

Grafeno: el alótropo más prometedor del carbono

Ma. Guadalupe Méndez Medrano*, H. C. Rosu*, L. A. Torres González**

RESUMEN

Después de una breve revisión de la historia de los alótropos del carbono conocidos al momento, nos enfocamos en el más reciente de ellos, el grafeno, cuyas propiedades extraordinarias se deben a la propagación relativista de sus electrones de conducción. Estas mismas propiedades dan esperanzas para muchas aplicaciones tecnológicas de gran impacto.

ABSTRACT

After a brief review of the discoveries of the allotropes of carbon known up to the present time, we focus on graphene, which is the most recent one. The remarkable material properties of graphene are due to its relativistic electrons and give a lot of hopes for many technological applications of high impact.

Recibido: 25 de octubre de 2011
Aceptado: 24 de abril de 2012

INTRODUCCIÓN

Los nanomateriales, es decir, los materiales estructurados a escala nanométrica (10^{-9} m), pueden ser obtenidos a partir de diferentes elementos o compuestos químicos [1]. Entre todos estos, el carbono ha focalizado en mayor grado la atención científica y tecnológica debido principalmente a las propiedades que presentan dos de sus estructuras nanométricas: los nanotubos de carbono y (la más reciente incorporación a esta gama) el grafeno. Éste último se presenta como una sola capa atómica de carbono (monocapa atómica), o con un número reducido de capas (por lo general, menor a diez). La existencia de este nanomaterial se conocía desde hace mucho tiempo [2], aunque no fue sino hasta el año 2004 que producido e identificado por Andre K. Geim y Konstantin S. Novoselov de la Universidad de Manchester en Inglaterra. Dicho logro se dio a través del aislamiento de las primeras hojuelas de espesor atómico de carbono [3].

El carbono tiene varias formas alotrópicas (figura 1). *Alotropía*, en Química, significa la existencia en estado sólido de dos o más formas estructurales moleculares o cristalinas de un elemento. Los alótropos del carbono pueden ser:

- Tridimensionales: **grafito** es el alótropo más abundante, fue usado por culturas neolíticas y se encontró un depósito enorme en Inglaterra en los años 1500. Fue nombrado *grafito* por Abraham Gottlob Werner en 1789 [4]. El otro alótropo es el **diamante** (1762 Lavoisier, 1797 Tennant).
- Bidimensionales: **grafeno** (2004 Novoselov y Geim) [3].
- Monodimensionales: **nanotubos** (1991 Iijima) [5].
- Cero dimensionales: **fullerenos** (1985 Curl, Kroto y Smalley) [6].

Palabras clave:

Grafeno; alótropos; ecuación de dispersión; electrones relativistas.

Keywords:

Graphene; allotropes; dispersion equation; relativistic electrons.

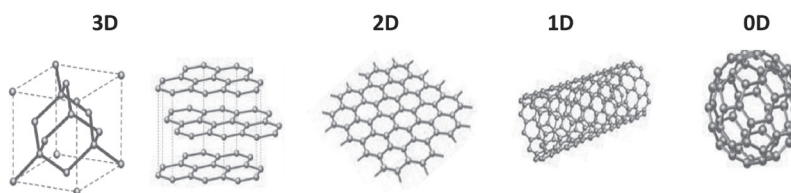


Figura 1. Formas alotrópicas del carbono. Diamante y grafito en tres dimensiones; grafeno en dos dimensiones; nanotubos en una dimensión; los fullerenos en dimensión cero (dimensión casi atómica) [7].

*Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT), Camino a la Presa San José, n. 2055, col. Lomas 4.ª sección, C. P. 78216, San Luis Potosí, S. L. P., México. Correo electrónico: hcr@ipicyt.edu.mx

**Universidad Iberoamericana León. Jorge Vértiz Campero, n. 1640, col. Cañada de Alfaro, C. P. 37238, León, Gto., México.

La alotropía sumamente extensa de este elemento se debe a la capacidad de los átomos de carbono para formar redes muy complicadas y de diversas estructuras.

