

ГРАФЕН. ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ

Введение. Развитие технологии все чаще подводит нас к осознанию, что используемые материалы более не удовлетворяют нашим нуждам. Электроника на основе кремния практически подошла к пределу своих возможностей, увеличение количества транзисторов на кристалле ведет к сильному уплотнению структуры, что, в свою очередь, сказывается на чрезмерном нагреве. Частоты, на которых работают кремниевые микросхемы, также уже не отвечают современным потребностям. Но не только в электронике нужны новые материалы. Строительство, приборостроение, химическая промышленность — все они заинтересованы в получении лучших материалов для своих нужд. Все это подталкивает исследователей к поиску новых, более совершенных материалов. И именно в процессе таких поисков был открыт графен.

Графен — двумерный кристалл, аллотропная модификация углерода. Наряду с графеном у углерода существуют и более распространенные аллотропные модификации — графит и алмаз. Структура графена похожа на сеть с атомами углерода в узлах. Из-за такого соединения связи атомов в листе очень сильные. Это и отличает графен от других модификаций углерода. Более того, это делает графен, если можно так сказать, «отцом» всех углеродных систем. И хотя теоретическое изучение графена велось более 60 лет и многие его свойства были предсказаны задолго до открытия, его физическое существование долгое время считалось невозможным.

Основная часть. Человечество еще с древних времен знает два состояния углерода — графит и алмаз. Эти два аллотропных состояния имеют трехмерные кристаллические решетки. Фуллерены и нанотрубки были открыты несколько десятилетий назад; принято считать их одномерными и нульмерными модификациями углерода. Но двумерный графен получить никак не удавалось, хотя стоит упомянуть некоторые попытки. Первоначально разделить слои графита пытались введением молекул различных элементов между атомными слоями, как бы вбить «клин». Но такие действия приводили только лишь к откалыванию более мелких хлопьев. Кроме того, использовался также способ микромеханического расщепления: графитом скребли по некоторой поверхности (как карандашом по бумаге, только карандаш нанометрового размера); оставляемый след состоял из пленок в сотню, а в лучшем случае в несколько десятков атомных слоев толщиной, что еще далеко не графен. Еще один способ заключался в попытках вырастить двумерный кристалл на трехмерной подложке. Проблема этого способа заключалась в том, что кристалл было сложно отделить от подложки и исследовать его свойства, а забегая вперед, можно отметить, что свойства графена удивительны.

Все возникающие проблемы связаны с тем, что обычно двумерные кристаллы не стабильны из-за слишком низких температур плавления. Это утверждение было выдвинуто Ландау и Пирлсом более 80 лет назад и неоднократно подтверждено опытно. Действительно, по мере уменьшения слоев тонких пленок вещества понижается точка плавления, а дислокации в решетке становятся сопоставимы с межатомными расстояниями, что ведет к распаду кристалла либо к его сворачиванию. Такое поведение свойственно материалам при достижении толщины кристалла в десятки атомных слоев, не говоря про единственный слой. Так сколько же слоев нужно, чтобы назвать материал двумерным? Понятно, что один слой атомов — 2D, а сто слоев — 3D. А десять, пять?

Понятие двумерности в реальном мире зависит от свойств материала. Разделяя некоторый материал, мы в конечном итоге дойдем до такой его толщины, при которой свойства перестанут меняться. По достижении этой толщины можно считать материал двумерным. В случае с углеродом, двумерность четко определяется по электронному спектру. Так, только кристалл толщиной в один и два атома имеет простой электронный спектр. Он ведет себя как полупроводник с одним типом электронов и дырок. Трехслойный кристалл углерода уже имеет намного более сложный электронный спектр, и в нем появляется несколько типов носителей заряда. Таким образом, можно выделить одно-, двух- и несколькослойные (от трех до десяти) 2D-кристаллы. Все, что толще десяти слоев, считается тонкими пленками графита. Лишь такие пленки и удавалось получить.

Такое положение вещей сохранялось до 2004 года. Тогда группа ученых из Манчестерского университета (Англия) под руководством Андрея Гейма и Константина Новоселова работала над улучшением метода получения тонких графитных пленок. Они применили нестандартный подход к этому вопросу и вместо того, чтобы взять мелкую фракцию графита (сажу), как делали все остальные, они взяли большой фрагмент и применили к нему метод, позже названный микромеханическим разделением. Заключается этот метод в последовательном уменьшении толщины образца с помощью механического воздействия на него.

