

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

УДК 620.22.-032.36.-022.532

Ю. І. Андрусишин

Дослідження і перспективи застосування графену

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

Стаття представляє собою екскурс у публікаціях вітчизняних авторів, суть відкриття, проблеми отримання та перспективи використання графену, зокрема, в нанотехнологіях і нанокompозитах.

Ключові слова: графен, властивості, отримання, застосування, нанотехнології, нанокompозити

Стаття постуила до редакції 15.09.2018; прийнята до друку 05.12.2018.

1. Вступ

1.1. **Карбон відіграє унікальну роль у Природі.** Здатність Карбону формувати складні і різноманітні сполуки з відмінними структурами та властивостями є основою для існування живих організмів[1-3]. Навіть виключно карбонових сполук, крім широко поширених алмазу і графітів, існує дуже багато вуглецевих матеріалів. Менш тридцяти років тому були виявлені такі алотропні модифікації вуглецю, як фулерени і графітові нанотрубки, які відразу ж стали і залишаються досі одними з найпоширеніших об'єктів фізико-хімічних досліджень.

1.2. **До недавнього часу були відомі** тільки тривимірні (алмаз, графіт), одновимірні (нанотрубки) і нуль-мірні (фулерени) вуглецеві форми[4]. Двовимірна алотропна модифікація вуглецю є, так званий графен, який являє собою моноатомний гексагональний шар Карбону, який фактично є будівельним матеріалом для графітів, нанотрубок і фулеренових кульок. Незважаючи на те, що теоретичними методами його вдалося вивчити вже досить добре (більше того, вдало застосовувати отримані результати до графітових нанотрубок і тривимірних графітів), отримання цього матеріалу експериментально дуже довго представляло собою і на разі представляє на сьогодні великі труднощі. Лише у 2004 році К. Новосьолову та А. Гейму вдалося отримати окремий шар графену методом механічного розщеплення [5-7], за вони були нагороджені Нобелівською премією вже в 2010 році.

1.3. **У графені атоми Карбону утворюють** двовимірну гексагональну ґратку, і пов'язані між собою в її площині ковалентними зв'язками. Такі сильні зв'язки роблять графен

одним з найміцнішим з існуючих матеріалів, і в той же час, одним з найбільш гнучких, оскільки відповідний моноатомний шар може витримувати значні напруження (питомі навантаження). Додатковими характеристиками графену є також велике відношення поверхні до об'єму і низьке оптичне поглинання в графені. Ці та інші його дивовижні властивості дозволяють вважати графен одним із найбільш перспективних матеріалів, зокрема, для наноелектроніки.

1.4. **Завдяки різноманітним властивостям пропонується** безліч застосувань 4 на його основі: від високошвидкісних транзисторів до суперконденсаторів. На цьому шляху вже створений прототип надчутливої матриці, гнучкий дисплей і гнучкі фотоелементи. Цим пояснюється тривалий величезний потік наукових робіт, присвячених всебічному дослідженню графену. Поряд з Карбоном, інші первні головної підгрупи четвертої групи Періодичної таблиці можуть утворювати структури, подібні графену. Залежно від твірного первня, вони носять назви сіліцен, германен і станен (тінен) і всі вони також утворюють моношарову гексагональну структуру типу «бджолиних сот».

1.5. **Довгий час ці матеріали існували лише теоретично,** проте у 2010 році на підкладці зі срібла експериментально було отримано сіліцен [12], а в 2014 році двома незалежними групами з Китаю [3] і Німеччини [24] на підкладках з платини і золота, відповідно, був отриманий моношар германію - германен. Станен досі є чисто гіпотетичним матеріалом, проте різні теоретичні дослідження цієї структури прогнозують йому видатні електронні властивості

і великі перспективи в нанoeлектроніці: станен відносять до класу так званих «топологічних ізоляторів».