Recientes publicaciones han dejado al descubierto que el grafeno es un material con propiedades notables: su fuerza mecánica le permite soportar presiones mayores a 1 060 GPa y su conductividad térmica es de aproximadamente 3 000 W/mK (siendo varias veces mayor que la del cobre, lo que le permite disipar el calor con facilidad). Respecto a esta última característica del nanomaterial, un trabajo reciente sobre una membrana de grafeno ha demostrado que el coeficiente de conductividad térmica es 600 W/mK [8]. Por otra parte, el grafeno tiene una alta área superficial específica (2 630 m²/g) comparada con la de los nanotubos de carbono (1 315 m²/g), lo que lo convierte en un candidato atractivo para aplicaciones de almacenamiento de energía [3]. Una propiedad del grafeno con frecuencia citada es su alta capacidad de transporte electrónico, esto significa que los electrones se mueven a través de él sin mucha resistencia. Su movilidad electrónica promedio a la temperatura ambiente puede llegar a 15 000 cm²/Vs, que es un orden de magnitud superior a la de un transistor de silicio [3]. Hone y colaboradores determinaron que la fuerza de ruptura del grafeno es 1 770 nN [9], medición que permitió calcular la fuerza intrínseca de una hoja de grafeno libre de defectos (siendo ésta de 42 N/m). La fuerza intrínseca se define como la máxima fuerza que puede soportar un material original libre de defectos antes de fallar [9].

Ahora bien, el grafeno generó un renovado entusiasmo en la comunidad de investigación de nanocompuestos poliméricos, principalmente por sus propiedades especiales y la posibilidad de transferirlas a los plásticos. De modo similar, el grafeno se puede obtener a partir de precursores de bajo costo; el más común de éstos es el grafito natural, ya que es una estructura tridimensional de láminas de grafeno superpuestas. Las ventajas de precio y rendimiento del grafeno han retado a los nanotubos de carbono en la fabricación de nanocompuestos aplicados en recubrimientos, sensores, dispositivos de almacenamiento y aplicaciones en la producción de energía eléctrica [10].

Hasta el momento, las extraordinarias propiedades eléctricas ponen al grafeno en la cúspide de los nuevos materiales y, como resultado, se ha especulado en torno al posible replazo del silicio como el componente básico de la industria electrónica. De la misma manera, por su forma y estructura, el grafeno puede

plantear menos problemas de toxicidad, lo que es de vital importancia por hacer de éste un tema de investigación apremiante.

Métodos de obtención del grafeno

Una serie de trabajos sobre los métodos de obtención del grafeno se han reportado desde 2004. Entre ellos, la exfoliación micromecánica (método de “scotch-tape”), a través de la cual el grafeno en estado libre fue obtenido por primera vez [3], es actualmente el método más eficaz y fiable para producir láminas de grafeno de alta calidad. La exfoliación es la separación de las capas más externas de un sólido en laminillas, hojuelas o escamas. La técnica de exfoliación micromecánica consiste en un raspado fino, o bien, en el descascaramiento de las placas superpuestas. En el caso del grafito, las capas de grafeno débilmente unidas (interacciones van der Waals) son separadas utilizando cinta adhesiva con el propósito de extraer hojuelas extremadamente delgadas. Otros métodos para la obtención del grafeno son la descomposición térmica de SiC [11], así como la técnica llamada *deposición química de vapor* -con la que se ha hecho crecer epitaxialmente el grafeno de pocas capas (o incluso el monocapa) [12]. A pesar de sus ventajas, estas técnicas aún no se han caracterizado lo suficiente [13], por lo que presentan un inconveniente relevante: la baja cantidad de material obtenido, haciéndolas por el momento inadecuadas para aplicaciones a gran escala [12]. Por otro lado, el trabajo con formas químicamente modificadas del grafito pueden proporcionar una alternativa: la exfoliación de óxido de grafito, ya sea por la rápida expansión térmica [14] o por dispersión ultrasónica, ha sido uno de los mejores enfoques para obtener grafeno en grandes cantidades y de manera económica [15].

En este caso, un paso crucial en la síntesis del grafeno es el proceso de oxidación del grafito, debido a que la separación entre las capas de grafeno (también conocida como *distancia interplanar*) aumenta por la introducción de grupos oxígeno, haciendo más fácil el proceso de exfoliación. Debido a lo anterior, se ha tratado de obtener la mayor oxidación posible [15].

Estructura del grafeno

El grafeno es una estructura nanométrica, bidimensional, de átomos de carbono fuertemente cohesionados, con una superficie plana ligeramente ondulada y con configuración atómica hexagonal (figura 2).

