

# GRAFEN

Metallfolie kan användas för att göra stora ytor av grafen, som sedan avlägsnas och förs över till kisel.

## Ett atomlager tunt och ibland bara en tusendels millimeter brett

Denna ynka flaga är superkänslig för enstaka molekyler och grunden till en mångfald av nya sensorer



### Av Mikael Syväjärvi och Jonas Nilsson, Graphensic

**Mikael Syväjärvi** är medgrundare till Graphensic som framställer grafen på kiselkarbid med en metod som utvecklats vid Linköpings universitet. Han föreläser populärvetenskapligt om grafen och nya material för energi och miljö, och har en blogg som tar upp grafen från forskning till industri ([grafenbloggen.wordpress.com](http://grafenbloggen.wordpress.com)).



**Jonas Nilsson** är nytillträdd styrelseordförande för Graphensic. Han har varit med som mentor ända sedan bolaget knoppades av från Linköpings universitet. Jonas har ett förflutet inom både telekom och halvledarindustrin bland annat har han varit vd för ett uppstartsbolag från Linköpings Universitet.

**I** grafen rör sig elektronerna i en hastighet motsvarande en miljon meter per sekund. Detta är väsentligt snabbare än i de flesta andra material. Att elektronerna rör sig mycket fort i ett enda lager av atomer gör också att elektronerna blir känsliga för vad som finns nära ytan på grafenlagret. Detta gör att grafen är ett lämpligt material att använda i sensorer eftersom grafenlagret kan "känna av" vad som finns nära. Om olika molekyler fäster mot grafenlagret kommer resistiviteten i grafenlagret att påverkas.

Eftersom grafen bara är ett atomtunt material så bildar grafen egentligen två ytor. Den andra sidan av ytans kolatomer är den andra sidan av precis samma kolatomer. För praktiskt bruk så måste grafen dock ligga på ett underlag. Men fortfarande så finns inga atomer under ytan. För grafen kan då

varje kolatom vara inblandad i olika reaktioner med molekyler, och ge en extremt hög känslighet.

**SAMTIDIGT RÖR SIG ELEKTRONERNA** i grafen i en hastighet motsvarande en miljon meter per sekund. Partiklar som hamnar på ytan kan då detekteras av en liten ändring av en elektrisk ström. Inte undra på att grafen kan bli en superkänslig sensor för små mängder molekyler, eller till och med enstaka molekyler, som hamnar på grafenytan. Rent fysikaliskt så påverkas strömmen som byggs upp av elektronerna genom att elektronerna blir fler eller färre när molekylerna på ytan agerar som en donator eller acceptor, det vill säga ger bort eller fångar upp elektroner.

Det har varit svårt att detektera små mängder eller enstaka molekyler i van-

liga material. Normalt sett medverkar inte atomer under ytan på vanliga material så mycket till reaktioner med molekyler på ytan, och ett material har då mindre möjlighet till hög känslighet. Dessutom kan signalerna döljas av brus. En fundamental orsak är fluktuationer på grund av värme. Det händer när laddningsbärarna rör sig genom ett resistivt material, bland annat när de krockar med defekter, och som leder till ett brus som döljer signaler från molekylerna.

**GRAFEN HAR DÅ EN DEL FÖRDELAR.** Det uppför sig som en metall som leder ström, har få defekter och elektronerna rör sig oerhört snabbt genom materialet. Elektronerna kan röra sig 100 gånger snabbare än i kisel, vilket blir bara 300 gånger långsammare än ljus i vakuum, och den höga elektronhas-

tigheten ger upphov till de kvantmekaniska effekter som gör elektronerna i grafen så unika. De kvantmekaniska effekterna uppstår på grund av grafens tvådimensionella struktur, och elektronerna rör sig fram genom materialet som om de inte har någon massa och hastigheten påverkas inte av kolutomerna. Resultatet är att det är mindre brus i grafen. I ett vanligt material så rör sig elektronerna mycket långsammare och påverkas av atomerna i kristallen. I många sensorer detekteras molekylerna genom att det blir en ändring av resistansen.

