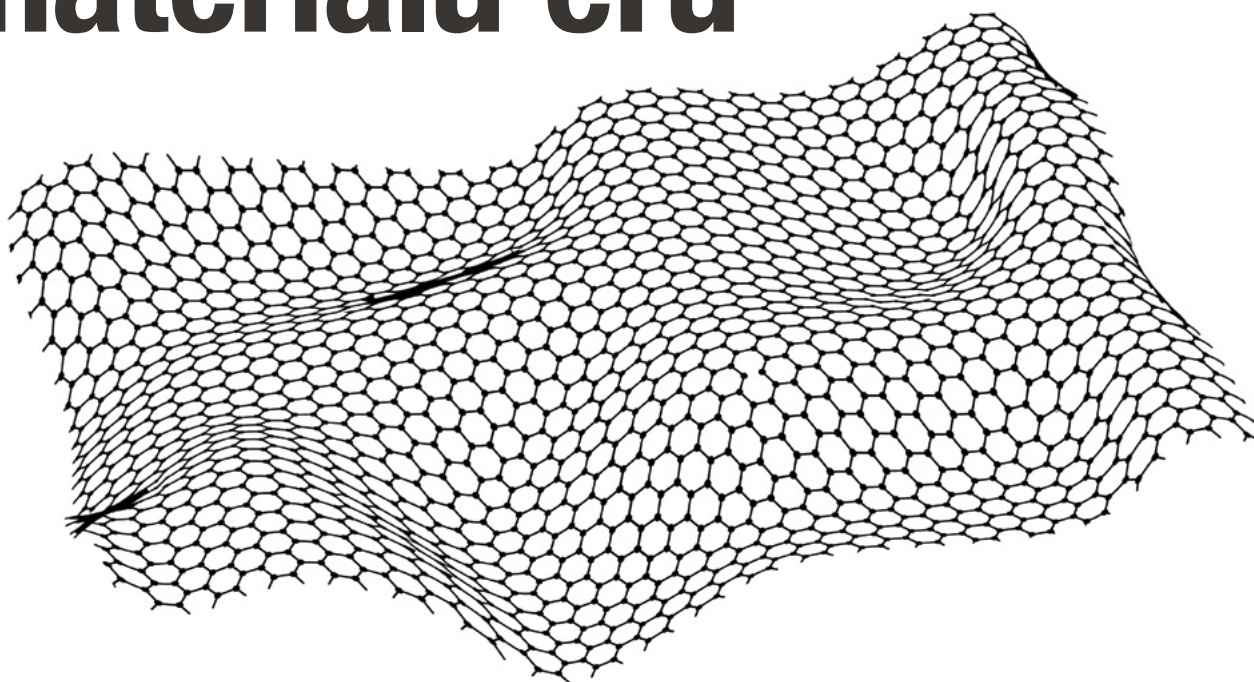


# Grafēns atklāj divdimensionālo materiālu ēru



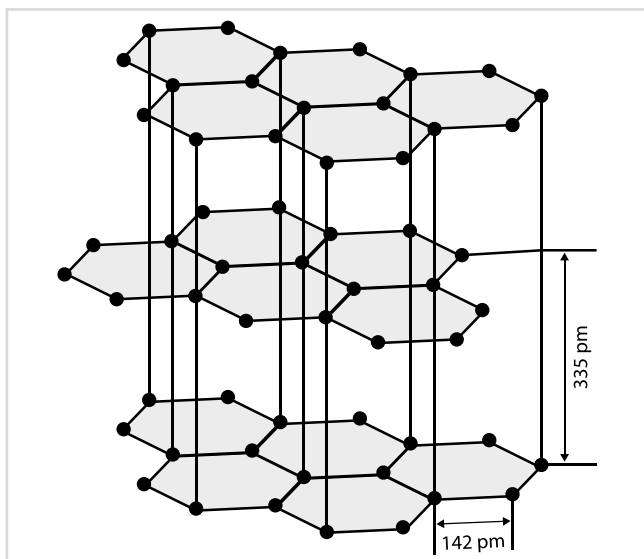
Avots: Dreamstime

## Kurts Švarcs

Ogleklis ir viens no izplatītākajiem ķīmiskajiem elementiem uz mūsu planētas un Visumā – bez tā nav iedomājama dzīvības rašanās un evolūcija uz Zemes. Tīrā veidā ogleklis ir sastopams piecās formās: (1) dimants, (2) grafitis, (3) fullerēns, (4) grafēns un (5) nanocaurules. Pēdējās divas formas ir cieši saistītas ar nanotehnoloģiju (sk. "Enerģija un Pasaule" Nr. 3 (116), 2019, 82.–85. lpp.).

