

<sup>1</sup> Центр по изучению тяжёлых ионов им. Гельмгольца, Дармштадт, Германия

<sup>2</sup> Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

<sup>3</sup> Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

## Графен открывает эпоху двумерных материалов

Углерод - один из самых распространенных элементов на Земле и во Вселенной, без которого немислимы возникновение и эволюция жизни на Земле. В чистом виде углерод существует в пяти различных формах: (1) алмаз, (2) графит, (3) фуллерены, (4) графен и (5) нанотрубки. Последние две формы тесно связаны с нанотехнологиями.

Атомная структура и электронные свойства графена были описаны еще во второй половине прошлого века, хотя физики считали, что эта двумерная структура атомов углерода нестабильна и что графен является игрушкой для теоретиков. Ситуация кардинально изменилась с публикацией в престижном журнале *Science* в 2004 г. Андрея Константиновича Гейма (1958 г.р.) и Константина Сергеевича Новосёлова (1974 г.р.) [1]. В этой статье авторы описали простой метод получения атомных пленок графена, а также его электрические и оптические свойства. Вскоре последовали новые публикации в *Nature*, *Physical Review Letters* и других журналах, а в 2010 г. результаты этих исследований были отмечены Нобелевской премией по физике (Рис.1) [2,3]. Два выпускника московских вузов, профессора Манчестерского университета, за шесть лет исследований получили высшую научную награду. Этот путь признания - редкость, он отмечает выдающееся достижение, открывающее новые горизонты не только в физике, но и в других областях науки.

Новосёлов отметил в Нобелевской лекции, что исследования графена были значительно ускорены благодаря сотрудничеству с профессором Университета Неймегена (Нидерланды), Рыцарем Льва Нидерландов Михаилом Иосифовичем Кацнельсоном (1957 г.р.), получившим в 2013 году Научную премию Спинозы (нидерландского философа) в размере 2.5 млн евро на финансирование исследований [4]. Необычно и то, что профессор Андрей Константинович Гейм получил также Шнобелевскую премию (*Ig Nobel Prize*) за исследования в области магнетизма еще в 2000 году [4]. Андрей Константинович Гейм на данный момент единственный обладатель обеих наград.



FIGURE 1 – Нобелевские лауреаты: Андрей Константинович Гейм (слева) и Константин Сергеевич Новосёлов

### 1. Необычные свойства графена

Андрей Константинович Гейм в своей нобелевской лекции рассказало своем исследовательском пути от докторской диссертации в 1987 году до Нобелевской премии в 2010 году. Он отмечает: «До 2004 года я не работал с углеродными соединениями, которые по структуре близки к графену. В нашей публикации в журнале *Science* [1] я впервые включил слова углерод и графит» [2]. Ирония судьбы заключается в том, что эта рукопись

была отклонена рецензентом журнала *Nature* с пометкой «в статье нет значимых новых результатов». И именно эту публикацию Нобелевский комитет отметил как решающую в процессе открытия графена!

Графен представляет собой гексагональную кристаллическую решетку атомов углерода толщиной в один атом (рис. 2). Графен – первый двумерный материал, представивший новый класс материалов с необычными свойствами. Ближайшим родственником графена является графит, который встречается как в кристаллической, так и в аморфной формах. По сути, графен – это один из атомных слоев гексагональной решетки графита (рис. 2)! Эта связь с графитом была использована Новосёловым и Геймом для получения моноатомных пленок графена. Тонкие слои атомов углерода извлекались из высоко-ориентированного пиролитического графита (HOPG) с помощью липкой ленты, и среди слоев графита были также отдельные одноатомные слои. С этой липкой ленты такой одноатомный слой может быть перенесен на выбранную подложку (рис. 3). Этот метод был основан на том факте, что взаимодействие атомов углерода (адгезия) с липкой лентой сильнее, чем взаимодействие атомов между слоями в кристаллической решетке графита (известно, что взаимодействие между атомами углерода в гексагональном слое намного больше, чем между слоями). Эта удивительно простая процедура позволила получить высококачественный кристаллический графен размером около десяти микрометров. Для электрических измерений обычно используется слой графена на кремниевой подложке с тонким слоем оксида кремния толщиной около 300 нм. Новосёлов также упомянул в Нобелевской лекции, что каждый из нас, работая карандашом, наносит на бумагу слои графена, которые, к сожалению, не могут быть использованы в науке! Сегодня десятки компаний предлагают графен в самых разных формах.

