

# Новые наноструктуры на основе графена: физико-химические свойства и приложения

Л.А.Чернозатонский,<sup>a</sup> П.Б.Сорокин,<sup>a,b</sup> А.А.Артюх<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Институт биохимической физики им. Н.М.Эмануэля Российской академии наук  
Россия, 119334 Москва, ул. Косыгина, 4

<sup>b</sup> Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов  
Россия, 142190 Москва, Троицк, ул. Центральная, 7а

Рассмотрены физико-химические свойства наноструктур на основе графена — графеновых лент нанометровой ширины, структур с адсорбированными атомами водорода и фтора, чисто углеродные композиты — и химико-технологические методы их получения. Обсуждены подходы к решению задач, стоящих перед современной нанотехнологией. Рассмотрены возможные приложения графена и наноструктур на его основе в различных устройствах.

Библиография — 286 ссылок.

## Оглавление

I. Введение	251
II. Графеновые наноленты	254
III. Функционализированный графен	258
IV. Углеродные композиты, включающие графен	268
V. Заключение	274

## I. Введение

Графен — один из наиболее перспективных материалов нанотехнологии XXI в. Такие свойства графена, как проводимость, механическая прочность и химическая стойкость, определяют перспективы его применения в различных устройствах: в качестве проводящих наноэлементов высокочастотных транзисторов, в солнечных батареях, сенсорах, суперконденсаторах, в различных композитных материалах.

Графен — низкоразмерная структура, которая состоит из одного атомарного слоя графита и имеет в своей основе сетку  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода. Модель учета только  $\pi$ -электронов ближайших соседних атомов (приближение сильной связи (ПСС)), использовавшаяся в первой работе по графену<sup>1</sup>, дает правильное описание его основных элект-

ронных свойств. Отметим, что подобный подход был применен при первом квантово-химическом описании фуллерена  $C_{60}$ , который можно рассматривать как фрагмент графена с двенадцатью пентагональными топологическими дефектами. Электронный спектр  $C_{60}$ , предсказанный в работе<sup>2</sup> с использованием модели Хюккеля (по-существу, в том же приближении учета взаимодействия только ближайших соседей), мало отличался от экспериментального, а также от результатов более точных вычислений.<sup>3</sup>

Отметим, что задолго до основополагающих исследований группы ученых, в состав которой входили лауреаты Нобелевской премии по физике за 2010 г. А.К.Гейм и К.С.Новоселов, квазидвумерных (2D) материалов (к ним принадлежит графен) сообщалось о получении пленок толщиной от нескольких десятков<sup>4–6</sup> до нескольких единиц<sup>7</sup> графеновых монослоев. Однако исследователями этой группы не только был получен отдельный монослой графена, но и обнаружены, а также подробно изучены его физические и химические свойства.<sup>8</sup> Предыстория графена достаточно полно изложена в статье<sup>9</sup>.

Получение графена открыло новую область химии — химию 2D-материалов, которая включает, в частности, исследование функционализированного графена (с присоединенными функциональными группами),<sup>10</sup> интересного для приложений в электронике, оптике, создания композитных материалов<sup>11</sup> и катализаторов.<sup>12</sup> По синтезу моно- и многослойных графеновых структур,<sup>13,14</sup> а также их модифицированных вариантов опубликовано около десяти обзоров (см., например, работу<sup>15</sup> и приведенную в ней библиографию). В одной из последних публикаций<sup>16</sup> обобщены сведения по способам модифицирования углеродных материалов

Л.А.Чернозатонский (L.A.Chernozatonskii). Доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник ИБХФ РАН.

Телефон: (495)939–7172, e-mail: cherno@sky.chph.ras.ru

П.Б.Сорокин (P.B.Sorokin). Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Технологического института сверхтвердых и новых углеродных материалов.

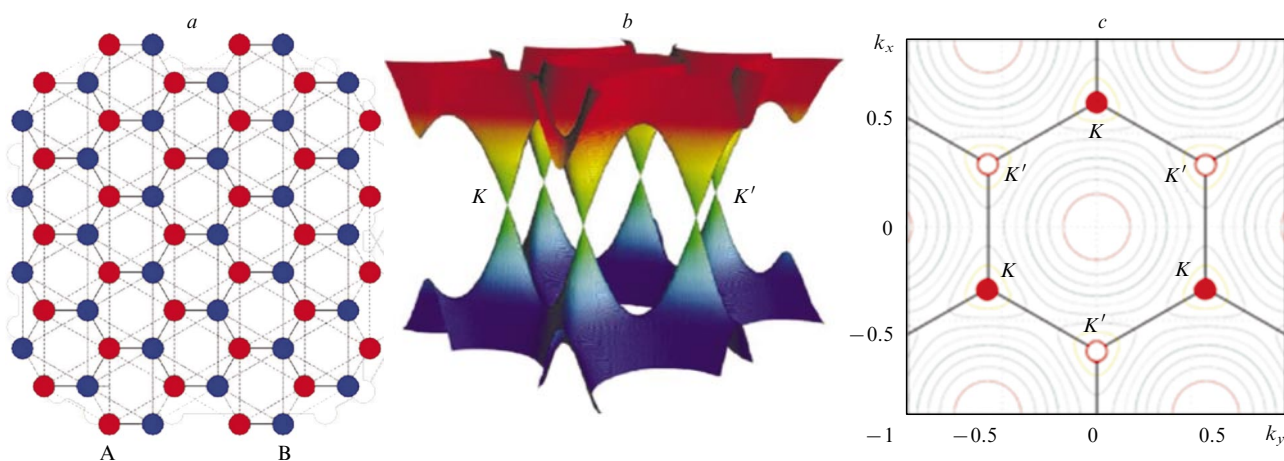
Телефон: (499)272–2314, e-mail: PVSorokin@gmail.com