Grafēna atomārā struktūra un elektroniskās īpašības tika aprakstītas jau pagājušā gadsimta otrajā pusē, kaut gan fiziķu aprindās valdīja uzskats, ka šī divdimensionālā oglekļa atomu struktūra nav stabila un ka grafēns ir teorētisku rotaļlieta. Situācija krasi izmainījās 2004. gadā līdz ar **Andreja Geima** (Андрей Константинович Геим, 1958) un **Konstantīna Novoselova** (Константин Сергеевич Новоселев, 1974) publikāciju prestižajā zinātniskajā izdevumā *Science* [1], kurā autori aprakstīja grafēna elektriskās un optiskās īpašības, kā arī vienkāršu metodi grafēna atomāro kārtiņu iegūšanai. Drīz sekoja jaunas publikācijas izdevumos *Nature*, *Physical Review Letters* u.c., un 2010. gadā abi Maskavas Fizikas un tehnikas institūta absolventi, vēlāk Mančestras Universitātes profesori, par sešu gadu pētījumiem saņēma augstāko zinātnes balvu – Nobela prēmiju fizikā [2, 3].

Šāds atzinības ceļš nebūt nav parasts un liecina par izcilu atklājumu, kas paver jaunus apvēršņus ne tikai fizikā, bet arī citās dabaszinātņu nozarēs. K. Novoselovs savā Nobela lekcijā norādīja, ka grafēna pētījumus būtiski paātrināja sadarbība ar Neimegenas Universitātes (Nīderlande) profesoru, Nīderlandes Lauvas ordeņa bruņinieku **Mihailu Kancelsonu** (Михаил Иосифович Канцельсон, 1957) – vienu no pasaules vadošajiem teorētiķiem grafēna un divdimensionālo materiālu fizikā, kurš 2013. gadā saņēma augstāko Nīderlandes zinātnes balvu – Spinozas prēmiju līdz ar divarpus miljonu eiro finansējumu turpmākiem zinātniskiem pētījumiem [4]. Interesanti atzīmēt, ka 2000. gadā profesors A. Geims saņēma Ig Nobela prēmiju par pētījumiem magnētismā [4]. Andrejs Geims ir līdz šim vienīgais šo divu prēmiju laureāts.



1. attēls. Grafēns ir oglekļa atomu sešstūru kristāliskais režģis viena atoma biezumā. Tas ir pirmais divdimensiju materiāls, kas aizsāka jaunu materiālu klasi ar neparastām īpašībām. Grafēna tuvākais radnieks ir grafitis, kas sastāv no viendimensionāliem heksagonāliem oglekļa atomu slāņiem 3D režģī ( $1 \text{ pm} = 0,001 \text{ nm} = 10^{-12} \text{ m}$ )

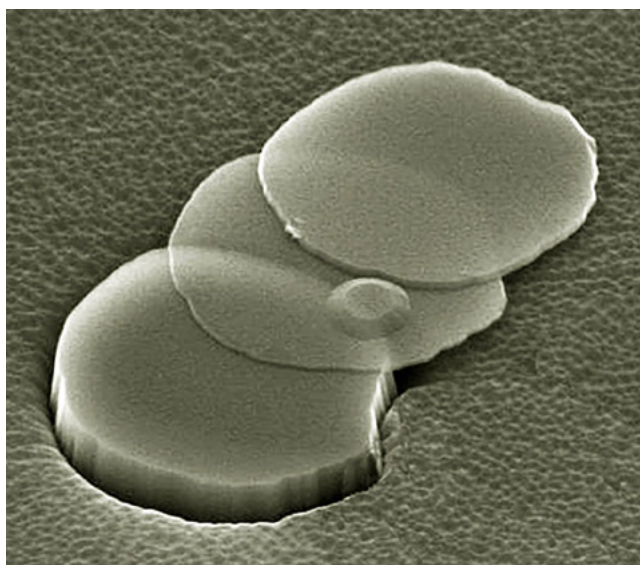
## Grafēna neparastās īpašības

Andrejs Geims savā Nobela lekcijā izklāsta zinātnisko pētījumu ceļu no doktora disertācijas 1987. gadā līdz Nobela prēmijai 2010. gadā. Viņš atzīmē: "Līdz 2004. gadam es nebiju strādājis ar oglekļa savienojumiem, kas struktūras ziņā ir tuvi grafēnam. Mūsu [kopā ar K. Novoselovu] raksts žurnālā *Science* [1] bija mana pirmā publikācija, kurā parādījās vārdi *ogleklis* un *grafīts*" [2]. Likteņa ironija ir fakts, ka iepriekš šo manuskriptu žurnāla *Nature* recenzents noraidīja ar piezīmi "rakstā nav būtisku jaunu rezultātu". Tieši šo publikāciju Nobela prēmijas komiteja atzīmēja kā izšķirošo grafēna atklāšanas procesā!