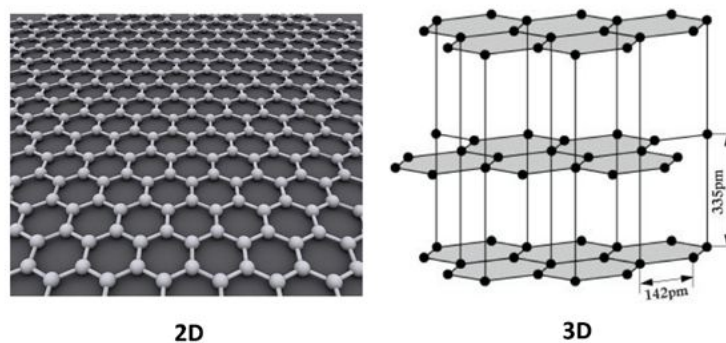


Figure 2 – Атомная структура графена (2D) и графита (3D). Графен представляет собой кристаллическую решетку из шестиугольников атомов углерода толщиной в один атом (2D). Графен - первый двумерный материал, открывший новый класс материалов с необычными свойствами. Графит (3D) -ближайший родственник графена, состоящий из одномерных гексагональных слоев атомов углерода в трехмерной решетке (1 пм = 0.001 нм =  $10^{-12}$  м)

Свойства графена и графита очень разные. Графит – это мягкий черный материал с анизотропной металлической проводимостью, который различается в направлении, параллельном и перпендикулярном слоям атомов углерода. Свойства одного атомного слоя графена определяются ковалентными связями атомов углерода в гексагональной двумерной решетке (рис. 2). Графен – наиболее механически прочный материал с модулем упругости ( $E = 1 \text{ ТПа} = 10^{12} \text{ Па}$ ) выше, чем у алмаза и стали. Графен обладает высокой электрической проводимостью и теплопроводностью. Графен прозрачен в видимом и инфракрасном диапазоне, что открывает новые возможности в оптоэлектронике.

Уже в первой публикации в 2004 году Гейм и Новосёлов описали электронные свойства графена, которые существенно отличаются от известных материалов [1]. Графен является полуметаллом с небольшим перекрытием валентной зоны и зоны проводимости. Гейм и Новосёлов первыми наблюдали влияние электрического поля на носители заряда – электроны и дырки, подвижность которых в десять-сто раз выше, чем в кремнии. Это дает возможность

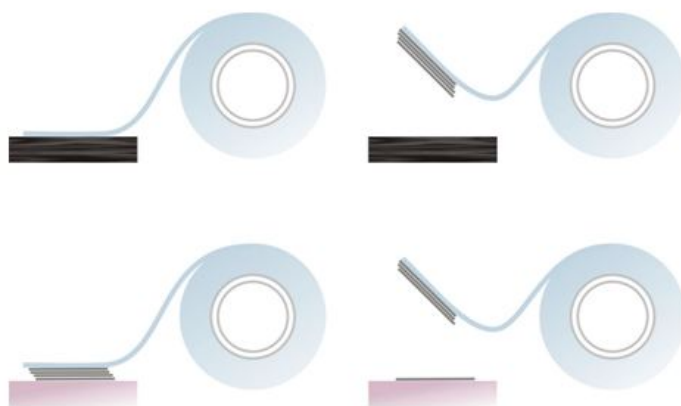


Figure 3 – Механический метод получения слоев графена: а, б – скотч прижимается к графиту и верхние слои графитовой сетки приклеиваются; в – скотч со слоями графита прижимается к выбранной подложке; г – «лишние» слои остаются на подложке при удалении ленты. Новоселов также разработал метод микроскопической идентификации одноатомных слоев графена [3]

использовать графен в терагерцовой электронике ( $10^{12}$  Гц). Дальнейшие исследования показали, что подвижность носителей электрического заряда в графене определяется квантово-механическим туннелированием [4]. Это явление можно использовать при построении многослойных электронных схем.

Профессор Канцельсон отмечает в своей монографии: «Графен - только первый представитель двумерного класса материалов, и другие материалы этого класса широко изучаются. Например, слоистый нитрид бора (BN). Он имеет ту же кристаллическую структуру, что и графен, только половина его атомов углерода заменяется бором (B), а вторая половина – азотом (N). Свойства этих материалов совершенно разные: графен – это полуметалл с достаточно высокой электронной проводимостью, а нитрид бора - диэлектрик. Также популярны дисульфид молибдена ( $\text{MoS}_2$ ) и дисульфид вольфрама ( $\text{WS}_2$ ). По параметрам эти материалы очень близки к трехмерному кремнию или германию»[4]. Эти двумерные пленки BN и  $\text{MoS}_2$  были получены Новосёловым и Геймом тем же методом микромеханического извлечения липкой лентой.