А.А.Артюх (A.A.Artukh). Аспирант ИБХФ РАН.

Телефон: (495)939–7172, e-mail: anastasiia2000@mail.ru

Область научных интересов авторов: физика конденсированного состояния вещества, наноматериалы, компьютерное моделирование.

Дата поступления 29 декабря 2012 г.



**Рис. 1.** Решетка графена с двумя эквивалентными подрешетками А и В (а), энергетические зоны с двумя неэквивалентными дираковскими конусами  $K$  и  $K'$  (b) и линии постоянной энергии  $E(k_x, k_y) = \text{const}$  (c).<sup>1</sup> с: шестиугольник — первая зона Бриллюэна; показаны также области на краях первой зоны Бриллюэна, внутри которых закон дисперсии носителей линеен.

на основе графена за счет создания структурных дефектов путем введения примесей, адсорбции инородных атомов, механических деформаций, а также рассмотрены строение, свойства и результаты моделирования производных графена и родственных неуглеродных графеноподобных материалов — структурных аналогов графена.

Структура графена не является простой решеткой Браве, в его элементарной ячейке находятся два атома (рис. 1,а). Так как электроны и дырки — фермионы, то в модели ПСС графена они описываются уравнением Дирака соответственно как частицы и античастицы с нулевой массой, аналогичным уравнению для безмассовых нейтрино, поэтому точки схождения конусов  $K$  и  $K'$  (рис. 1,б) называют дираковскими.<sup>17, 18</sup> Электроны в графене вблизи уровня Ферми, проходящего через эти точки, имеют линейную зависимость энергии от волнового вектора, как и фотоны, но их эффективная скорость в 300 раз меньше скорости света

$$v_f \approx \frac{c}{300}$$

Области вокруг точек схождения конусов  $K$  и  $K'$  на границе зоны Бриллюэна (дираковских конусов) обозначают две долины в  $k$ -пространстве с неэквивалентными волновыми векторами ( $\mathbf{k}$ ), где закон дисперсии носителей линеен (см. рис. 1,б,с):

$$E(\mathbf{k}) = \pm v_f |\mathbf{k}|, v_f \approx 10^6 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$$

Дираковские конусы довольно устойчивы к механическим деформациям графена, они не исчезают даже при образовании вследствие нелинейных упругих свойств «ряби» (выпуклостей высотой  $\sim 0.5$  нм на расстоянии  $\sim 5$  нм друг от друга) на свободно висящем графене.<sup>19</sup>

«Квантово-электродинамический» характер спектра графена приводит к специфичному туннелированию носителей заряда, описываемому как парадокс Клейна.<sup>20</sup> С этим явлением связано нетривиальное поведение коэффициентов прохождения релятивистской частицей потенциальных барьеров, величины которых больше, чем удвоенная энергия покоя этой частицы. Для частиц в графене существует аналог парадокса Клейна с той разницей, что в нем эффективная масса электрона равна нулю. Такой электрон с вероятностью

100% преодолевает любые потенциальные барьеры при нормальном падении на границу раздела. В других случаях вероятность отражения электрона не равна нулю и зависит от угла его падения. Например, преодолимым барьером в графене является обычный  $p$ - $n$ -переход.<sup>21</sup> В целом парадокс Клейна приводит к тому, что частицы в графене трудно локализовать (это, в свою очередь, означает их высокую подвижность), а также к проскакиванию носителей заряда в  $k$ -пространстве из области  $K$  в область  $K'$  даже в случае беспорядочного случайного потенциала рассеяния,<sup>22</sup> а в реальности — к одному результату, а именно — к квантовому сопротивлению. Такая проводимость не имеет отношения к блоховским волнам в обычных проводящих кристаллах. С учетом «баллистического» режима движения носителей заряда в графене были созданы новые эффективные устройства.<sup>23–27</sup>