Grafēns ir oglekļa atomu sešstūru (heksagonālais) kristāliskais režģis viena atoma biezumā (1. att.). Grafēns ir pirmais divdimensiju materiāls, kas ievadījis jaunu materiālu klasi ar neparastām īpašībām. Grafēna tuvākais radnieks ir grafitis,



3. attēls. 2010. gada Nobela prēmijas fizikā laureāti Andrejs Geims (pa kreisi) un Konstantīns Novoselovs



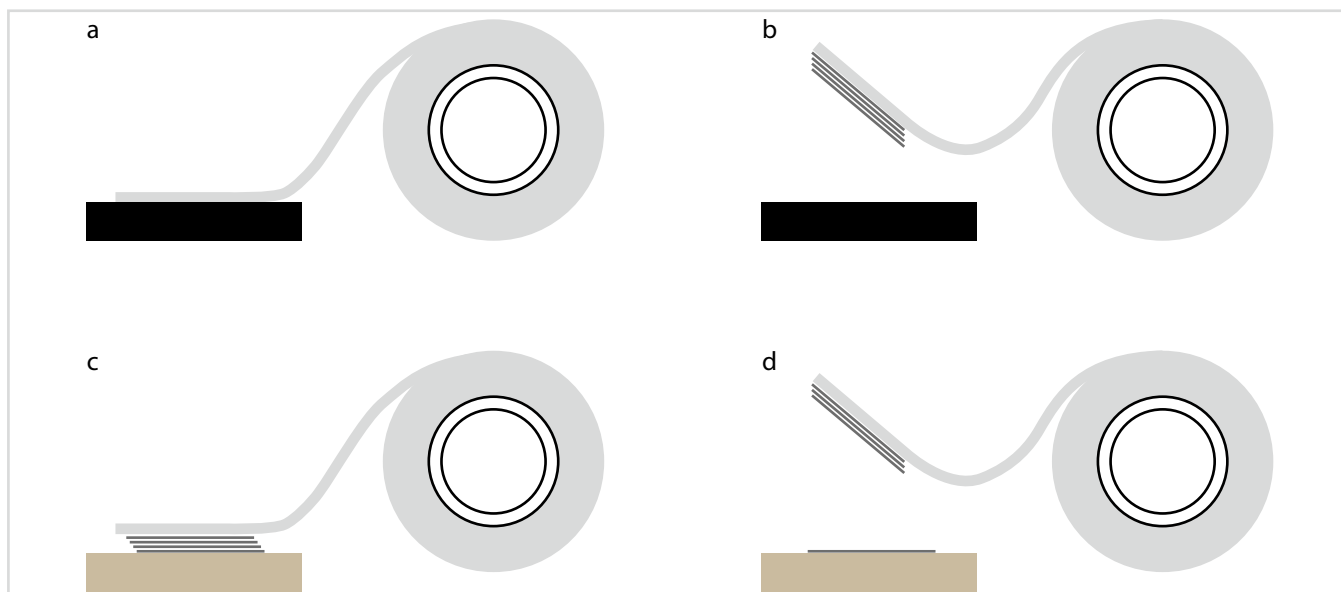
Avots: University of Manchester

2. attēls. K. Novoselovs un A. Geims ieguva grafēna kārtiņas, no augsti orientēta pirolītiskā grafīta ar līmlenti noņēmot plānus oglekļa atomu slāņus, tostarp arī vienatomu slāņus. Attēlā redzamā šaurā plāksnīte sastāv no 30 vienatomu slāņiem, un tās biezums ir ap 10 nm. Ja trīs miljonus grafēna plāksniņu "sakrauj" citu uz citas (starp tām ir arī atstarpes), iegūst 1 milimetru biezu grafīta slāni

kas satopams gan kristāliskā, gan amorfā veidā. Būtībā grafēns ir viens no heksagonālā grafīta režģa atomu slāņiem viena atoma biezumā! Šo radniecību ar grafītu K. Novoselovs un A. Geims izmantoja grafēna kārtiņu iegūšanai. No augsti orientēta pirolītiskā grafīta (angļu val. *highly oriented pyrolytic graphite* – HOPG) ar līmlentes (*scotch*) palīdzību pētnieki noņēma plānus oglekļa atomu slāņus, tostarp arī vienatomu slāņus. No līmlentes šis vienatoma kārtiņas var pārnest uz izvēlēto substrātu (4. att.). Šī vienkāršā metode pamatojās uz to, ka oglekļa atomu mijiedarbība (adhēzija) ar līmlenti ir stiprāka nekā atomu starpslāņu mijiedarbība grafīta kristāliskā režģī (zināms, ka oglekļa atomu mijiedarbība vienā slānī ir daudz lielāka nekā starp slāņiem). Šī pārsteidzoši vienkāršā procedūra pavēra iespēju iegūt augstas kvalitātes kristālisko grafēnu ap desmit mikrometru izmērā. Elektriskiem mērījumiem parasti izmanto grafēna kārtiņu uz silīcija pamatnes, uz kuras atrodas plāns (ap 300 nm) silīcija oksīda slānis. K. Novoselovs savā Nobela lekcijā arī pieminēja, ka ikviens no mums, rakstot ar zīmuli, uzklāj uz papīra grafēna kārtiņas, kuras diemžēl nevar izmantot zinātnē! Šodien desmitiem uzņēmumu piedāvā grafēnu visdažādākajās formās.