Fram till idag har det varit mest fokus på hur grafenytan och ytans egenskaper ska modifieras för sensorer. I praktiken ligger grafen alltid på ett underlag. Nyligen har det även föreslagits att det kan finnas möjligheter att använda underlaget som grafen ligger på för att utöka känsligheten. Sensormöjligheterna skulle inte bara bero på egenskaperna hos grafen utan i ett sammansatt system där substratet får vara en aktiv del mer än att bara vara ett underlag för grafen.

**UTMANINGEN ÄR ATT** en fungerande sensoryta kan vara superkänslig för allting. Det blir svårt att särskilja just de molekyler som är intressanta för någon sensortillämpning. Den största svårigheten är att grafen i sin ideala form inte har några lösa bindningar på ytan, vilket krävs för att fånga en molekyl. Därför måste ytan funktionaliseras med en polymer, metall eller på något annat sätt. Det funktionaliserande skiktet används sedan för att lägga på en substans som är specifik för att fånga upp en viss typ av molekyler som man är intresserad av. Resultatet är en sensor just för dessa molekyler, en unik och känslig sensor. Målet är att få en tunn yta av ett funktionaliserande skikt som uppför sig som en infångare av olika molekyler, och när dessa fastnar på ytan så ger de upphov till en liten ändring av resistansen i grafensensorn.

Men en funktionalisering har sina nackdelar. Den elektriska ledningsförmågan minskar kraftigt vid funktionalisering. Både grafen och grafenoxid kan användas i sensortillämpningar, men för grafenoxid så minskar den effektiva arean av ytan vid oxidering av grafit, vilket minskar känsligheten. Det finns ett flertal olika utmaningar för de olika typerna av grafen som är ett relativt nytt material, men trots detta förutspås grafen få en stor betydelse i sensorapplikationer på grund av dess känsliga egenskaper. För en sensor gäller det i slutändan att hitta en kombination av rätt typ av grafen som kan funktionaliseras utan att förlora känslighet eller ledningsförmåga.

**DET DISKUTERAS MYCKET** om att grafen har en lägre resistivitet än koppar. Det är egentligen en sanning med modifikation. Grafen är mindre än 10 nanometer i sin tjocklek medan koppar på ett kretskort är över 10 µm tjockt, det vill säga det är en skillnad



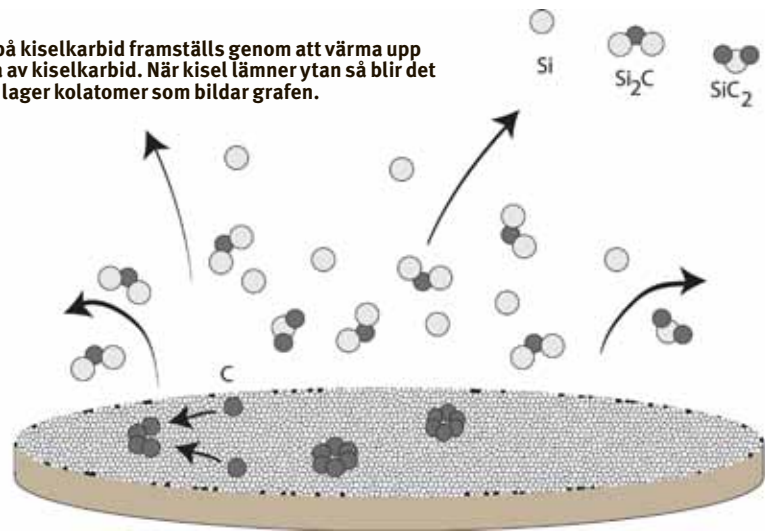
Grafenoxid före och efter reduktion.

på över 1000 i tjocklek när man jämför de båda materialen. Om man skulle kunna göra koppar lika tunt som grafen så skulle koppar ha en lägre resistivitet än grafen. Men nu är det inte praktiskt möjligt, och grafen kan inte heller bli lika tjock som koppar. En viktigare aspekt är då storleken på resistansen som ska mätas i en komponent.

