

## Обзор по теме “Электронные и механические свойства графена и его модификаций”

В 2010 году А. Гейму и К. Новоселову присудили нобелевскую премию по физике связанную с отделением моноатомного слоя графита, получившего название графен. Это открытие послужило началом бурного развития экспериментальных и теоретических исследований этого объекта. Интерес к графену обусловлен уникальными механическими и электронными свойствами .

Авторы [1] с помощью метода сканирующей туннельной спектроскопии показали, что когда длина волны искривленного графена не превышает  $4\text{\AA}$ , его электронные свойства не меняются. По мере увеличения числа слоев энергетическая щель графена уменьшается. В частности, величины энергетической щели для полевого транзистора на основе монослойного и бислойного графена равны  $\sim 6.5$  эВ и  $\sim 1.5$  эВ, соответственно. Также установлено, что электронные свойства графена значительно превосходят свойства углеродных нанобъектов, в частности, углеродных нанотрубок, в силу высокой площади поверхности и электрической проводимости.

Периодическая модуляция графена (ПМГ), порожденная наноструктурированными поверхностями, значительно изменяет его электронные свойства. Расчеты электронной структуры модели ПМГ показали, что с учетом периодики механического изгиба возможно настраивать ширину запрещенной зоны графена в пределах  $0.14\text{--}0.19$  эВ [2].

Высокая подвижность электронов позволяет на основе графена конструировать устройства наноэлектроники. Авторы [3] рассматривали транзисторы на основе оксида графена, полученные в рамках нанолитографии. В работе показано, что настраиваемые электронные свойства транзисторов на основе графена могут привести к их приложению опто- и микроэлектронике. Это открывает возможность к массовому производству различных устройств на основе оксида графена.

В работе [4] показано, что проводимость графена можно изменить внешним приложенным полем, а также адсорбцией воды или аммиака. Электропроводность легированного графена достаточно высока. При комнатной температуре она выше меди.

Авторы работы [5] экспериментально показали, что комбинации графена с нанопроволокой значительно повышает суммарное сопротивление пленок. Эти гибридные пленки были успешно протестированы в качестве прозрачных электродов и превзошли подобные аналоги на основе оксида олова.

В работе [6] показано, что электронные свойства графеновых нанолент можно модифицировать с помощью деформации, например, деформации сдвига и одноосной деформации растяжения. Установлено, что энергетическая щель графеновых нанолент типа *armchair* нечувствительна к деформации сдвига, а графеновых нанолент типа *zigzag* энергетическая щель определяется краевыми состояниями и может незначительно регулироваться с помощью одноосной деформации посредством изменения краевых состояний. Для графеновых нанолент с шириной 10 нм энергетическая щель может быть открыта, что объясняется квантовым размерным эффектом [7]. Проводимость многослойного графена толщиной  $\sim 2$  нм составляет,  $1.6 \times 10^7$  S/m, что значительно выше, чем проводимость оксида индия и олова и других металлических пленок такой же толщины [8].

Laura J Romasanta et al. [9] установили, что диэлектрическая проницаемость функционализированных графеновых листов, с добавлением 2% полисилоксаном, возрастает до  $\epsilon = 23$ . При исследовании нанокомпозита на основе сажи и графеновых тромбоцитов и при увеличении частоты облучения от 12 ГГц показатель относительной диэлектрической проницаемости возрастает, а показатель диэлектрической потери падает [10]. Диэлектрическая константа графена ( $\epsilon = 10 - 15$ ) значительно превосходит показатели кремния ( $\epsilon = 3.9$ ) [11].

Одним из эффективных способов оценки прочностных характеристик материала является испытание на внешнюю нагрузку в виде деформации различного рода: растяжение, сжатие, изгиб. В настоящее время изучению деформации графеновых нанолент посвящено множество работ. Среди видов деформирующей нагрузки часто используются растяжение и сжатие графенового слоя. Подвергая атомную структуру графена внешнему воздействию, можно оценить прочностные свойства материала, а также посмотреть, как меняется его электронная структура. Полученные результаты способствуют расширению границ областей применения графеновых наноструктур.

