada se realiza a partir de grafito en un medio líquido. En estos casos la exfoliación se produce bien asistida por intercalación de átomos, moléculas o iones entre los planos del grafito o bien directamente aportando energía suficiente al sistema, por ejemplo, utilizando ultrasonidos o fuerzas de cizalla, para romper las interacciones de tipo van der Waals entre los planos del grafito. La elección del tipo de grafito utilizado, el tipo de energía que se suministra el sistema, el medio líquido elegido, y el control de parámetros como el tiempo o la temperatura determinan el grosor, dimensión lateral, número de defectos o impurezas presente en el producto final. Diferentes condiciones y parámetros dan lugar a “grafenos” con propiedades específicas que lo hacen más adecuado para una aplicación determinada. No se trata siempre de producir un grafeno perfecto, prístino, sino de un “grafeno” suficientemente bueno para la aplicación que se persigue. Otra ruta descendente muy popular se basa en la oxidación del grafito para producir monocapas, copos, de óxido de grafeno (GO). Así, los métodos de Hummers y Hummers modificados se utilizan para fabricar GO

que, posteriormente, puede reducirse para obtener óxido de grafeno reducido (RGO) con diversas estrategias.

Los productos intermedios, los copos de GO y de óxidos de grafeno no completamente reducidos, tienen una conductividad eléctrica baja y son fácilmente funcionalizables, en contraposición al grafeno, pero son materiales muy útiles para una serie de aplicaciones en biomedicina, almacenamiento de energía, nanocompuestos, etc. Las láminas de GO sirven también para producir estructuras tridimensionales (3D) de baja densidad, como esponjas, espumas, hidro- o aerogeles con propiedades mecánicas mejoradas. Los aerogeles con una estructura muy abierta, con poros jerárquicos interconectados, pueden mejorar la accesibilidad a toda la superficie, lo que es relevante para aplicaciones como el almacenamiento de energía o limpieza de vertidos en aguas continentales o marítimas.

Otro método muy utilizado es la exfoliación electroquímica del grafito. Aquí, mediante la aplicación de un voltaje en un electrolito a un electrodo de grafito se obtienen compuestos intercalares de grafito, positivos o negativos, que posteriormente se exfolian. Se obtienen así soluciones de grafeno cuyas características pueden ajustarse variando los precursores, los electrolitos y el potencial. En general, la exfoliación de grafito da lugar a una dispersión heterogénea de copos o escamas de grafeno con diferente tamaño y grosor lateral. Este es un cuello de botella crítico para las aplicaciones y dificulta la plena explotación de los grafenos producidos por el procesamiento en solución. El establecimiento de procedimientos para controlar las propiedades morfológicas de los grafenos exfoliados, que también deben ser escalables industrialmente, es una de las necesidades clave.

Las técnicas de (ultra)centrifugación en cascada han sido hasta ahora las más investigadas para separar por tamaño y grosor no solo tras una exfoliación en fase líquida sino también cuando la exfoliación transcurre por una molienda por bolas, la microfluidización y la molienda por chorro húmedo. De esta forma se formulan tintas a partir de estas soluciones de grafeno que pueden imprimirse mediante diversos procesos, desde la inyección de tinta hasta la serigrafía. Cada técnica tiene requisitos reológicos específicos, así como restricciones geométricas. La elección del disolvente es fundamental, no sólo para la estabilidad de la solución de grafeno y evitar reagregación de los copos de grafeno, sino también para optimizar la impresión en diferentes sustratos, como el vidrio, el Si, el plástico, el papel, etc., todos ellos con diferentes energías superficiales. Estas técnicas abren la puerta a la utilización del grafeno en aplicaciones como la electrónica flexible y ubicua.

En cuanto a los métodos de síntesis ascendentes, los más utilizados dan lugar a películas continuas de grafeno y no a una colección de copos o laminillas en suspensión, como hemos visto anteriormente. La elección del sustrato para el crecimiento del grafeno es un determinante clave de la naturaleza y la calidad de la película resultante. El desajuste de la red entre el grafeno y el sustrato influye en la cristalinidad resultante. El crecimiento sobre aislantes, como el SiO_2 , suele dar lugar a películas compuestas por cristalitas pequeños, mientras que el crecimiento sobre las superficies metálicas da lugar a películas altamente cristalina, pero tiene la desventaja de que el grafeno debe ser transferido sin degradarlo al soporte de interés para su utilización en transistores y otros componentes electrónicos, optoelectrónicos o sensores.