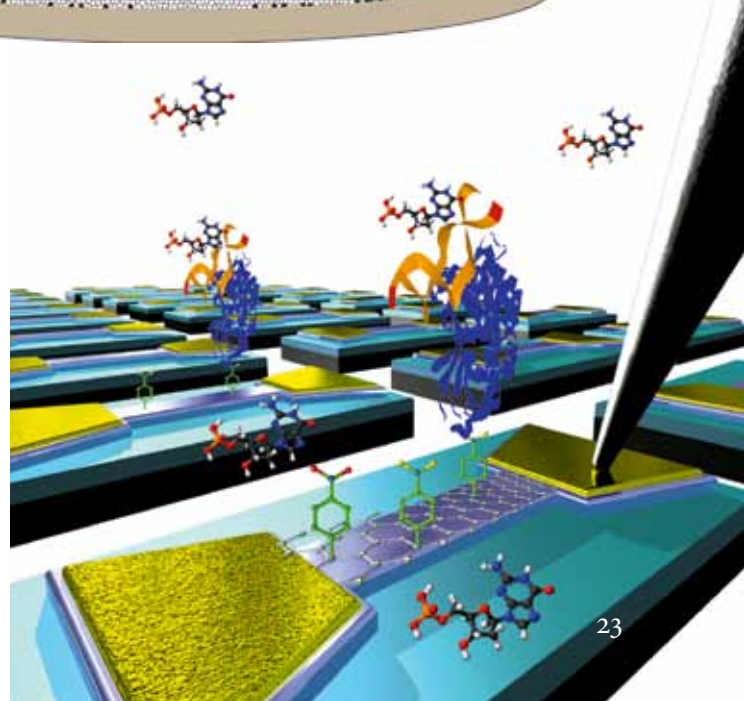
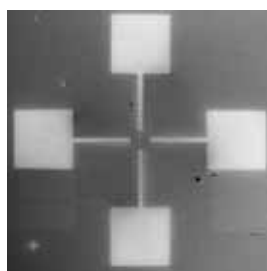
För praktiskt bruk så är det svårt att mäta små resistanser. Till exempel skulle det vara svårt att upptäcka variationer i resistansen i en kopparfolie på ett kretskort. Att mäta variationer av resistans i en film av grafen är däremot lätt då längden av grafenmaterialets geometri kan anpassas så att resistansen hamnar i kilo-ohm-området. Dessutom kan resistansen påverkas genom att välja ett visst antal lager av grafen.

Resistansen i en sensor av grafen är inte linjär, utan förhållandet mellan ström och spänning varierar med strömstyrkan. Det är dock relativt enkelt att med en styrkrets ►

**Grafen på kiselkarbid framställs genom att värma upp en skiva av kiselkarbid. När kisel lämnar ytan så blir det kvar ett lager kolatomer som bildar grafen.**



**Swansea University har gjort biosensorer baserade på grafen på kiselkarbid. Forskarna, som tillverkat en prototyp, fokuserar på att detektera cancer.**



## FAKTA:

### Graphensic

**GRAPHENSIC ÄR DET FÖRSTA** företaget i Europa som tillverkar och säljer grafen på kiselkarbid. Företaget har utvecklat en egen metod som ger hög kvalitet. Framställningsprocessen utvecklades vid Linköpings universitet och genombrottet för metoden kom 2010. Tekniken är beskriven i en artikel i Nature Nanotechnology.

**FÖRETAGET BILDADES** i november 2011 av Rositza Yakimova, Mikael Syväjärvi och Tihomir Iakimov. I början av 2013 rekryterades Jonas Nilsson för att arbeta med affärsutvecklingen. Företaget har kunder från hela världen. Tillsammans med en forskargrupp i Storbritannien så utvecklar Graphensic en grundkomponent som kan användas för biosensorer.

med inbyggda AD-omvandlare och pulsbreddsmodulatorer mäta upp en del av karakteristiken för spänning och ström. På så vis kan man avgöra om molekyler som man vill detektera har fastnat på sensorn och som i sin tur påverkar de elektroner som passera genom grafenfilmen.