Grafēna un grafīta īpašības ir ļoti atšķirīgas. Grafitis ir mīksts, melns materiāls ar anizotropu metālisku vadītspēju, kas atšķiras virzienos paralēli un perpendikulāri oglekļa atomu slāņiem. Grafēna viena atoma biezuma slāņa īpašības nosaka oglekļa atomu kovalentās saites sešstūrīnā divdimensionālā režģī (1. att.). Grafēns ir mehāniski izturīgāks materiāls, kura elastības modulis pārsniedz dimanta un tērauda attiecīgos rādītājus. Grafēnam ir augsta elektriskā un siltumvadītspēja. Grafēns ir transparents redzamā un infrasarkanā diapazonā, kas paver iespējas tā jauniem pielietojumiem optoelektronikā.

Jau pirmajā 2004. gada publikācijā A. Geims



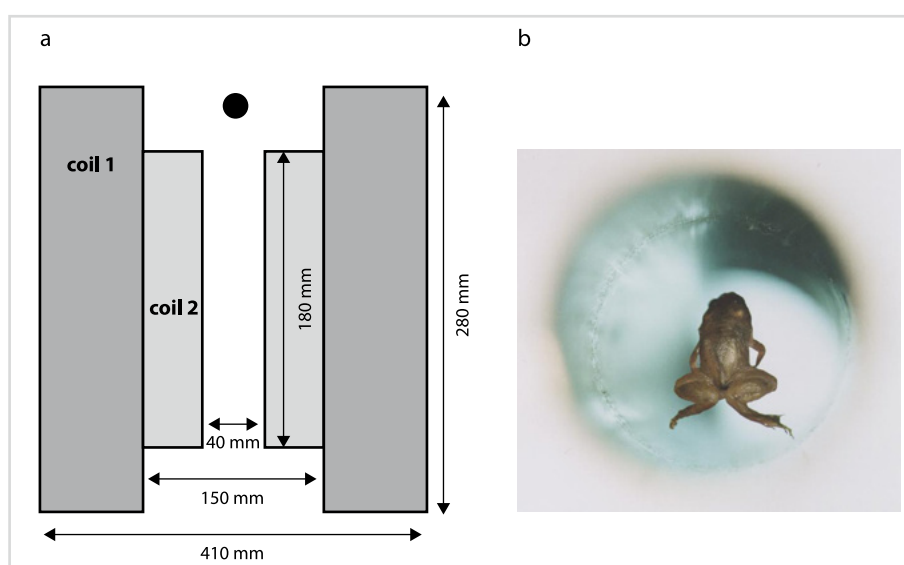
4. attēls. Mikrometriskā šķelšanās metode (*scotch-tape method*) grafēna kārtiņu iegūšanai: a, b - līmlenti uzspiež uz grafīta un adhēzijas procesā augšējais grafīta režģa slānis pārnēs uz līmlenti (starp dažāda biezuma slāņiem ir arī vienatomu slānis); c - līmlenti ar grafīta slāņiem piespiež pie izvēlētas pamatnes (substrāta); d - noņemot lenti, daži slāņi paliek uz pamatnes. K. Novoselovs arī izstrādāja paņēmieni, kā mikroskopā identificēt vienatoma grafēna slāņus [3]

un K. Novoselovs apraksta grafēna elektroniskās īpašības, kas būtiski atšķiras no citu pazīstamo materiālu īpašībām [1]. Grafēns ir pusmetāls ar nelielu valences un vadāmības zonu pārklāšanos. A. Geims un K. Novoselovs pirmie novēroja elektriskā laukā iespaidu uz lādiņu nesējiem ar elektronu un caurumu kustīgumu, kas ir desmit līdz simt reižu lielāks nekā silīcijā. Tas paver iespēju grafēnu izmantot terahercu elektronikā ( $10^{12}$  Hz). Tālākie pētījumi parādīja, ka grafēna elektrisko lādiņu nesēju kustīgumu nosaka kvantu mehāniskā tunelēšana [4]. Šo parādību var izmantot multislāņu elektronisko iekārtu konstrukcijās.