La síntesis sobre el aislante SiC, basada en la migración y autoorganización de los átomos de carbono a la superficie, satisface los requerimientos de las aplicaciones electrónicas, con una interfaz grafeno-sustrato bien definida, con pocas impurezas atrapadas y sin necesidad de transferencia, lo que permite utilizar el grafeno en dispositivos directamente sobre el sustrato de crecimiento. La planaridad del sustrato da lugar a un grafeno con una tensión y unas ondulaciones mínimas en grandes áreas, lo que permite realizar espectroscopías y ciencia de superficies, pero los costes de producción son extremadamente altos como consecuencia de las altísimas temperaturas requeridas en esta síntesis.

Sin duda, el método más extendido para la producción a gran escala de películas de grafeno es la deposición química en fase de vapor (CVD) sobre diversos metales de transición y muy

particularmente sobre cobre. La síntesis CVD predominantes consisten en la exposición de un sustrato metálico a un gas precursor de un hidrocarburo o alcohol en condiciones de vacío controlado de manera que cuando las moléculas orgánicas alcanzan la superficie del metal a alta, que actúa como un catalizador, se descomponen dejando sobre la superficie átomos de carbono que se difunden para autoorganizarse en una red hexagonal que conforma el grafeno. El crecimiento sobre níquel da lugar a películas policristalinas grafitizadas.

El espesor de estas películas puede optimizarse controlando los parámetros de deposición, como el tipo de hidrocarburo precursor y la temperatura, pero es difícil conseguir una capa única de grafeno en grandes áreas, debido a los mecanismos simultáneos de nucleación/crecimiento y solución/precipitación lo que da lugar a regiones con diferente número de capas gráficas. Las películas de alta calidad pueden crecer sobre Cu, disponible en una gran variedad de formas, como láminas, espumas, láminas finas sobre otros materiales y polvos, lo que lo hace atractivo para la producción industrial de películas de grafeno de gran superficie. La síntesis CVD de grafeno sobre metales y los enfoques moleculares ascendentes requieren en todo caso que el grafeno se transfiera a los sustratos finales para tener un impacto tecnológico. Los avances en la producción de grafeno CVD de alta calidad y gran superficie deben ser, por tanto, paralelos a los de la transferencia y colocación determinista en los sustratos finales de interés. Este es un requisito previo para la mayoría de las aplicaciones, como paneles táctiles, electrodos transparentes, fabricación de componentes electrónicos y sensores, etc.

Las técnicas más utilizadas para transferir grafeno han evolucionado desde la agresiva disolución del sustrato metálico en medio líquido con cloruro de hierro, persulfato de amonio o cloruro de hidrógeno, que producen daños en el grafeno y son residuos muy contaminantes. La delaminación electroquímica en una solución acuosa de baja concentración es una alternativa. En este caso el film de grafeno sobre el metal se cubre por una capa de polímero y se utiliza como electrodo. Cuando la película de grafeno se delamina queda adherida al polímero que se extrae de la solución acuosa donde inicialmente flota.

El grafeno se deposita entonces sobre el sustrato de interés y se despega del polímero procediendo a su limpieza con varios disolventes. Una posterior transferencia en seco, que aprovecha la diferente adherencia del grafeno al sustrato y a un sello polimérico, permite el posicionamiento determinista del grafeno en el lugar de nuestro interés. Estos protocolos pueden automatizarse utilizando métodos “roll to roll” de alto rendimiento. Las técnicas CVD para la producción y transferencia de grafeno han experimentado grandísimos avances y en la actualidad se obtienen películas de grafeno sobre sustratos tecnológicamente relevantes cuyas propiedades son comparables a las que presenta el grafeno prístino, producto de la exfoliación mecánica.