**EN ANNAN ASPEKT** är hur mycket en sensor kan kosta. Kostnaden för en sensor av görs dels av kostnaden för själva sensorn och dels av kostnaden för den elektronik som krävs för att detektera förändringar i sensorn. Det finns fortfarande inga tillämpningar som kommit ut på marknaden. Olika varianter av sensorer utvecklas från de olika typerna av grafen som finns. Flagor av rent grafen eller grafenoxid finns i stora mängder som kan massproduceras relativt billigt, men som fortfarande har defekter som kan påverka reproducerbarheten i en sensor.



En prototyp av en gassensor av SenSiC AB som baseras på grafen på kiselkarbid.

Dessutom måste de små flagorna införlivas i någon en sensorelektronik. Grafen på metall har en fördel när det gäller framställningskostnad, men i nästa steg ska grafenfilmen föras över till en skiva av kisel, vilket är dyrt idag. Kiselskivor är relativt billiga men det återstår mer arbete innan kostnaderna för själva överföringen kan komma ner till rimliga nivåer.

Grafen på kiselkarbid har en fördel av att både grafen och kiselkarbid är biokompatibla. Kiselkarbid anses dock som ett dyrt material. En skiva med 75 mm diameter kostar idag upp mot 1000 dollar, och 150 mm skivor är på gång men kostar mer i dagsläget. Men beroende på vad man vill detektera så kan sensorn göras liten och man kan då tillverka flera tusen sensorer från en enda skiva kiselkarbid.

**ELEKTRONIKEN SOM BEHÖVS** för att mäta upp ström/spänning karakteristiken kan baseras på en billig styrkrets. Beroende på användningsområde så kan sensorn och elektroniken samt ett batteri byggas in i en liten plastkapsling. Den totala kostnaden för hela systemet kan då bli så låg som några få dollar. Denna låga kostnad kan vara så attraktiv så att det skulle till och med kunna vara möjligt att designa sensorer inklusive elektronik, display och batteri för engångsansvändning.

Grafen för sensorer har fortfarande en lång väg att gå. Vissa strukturer kommer inte att fungera, medan andra kanske tar sig hela vägen till en marknad. Det står i alla fall klart att det blir spännande att följa den tekniska utvecklingen. ■

## FAKTA:

### Ett unikt nobelprismaterial

**GRAFEN ÄR ETT ENDA LAGER** av kolatomer. Det består av en atomtunn film där kolatomerna binder till varandra. Genom kombinationen av kolatom och ett enda lager (två dimensioner) så får grafen en mängd unika egenskaper som sträcker sig från allt till att göra kompositerna starkare och lättare, till en yta som är superkänslig för enstaka molekyler, eller ultrasnabb elektronik. Genom att stapla flera lager på varandra så får man grafit. Eller omvänt sett, man kan få fram grafen genom att göra bitar av grafit tunnare. När det gäller elektronik är den främsta egenskapen hos grafen att mobiliteten är mycket hög. Det innebär att elektronerna kan röra sig mycket fort i materialet, och gör att resistiviteten i grafen är väldigt låg i förhållande till tjockleken.

Egenskaperna hos grafen för sensorer påverkas av formen på grafenmaterialet, storleken och hur många lager det består av. Dessutom kan det finnas olika defekter, och grafen måste ligga på ett av flera möjliga underlag. Sensorfunktioner blir då naturligt kopplat till hur grafen formas från de olika framställningsmetoderna som ger skillnader i egenskaper för de olika grafityperna.

**FÖRENKLAT BESKRIVET** så finns det tre varianter av grafen: (i) små flagor av rent grafen eller grafenoxid; (ii) stora sjok av grafen tillverkat på en metallfolie (iii) grafen på stora skivor av kiselkarbid. Alla tre typerna kan användas för att tillverka sensorer. Grundprincipen som används för sensorer är att grafenytan ska kunna binda molekyler, och dessa molekyler detekteras genom att mäta en ström som går genom grafenmaterialet.

Grafen finns inte bara i en form. Det finns flagor av grafen, flagor av grafen som är delvis oxiderad, grafen som förts över till en skiva av kisel från en metallfolie som materialets framställts på, grafen som ligger på en skiva av kiselkarbid som materialet framställts på, och olika varianter av dessa.