Profesors Kancelsons savā monogrāfijā atzīmē: "Grafēns ir tikai pirmais divdimensiju materiālu klases pārstāvis, un tiek plaši pētīti arī citi šīs klases materiāli, piemēram, slāņveida bora nitrīds (BN). Tam ir tāda pati kristāliskā struktūra kā grafēnam, tikai pusi no tajā esošajiem oglekļa atomiem aizstāj ar bora atomiem, bet otru pusi – ar slāpekļa atomiem. Šāda materiāla īpašības ir pilnīgi atšķirīgas: grafēns ir pusmetāls ar pietiekami augstu elektronisko vadītspēju, bet bora nitrīds ir izolators. Vēl populāri ir molibdēna disulfīds ( $\text{MoS}_2$ ) un volframa disulfīds ( $\text{WS}_2$ ). Šo materiālu parametri ir ļoti tuvi trīsdimensiju silīcijam vai germānijam" [4]. Divdimensionālās BN un  $\text{MoS}_2$  kārtiņas K. Novoselovs un A. Geims ieguva ar mikromehāniskās atslāņošanas (*scotch*) metodi. Šo divdimensionālo kārtiņu pielietojums ir nākotnes problēma, kuru risina arī Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā [5, 6]. Teorētiskie aprēķini izskaidro, kā grafēns palielina organisko materiālu efektivitāti saules fotoelementu baterijās [7]. Aplūkotas arī grafēna un volframa sulfīda katalītiskās īpašības.

## Ig Nobela prēmija

Ig Nobela prēmija ir satīriskā balva, ko ik gadu (kopš 1991. gada) piešķir, lai atzīmētu desmit neparastus vai triviālus zinātniskos pētījumus. Prēmijas nosaukums tiek saistīts gan ar angļu valodas vārdu *ignoble* (nekrietns), gan ar zviedru "Ig" jeb «icke godkānt», ar ko apzīmē nesekmīgu vērtējumu skolā. Ig Nobela prēmiju piešķiršana ir Hārvarda Universitātes tradīcija; atbildīgās komitejas sastāvā ir Nobela prēmijas laureāti, žurnālisti un kultūras darbinieki, bet prēmiju pasniedz Nobela prēmijas laureāti. Ik gadu komiteja izskata vairāk nekā 9000 projektu dažādās zinātnes nozarēs analogi klasiskajām Nobela prēmijām, ieskaitot arī Miera



5. attēls. Profesors Andrejs Geims savas Nobela lekcijas ievadā demonstrēja peldošo vardi ūdens burbuli virs spēcīga elektromagnēta ar lauka intensitāti 20 T: a - elektromagnēta shēma ar divām cilindriskām indukcijas spolēm (*coil 1, coil 2*), diamagnētisko materiālu līdzsvara ar gravitācijas lauku pozīcija atzīmēta ar melno lodīti (20 T magnētiskajam laukam nepieciešama ap 20 000 ampēru stipra strāva); b - peldošā varde ūdens burbulī līdzsvara pozīcijā virs magnēta [8]