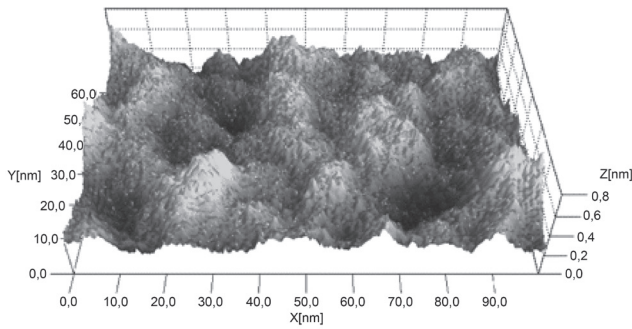


Figura 2. Imagen en tres dimensiones obtenida por microscopía de efecto túnel de una monocapa de grafeno [16].

De esta configuración o arreglo atómico se desprenden las propiedades electrónicas, mecánicas y químicas excepcionales que se observaron desde los primeros experimentos dedicados a su estudio detallado.

Comportamiento metálico del grafeno y el efecto del campo eléctrico

El carbono (al ser un elemento no metálico) es mal conductor de la electricidad, pero siendo el grafeno una forma alotrópica del carbono, presenta, sin embargo, propiedades que corresponden a los metales: se comporta como un semiconductor de gap variable o como semimetal de muy pequeño traslape [3]. Además, esta propiedad del grafeno muestra un campo eléctrico ambipolar tal que los conductores de carga pueden ser modulados continuamente entre electrones y huecos en concentraciones tan altas como 10^{13} cm^{-2} y sus movilidades llegan a $15\,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ -incluso bajo condiciones ambientales [3]-, superando los $200\,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [17] a 4 K si se eliminan el soporte y las impurezas que generan dispersión. El anterior proceso puede convertir al grafeno en un excelente conductor, mientras que otros materiales bidimensionales (Bi_2 , Sr_2 , CaCu_2Ox) se comportarían como altamente aislantes para tales efectos [3].

Los electrones del grafeno

Los átomos poseen electrones que se encuentran cerca de los núcleos, así como electrones lejos de ellos (de valencia). Los electrones de valencia logran separarse de los núcleos cuando reciben energía adicional externa: por ejemplo, cuando se aplica un campo eléctrico a un material, estos electrones se separan de sus núcleos y se convierten en electrones de conducción. En el caso de materiales constituidos por átomos que no tienen sus capas electrónicas completas, existen huecos (ausencia de electrones en la banda de valencia) que también pueden separarse de los núcleos si se les adiciona energía. Ésta es la forma en que se producen corrientes de electrones o huecos en un semiconductor. Estos portadores de carga (electrones-huecos) de conducción colisionan entre sí, disminuyendo la velocidad a la que se mueven; no obstante, en el grafeno

los electrones o huecos se comportan como partículas que se mueven a una velocidad constante, viajando distancias del orden de micras ($1 \times 10^{-6} \text{ m}$) sin sufrir dispersión. Este hecho determina valores de la movilidad de los electrones que a temperaturas de 4 K pueden sobrepasar $200\,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ en comparación a los $140\,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ en el silicio [3,18]. Los portadores de carga del grafeno se mueven de esa manera debido a su estructura electrónica. En un material convencional, la relación de dispersión de energía de un electrón o hueco es del tipo parabólico/cuadrática; en el grafeno, la relación de dispersión de la energía alrededor del nivel de Fermi que define la energía más alta de los orbitales moleculares ocupados por los electrones a la temperatura de 0 K es aproximadamente lineal, esto es:

$$E_{(k)} \approx v_F k,$$

de donde v_F es la velocidad de Fermi de los electrones y, por lo tanto, v_F es una constante

$$v_F = \frac{dE}{dk} \approx 1 \times 10^6 \text{ m/s}.$$

Esta relación de dispersión lineal y no cuadrática -que es la común- implica que los electrones en el grafeno son semejantes a los fermiones relativistas de Dirac sin masa, también conocidos en la literatura como *fermiones de Majorana*. Un fermión es una partícula subatómica (electrones, protones o neutrones) que tiene una *spin* semi-entero y se rige por principios estadísticos que establecen que un estado energético particular puede ser ocupado por una sola partícula o por su pareja opuesta. Un *spin* es el momento angular intrínseco de una partícula subatómica (se refiere al electrón específicamente). Como el eje intrínseco de giro puede tener dos sentidos, el *spin* de un fermión puede tener dos valores $1/2$ y $-1/2$ en unidades de la constante de Planck (\hbar).

El origen de la aparición de partículas de este tipo en el grafeno se debe a la interacción de los electrones de carbono con el potencial periódico de la red cristalina del grafeno. Estos tipos de partículas se llaman, en los modelos teóricos de estado sólido, *cuasipartículas*, y a bajas energías se describen exactamente por la ecuación de Dirac sin término de masa -lo que hace que la ecuación tome la forma de Majorana.

