

А. Г. Алексенко

# ГРАФЕН



ИЗДАТЕЛЬСТВО

**БИНОМ**

А. Г. Алексенко

# ГРАФЕН



Москва  
БИНОМ. Лаборатория знаний

УДК 620.22  
ББК 30.3я73  
А47

**Алексенко А. Г.**

А47 Графен / А. Г. Алексенко. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. — 168 с. : ил., [8] с. цв. вкл.

ISBN 978-5-9963-0516-2

Рассматривается моноатомная наноуглеродная структура — графен, который предопределяет развитие многих инновационных сфер научной и промышленной деятельности. Техника графена составляет базис индустрии будущего — Шестого технологического уклада: плазмоники, фотоники, спинтроники, биоинформатики, терагерцевой наноэлектроники. Книга является первым систематизированным изложением графеновой нанотехники и содержит информацию, адаптированную для изучения текстов, касающихся графена.

Для инженеров, научных сотрудников, преподавателей и студентов технических учебных заведений и междисциплинарных систем повышения квалификации.

УДК 620.22  
ББК 30.3я73

---

*Научное издание*

**Алексенко Андрей Геннадьевич**

**ГРАФЕН**

Редактор *Т. Г. Хохлова*

Художественный редактор *Н. А. Новак*

Технический редактор *Е. В. Денюкова*

Корректор *Е. Н. Клитина*

Оригинал-макет подготовлен *Е. Г. Ивлевой* в пакете **И<sup>A</sup>Т<sub>R</sub>X 2<sub>ε</sub>**

Подписано в печать 22.10.13. Формат 60×90/16.

Усл. печ. л. 10,5. Тираж 1000 экз. Заказ

Издательство «БИНОМ. Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272, e-mail: binom@Lbz.ru,

<http://www.Lbz.ru>

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Предисловие</b> .....	3
<b>Глава 1. Графен в наноразмерном мире</b> .....	5
<b>Глава 2. Квантовая электродинамика графена</b> .....	12
<b>Глава 3. Свойства и парадоксы графена</b> .....	32
<b>Глава 4. Атомы в графене</b> .....	39
<b>Глава 5. Волновые уравнения</b> .....	56
<b>Глава 6. Фермионы и матрицы</b> .....	65
<b>Глава 7. Уравнение Дирака и его решение</b> .....	78
<b>Глава 8. Метаматериалы и электродинамика</b> .....	85
<b>Глава 9. Плазмоника графена</b> .....	109
<b>Глава 10. Графеновая электроника</b> .....	127
<b>Глава 11. Многоликий графен</b> .....	141
<b>Литература</b> .....	151
<b>Именной указатель</b> .....	166

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Цель написания этой книги — привлечь внимание научно-педагогического сообщества, инженеров-естествоиспытателей и учащихся к невероятному потенциалу графена, являющегося точкой роста новых научных направлений, конвергентных отраслей науки и экономики, инструментом построения новой реальности.

Под новой реальностью мы понимаем складывающийся сейчас технологический уклад, шестой по счету. Для его обозначения используют аббревиатуру NBIC (NanoBioInfoCognito), символизирующую новую систему наукоемких производительных сил. Такая система включает в себя нанотехнологии, биотехнологии, информационные технологии и когнитивистику, нацеленную на разгадку великой тайны разума.

Нанотехнология — системообразующая основа перехода к шестому технологическому укладу. Нанозимия, нанохимия, нанобиология, наноматериалы, междисциплинарный комплекс когнитивных наук — это научная и культурная основа такого перехода. Процессы самоорганизации в живой и неживой природе — это примеры для подражания. Парадоксы квантового мира — это источник удивительных идей для развития науки и индустрии.

Обращение к графену неизбежно связано с образами квантовых полей и электродинамики, молекулярной оптики, плазмоники и метаматериалов. Потребность в приложениях междисциплинарных знаний — естественный стимул для смиренного изучения новых фундаментов, смыслов, сведений, необходимых для конструирования будущего.

Это изучение требует индивидуального переосмысления представлений линейной, спинорной и векторной алгебры, теории поля, освоения базисов, которые должны помочь понимать физические тексты.

Автор счел своим долгом привести в этой книге фрагменты таких сведений. Коллекция интернет-ссылок [1–8 и далее] открывает дорогу к конвергентному пониманию смысла естествознания.