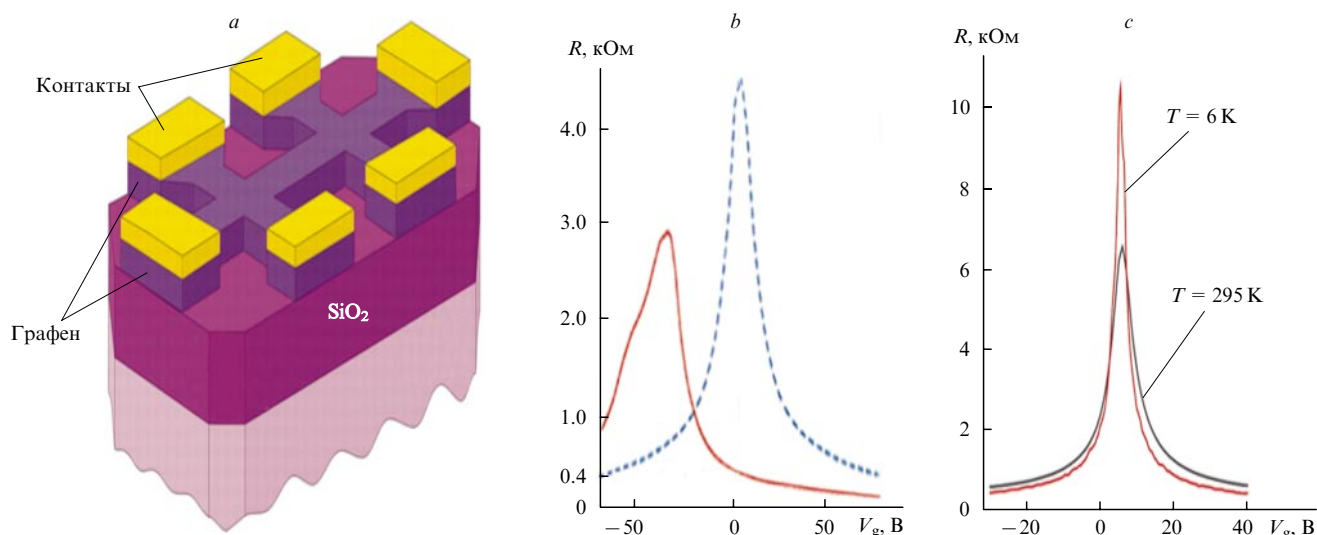
Если нормально к поверхности графенового листа приложено электрическое напряжение  $V_g$  (рис. 2,а: разность потенциалов между графеном и кремниевой подложкой, разделенных диэлектрическим слоем  $\text{SiO}_2$ ), то химический потенциал — уровень Ферми в спектре — сдвигается (при  $V_g < 0$  он выше дираковской точки, а при  $V_g > 0$  — ниже нее). Таким образом, происходит своеобразное допирование графена: он становится электронным или дырочным проводником соответственно при отрицательных или положительных значениях  $V_g$  (рис. 2,б). Концентрацию носителей заряда ( $N$ ) можно изменять, варьируя напряжение  $V_g$ , которое при толщине  $\text{SiO}_2$ , равной 300 нм, связано с  $N$  простым оценочным соотношением

$$N (\text{см}^{-2}) = 7.2 \cdot 10^{14} V_g$$

Вопрос о значении при  $V_g = 0$  и температуре, близкой к нулю, высокого сопротивления, обратно пропорционального  $N$  (см. рис. 2,б,с), но не равного «бесконечности», нашел разрешение в теоретических работах (см. обзор<sup>1</sup>), однако его рассмотрение выходит за рамки данной публикации.

Эффективная масса носителей заряда имеет корневую зависимость от концентрации<sup>24</sup>

$$m_c = \sqrt{\frac{\hbar^2 N}{4\pi v_f^2}}$$



**Рис. 2.** Схема (a) и результаты эксперимента по измерению электросопротивления ( $R$ ) (b,c). a — графен на  $\text{SiO}_2$ -подложке, на графене расположены контакты (к контакту и проводящей кремниевой подложке с проводимостью n-типа прикладывается напряжение  $V_g$ );<sup>26</sup> данные для графеновых полевых транзисторов как функции напряжения на затворе  $V_g$  для случаев допированного графена с проводимостью n- (b)<sup>27</sup> и p-типа (c);<sup>25</sup> пунктир — результат измерения недопированного графена по схеме a.

Допирование графена некоторыми атомами в поливинилоном спирте приводит к появлению проводимости n-типа и сдвигу зависимости  $R(V_g)$  в сторону отрицательных значений напряжения (см. рис. 2,b), а допирование в концентрированной азотной кислоте — к p-типу проводимости и сдвигу зависимости  $R(V_g)$  в сторону положительных значений напряжения (см. рис. 2,c).<sup>25</sup>

Несмотря на существенный прогресс в разработке кремниевых микрочипов в последнее десятилетие, кремниевые технологии подходят к возможному пределу размера транзистора.<sup>28</sup> К 2018 г. прогнозируется создание транзисторов с 10-нанометровым технологическим процессом, т.е. с линейным разрешением литографического оборудования 10 нм. С учетом этого особое значение приобретают разработки альтернативных методов, лишенных недостатков кремниевых технологий, основным из которых является невозможность перейти к меньшим масштабам из-за высокой дефектности нанокристаллов кремния.