1.6. Ці матеріали мають високу електричну провідність на поверхні і відсутністю провідності в об'ємі, причому напрямком струму на поверхні топологічного ізолятора жорстко зв'язаний зі спіном електрона. При цьому завдяки топологічним ефектам, носії заряду не можуть зазнавати розсіювання на поверхні. Поява перших експериментальних даних по відмінних від графену графеноподібним сполукам призвело до сильного ажіотажу в ділянці їх теоретичних досліджень. Слід зазначити, що дотепер різні дослідницькі групи продовжують отримувати суперечливі результати. Тому важливо провести теоретичне дослідження, яке дозволило б виділити як загальні властивості, характерні для цих структур, так і відмінності їх характеристик, ще зумовлені відмінністю хімічних первнів, що їх складають. Для виявлення загальних властивостей графеноподібних матеріалів і тенденцій при змінах 5 індивідуальних властивостей складових первнів необхідна максимально проста і універсальна модель, яка при можливості точного розв'язання для ідеальних структур давала б результати, що могли б бути порівнянними з експериментальними даними як для структур близьких до ідеальних, так і для відповідних сполук з дефектами. Такими властивостями могла б мати модель, в основу якої покладено так званий метод потенціалів нульового радіуса (ПНР) [5-13], яка вже успішно була використана по відношенню до дослідження електронних властивостей графітових нанотрубок [16].

1.7. Загальною проблемою всіх перерахованих вище матеріалів є їх нестабільність і сумісність з іншими матеріалами. На повітрі вони починають активно окиснюватися і швидко руйнуються. Тому, відщепити ці структурні шари від підкладки, крім графену, поки ще не вдалося. Більш того, всі основні експериментальні дослідження графена проводяться на підкладці.

1.8. Саме тому важливим є вивчити властивості епітаксialного графена та подібних йому шарових структур, в залежності від характеристик підкладки. Ключем до зміни електронних властивостей графена є дефекти в його кристалічній структурі, які, в залежності від їх походження, можуть по-різному впливати на його характеристики. Контролюючи концентрацію тих чи інших дефектів, можна контролювати провідність матеріалу, його оптичні властивості, а також керувати наявністю і шириною забороненої зони графену, що передбачає безліч практичних застосувань цього матеріалу як вузькозонного напівпровідника з керованою щільною.

2. Особливості електронної фізики графену

2.1. Переважна більшість унікальних властивостей графену виникає, як уже зазначено, з поведінки в ньому електронів. У цьому разі їх рух у стільниковій ґратці, що має два нееквівалентні атоми в елементарній комірці, призводить до того, що в кристалі виникають дві зони: π і π^* — валентна зона і зона провідності, відповідно доведені напрями хвильового вектора \vec{k} у площині та положення рівня Фермі ϵ_F у

діраківських точках перетину Кабо змикання зон [24] Ці зони заповнюються вільними π - електронами, які відповідно до принципу Паулі, повинні відрізнитися величиною хвильового вектора і двома значеннями проекції спіну. Оскільки кількість станів у кожній зоні дорівнює кількості електронів, валентна зона виявляється заповненою повністю, тоді як зона провідності залишається порожньою. Закон дисперсії $\epsilon(\vec{k})$ околi цих точок, або залежність енергії квазічастинкових збуджень від хвильового вектора \vec{k} , у графені виявляється лінійним:

$$\epsilon(\vec{k}) = \hbar v_F |\vec{k}| \quad \text{де нахил діраківських конусів}$$

задається швидкістю Фермі v_F ($\hbar = h/2\pi$; h — стала Планка). Така ж залежність енергії від імпульсу є характерною для елементарних частинок з нульовою масою, де, однак, замість швидкості Фермі v_F стоїть швидкість світла c , яка є приблизно в 300 разів більшою.

2.2. Можна додати, що завдяки лінійній дисперсії густина станів у діраківських точках двовимірної системи також дорівнює нулеві, а отже, провідність ідеального графену є дуже низькою, порядку кванта 20 провідності (e^2/h) (e — заряд електрона). Дивовижно не стільки те, що провідність є малою величиною, скільки її та, звичайно, опору $R = \sigma l$ мають скінченні значення, незважаючи на відсутність станів на рівні Фермі. Вперше безмасовий характер дисперсії електронів у двовимірних стільникових ґратках, з яких складається графіт, був встановлений у 1947 р. канадійським теоретиком Філіпом Расселом Воллесом. Проте у ті часи ніхто не сумнівався, що впорядковане конденсоване середовище завтовшки в один атомний шар не може існувати, тому Р. Воллес розглядав стільникову площину лише як вихідну модель для вивчення електронних властивостей графіту, які були істотним складником вкрай актуальних у ті далекі роки досліджень різноманітних ядерних реакторів, де як уповільнювач використовувався саме цей матеріал. Набагато пізніше, у 1984 році, тобто рівно за 20 років до фактичного отримання