Además, se ha trabajado mucho en la integración de estos métodos de producción de grafeno de altísima calidad en las condiciones de operación de las plantas de semiconductores con tecnologías CMOS, lo que asegura la integración de grafeno en las cadenas de producción convencionales de la electrónica basada en silicio. Paralelamente, se han desarrollado técnicas de crecimiento de películas de grafeno directamente sobre aislantes como vidrio, zafiro, obleas de silicio etc, utilizando CVD asistido por plasma o sometiendo a los sustratos aislantes a tratamientos previos que implican temperaturas de más de 1200°C. La calidad de las películas resultantes es inferior a la posible sobre metales, pero suficiente en términos de transmitancia y conductividad eléctrica, para muchas aplicaciones.

La funcionalización del grafeno a pesar de su estabilidad química es posible y abre todavía más el abanico de aplicaciones en las que el grafeno resulta de utilidad. Una amplia gama de moléculas orgánicas puede anclarse al plano basal de carbonos hibridados sp^2 mediante una funcionalización reductora. El grafeno cargado negativamente puede prepararse en fase líquida (por ejemplo, mediante química de intercalación o electroquímica) y puede reaccionar con electrófilos. Esto puede conseguirse tanto en dispersión como sobre un sustrato. Los grupos funcionales del óxido de grafeno pueden

refuncionalizarse aún más siguiendo las rutas químicas convencionales de los grupos carboxílicos e hidroxílicos que contiene.

El grafeno también puede ser funcionalizado de forma no covalente, en particular con hidrocarburos aromáticos policíclicos que se ensamblan en la red de carbono sp^2 por apilamiento π - π . En la fase líquida, esto puede mejorar la estabilidad coloidal de grafeno sin modificar el plano basal del mismo. Los defectos en grafeno, como las vacantes de carbono y los bordes de los copos, son muy reactivos, lo que permite la funcionalización del mismo de forma controlada.

Por ejemplo, es posible producir vacantes en el grafeno por irradiación suave con argón en una atmósfera de vacío y la posterior exposición a moléculas neutras o radicales. Pequeñas moléculas como el para-amino-tiol sirven a tal propósito y permiten que el grupo $-SH$ se enlace con otras moléculas más complejas como proteínas, aptámeros o anticuerpos útiles para la detección de muchos analitos con interés biológico. La decoración del grafeno con nanopartículas metálicas (NPs) también ha recibido una atención considerable, tanto en medio líquido como sobre sustrato, ya que permite explotar los efectos sinérgicos entre las NPs y el grafeno. La decoración puede realizarse de forma química o en fase gaseosa.

3. MAS ALLÁ DEL GRAFENO

Cabe preguntarse si el impacto del descubrimiento del grafeno se ha limitado a un material disruptivo con gran número de aplicaciones en diversos campos o si ha trascendido. Quizás el mayor impacto del este descubrimiento es que ha dado lugar a la exploración de un universo de materiales puramente bidimensionales que constituyen una nueva plataforma de desarrollo tecnológico a escala nanométrica. Existe miles de materiales laminares además del grafito y con mayor o menor dificultad pueden exfoliarse hasta la monocapa o crecerse como películas continuas y que rinden materiales cuyas propiedades difieren de las encontradas en el mismo material en volumen. El catálogo de materiales puramente bidimensionales aislados incluyen el aislante h-BN, los semiconductores dicalcogenuros de metales de transición (TMDs), materiales fundamentales para su aplicación en fotodetectores, materiales ferromagnéticos como CrI_3 o antiferromagnéticos con FeCrP.

El crecimiento del h-BN se considera actualmente esencial para el desarrollo del grafeno en aplicaciones (opto)electrónicas, ya que el h-BN es ideal como capa de recubrimiento o sustrato que mantiene intactas las propiedades intrínsecas del grafeno prístino, además de su uso como dieléctricos en transistores. Las interesantes propiedades ópticas y electrónicas de los TMDs también requieren el desarrollo de métodos escalables para su producción. El crecimiento a gran escala mediante la deposición química/física de vapor, la conversión térmica asistida o epitaxia de haces se ha limitado hasta ahora a un pequeño conjunto de ellos, pero hay miles de materiales laminares que todavía necesitan ser estudiados en su forma puramente bidimensional. La paleta de propiedades que presentan estos materiales es suficiente para el diseño de heteroestructuras integradas exclusivamente por el apilamiento determinista de materiales bidimensionales que conforman dispositivos como transistores, fotodetectores, fotodiodos, válvulas de spin etc. Actualmente, estas heteroestructuras constituyen el grueso de las investigaciones de la comunidad científica.