Ожидается готовность воспринимать новые взгляды, новый непривычный подход. Желание разобраться потребует самостоятельного труда, работы мысли, изрядной перенастройки мозгов.

Многоликий графен заслуживает таких усилий!

# ГРАФЕН В НАНОРАЗМЕРНОМ МИРЕ

*Наноразмерный мир* — это действительность, в которой формируется и самоорганизуется материя. Величие и недостижимость такого мира веками охранялись его масштабами, измеряемыми миллиардными долями метра. Например, для атома единицей такого масштаба является один ангстрем ( $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ нм}$ ). В нанодиапазоне размеров (от 0 до 100 нм) проявляются необычные свойства частиц, их способности к взаимодействию, самоорганизации и развитию.

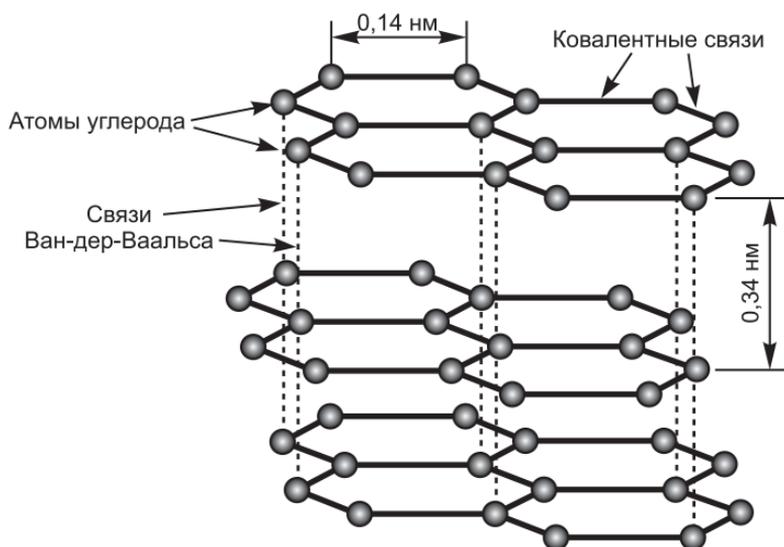
История науки демонстрирует стремление человека постичь великие тайны наномира. Древнегреческий философ Демокрит (V в. до н. э.) первым придумал понятие «атом» и на его основе создал свою атомистическую концепцию мироздания.

Сэр Джозеф Джон Томсон открыл в 1897 г. электрон как часть атома и подготовил вместе со своим учеником Резерфордом революцию в физике, связанную с именами Эйнштейна, Планка, Шрёдингера, Дирака, Паули и других знаменитых ученых, создавших креативу квантового мира.

Зондовая микроскопия и другие новейшие аналитические инструменты нашего времени превращают этот мир (живой и неживой) в нашу новую реальность.

**Парадоксально возникшее чудо.** *Графит*, трехмерный (3D) аллотроп углерода, использовался, начиная с XVI в., для письма и рисования. Структура пишущих стержней демонстрирует, как мы знаем, слабую ван-дер-Ваальсову межслойную  $\pi$ -связь, поддерживающую слои графена на расстоянии 0,335 нм друг от друга.

*Графен* (англ. *graphene*) является двумерной (2D) аллотропной модификацией углерода. Слой графена состоит из атомов углерода, расположенных на расстоянии 0,142 нм друг от друга в узлах гексагональной решетки. При этом каждый атом связан с тремя соседними атомами ковалентными химическими  $\sigma$ -связями\* с  $sp^2$ -гибридизацией, а четвертый валентный электрон включен в сопряженную  $\pi$ -систему графена. Таким образом, три связи, расположенные в плоскости, задают геометрическую структуру графена, а четвертая — его уникальные электронные свойства (рис. 1.1).



**Рис. 1.1.** Графеновые слои в графите: рисунок адаптирован из [http://www.substech.com/dokuwiki/lib/exe/fetch.php?w=&h=&cache=cache&media=graphite\\_structure.png](http://www.substech.com/dokuwiki/lib/exe/fetch.php?w=&h=&cache=cache&media=graphite_structure.png)

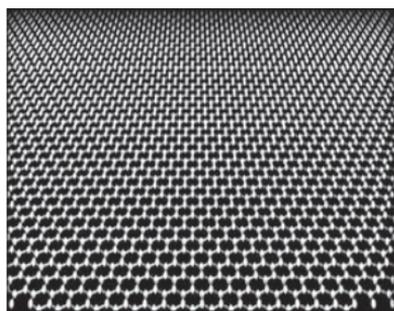
\* Ковалентные связи с соседними атомами решетки называются сигма-связями. Каждая такая  $\sigma$ -связь является весьма сильной, что объясняет прочность алмаза, графена, нанотрубок и других разновидностей наноуглерода. Она обусловлена малыми (0,14 нм) межатомными расстояниями.