## 2. Шнобелевская премия (Ig Nobel prize)

Шнобелевская премия (от ироничного «шнобель» – нос), также известная как *Игнобелевская* (от англ. *ignoble* – постыдный) или *Антинобелевская премия* присуждается ежегодно, чтобы отметить десять необычных или тривиальных научных исследований, которые заставляют сначала посмеяться, но потом задуматься. Присуждение Шнобелевской премии является традицией в Гарвардском университете, и комитет по присуждению премии состоит из лауреатов Нобелевской премии, журналистов, деятелей культуры и других лиц, а вручение осуществляется лауреатами Нобелевской премии. Ежегодно рассматривается более 9000 проектов в различных областях науки, аналогичных классической Нобелевской премии, включая Премию мира.

Лауреаты Шнобелевской премии проводят интересные исследования, хотя не всегда решают важнейшие мировые проблемы. Например, Джону Мейнстоуну (*John Didney Mainstone*, 1935 - 2013), профессору Университета Квинсленда (Австралия), Шнобелевская премия по физике была присуждена за исследования вязкости смолы: смола образовывала капли в герметичной воронке, которые медленно падали с периодом семи-десять лет (эксперимент длился более 50 лет и продолжается до сих пор!).

Андрей Константинович получил Шнобелевскую премию по физике в университете Неймегена, где изучал магнетизм при низких температурах в слабых магнитных полях. У него возникло искушение провести исследования в Лаборатории сильного магнитного поля Университета, где были доступны лучшие в мире электромагниты с напряженностью поля

в двадцать тесла (магнитное поле в 20 Тл примерно в семьсот тысяч раз больше, чем напряженность магнитного поля Земли на экваторе – 30 мкТл). Гейм хотел проверить известный эффект «магнитной воды», когда маленькие постоянные магниты предотвращают образование отложений кальция на стенках водопроводных труб. Он хотел увидеть этот эффект в сильных магнитных полях. Поскольку электромагниты потребляют огромное количество тока, эксперименты приходилось проводить ночью. Он ждал, пока магнитное поле из-за гистерезиса достигнет 20 Т и налил воду в трубу между полюсами магнита. К его удивлению, вода вытолкнулась из электромагнита, и над магнитом образовался устойчивый пульсирующий шар воды (рис. 4). Многие коллеги, в том числе те, кто всю жизнь работал с сильными магнитными полями, были удивлены, а некоторые из них даже утверждали, что эксперимент был розыгрышем. Профессор Гейм для шутки поместил маленькую лягушку в левитирующий пузырек с водой (рис. 4). Это фото было опубликовано в прессе и широко использовалось для иллюстрации эффекта левитации в магнитных полях, и в 2000 году эти работы были отмечены Шнобелевской премией.

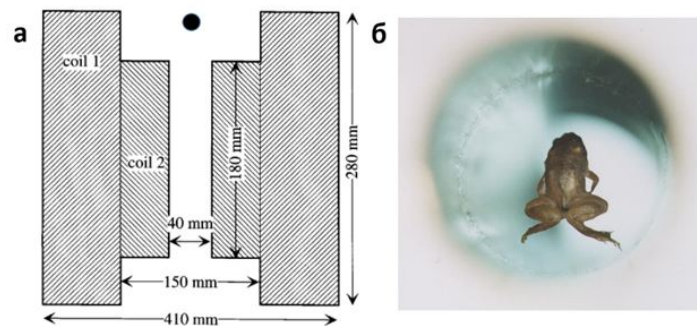


FIGURE 4 – Профессор Андрей Константинович Гейм начал свою нобелевскую лекцию 8 декабря 2010 года, продемонстрировав плавающую лягушку в водяном пузырьке над сильным электромагнитом с напряженностью поля 20 тесла: а - цепь электромагнита с двумя цилиндрическими индукционными катушками (для магнитного поля 20 Тл требуется ток около 20 кА); б - плавающая лягушка в водном пузырьке в положении равновесия над магнитом (положение отмечено черным шариком на рис. 4а) [5]

Профессор Гейм быстро расшифровал механизм явления. Магнитное поле в диамагнитной воде индуцирует магнитное поле с противоположным полюсом, в результате чего вода отталкивается и образует колеблющийся водный пузырек над магнитом. Таким образом, образуется устойчивый баланс между наведенным магнитным полем и гравитационным полем Земли. Это явление было теоретически описано и экспериментально обнаружено в 1939 году немецким физиком Вернером Браунбеком (Wernher Braunschweig, 1901 - 1977) в диамагнитных материалах с более слабыми магнитными полями (0.1 - 1 Тл). Эффекты с водяным пузырьком диаметром пять сантиметров (рис. 4) можно наблюдать только в сильных полях с напряженностью от 10 до 20 тесла [5]. Интересно, что профессор Гейм начал свою нобелевскую лекцию 8 декабря 2010 года с демонстрации летающей лягушки в водном пузырьке [2].