Den vanligaste typen av grafen som studeras för sensorer är grafenoxid. Det är en variant av grafen i form av små flagor som tillverkas med en metod som utgår från grafit, och grafit finns i stora mängder. Men grafenoxid i sin ursprungliga form är inte användbar för sensorer eftersom materialet inte leder ström. På ytan finns en massa molekyler som innehåller syre, och dessa syregrupper bryter den ledande förmågan hos kolatomerna som bygger upp grafenmaterialet. Dessutom finns det även olika defekter i grafenoxid som drar ner ledningsförmågan.

Därför används en kemisk reducering för att få ner antalet molekyler och laga bindningarna mellan kolatomerna. På så sätt ska reduceringen ge ett material som leder ström. Samtidigt finns det kvar syregrupper eller defekter som kan fånga in molekyler som man vill detektera. Eftersom reduceringen ger en ändring i ledningsförmåga, så ger den även en ändring i de optiska egenskaperna. Det är därför lätt att se skillnad på grafenoxid innan och efter reducering eftersom processen ger en

färg som går från ljusbrun till nästan svart när grafenoxidflagorna finns samlade i en vätska (exempelvis vatten). Men även om grafenoxid finns i stora mängder så har de en liten storlek. Det finns då andra former av grafen som ger större area, och kan lättare integreras med elektronik.

**DET VANLIGASTE SÄTTET** för att framställa grafen på en större yta är att flöda en gas över ytan på en metallfolie. Gasen är ett kolväte som är en förening mellan kol och väte som binds till varandra i gasform. När gasen flödar över metallfolien så reagerar kolvätet med metallatomerna på ytan. Då bryts bindningen mellan kol och väte. Metallytan fungerar som en katalysator för reaktionen som friar kolatomen från vätet. Kolatomer lägger sig på ytan och bildar ett lager.

Processen är ganska fördelaktig eftersom den väldigt lätt bildar bara ett enda lager som utgör grafen. Flera lager är mycket svårare att få fram. När ytan är fylld med kolatomer så finns inga metallatomer som kan bryta fler bindningar mellan kol och väte. Det blir inget andra lager av kolatomer eftersom reaktionen inte längre triggas på grund av att metallytan, som skulle fungera som katalysator, är täckt av kolatomer. Detta ger inte den högsta kvaliteten eftersom metaller ofta har en mängd små domäner som bygger upp metallen, och domänerna ger defekter i grafen. Men en metall är alltid ledande, och därför behöver man föra över grafenet till ett annat underlag. Det vanligaste är att föra över till kisel eftersom kisel är ett etablerat material för dagens elektronik.

**ETT ANNAT SÄTT** att få större area av grafen är att använda kiselkarbid som finns kommersiellt tillgänglig som skivor i storlek upp till 150 millimeter. Kiselkarbid är ett material som inte existerar i smält fas. Istället övergår materialet direkt från fast fas till gasfas. Detta kallas sublimation. Inom fysiken benämns kiselkarbid som SiC, där Si står för kisel och C står för kol enligt periodiska systemet där alla grundämnen är ordnade. När ytan av kiselkarbid värms upp så börjar atomerna röra på sig. Med fortsatt uppvärmning börjar de lämna ytan. Men kisel- och kolatomerna lämnar inte ytan tillsammans två och två.

Det bildas olika komponenter som rent kisel (Si) och kombinationer av kisel- och kolatomer, exempelvis som två kiselatomer tillsammans med en kolatom (Si<sub>2</sub>C), två kolatomer tillsammans med en kiselatom (SiC<sub>2</sub>), och andra kombinationer av fler kisel- och kolatomer. De olika molekylerna har olika ångtryck. Kisel har högst ångtryck och lämnar ytan snabbare. De olika molekylerna har sedan lägre ångtryck ju fler kisel- och kolatomer som de består av. I stort betyder de olika ångtrycken att mer kisel än kol lämnar ytan. Genom att värma upp kontrollerat så kan resultatet bli att lite mer kisel lämnar ytan och kvar finns kolatomer som bildar grafen. Det blir en hög kvalitet eftersom det är en naturlig process, och domänerna i kiselkarbid är större än domänerna i metaller. ■