графену, інший канадський теоретик Гордон Семенов довів, що його (графену) електронний спектр, або спектр двовимірної стільникової ґратки, має конусовидну форму і добре описується за допомогою двовимірного безмасового рівняння Дірака, якщо перейти до довгохвильового (континуального) наближення. Як неважко здогадатися, що швидкість світла c , яка входить у це рівняння, має бути замінена на швидкість v_F . Такий результат впливав безпосередньо з теоретичних розрахунків, які не викликали заперечень, але спиралися на модель незважених електронів (так зване одноелектронне наближення). Вона не була наперед очевидною, а крім того, не виключали, що, скажімо, міжелектронна взаємодія могла змінити спектр, породивши в ньому щілину, що, інакше кажучи, відповідає появі або генерації маси квазічастинок.

2.3. Тому перед творцями графену й іншими його дослідниками постала експериментальна проблема перевірити, якими насправді є електрони в графені. Так чи інакше, все це зводилося до пошуку відповіді на запитання: [14-19]:

1) Чи наспраді вони безмасові, а їхній рух описується рівнянням, яке для релятивістських частинок має назву «рівняння Дірака-Вейля», і за допомогою якого описують рух нейтріно у фізиці високих енергій;

2) Чи, незважаючи на теоретичні передбачення, рух квазічастинок у графені, який у більшості конденсованих середовищ, описується нерелятивістською квантовою механікою.

Саме це й змогли незалежно встановити А. Гейм з К. Новосоловим та їхні співавтори, а також група Філіпа Кіма з університету Колумбії (США), що теж експериментувала з одношаровим графеном [20-26].

Пропускаючи електричний струм через графенові стрічки, експериментатори незаперечно встановили, що здатність вільних електронів до руху (так звана рухливість носіїв електричного струму) набагато (майже на два порядки) перевищує таку ж здатність у найбільш використовуваних в електроніці кремнієвих напівпровідниках. В абсолютних цифрах рухливість чистого (без домішок) графену може досягти таких цифр, що робить його найперспективнішим матеріалом для створення на його основі електронних пристроїв високої частоти.

Ще однією перевагою графену і приладів, які вже розробляють і розроблятимуть надалі на його основі, до чого також безпосередньо приклалися й А. Гейм, і К. Новосолов, є те, що положенням рівня Фермі в ньому дуже зручно керувати зовнішньою електричною напругою, прикладеною до підкладки з напівпровідника (зокрема, кремнію з шаром ізолятора), на якій

лежить графеновий зразок – це прояв так званого польового транзисторного ефекту.

2.4. Цим легко інjektувати в графен носії необхідного знака. Проте навіть цих, безперечно, цікавих і важливих результатів, які, відкривали певні перспективи для зародження карбованої наноелектроніки, було замало для з'ясування одного з ключових питань, зазначених вище: яким же, врешті-решт, рівнянням або рівняннями можна описати рух електронів у графені [28-30]. Відповідь на нього була знайдена, коли до графенових зразків було прикладене (разом з електричним) ще й одне зовнішнє поле — магнітне, яке закручувало електрони.

3. Використання наноматеріалів у майбутньому

3.1. Органічні світлодіоди (OLED дисплеї) (Organic Light Emitting Diode OLED Displays). Ультратонкі дисплеї, які зібрані з декількох шарів наноплівки. Наноплівки містять матриці електродів і між ними розташовані світлодіоди органічні полімери. Зображення на дисплеї можна розглядати під різними кутами без втрати яскравості. Вони тонші і легші за сучасні LCD дисплеї, тому практично ідеально підходять до застосування у мобільних телефонах, кишенькових комп'ютерах, цифрових камерах і фотоапаратах.

3.2. Наноемульсії і антибактеріальні нанопокриття. Наноемульсії та антибактеріальні покриття використовують для знищення патогенних бактерій (таких, наприклад, як туберкульозна паличка). Нові антибактеріальні поверхні не іорючі, не викликають корозії і не представляють шкоди для людини і навколишнього середовища.