$\pi$ -связи между слоями, располагающимися на расстоянии 0,34 нм, осуществляются силами Ван-дер-Ваальса. Поэтому межслойные  $\pi$ -связи являются достаточно слабыми, что объясняет хрупкость графита.

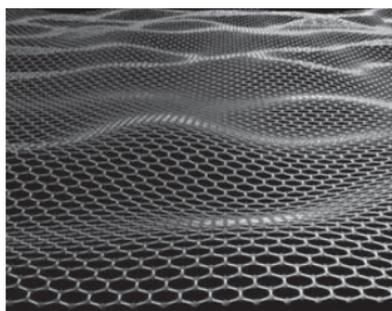
**Кристаллы, которые не должны существовать.** В вышедших в 1935–1937 гг. работах Р. Е. Пайерлса и Л. Д. Ландау утверждалось, что строго двумерные (2D) кристаллы углерода термодинамически неустойчивы и не могут существовать [10, 11].

*Умозрительная модель* углеродного листа [12] потребовалась (1947 г.) для создания зонной теории графита. В 1962 г. эта 2D-модель была названа *графеном* [13].

Термодинамическая стабильность реального [12, 23] графена (2004 г.) оказалась возможной из-за тепловых флуктуаций, создающих «рябь» — волнистость 2D-поверхности высотой  $\approx 0,5$  нм (рис. 1.2).



а)



б)

**Рис. 1.2.** Идеальная двумерная поверхность графена (а) существует благодаря ее малой волнистости (б)

До создания реального графена оставалось 42 года; в течение этих лет предпринимались безуспешные попытки изготовления 2D-материала. Кристаллизация атомов «снизу вверх» не удавалась, поскольку при этом получались другие аллотропные модификации углерода (графит, алмаз, фуллерены, нанотрубки [14]). Варианты химического расслоения графита (интеркаляции «сверху вниз») также не достигали цели.

*Появление графена* поразило научный мир своей внезапностью и изяществом. Научная сенсация состояла в получении графена прямым методом пилинга — микро-механического расслоения графита. Статья о получении

моноатомной пленки графена на подложке из окисленного кремния была опубликована в 2004 г. [15].

В самом простом варианте суть метода отслоения (пилинга) сводится к трению графитового стержня о гладкую окисленную ( $\text{SiO}_2$ ) поверхность кремния.

На такой поверхности остаются чешуйки графена, отщепленного от графита, и, даже если они имеют толщину в несколько атомных слоев, их можно наблюдать в оптическом микроскопе по интерференционной картине. При этом поверхность  $\text{SiO}_2$  механически стабилизовала моноатомные слои графена.

Как оказалось, расслоение графита удается сделать также с помощью обычной липкой ленты — скотча. Для этого тонкую пластинку графита помещают между двумя скотч-лентами и, последовательно разъединяя их, отщепляют раз за разом тонкие пленки графита, пока не будет получен достаточно тонкий слой. После этого скотч прижимают к подложке из окисленного кремния. В результате на подложке среди чешуек могут попадаться однослойные пленки, которые и представляют интерес [16].

Несмотря на свою простоту, такой метод расслоения позволяет получать образцы очень высокого качества, что дало возможность экспериментально продемонстрировать уникальные свойства графена.

Основные исполнители этой работы К. С. Новоселов\* и А. К. Гейм\*\* (фото на рис. 1.3) стали лауреатами Нобелевской премии по физике за 2010 г.

---

\* Константин Сергеевич Новоселов родился в 1974 г. в Нижнем Тагиле. В 1997 г. закончил МФТИ и до 1999 г. работал в Институте проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов, после чего уехал за границу. В настоящее время работает в Манчестерском университете. Имеет два гражданства — российское и британское.