Создание устройств на основе графена представляется наиболее перспективным благодаря его высокой теплопроводности и чрезвычайно высокой подвижности носителей заряда (для графена в подвешенном состоянии —  $10^6$ , на подложке —  $10^4 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ).<sup>23</sup> Однако методы массового производства устройств, в которых необходимо точно расположить графеновые компоненты на твердой подложке, отсутствуют. Кроме того, для создания высокопроизводительных интегральных устройств необходимо сочетание графена с материалами, обладающими высокой диэлектрической проницаемостью, а также контроль концентрации носителей заряда в графеновых слоях. К настоящему времени продемонстрирована работа графенового транзистора с частотой 155 ГГц,<sup>29</sup> а при использовании графеновых нанолент шириной  $\sim 10$  нм можно надеяться на создание транзисторов с частотой терагерцевого диапазона. Очевидно, что новая нанотехнология, включающая химические процессы литографии и технологии шаблонного роста графеновых нанолент, приведет к созданию чипов, например,

для мобильных устройств связи и малогабаритных компьютеров с существенно меньшим энергопотреблением.<sup>†</sup>

Графен обладает интересными оптическими свойствами. Теоретическое значение коэффициента пропускания света ( $\eta$ ) для свободно висящего графена следующее:<sup>31</sup>

$$\eta = (1 + 0.5\pi\alpha) - 2 \approx 1 - \pi\alpha \approx 97.7\%$$

где

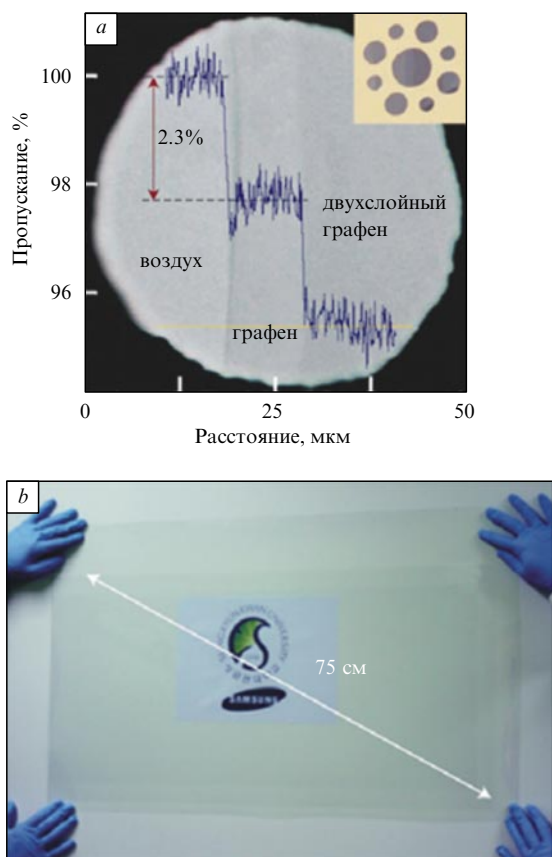
$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}$$

— постоянная тонкой структуры,  $e$  — заряд электрона,  $\hbar$  — постоянная Планка,  $c$  — скорость света в вакууме.

Поглощение света монослоем происходит однородно, начиная с длинноволнового диапазона, что обычно отмечается для двумерных материалов, а в УФ-диапазоне ( $\sim 250$  нм) в спектре поглощения наблюдается пик, соответствующий межзонным электронным переходам.<sup>32</sup> Значения коэффициентов пропускания света (рис. 3) для механически отслоенного графена (97.7%)<sup>33</sup> и для высококачественного графена, синтезированного методом химического осаждения из газовой фазы (97.4%),<sup>25</sup> соответствуют его теоретической величине.

Оптическое поглощение линейно зависит от числа графеновых слоев, каждый из которых поглощает 2.3% в видимой области спектра (см. рис. 3,a). Образец из нескольких слоев можно рассматривать как оптически эквивалентные слои

<sup>†</sup> Технологии получения больших массивов графеновых транзисторов в течение 2–3 лет разрабатываются группой исследователей под руководством профессора де Хеера из Технологического института Джорджии (Атланта, США). Так, недавно ими были получены платы массивов графеновых транзисторов с плотностью их распределения  $4 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$  на подложке из карбида кремния.<sup>30</sup>



**Рис. 3.** Пропускание света механически отслоенным графеном (а) (на вставке — вид графена, расположенного над отверстиями в подложке)<sup>33</sup> и фотография графеновой пленки, синтезированной методом химического осаждения из газовой фазы на подложку из слоя полиэтилентерефталата, с сопротивлением на единицу площади  $\sim 125$  Ом и коэффициентом пропускания  $\sim 97.7\%$  (b).<sup>25</sup>

двумерного электронного газа, слабо взаимодействующие друг с другом.<sup>34</sup>

Новые прозрачные электроды из графена на гибких подложках перспективны для применения в различных устройствах оптоэлектроники, они демонстрируют рекордно низкое сопротивление на единицу площади ( $\sim 20$  Ом)<sup>35</sup> и, в отличие от их современных аналогов ИТО-электродов (ИТО — оксид индия и олова), не снижают проводящих свойств при многократных значительных деформациях. Например, графеновые электроды перспективны для применения в ячейках солнечных батарей,<sup>36</sup> фотодетекторах<sup>37</sup> и транзисторах,<sup>29</sup> где требуется высокая проводимость электродов для эффективного транспорта носителей заряда.