### 3. Приложения графена и будущее

Среди различных применений использование графена в аккумуляторных батареях представляет особый интерес. Эти поиски проводятся как группами ученых в университетах, так и лабораториями различных компаний. Группа ученых из Стэнфордского университета использовала графеновые пленки для улучшения характеристик никель-железных батарей. Для этого анод из оксида железа и катод из гидроксида никеля были покрыты слоем графена. Благодаря этим электродам время зарядки аккумулятора сокращается почти в тысячу раз, что делает никель-железные аккумуляторы конкурентоспособными с литиевыми аккумуляторами. Несколько групп ученых также использовали графен в литий-ионных

---

батареях и аккумуляторах (рис. 5). В России исследованиями применения графена занимается компания RusGraphene [6].



FIGURE 5 – Коммерческие графеновые аккумуляторные батареи емкостью 1300 мАчс напряжением 14.8 В

Прозрачность графена в видимой области спектра открывает возможности для его применения в дисплеях и светодиодах (рис. 6). Графен также используется в качестве сенсора для химического анализа. Это применение основано на взаимодействии молекулы анализируемого вещества с атомами слоя графена, в результате чего электрическое сопротивление пленки увеличивается пропорционально концентрации аналита. Графен обладает очень высокой чувствительностью к взаимодействию с отдельными молекулами, например с  $\text{NO}_2$ . Однако для каждого анализа требуются определенные рецепторы, которые обеспечивают выборочный анализ конкретных соединений. Графеновые сенсоры с рецепторами используются в различных отраслях химической промышленности, а также в биологии и медицине.

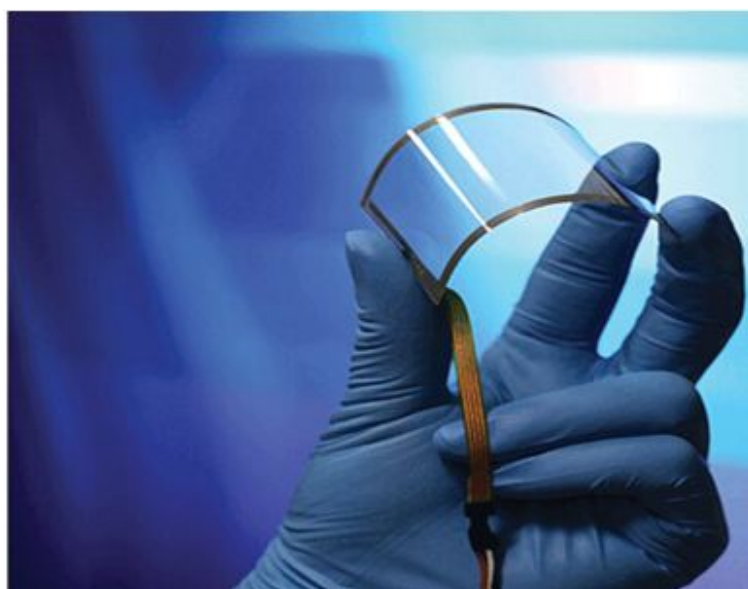


FIGURE 6 – Прозрачный слой графена на полимерной фольге механически очень прочен и в то же время гибок. Такие графеновые пленки могут использоваться в дисплеях и других оптоэлектронных устройствах

В основном используются два метода промышленного производства графена. Термическое разложение кристалла карбида кремния ( $\text{SiC}$ ) при  $1000^\circ\text{C}$ , приводящее к образованию монослоя графена на поверхности кристалла карбида кремния. Второй наиболее широко

используемый метод — это химическое осаждение из паровой фазы (англ. — *Chemical Vapor Deposition— CVD*) на выбранную подложку. В качестве подложки чаще всего используется медь (фольга или поликристаллическая металлическая подложка). Многие международные компании предлагают монокристаллические графеновые пленки размером несколько квадратных сантиметров (рис. 7). Атомный слой графена легко переносится на другие подложки химическим путем.