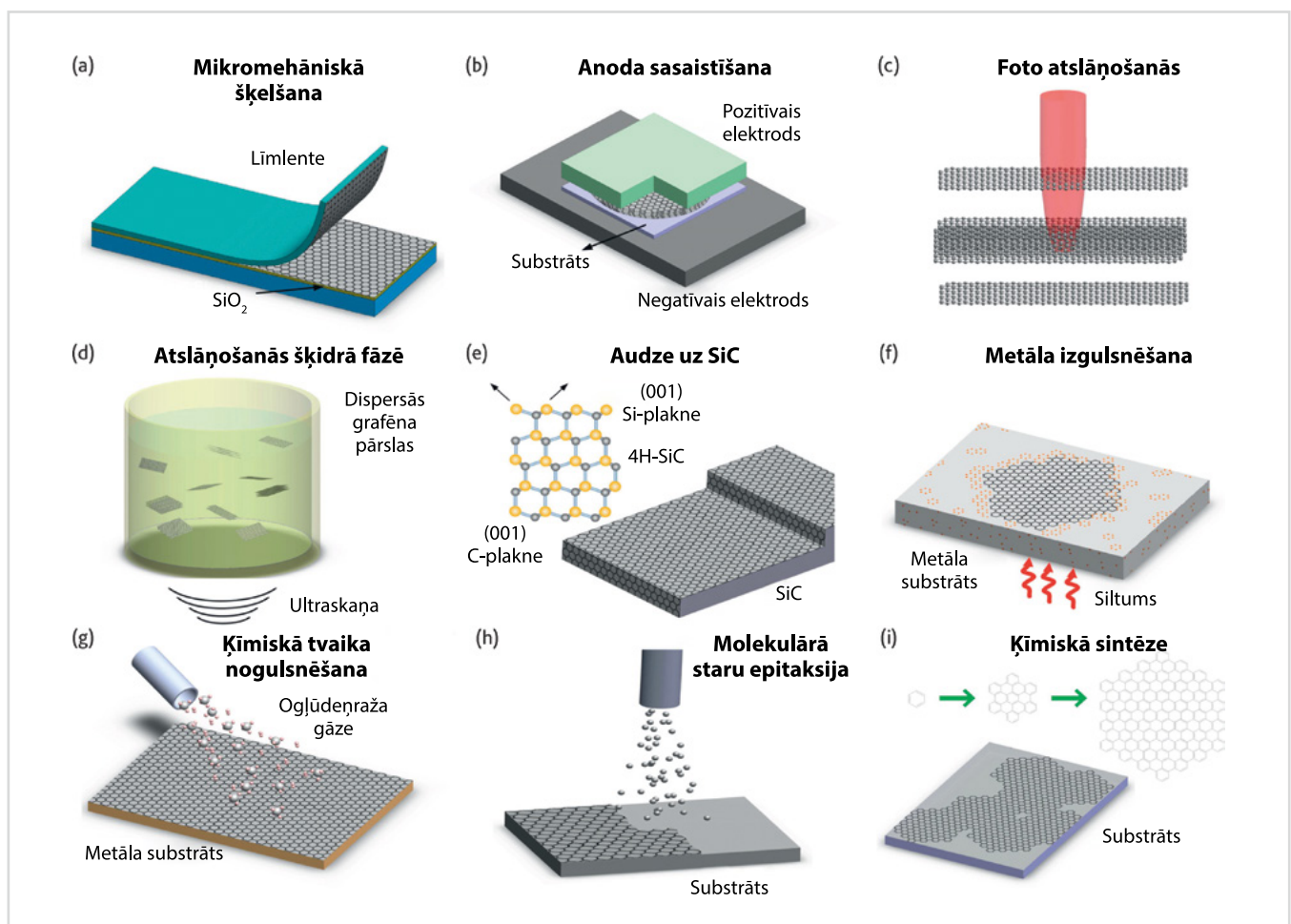
prēmiju. Ig Nobela prēmija nav saistīta ar materiālu atbalstu, un nominētie laureāti uz ceremoniju Hārvarda Universitātē dodas paši uz sava rēķina.

Ig Nobela prēmijas laureāti veic interesantus pētījumus, lai gan ne vienmēr risinot globāli svarīgākās problēmas. Piemēram, Kvinslendā Universitātes (Austrālija) profesors Džons Meinstons (*John Didney Mainstone*, 1935–2013) Ig Nobela prēmiju fizikā saņēma par darvas viskozitātes pētījumiem: darva hermētiski slēgtā piltuvē veido pilienus, kas lēni, septiņu līdz desmit gadu periodā, krit no piltuves (šis eksperiments ilgst jau vairāk nekā 50 gadus un joprojām turpinās!).

Profesors Andrejs Geims Ig Nobela prēmiju fizikā saņēma Neimegenas Universitātē, kur viņš nodarbojas ar magnētisma pētījumiem pie zemām temperatūrām zemos magnētiskos laukos. Neimegenas Universitātes Stipra magnētiskā lauka laboratorijā bija pieejami pasaules labākie elektromagnēti ar lauka intensitāti divdesmit teslas (magnētiskais lauks 20 T ir ap septiņsimttūkstoš reižu lielāks par Zemes magnētiskā lauka intensitāti uz ekvatora ( $30 \mu\text{T}$ !)). Geims gribēja pārbaudīt zināmo "magnētiskā ūdens" efektu, kur nelieli pastāvīgie magnēti novērš kalcija nogulšņu rašanos uz ūdens cauruļu sienām. Geims gribēja šo nogulšņu efektu aplūkot suprapastipros magnētiskos laukos. Tā kā elektromagnēti patērē milzu strāvas, eksperimentus vajadzēja veikt naktī. Geims pagaidīja, līdz magnēti histerēzes dēļ sasniedz 20 T, un caurulē starp magnēta poliem ielēja ūdeni. Viņam par

pārsteigumu, ūdens tika izstumts no elektromagnēta un virs magnēta izveidojās stabils pulsējošs ūdens lodveida burbulis (5. att.). Daudzi kolēģi, ieskaitot tos, kuri visu mūžu strādāja ar stipriem magnētiskajiem laukiem, bija pārsteigti, un daži pat apgalvoja, ka eksperiments ir mānīšanās. Profesors Geims ievietoja ūdens burbuli mazu vārdīti (5. att.). Vārdes fotogrāfiju publicēja presē un ievietoja enciklopēdijās; tā skatāma arī Vikipēdijas latviešu valodas versijā, šķirklī "Ig Nobela prēmija".