Графен — электрохимически стабильный материал, что позволяет использовать его в качестве анода или катода в электрохимической светоиспускающей ячейке — аналоге полимерного светодиода. Неметаллические излучательные элементы с углеродными электродами весьма перспективны для создания устройств с площадью рабочей поверхности сантиметровых размеров.<sup>35</sup> За счет плазмонного резонанса на нанокластерах золота и титана, расположенных на графене вблизи контактов, удалось получить усиление фототока на порядок большее, чем на чистом графене.<sup>38</sup> Ожидается, что такая технология найдет применение в высокоскоростных оптических устройствах.

В настоящее время появилось новое семейство эффективных накопителей статических электрических зарядов на основе графена, используемых для изготовления обкладок суперконденсаторов.<sup>39</sup> В подобных устройствах число обкладок очень велико, а расстояние между обкладками с противоположными зарядами измеряется нанометрами. Достоинство такого суперконденсатора заключается в высокой скорости зарядки и разрядки и большой плотности энергии, поэтому они потенциально способны запасать электричество в десятки и даже сотни раз эффективней обычных конденсаторов. Современные суперконденсаторы с использованием графена запасают примерно такое же количество электричества на единицу массы, как лучшие серийные элементы, и теоретические пределы пока еще не достигнуты.<sup>39</sup> Действительно, графен, характеризующийся высокими внутренней проводимостью, температурной стабильностью, химической инертностью, подходит для использования в подобных устройствах. Так, конденсаторы на основе графена, созданные группой Канера,<sup>40</sup> хотя запасают то же количество энергии, что и обычные аккумуляторы, но заряжаются и разряжаются в сотни раз быстрее. Однако существует ряд трудностей в использовании графена для подобных приложений; в частности, доля необратимой емкости в таких конденсаторах слишком велика, что, вероятно, связано с дефектной структурой используемого графена.<sup>41</sup>

Несмотря на нанометровую толщину, графен обладает уникальными механическими свойствами — он более прочен и гибок, чем сталь.<sup>42</sup> Эти свойства открывают пути к созданию новых механических наноструктур на его основе — мембран, вибраторов, гибких сенсорных экранов и др.

Достаточно подробные обзоры по получению и химическому модифицированию графена различными соединениями опубликованы Грайфер с соавт.,<sup>13</sup> а также Вэйем и Лиу.<sup>43</sup> В данном обзоре кратко описаны удивительные физические свойства графена — «ЦЕРНа на столе»<sup>17</sup> — как его назвал известный теоретик М.И.Кацнельсон,<sup>‡</sup> а также затронуты вопросы, которые прежде мало освещались, проанализированы результаты работ, подробно не обсуждавшихся в предыдущих обзорах, а именно посвященных исследованию физико-химических свойств графеновых нанолент, функционализированного графена и графен-нанотрубных композитов. Включение в обзор описания этих наноструктур вызвано тем, что именно к ним, ввиду перспективности их применения в новых устройствах и материалах будущего, приковано внимание многих исследователей.

## II. Графеновые наноленты

С получением графена возник интерес к изучению и графеновых лент. Можно предположить, что именно структуры из графеновых лент нанометровой ширины в будущем станут основными в нанoeлектронике, играя роль нанодиодов и нанотранзисторов, а также элементов спинтроники. В последние годы наблюдается значительный прогресс в развитии технологии получения графеновых нанолент.<sup>15</sup> Как правило, они имеют края типа «зигзаг» и «кресло». В первом случае две связи С—С каждого шестичленного

‡ М.И.Кацнельсон — физик-теоретик, профессор университета Наймеген (Нидерланды); с 2004 г. сотрудничает с группой А.К.Гейма и К.С.Новоселова в Манчестерском университете (Великобритания). В 2013 г. М.И.Кацнельсон был удостоен высшей научной награды Нидерландов — премии Спинозы — за использование идей из физики элементарных частиц при изучении графена.