В работе [12] представлены результаты измерения механических свойств графена методом наноиндентирования. Для обеспечения одинаковых напряжений во время наноиндентирования, исследовались графеновые пленки с шириной 1,5-4 мкм и длиной 0,8-1,2 мкм. С данным типом геометрии, графеновые пленки достаточно длинны, чтобы выдержать эксперимент, и недостаточно длинны, что получить механическую нагрузку, меньшую, чем та, которая может быть зафиксирована. На рис. 1 показана схема наноиндентирования подвешенного графенового листа. Эксперимент был осуществлен с помощью сделанного специально по заказу устройства – сепментора (от англ. SEM – scanning electron microscopy – сканирующая электронная микроскопия), состоящего из излучающей поле пушки и наномеханического модуля, схожего с наноиндентером (рис. 2). Наконечник иглы, показанный на рис. 2 в желтой рамке, был изготовлен с помощью сфокусированного ионного излучения из коммерчески доступных алмазов Берковича. Прикладываемая в центре игла вызывает деформацию растяжения графеновой ленты; полученная нагрузка и прогиб фиксируются в процессе эксперимента.

Используя экспериментально полученные нагрузку и прогиб, а также значения модуля Юнга оказалось равным 1,093 ТПа, значение остаточного напряжения 0.023 1/ГПа.

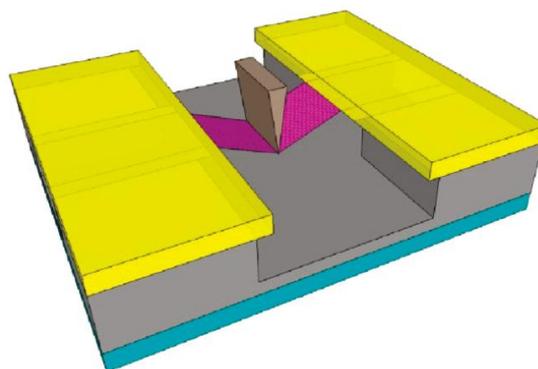


Рис.1. Схема наноиндентирования подвешенного графенового листа [12].

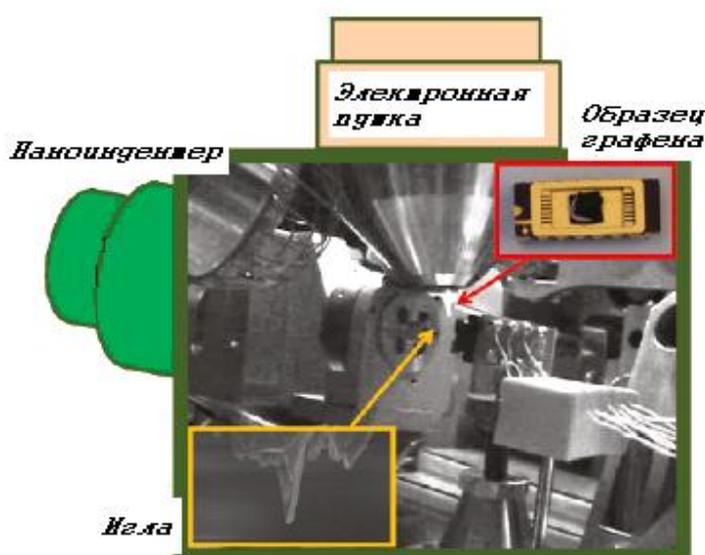


Рис.2. Устройство сепментора [12].

Еще один эксперимент осуществили авторы работы [13], которые исследовали упругие свойства графеновых листов разной толщины при помощи атомно-силового микроскопа (АСМ). На рис.3а показан монослой графена, расположенный на множестве круговых скважин, что позволяет создать серии автономных мембран. Бесконтактный режим АСМ-изображений (рис.3б) показывает, что графен образует плоские мембраны, которые «прилипают» к вертикальным стенам отверстия предположительно вследствие Ван-Дер-Ваальсова взаимодействия. Упругие свойства графеновых пленок были исследованы с помощью индентирования центра каждого листа иглой атомно-силового микроскопа (XE-100, Park System), как показано на рис.4в. Графеновый лист прогибался с постоянной скоростью

вплоть до определенного значения, затем нагрузку убрали и наблюдали за тем, как графен возвращается в обратное положение. В другом тесте графен вновь прогибали с постоянной скоростью, но уже вплоть до разрыва. Оказалось, что графеновые листы способны выдерживать нагрузку до 42 Н/м, что соответствует 130 ГПа, если говорить об объемной нагрузке, а значение модуля Юнга оказалось равным 1,04 ТПа.