3.3. Нанокapsули. Це «контейнери для ліків», які створені штучно. Нанокapsули бувають розмірами від 100 до 600 нанометрів. Зазвичай, їх оболонка виготовлена із полімерів. Також деякі капсули є ліпосомами. Вони захищають ліки від небажаного розчинення у рідких середовищах. Таким чином ліки, поміщені у нанокapsули краще засвоюються людським організмом. У виробництві деяких нанокapsул використовували біоміметичку для того, щоб ефективніше доставляти ліки до певних типів клітин [27]. Сьогодні нанокapsули широко використовуються в косметичці, для того, щоб доставити укладені в них вітаміни до підшкірних шарів.

3.4. Нанорідні системи. Давно відомі на науковій ниві мікрорідні системи отримали нове втілення за допомогою нанотехнологій. Нанорідні системи з каналами діаметром у декілька десятків і сотень нанометрів можуть працювати у складі лабораторій на чипі, які проводять експресаналізи ДНК, білків та інших біомолекул. Деякі біореактори, наприклад, зможуть використовуватися в лікуванні діабету.

3.5. Нанoeлектронні пристрої з тактовою частотою 1ТГц. Медичні нанороботи все ще залишаються фантастикою. Проте у 2004 році було зроблено низку важливих досліджень, за наслідками яких стає можливим створити робочі наномеханічні і нанoeлектронні системи з тактовою частотою близько 1 ТГц. Це різноманітні осцилятори, модулі механопам'яті нанометрових розмірів, датчики на основі нанотрубок, тощо. В основному ці пристрої на сьогодні виготовлені на кремнієвих підкладках методами електронно-променевої літографії.

3.6. Нанокаталізатори для автотранспорту. Різні нанокаталізатори вже застосовуються під час обробці сирої нафти. Нанокаталізатори можуть підвищити ККД моторів внутрішнього згоряння і, при цьому, зменшити викид шкідливих речовин у навколишнє середовище. Також на ринку широко поширені

нанофільтри для очищення як повітря, так і палива.

ВИСНОВКИ

Аналіз літературних джерел інформації і проведені експерименти показали, що можна з успіхом використовувати традиційні шляхи створення матеріалів з нанооб'єктів для отримання матеріалів на основі графену. найбільш бажаними методами при цьому на даний момент перед представляються м'яке компактування[31], фіксація на підкладках різної природи і введення у неорганічні або полімерні матриці. Питання про те, якою мірою при цьому зберігаються унікальні властивості одношарового графена залишилися відкритим.

Графен не досліджений як тверде мастило (аналог BN, MoS₂, WS₂, MoSE₂, WSe₂, MoTe₂, WTe₂ тощо) та як добавка до мастильних олів органічного, синтетичного або нафтового походження, неорганічних рідин.