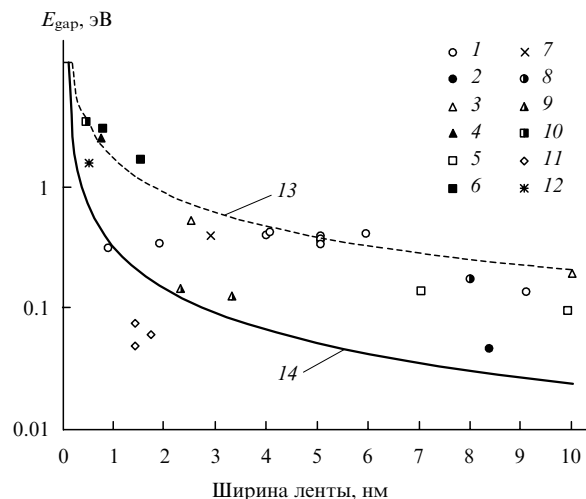
цикла перпендикулярны направлению вдоль ленты, во втором случае эти связи параллельны указанному направлению. Уже в ранних работах<sup>44,45</sup> с использованием ПСС были спрогнозированы свойства нанолент с различными краями. Так, было предсказано, что ленты с краями типа «кресло» должны проявлять свойства полупроводников с величиной запрещенной зоны, осциллирующей в зависимости от ширины ленты. Ленты с числом атомов углерода, укладываемых в направлении поперек ленты,  $n = 3p + 1$  ( $p$  — целое положительное число) имеют большую запрещенную зону, чем ленты с  $n$ , равным  $3p$  или  $3p + 2$ . В работах<sup>44,45</sup> применялось приближение сильной связи и атомная структура лент не оптимизировалась; было получено, что ленты с краями типа «кресло» и  $n = 3p + 2$  должны проявлять свойства полуметаллов, однако дальнейшие расчеты с помощью более точных квантово-химических методов *ab initio* показали<sup>46–48</sup> полупроводниковый характер всех лент с краями этого типа. Осцилляции величины запрещенной зоны при изменении ширины графеновых лент напрямую связаны с размерным квантованием полуметаллического графена и наблюдаются во многих наноструктурах на его основе (в углеродных нанотрубках (УНТ),<sup>49</sup> в графене с регулярно адсорбированными цепочками атомов водорода,<sup>50</sup> графеновыми дорожками в графене<sup>51</sup> и фторграфене<sup>52</sup>).

Ленты с краями типа «зигзаг» по некоторым данным (см., например, работы<sup>47,53,54</sup>) должны обладать антиферромагнитными свойствами и иметь величину запрещенной зоны  $< 0.1$  эВ, монотонно уменьшающуюся с уширением ленты.<sup>48</sup> При этом спиновая плотность у лент (а также у любых других графеновых фрагментов с краями типа «зигзаг») должна концентрироваться преимущественно на краю структуры. Последнее подтверждено в экспериментальной работе<sup>55</sup>: на зигзагообразном крае графенового фрагмента наблюдалось локализованное спиновое состояние.

Возможность проявления лентами с краями типа «зигзаг» свойств полупроводников широко обсуждалась в литературе. В частности, было замечено, что электронная структура таких лент чувствительна к типу атомов, пассивирующей края, а также к способу их реконструкции.<sup>56–58</sup> Замечено, что край ленты «зигзаг» энергетически не самый устойчивый и может быть реконструирован с потерей магнитных свойств в так называемый край типа «рекзаг» с чередующимися пяти- и семичленными циклами. Разность энергий краев «зигзаг» и «рекзаг» составляет  $0.35 \text{ эВ} \cdot \text{Å}^{-1}$  (см.<sup>58</sup>). В работе<sup>59</sup> сообщено о наблюдении реконструкции части края «зигзаг» в «рекзаг». В публикациях<sup>60,61</sup> отмечено, что подобная реконструкция выгодна только для свободно висящего графена, в то время как для поверхности металла край «зигзаг» энергетически более предпочтителен. Таким образом, однозначного заключения по поводу атомной структуры и свойств лент с краями «зигзаг» до сих пор нет, и лишь будущие более точные эксперименты дадут ответ на этот вопрос.

К настоящему времени в экспериментах получена достаточно явная зависимость величины запрещенной зоны от ширины графеновых лент с неопределенными краями. В качестве теоретической оценки на рис. 4 представлены данные расчета,<sup>46</sup> проведенного с использованием теории функционала плотности, которые наиболее близки к экспериментальным значениям. Видно, что полупроводниковые свойства графеновых нанолент проявляются только до ширины  $\sim 10$  нм, и это остается основным препятствием для их применения в электронике.

Остановимся более подробно на методах синтеза графеновых лент такой ширины. Первая методика получения узких графеновых нанолент, разработанная авторами публика-



**Рис. 4.** Усредненные экспериментальные значения (точки) и теоретические оценки (линии) запрещенной зоны ( $E_{\text{gap}}$ ) графеновых лент шириной до 10 нм. Данные работ: <sup>62</sup>(1), <sup>63</sup>(2), <sup>64</sup>(3), <sup>65</sup>(4, края лент типа «кресло»), <sup>66</sup>(5), <sup>67</sup>(6, края лент типа «кресло»), <sup>55</sup>(7, края лент типа «кресло»), <sup>68</sup>(8), <sup>55</sup>(9, края лент типа «зигзаг»), <sup>69</sup>(10), <sup>70</sup>(11), <sup>71</sup>(12), <sup>46</sup>(13,  $3p + 1$ ), <sup>46</sup>(14,  $3p + 2$ ).