CONCLUSIÓN

En conclusión, las extraordinarias propiedades del grafeno son cada vez mejor conocidas e indican que podría ser un material que revolucione la tecnología actual. Sin embargo, a casi 8 años de su descubrimiento, en México hay aún pocos grupos de investigación que lo

estudian tanto teórica como experimentalmente. Estamos convencidos de que es fundamental la investigación básica y aplicada en esta área para estar lo más cerca posible a las próximas innovaciones tecnológicas, aprovechando todas las características que este material ofrece.

La literatura presenta al grafeno como uno de los nanomateriales más prometedores, no obstante, toda la clase de materiales nanoestructurados tiene enormes perspectivas porque representan la puerta de entrada a las aplicaciones tecnológicas a esta escala.

REFERENCIAS

- [1] Novoselov, K. S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T. J., Khotkevich, V. V., Morozov, S. V., Geim, A. K. (2005). Two dimensional atomic crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 102(30): pp. 10451-10453.
- [2] Van Bommel, A. J., Crombeen, J. E., Van Tooren, A. (1975). LEED and AUGER electron observations of the SiC (0001) surface. *Surface Science* 48(2): pp. 463-472.
- [3] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon film. *Science* 306(5696): pp. 666-669.
- [4] <http://en.wikipedia.org/wiki/Graphite>.
- [5] Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 354(6348): pp. 56-58.
- [6] Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., Smalley, R. E. (1985). C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature* 318(6042): pp. 162-163.
- [7] Katsnelson, M. I. (2007). Graphene: carbon in two dimensions. *Materials Today* 10(1-2): pp. 20-27.
- [8] Faugeras, C., Faugeras, B., Orlita, M., Potemski, M., Nairs, R., Geim, A. K. (2010). Thermal conductivity of graphene in Corbino membrane geometry. *ACS Nano* 4(4): pp. 1889-1892.
- [9] Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., Hone, J. (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* 321(5887): pp. 385-388.
- [10] Mukhopadhyay, P., Gupta, R. K. (2011). Trends and frontiers in graphene-based polymer nanocomposites. *Plastics Engineering* 67: pp. 32-42.
- [11] Berger, C., Song, Z., Li, T., Li, X., Ogbazghi, A. Y., Feng, R., Dai, Z., Marchenkov, A. N., Conrad, E. H., First, P. N., de Heer, W. A. (2004). Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics. *Phys. Chem.* 108(52): pp. 19912-19916.
- [12] Berger, C., Song, Z., Li, X., Wu, X., Brown, N., Naud, C., Mayou, D., Li, T., Hass, J., Marchenkov, A. N., Conrad, E. H., First, P. N., de Heer, W. A. (2006). Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science* 312(5777): pp. 1191-1196.
- [13] Rodríguez González, C. M., Vasilievna, K. O. (2008). Propiedades y aplicaciones del Grafeno. *Ingenierías XI*(38): pp. 17-23.
- [14] Hassan, H. M. A., Abdelsayed, V., El Rahman S. Khder, A., AbouZeid, K. M., Ternier, J., El-Shall, M. S., Al-Resayes, S. I., A. A. El-Azhary (2009). Microwave synthesis of graphene sheets supporting metal nanocrystals in aqueous and organic media. *Mater. Chem.* 19(23): pp. 3832-3837.
- [15] Shen, J., Hu, Y., Shi, M., Lu, X., Qin, C., Li, C., Ye, M. (2009). Fast and facile preparation of graphene oxide and reduced graphene oxide nanoplatelets. *Chem. Mater.* 21(15): pp. 3514-3520.
- [16] Stolyarova, E., Rim, K. T., Ryu, S., Maultzsch, J., Kim, P., Brus, L. E., Heinz, T. F., Hybertsen, M. S., Flynn, G. W. (2007). High-resolution scanning tunneling microscopy imaging of mesoscopic graphene sheets on an insulating surface. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 104(22): pp. 9209-9212.
- [17] Bolotin, K. I., Sikes, K. J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., Kim, P., Stormer, H. L. (2008). Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications* 146(9-10): pp. 351-355.
- [18] Martínez-Guerra, E., Cifuentes-Quintal, M. E., de Coss, R. (2009). Grafeno: un paso hacia el futuro. *Mundo Nano* 1(2): pp. 15-23.