Интересно, что для получения материала, который по всем канонам физики не может существовать и который так долго ускользал от физиков всего мира, достаточно куска графита и обычной клейкой ленты — скотча. Кусочек графита зажимался между клейкими сторонами, скотч разрывался. Так повторялось десять, двадцать раз, пока на скотче не оставались совсем маленькие фрагменты графита. Внимательное исследование этих фрагментов и привело к открытию. Оказалось, что при разделении таким способом на более мелкие фракции от кристалла графита отслаиваются одноатомные пленочки графена. По сути, когда мы пишем простым карандашом, след от грифеля неизбежно содержит графен. Вот только найти его — задача не из легких. Команда же Гейма и Новоселова установила самый простой способ обнаружения графена. После манипуляций со скотчем фрагменты графена переносили на кремневую подложку, покрытую оксидом кремния (такую же, как используют для выращивания кристаллов интегральных микросхем и процессоров), и исследовали в оптический микроскоп. Но графен не всегда можно увидеть, именно поэтому так долго этот материал оставался под покровом тайны. Например, если толщина слоя оксида кремния на подложке будет не триста, а триста пятнадцать нанометров, то графен станет полностью невидимым. Если же все сделано правильно и все тонкости соблюдены, мы увидим, что фрагменты графита имеют разный цвет, зависящий от толщины. Некоторые из них почти бесцветны — это и есть графен, причем для поиска достаточно всего лишь пятидесятикратного увеличения.

Такую картину и увидели исследователи. Более того, полученные образцы были очень хорошего качества и достаточного размера для исследований. Так развеялось убеждение о невозможности существования стабильных двумерных кристаллов. А за исследования и эксперименты с графеном Гейм и Новоселов были удостоены в 2010 году Нобелевской премии по физике. Эксперименты выявили, что новый материал будет интересен не только физикам, но и промышленникам, причем в различных сферах.

Электроны в графене ведут себя поразительным образом. Если в обычном веществе электроны имеют массу и, соответственно, скорость их ограничена, в графене электроны ведут себя как безмассовые частицы — фермионы. Такое поведение выходит за рамки «обычной» квантовой механики и может быть объяснено лишь принципами квантовой электродинамики. Один только этот факт позволяет наблюдать в лабораторных условиях то, чего раньше можно было добиться лишь на ускорителях частиц — квантовый эффект Холла и появление античастиц. Квантовый эффект Холла заключается в том, что электрон начинает вести себя как волна, он спокойно проходит через любое препятствие, не встречая преграды. С практической точки зрения это ведет к созданию графеновой электроники, способной работать на скоростях намного больших, чем сейчас. Примером могут служить баллистические транзисторы. Основным отличием от обычных является большая скорость пролета электрона между эмиттером и коллектором транзистора. Скорость, в свою очередь, определяет тактовую частоту работы транзистора. И здесь можно говорить об электронике, работающей на терагерцовых частотах.

Кроме того, графен может быть использован в ионисторах или суперконденсаторах. Там он используется в качестве проводящих электродов. опыты показывают, что на данный момент графеновые суперконденсаторы имеют самое лучшее соотношение плотности энергии к массе. Это важно потому, что технология литиевых батарей практически достигла своего предела, кроме того, литий — далеко не самый распространенный металл на Земле. И создание больших аккумуляторов для электротранспорта требует большого количества лития. Еще один недостаток — очень высокая активность лития и, как следствие, его небезопасность, особенно в больших количествах. Да, суперконденсаторы на основе графена пока отстают по некоторым параметрам, основной — время сохранения энергии, но зарядка такого конденсатора практически мгновенна, а технология развивается и будет становиться лучше.

Графен прозрачен, проводит ток, крепок и гибок. Сочетание этих качеств делает его отличным материалом для изготовления нового класса дисплеев — тонких, гибких и более энергоэффективных. Так, на выставке «*NanoTubes-2010*» специалисты компании «*Sony*» демонстрировали гибкие дисплеи с диагональю до 70 см, где один из проводящих электродов сделан из графена. Оптические свойства позволяют использовать графен в сенсорах камер, причем эффективность таких сенсоров в несколько раз выше обычных, т. е., чувствительность к свету графенового сенсора больше, следовательно, изображение может получаться при меньшей освещенности.

Структура графена не позволяет никаким молекулам пройти сквозь него, что делает графен превосходным фильтрующим и детектирующим материалом. Графен уже сейчас используется в высокочувствительных детекторах газов. Фильтры из графена могут очищать воду от любых загрязнений.

Графен оказался и одним из самых прочных материалов на Земле. Композиты на основе графена могут использоваться для замены некоторых деталей в автомобильной и авиапромышленности. В 2015 году на автосалоне в Женеве представили автомобиль, корпус которого сделан с применением графеновых композитов, что позволило сделать его на 20% легче.

Закключение. Графен является чрезвычайно перспективным материалом. Его применение не ограничивается только одной отраслью. Несмотря на то, что свойства графена не изучены до конца, уже видно, что он может быть использован в электронике, оптике, химической промышленности, машиностроении, даже в строительстве в составе композитных материалов.