ции<sup>62</sup>, позволяет синтезировать ленты с гладкими краями. В эксперименте графит расслаивался при быстром (60 с) нагреве до  $1000^\circ\text{C}$  в смеси водорода (3%) и аргона (97%). Затем полученную субстанцию диспергировали в растворе 1,2-дихлорэтана в поли(*m*-фениленвинилена-ко-2,5-диоксо-*n*-фениленвинилена) (PmPV) под воздействием ультразвука (30 мин). В результате получалась однородная суспензия. Путем центрифугирования были удалены большие частицы, а среди оставшихся методом атомно-силовой микроскопии были обнаружены графеновые ленты шириной от 1 до 10 нм, запрещенные зоны которых соответствуют позиции 1 на рис. 4. Основная трудность при использовании данной методики — сложность контроля формы краев ленты, от которых, как было показано выше, в значительной степени зависят их электронные свойства. Кроме того, поскольку предполагается, что ленты будут применяться в качестве элементов электронных схем, желательно получать уже готовые части этих схем.

С данной точки зрения перспективным представляется метод разрезания листа графена на ленты. Для этого в работе<sup>64</sup> использовался сканирующий туннельный микроскоп с высокой разностью потенциалов между острием микроскопа и графеном. Разрезание графена происходит в результате взаимодействия с ним «острого» луча электронов, эмитирующих с острия. Были получены ленты с краями типа «кресло» шириной 2.5 нм, имеющие бездефектную структуру (см. рис. 4, позиция 3). В исследовании<sup>72</sup> с помощью фокусированного электронного пучка удалось получить ленты шириной менее нанометра.

Авторами работ<sup>73,74</sup> были приготовлены массивы графеновых лент нанометровой ширины путем травления графена, защищенного пленкой блоксополимера. В статьях<sup>65,66</sup> описана возможность получения методом нанопечати графеновой наносетки (графена с дырками), которую можно рассматривать как массив соединенных между собой графеновых лент. Графен, покрытый пленкой из блоксополимера<sup>75</sup> и полистирола<sup>66</sup> с отверстиями в гексагональном порядке, подвергали воздействию кислородной плазмы, в результате

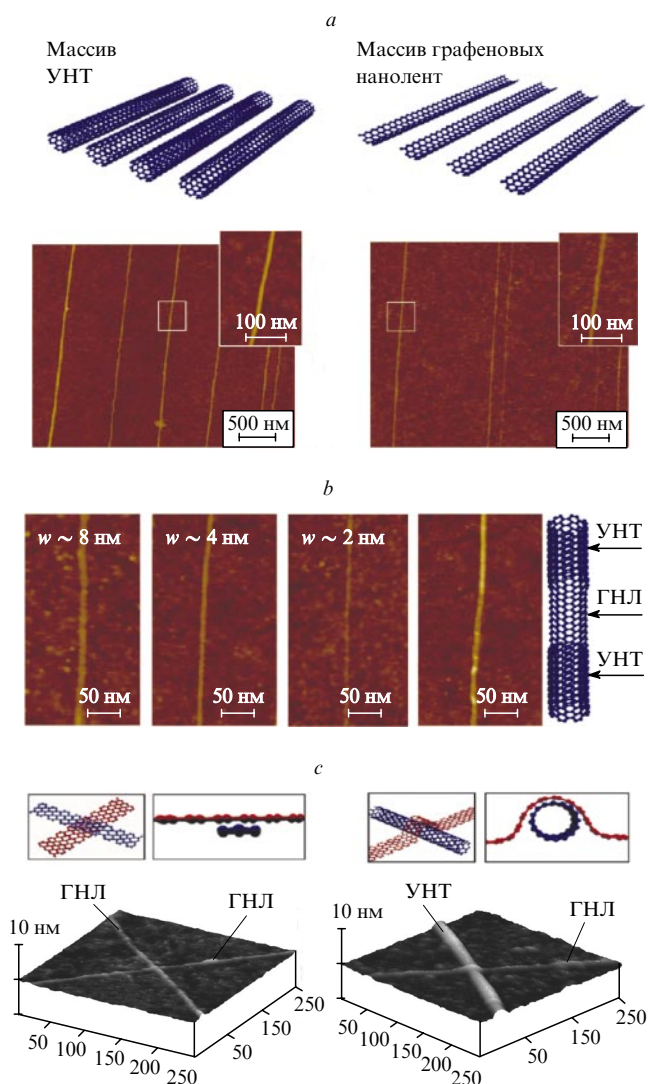


формировалась гексагональная сетка из графеновых нанолент шириной от 7 до 20 нм (см. рис. 4, позиция 5). В работе<sup>76</sup> протравливались широкие (20–30 нм) ленты, предварительно полученные методом электронной литографии. Данная методика позволяет создавать обычные, а также разветвленные графеновые ленты (аналоги многотерминальных углеродных нанотрубок) шириной < 10 нм.