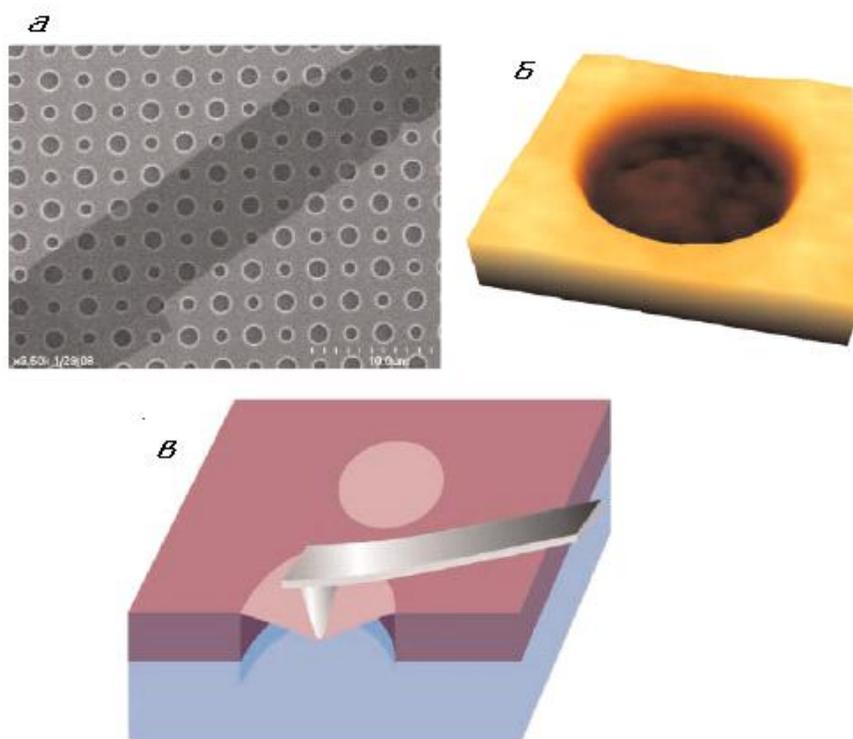


Рис.3 – Изображение графеновой мембраны и схема опыта [13].

#### Список литературы

1. K. Xu, P.G. Cao and J.R. Heath Scanning tunneling microscopy characterization of the electrical properties of wrinkles in exfoliated graphene monolayers // Nano Lett, 9, P. 4446-4451 (2009).
2. J. K. Lee, S. Yamazaki, H. Yun et al. Modification of Electrical Properties of Graphene by Substrate-Induced Nanomodulation // Nano Lett., 13 (8), P. 3494–3500 (2013).
3. P. Zhou, H. Wei. The tunable electrical properties of graphene nano-bridges // Journal of Materials Chemistry C, 14, P. 2548-2552 (2013)

4. Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2010 GRAPHENE compiled by the Class for Physics of the Royal Swedish Academy of Sciences
5. I. N. Kholmanov, C.W. Magnuson, A. E. Aliev. Improved Electrical Conductivity of Graphene Films Integrated with Metal Nanowires // *Nano Lett.*, 12 (11), P. 5679–5683 (2012)
6. Y. Li, X. Jiang, Z. Liu Strain Effects in Graphene and Graphene Nanoribbons: The Underlying Mechanism // *Nano Res.* 2010. Vol. 3. P. 545-556.
7. X.L. Li, X.R. Wang, L. Zhang, S.W. Lee, H.J. Dai. Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors. // *Science* 319, 1229-1232 (2008).
8. S. Pei, H. M. Cheng The reduction of graphene oxide // *Carbon*, 50, P. 3210–3228. (2012)
9. L. J Romasanta, M. Hernández, M. A López-Manchado, R. Verdejo. Functionalised graphene sheets as effective high dielectric constant fillers. // *Nanoscale Research Letters*, 6, 508 (2011)
10. O. A. Al-Hartomy, A. A. Al-Ghamdi. Dielectric and Microwave Properties of Graphene Nanoplatelets // *Carbon Black Filled Natural Rubber Composites. International Journal of Materials and Chemistry*, 2(3), P. 116-122 (2012)
11. L. J Romasanta, M. H. Romasanta et al. Functionalised graphene sheets as effective high dielectric constant fillers// *Nanoscale Research Letters*, 6 (508) P. 1-6 (2011)
12. M. Huang, T.A. Pscal, H. Kim, W.A.Goddard, J.R.Greer Electronic - mechanical coupling in graphene from in situ nanoindentation experiments and multiscale atomistic simulations // *Nano Lett.*, 11 (3), P. 1241–1246 (2011).

13.C. Lee, X. Wei, Q. Li, R. Carpick, J. W. Kysar, J. Hone Elastic and frictional properties of grapheme // Phys. Status Solidi B, 246, P. 2562–2567 (2009)

Материал разработан в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, соглашение 14.В37.21.1094.