\*\* Андрей Константинович Гейм родился в 1958 г. в Сочи. В 1982 г. закончил факультет общей и прикладной физики МФТИ, а в 1987 г. защитил кандидатскую диссертацию в Институте физики твердого тела АН СССР. До 1990 г. работал в Институте проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов, после чего уехал за границу. На момент совершения открытия (2004 г.) вместе с К. С. Новоселовым работал в Манчестерском университете. Сейчас трудится там же, являясь формально гражданином Голландии.



Рис. 1.3. Нобелевские лауреаты К. С. Новоселов и А. К. Гейм

Огромная научная активность [17, 18] позволила авторам быстро оценить перспективность графена и предопределила настоящий шквал исследований и публикаций.

Только в 2010 г. в исследования по графеновой тематике были вовлечены свыше 300 компаний, а число исследовательских публикаций превысило 3000 [19].

За несколько лет, прошедших после открытия Гейма и Новоселова, ученые не только научились производить полупромышленные количества графена, но и обнаружили невероятно широкий набор свойств данного материала. А. К. Гейм охарактеризовал графен как «огромный спектр материалов, по разнообразию применений сравнимый с пластмассой» [16].

В самом деле, в сообщении Шведской академии наук о присуждении премии говорится, что в будущем из пластика с добавлением графена могут производиться спутники, самолеты и автомобили, необыкновенно легкие и прочные.

Таким образом, появление реального графена явилось революционным событием, открывшим беспрецедентные перспективы для развития технологий нового, Шестого технологического уклада.

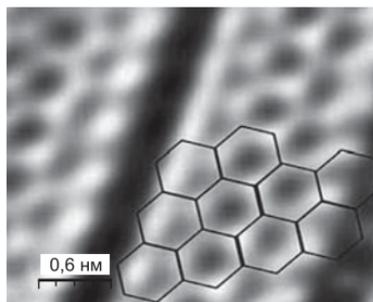
**Шаги графеновой революции.** В странах Евросоюза в мае 2011 г. стартовала десятилетняя Программа GRAPHENE-CA с бюджетом 1 млрд евро. По этой программе разворачивают работу более 130 исследовательских групп, представляющих 80 научных и промышленных организаций из 21 европейской страны [20]. Ожидается, что первые коммерчески значимые продажи графена начнутся к 2015 г., когда рынок, по прогнозам, достигнет 67 млн долл. К 2020 г. рынок графена достигнет 675 млн долл. со среднегодовым темпом роста 58,7% в период 2015–2020 гг. [20].

«Дорожные карты» и прогнозы рынка графена постоянно обновляются (см., например, [21, 22]).

Частные программы, существующие в США и европейских странах, нацелены на быстрое получение результатов по коммерциализации графена. Такова, например, программа развития техники суперконденсаторов и графен-литиевых батарей с бюджетом 500 млн долл. [23].

**Моноатомные материалы.** Появление графена активизировало работы по получению 2D-форм других материалов.

*Силицен* — 2D-кремний (рис. 1.4) — двумерное аллотропное соединение кремния, подобное графену, но совместимое с существующей полупроводниковой техникой. Реально получен в 2010 г. [24]–[26].



**Рис. 1.4.** Силицен был выращен на подложке из диборида циркония  $ZrB_2$ : фото заимствовано из [http://1injener.ru/images/NANO/NANO\\_20110327\\_2\\_1.jpg](http://1injener.ru/images/NANO/NANO_20110327_2_1.jpg)

До появления реального силицена теоретики рассчитали его свойства, практически идентичные свойствам графена [27, 28].

К примеру, носители заряда обладают таким же, как у графена, линейным законом дисперсии. Носители тока в силиcene ведут себя как частицы, не имеющие массы. Правда, как показали расчеты, скорость движения «безмассовых» квазичастиц в силиcene на порядок меньше скорости Ферми, характерной для графена.

*Другие моноатомные материалы* [29]–[31]: сетки нитрида бора BN — «белого» графена — полупроводника с шириной запрещенной зоны  $\approx 5$  эВ, моноатомные слои молибденита  $\text{MoS}_2$ , соединений  $\text{NbSe}_2$ ,  $\text{CaCu}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2$ ,  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ . На основе молибденита создан транзистор с уникальными свойствами [32].

Несомненно, работы по поиску новых моноатомных сочетаний и новых 2D-материалов открывают новый, конвергентный этап материаловедения [32, 33].