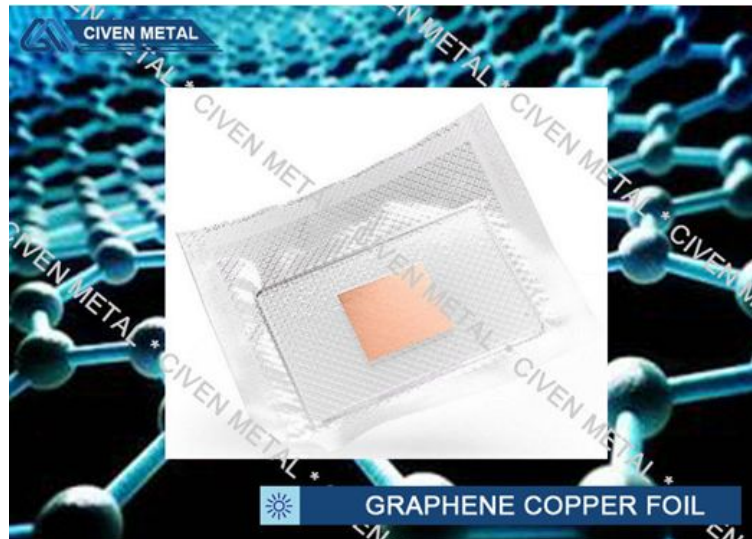


FIGURE 7 — Китайская компания Civen Metal (Шанхай) предлагает на мировой рынок одноатомные монокристаллические пленки графена размером 1 дюйм × 1 дюйм на медной подложке (толщина 12 – 70 мкм), что открывает возможности для различных научных исследований. Прозрачность графенового слоя в видимой области спектра составляет 97 %. Слой графена может быть перенесен на выбранную подложку стандартными методами [7]

Крупные корпорации: *IBM, Intel, Nokia, Sony, Samsung* и другие уже вкладывают значительные средства в будущие проекты. Это также отражено в патентах, и лидером в этой области является *Samsung*. В распределении патентов по странам лидируют Китай (40 %), США (23 %) и Южная Корея (21 %), а европейские компании отстают с 9 %.

По мнению экспертов, наиболее важными приложениями графена являются нанотехнологии. Это также поддерживается исследовательскими проектами Европейского Союза по исследованию графита. Одна из важнейших задач проекта - использование графена вместо оксида индия и олова (англ. — *Indium Tin Oxide— ITO*). Эти электропроводящие пленки (90 %  $\text{In}_2\text{O}_3$  и 10 %  $\text{SnO}_2$ ) широко используются в жидкокристаллических и сенсорных экранах, светодиодах и других местах. Индий и оксид индия – дорогие материалы, и графен может стать идеальной заменой, но решение этой задачи требует новых методов технологии графена.

## Список литературы

- 1 Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films // *Science*. - 2004. - Т. 306. - P. 666 - 669.
- 2 Geim A. Nobel Lecture: Random walk to graphene // *Rev.Mod.Phys.* - 2011. - Т. 83. - P. 851 – 862.
- 3 Novoselov K.S. Nobel Lecture: Graphene – Materials in the Flatland // *Rev.Mod.Phys.* - 2011. - Т. 83. - P. 837 – 849.
- 4 Katsnelson M.I. Graphene: Carbon in Two Dimensions // Cambridge University Press. - 2012. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139031080>
- 5 Greim A. Everyones Magnetism // *Phys. Today*. - 1998. - Т. 51. - P. 36 – 39.
- 6 РУСГРАФЕН - научно-производственная компания. [Электронный ресурс] - URL: <https://www.rusgraphene.ru> (дата обращения: 07.04. 2021)
- 7 ACS Material. [Электронный ресурс] - URL: <https://www.acsmaterial.com/trivial-transfer-graphenetm.html> (дата обращения: 07.04. 2021)

---

**Сведения об авторах:**

*Шварц К.* - академик Латвийской академии наук, доктор физико-математических наук, профессор GSI (Центр по изучению тяжёлых ионов имени Гельмгольца), Дармштат, Германия.

*Даулетбекова А.К.* - кандидат физико-математических наук, профессор кафедры технической физики, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, ул. Кажымукана, 13, Нур-Султан, Казахстан.

*Сорокин М.* - кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия

*Schwartz K.* - Academician of the Latvian Academy of Sciences, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor of GSI (Helmholtz Centre for Heavy Ion Research), Darmstadt, Germany.

*Dauletbekova A.* - Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Professor of the Department Technical Physics, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Kazhymukhan str., 13, Nur-Sultan, Kazakhstan.

*Sorokin M.* - Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher at the National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, Russia.