Profesors Geims ātri atšifrēja parādības mehānismu. Magnētiskais lauks diamagnētiskā ūdenī inducē magnētisko lauku ar pretēju polu, kā rezultātā ūdens tiek atgrūsts un virs magnēta veido vibrējošu ūdens burbuli. Inducētais magnētiskais lauks ūdeni atgrūž un kompensē gravitācijas spēku – brīvo kritienu. Tādējādi izveidojas stabils līdzsvars starp inducēto magnētisko lauku un Zemes gravitācijas lauku. Šo parādību vājos magnētiskos laukos vācu fiziķis **Verners Braunbeks** (*Werner Braunbeck*, 1901–1977) jau 1939. gadā teorētiski aprakstīja un eksperimentāli novēroja diamagnētiskos materiālos pie vājākiem magnētiskajiem laukiem (0,1 – 1 T). Efektus ar ūdens burbuli piecu centimetru diametrā (5. att.) var novērot tikai spēcīgos magnētiskos laukos ar intensitāti 10 līdz 20 teslas [9]. Interesanti atzīmēt, ka profesors Geims savu Nobela prēmijas lekciju 2010. gada 8. decembrī uzsāka, demonstrējot peldošo vārdu ūdens burbuli [2].



6. attēls. Galvenie paņēmieni grafēna ražošanai



Avots: <https://www.skeletontech.com>

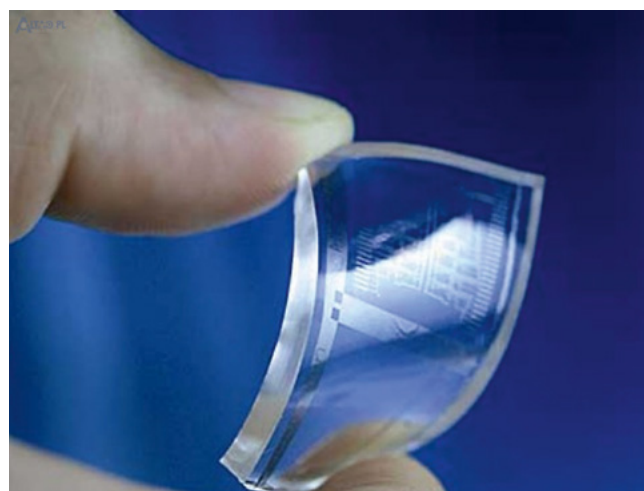
7. attēls. Pētot grafēna pielietojuma iespējas, īpaša uzmanība pievērsta tā izmantošanai akumulatoros. Šā gada septembrī igauņu uzņēmums *Skeleton Technologies* paziņoja par sadarbību ar Karlsrūes Tehnoloģiju institūtu grafēna akumulatoru izstrādē. Paredzams, ka šī "superbaterija" būs uzlādējama 15 sekundēs un uzlādes ciklu varēs atkārtot vairākus simtus tūkstošus reižu

## Grafēna pielietojumi un nākotne

Pētot grafēna pielietojuma iespējas, īpaša uzmanība pievērsta tā izmantošanai akumulatoros. Šos meklējumus veic gan zinātnieku grupas universitātēs, gan arī pētnieki dažādu firmu laboratorijās. Piemēram, Stenforda Universitātes zinātnieki izmantoja grafēna kārtiņas niķeļa-dzelzs akumulatoru parametru uzlabošanai. Šim nolūkam dzelzs oksīda anodu un niķeļa hidroksīda katodu pārklāja ar grafēna kārtiņu. Ar šiem elektrodiem akumulatora uzlādes laiks samazinājās gandrīz tūkstoškārt, līdz ar to niķeļa-dzelzs akumulatori spēj konkurēt ar litija baterijām. Vairākas zinātnieku grupas grafēnu izmantoja arī litija jonu baterijās (sk. E&P Nr. 6 (119), 2019, 58.–62. lpp.). Firma *Kedron Powerbank* piedāvā portatīvus grafēna akumulatorus viedtālruniņiem ar kapacitāti 24 ampērstundas.

Grafēna transmisija redzamā spektra diapazonā paver iespējas tā izmantošanai viedierīču ekrānos un gaismas diodēs (8. att.). Grafēnu izmanto arī kā sensoru ķīmiskām analizēm, kuru pamatā ir analizējamās molekulas mijiedarbība ar grafēna slāņa atomiem, kā rezultātā palielinās grafēna kārtiņas elektriskā pretestība proporcionāli analizējamās vielas koncentrācijai. Grafēnam ir ļoti augsta jutība atsevišķu molekulu, piemēram  $\text{NO}_2$ , reģistrēšanai. Tomēr katrai analīzei ir nepieciešami specifiski receptori, kas nodrošina selektīvu pieeju noteiktiem savienojumiem. Grafēna sensorus ar receptoriem izmanto gan dažādās ķīmijas nozarēs, gan bioloģijā un medicīnā.