[ . . . ]

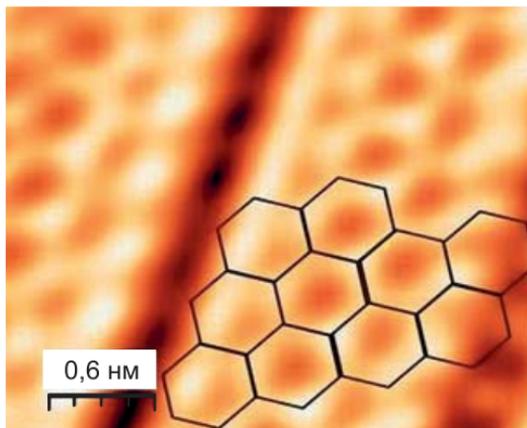


Рис. 1.4

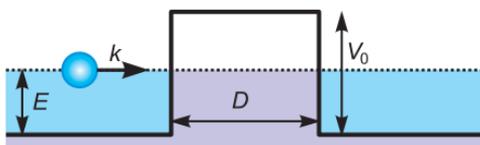


Рис. 2.1

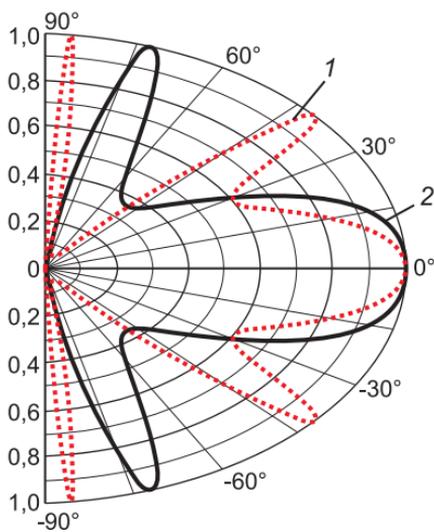


Рис. 2.2

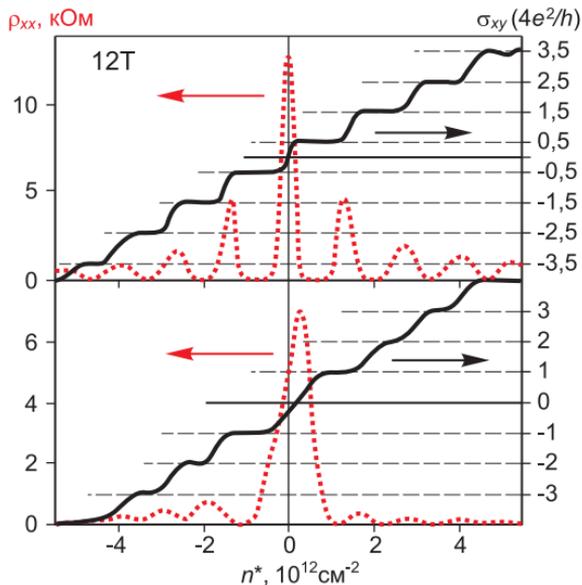


Рис. 2.5

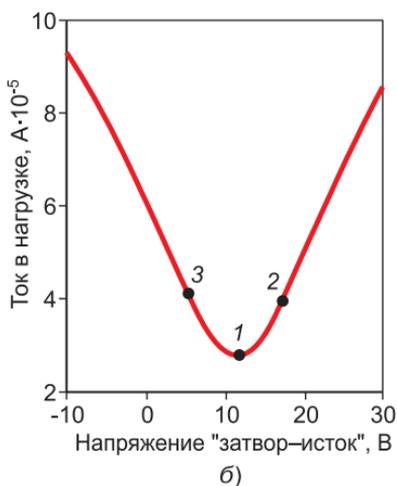
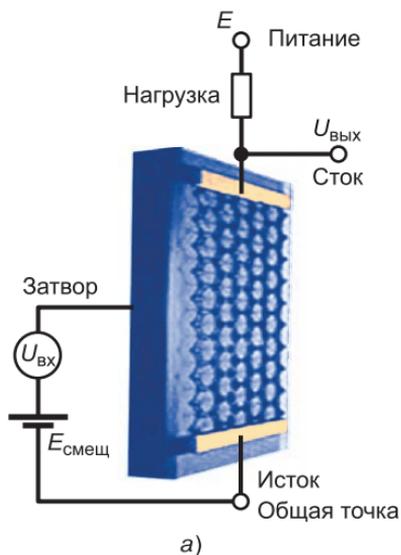


Рис. 2.7

[ . . . ]