En 2018, se abrió un nuevo campo de investigación en la arena del grafeno. Ocurrió cuando un grupo del MIT, dirigido por Pablo Jarillo Herrero, apiló dos láminas de grafeno rotadas a un ángulo de aproximadamente 2 grados. Observaron entonces que esta homoestructura grafeno/grafeno era superconductora, cuando cada una de las láminas que la componían no presentaba ninguna característica superconductora.

En general, sabemos ahora que propiedades exóticas no esperadas en única lámina de material bidimensional aparecen cuando se apilan en homoestructuras rotadas. Esto es debido al nuevo mapa de interacciones débiles de tipo van der Waals que resultan de los patrones Moiré que se forman en la interfase entre dos monocapas del mismo material rotadas y que conforman una nueva estructura

periódica de las redes atómicas de las láminas que se superponen, Figura 3. Estas nuevas estructuras periódicas en la interfase de las monocapas presentan patrones distintos que dependen del ángulo de rotación, no pueden darse entre los planos de los materiales laminares en volumen y han dado lugar a un campo nuevo de investigación denominado “Twistronics”.

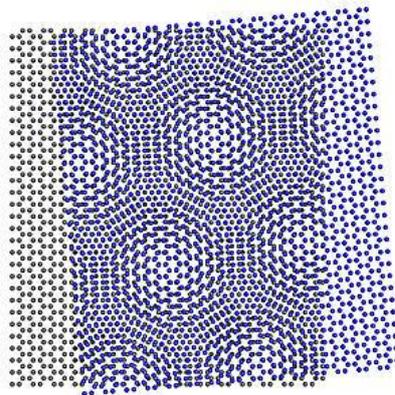


Figura 3. Dos láminas de grafeno superpuestas y rotadas un cierto ángulo. El patrón Moiré que se forma como consecuencia de este apilamiento, adopta periodicidades diferentes dependiendo del ángulo de rotación entre las dos capas de grafeno (Cortesía de NIST)

Más recientemente, se ha comenzado a explorar con éxito la posibilidad de exfoliar hasta las monocapas materiales que no son laminares. Esto se ha conseguido en β -boro, α -Fe₂O₃, MnTe, Si, PbS, FeS₂, α -Ge, Sn, B₄C etc. vía exfoliación en medio líquido. También se ha conseguido en perovskitas de óxidos de metales de transición complejos, como el SrTiO₃ y ferroeléctrico BaTiO₃, mediante el crecimiento epitaxial de láminas de unos pocos nanómetros sobre sustratos que pueden disolverse siguiendo ciertos protocolos o de los que se pueden despegar por un decapado químico.

4. CONCLUSIONES

El grafeno ha resultado un material paradigmático que reúne en un solo material una serie de propiedades sobresalientes. La síntesis de grafeno ha experimentado un avance de tal magnitud que permite en la actualidad su producción a gran escala lo que sin duda permitirá la incorporación de este material en aplicaciones tecnológicas. El descubrimiento del grafeno ha sido el primero de un nuevo catálogo de materiales nanométricos con propiedades variadas que componen una plataforma para el diseño de multitud de dispositivos, bien por apilamiento de diferentes materiales en heteroestructuras o por apilamiento de monocapas rotadas del mismo material con ángulos predeterminados. Esta estrategia no excluye la utilización de materiales bidimensionales de forma integrada con otros materiales tridimensionales que son la base de las tecnologías actuales, como el Si que domina la electrónica actual, mejorando sustancialmente sus prestaciones.

Definitivamente, hemos entrado en un universo plano: “Flatlands”.

PARA SABER MAS:

- Propiedades básicas del grafeno y sus aplicaciones
<https://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>
- Hoja de ruta de la investigación en grafeno
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/nr/c4nr01600a>
- Síntesis de grafeno y otros materiales bidimensionales
<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1583/ab1e0a/meta>
- Heteroestructuras de materiales bidimensionales
<https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1608/1608.03059.pdf>
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/cs/c7cs00556c>

- Twistronics

<https://dspace.mit.edu/bitstream/handle/1721.1/127184/1803.02342.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

<https://en.wikipedia.org/wiki/Twistronics>