Rūpnieciskai grafēna ražošanai izmanto galvenokārt divus paņēmienus. Pirmais ir silīcija karbīda ( $\text{SiC}$ ) kristāla termiskā sadalīšanās  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrā, kā rezultātā uz silīcija karbīda kristāla virsmas veidojas grafēna monoslānis. Visplašāk tiek izmantots otrs paņmiens – ķīmiskā tvaika nogulsēšanās uz izvēlētā substrāta (angļu val. *chemical vapor deposition* – CVD). Kā substrātu visbiežāk izmanto varu (foliju vai polikristālisku metāla substrātu). Daudzas starptautiskās firmas piedāvā monokristāliskās grafēna kārtiņas dažu kvadrātcimetru izmērā. Grafēna atomāro slāni ar ķīmiskiem paņēmieniem var viegli pārnest uz citiem substrātiem.



8. attēls. Grafēna transparentais slānis uz polimēra folijas ir mehāniski ļoti izturīgs un vienlaikus elastīgs. Šādas grafēna kārtiņas var izmantot caurspīdīgos skārienjutīgos ekrānos un citās optoelektronikas ierīcēs

Lielās korporācijas *IBM*, *Intel*, *Nokia*, *Sony*, *Samsung* u.c. jau investē ievērojamus līdzekļus nākotnes projektiem. Tas atspoguļojas arī patentu uz grafēna bāzes skaitā. Šajā jomā firma *Samsung* ieņem vadošo lomu. Jāatzīmē, ka valstu mērogā patentu sadalījumā vadošo vietu ieņem Ķīna (40%), ASV (23%) un Dienvidkoreja (21%), kamēr Eiropas firmas atpaliek ar 9%.

Ekspertu vērtējumā, svarīgākie grafēna pielietojumi ir nanotehnoloģijas. To izstrādi atbalsta arī Eiropas Savienības pētījumu projekti. Viens no svarīgākajiem uzdevumiem ir izmantot grafēnu kā indija alvas oksīda (angļu val. *indium tin oxide* – ITO) aizvietošanu. Šis transparentās elektrību vadošās kārtiņas (90%  $\text{In}_2\text{O}_3$  un 10%  $\text{SnO}_2$ ) plaši izmanto šķidro kristālu un skārienekrānos, gaismas diodēs u.c. Indijs un indija oksīds ir dārgi materiāli, un grafēns varētu būt ideāls aizvietošanas. Šīs problēmas risinājumam ir nepieciešamas jaunas grafēna tehnoloģijas metodes, kuru izstrāde var sekmet arī nanotehnoloģijas pētījumus Latvijas universitātēs un zinātniskajos institūtos. **E&P**

### Literatūra

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*, 306, 666–669, 2004.
- [2] A. Geim, Nobel Lecture: Random walk to graphene, *Rev.Mod.Phys.* 83, 851–862, 2011.
- [3] K.S. Novoselov, Nobel Lecture: Graphene – Materials in the Flatland, *Rev.Mod.Phys.* 83, 837–849, 2011.
- [4] Mikhail I. Katsnelson, *Graphene: Carbon in Two Dimensions*, Cambridge University Press, 2012 <https://doi.org/10.1017/CBO9781139031080>
- [5] S. Piskunov, Yu.F. Zhukovskii, M.N. Sokolov, and J. Kleperis. Ab initio calculations of Cu GRAPHENE (0001) nanostructures for electrocatalytic applications, *Latv. J. Phys. Tech. Sci.* 55, Nr 6, 30–34, 2018.
- [6] J.-Y. Xi, R. Jia, W. Li, J. Wang, F.-Q. Bai, R.I. Eglitis, H.-X. Zhang. How does graphene enhance the photoelectric conversion efficiency of dye sensitized solar cells? An insight from a theoretical perspective, *J. Mater. Chem. A* 7, 2730–2740, 2019.
- [7] D. Bocharov, S. Piskunov, Yu.F. Zhukovskii, and R.A. Evarestov. Ab Initio calculations on the electronic structure and photocatalytic properties of two-dimensional WS<sub>2</sub> (0001) nanolayers of varying thickness, *Phys. Status Solidi RRL* 13, 1800253 (6 pp.), 2019.
- [8] A. Greim, Everyones Magnetism, *Phys. Today* 51, 36–39, 1998.