Використані літературні джерела інформації

1. Akulin V. M. and Karlov N.V, Intense Resonant Interactions in Quantum Electronics (in Russian)// Nauka, Moscow. - 1987. – Vol 1. - p.41-62.
2. Ando T., Anomaly of Optical Phonon in Monolayer Graphene// J. Phys. Soc. – 2006.- Vol. 75, (2006). – p. 01-06.
3. Gorbar E.V., Gusynin V.P., Miransky V.A. Magnetic Field Driven Metal-Insulator Phase Transition In Planar Systems // Phys.Rev. – 2002. Vol. - 66, (2002). – p. 1-22.
4. Gusynin V. P., Sharapov S. G, and Carbote J. P. Unusual Microwave Response of Dirac Quasiparticles in Graphene// Phys. Rev. Lett. – 2006. - Vol. 96. – p. 1-4.
5. Falkovsky L. A., and Varlamov A. A., Space-time dispersion of graphene conductivity// Eur. Phys. – 2007. – Vol. 56. – p. 281-284.
6. Falkovsky L. A., Optical properties of doped graphene layers// JETP. – 2008. - Vol 106, (2008). – p. 575-580.
7. Fine V. M. and Khanin Ya. I. Quantum Radiophysics (in Russian)// Sov. Radio, Moscow. - 1965. - p. 169-173.
8. Kotov V. N., Uchoa B., Pereira V. M., Guinea F., and Castro Neto A. H., Electron-electron interactions in graphene: Current status and perspectives// Rev. Mod. Phys. – 2012. – Vol. 84. – p. 1067-1125.
9. Kuzmenko A. B., E. van Heumen, Carbone F., and D. van Marel, Universal optical conductance of graphite// Phys. Rev Lett. – 2008. – Vol. 100. – p.1-4.
10. Mak K. F., Sfeir M. J., Wu Y. Measurement of the Optical Conductivity of Graphene //Phys. Rev. Lett. – 2008. – Vol. 101. – p.1-4.
11. . Mishchenko E. G, Dynamic conductivity in graphene beyond linear response// Phys. Rev. Lett. – 2009. – Vol. 103. – p. 1-4.
12. Li Z. Q., Henriksen E. A, Jiang Z., Dirac charge dynamics in graphene by infrared spectroscopy // Nature Physics. – 2008. – Vol. 4. – p. 532-535.
13. Nair R. R., Blake F., Grigorenko A. N Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene// Science. – 2008.
14. . Novoselov K.S et al // Science 306, 666. - 2004.
15. Novoselov K. S., Geim A. K, Morozov S. V., Jiang D. et al// Nature 438, 197. - 2005.
16. Ruvinskii B.M., Ruvinskii M.A On the nonlinear ac conductivity in doped graphene/ Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т. 3 № 3. – 703-708.
17. Барилка А. Г., Балабай Р. М. Поведінка потоку органічних рідин всередині вуглецевих нанотрубок// Фізика і хімія твердого тіла. – 2016. - № 17 (3). – С. 329-335.
18. Ландау Л. Д., Лифшиц , Квантовая механика (Нерелятивистская теория). Теоретическая физика, т.3// Наука, 1989.
19. Матеева Л.О., Вегнер С. Ф., Конакова О. Ю. Вплив зовнішніх дій на механічні напруження і електронні параметри гетеросистем з C₆₀ фуллеренами// Фізика і хімія твердого тіла. – 2017. - № 18 (2). – С. 173-179.

20. Мандзюк В. І. Електричні та оптичні властивості пористого вуглецевого матеріалу// Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. - № 13 (1). – С.94-101.
21. Махно С. М., Лісова О. М., Гуня Г. М. Властивості синтезованих графенів та системи поліхлорфторетилен-графені// Фізика і хімія твердого тіла. – 2016. - № 17 (3). – С. 421-425.
22. Остафійчук Б. К., Шпак А. П., Будзуляк І. М. Вплив лазерного випромінювання на структуру пористого вуглецевого матеріалу// Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. - № 10 (1). – С. 85-89.
23. Рувінський М. А., Рувінський Б. М. Вплив дзеркально-дифузного механізму відбивання носіїв заряду на високочастотну внутрішньозонну провідність прямолінійної смужки графену// Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. - № 10 (4). – С. 757-762.
24. Рувінський М. А., Рувінський Б. М. Електронний механізм поглинання гіперзвуку в прямолінійних смужках графену// Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. - № 9 (3). – С. 472-478.
25. Рувінський М. А., Рувінський Б. М. Міжзонна провідність допованого графену у постлінійному відгуку// Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. - № 4. – С. 325-331.
26. Рувінський М. А., Рувінський Б. М. Міжзонна динамічна провідність прямолінійної смужки графену // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. - № 11 (2). – С. 288-291.
27. Рувінський М. А., Рувінський Б. М. Міжзонне поглинання гіперзвуку в прямолінійних смужках графену // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. - № 10 (1). – С. 31-35.
28. Рувінський М. А., Рувінський Б. М. Термоелектричний ефект у стрічках допованого графену // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. - № 10 (1). – С. 457-463.
29. Рувінський М. А., Рувінський Б. М. Вплив класичних розмірних ефектів на міжзонну динамічну провідність прямолінійної смужки графену// Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. - № 13 (4). – С. 860-866.
30. Рувінський М. А., Рувінський Б. М. Динамічна провідність прямолінійної смужки графену// Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. - № 12 (1). – С. 27-31.
31. Рувінський М. А., Рувінський Б. М. Високочастотна внутрішньозонна провідність прямолінійної смужки графену // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. - № 10 (3). – С. 529-537.

Андрусин Юлія Ігорівна – аспірантка 1-го року навчання кафедри хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;