Для получения графеновых нанолент перспективным представляется применение других квазиодномерных материалов, уже имеющих нанометровый поперечный размер.<sup>76</sup> Так, в работе<sup>68</sup> для этой цели использовали кремниевые провода нанометрового диаметра, нанесенные на графеновый слой. Эти провода защищали графен от воздействия кислородной плазмы, что позволило получить наноленты шириной от 6 нм. В других работах углеродные нанотрубки разрезали на ленты. Авторы статьи<sup>77</sup> использовали кластеры никеля и кобальта для травления поверхности УНТ. Травление проводили при 850°C в слабом потоке смеси газов  $H_2 + Ar$ , в результате получались как полностью, так и частично разрезанные вдоль своей оси нанотрубки.

При нагреве многослойных углеродных нанотрубок в вакууме до 1800°C из них могут быть получены стопки графеновых лент.<sup>78</sup> Аналогичная трансформация происходит<sup>79</sup> при отжиге образца из многослойных УНТ при высоком давлении (5.5 ГПа), а также при интеркаляции<sup>80</sup> в такой образец лития с последующей эксфолиацией при 1000 К. В работе<sup>81</sup> реализован метод, в котором нанотрубки разрезались вдоль оси при окислении перманганатом калия в присутствии концентрированной серной кислоты. Данная методика продемонстрировала высокую эффективность, выход лент практически равнялся 100%, однако их качество оказалось низким из-за дефектности. В другой работе той же группы исследователей<sup>82</sup> нанотрубки разрезались вследствие окисления при 60°C в присутствии окислителя  $KMnO_4$  и кислоты  $H_2SO_4$  (или трифторуксусной кислоты и  $H_3PO_4$ ). Полученные ленты имели отличные характеристики (высокое качество атомной структуры и хорошую проводимость). Позднее был разработан метод получения графеновых нанолент при действии на УНТ паров калия.<sup>83</sup> В работе<sup>84</sup> графеновые ленты получали путем гидрирования углеродных нанотрубок. Было показано, что воздействие водорода при 400–550°C приводит к раскрытию нанотрубки и образованию графеновых лент с атомами водорода, присоединенными к их краям. В работе<sup>85</sup> применен другой метод: углеродные нанотрубки, находившиеся в растворе 1,2-дихлорэтана в PmPV, подвергали воздействию кислорода, который реагировал с дефектами трубки, вследствие чего на ее поверхности появлялись отверстия. При последующей ультразвуковой обработке отверстия увеличивались и структура разрывалась на очень узкие (шириной ~ 1 нм) графеновые ленты с краями преимущественно одного типа<sup>70</sup> и запрещенными зонами 0.6–0.9 эВ (см. рис. 4, позиция 11). Данная методика использована и в работе<sup>63</sup>, особенность которой заключается в определении с высокой точностью типа полученных графеновых лент шириной от 8 до 20 нм. Были найдены индексы лент, а также измерены их запрещенные зоны (см. рис. 4, позиция 2).

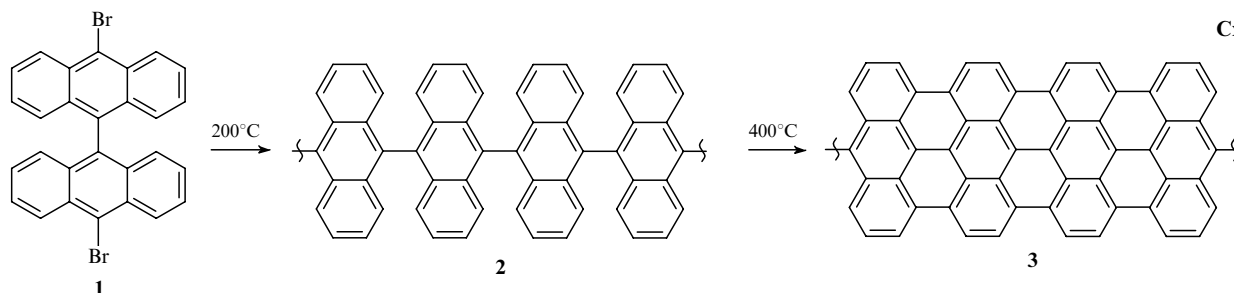
Разработан физико-химический метод получения графеновых нанолент из УНТ,<sup>86,87</sup> в соответствии с которым открытая часть вдоль нанотрубки, находившейся в пленке полиметилметакрилата, вытравливалась с помощью аргоновой плазмы (рис. 5,а). Будет ли получена одно- или многослойная графеновая лента зависит от времени травления. В работе<sup>87</sup> показано что, перемещая острие атомно-силового



**Рис. 5.** Массивы УНТ, частично защищенных пленкой из полиметилметакрилата, графеновых лент и их изображения (а), а также изображения отдельных графеновых лент шириной 8, 4 и 2 нм, гибридной структуры, состоящей из углеродной нанотрубки с наложенной на ее середину графеновой нанолентой (б) и схема наложенных нанолент и их изображение (с). Все изображения графеновых нанолент получены в атомно-силовом микроскопе;<sup>87</sup>  $w$  — ширина наноленты; ГНЛ — графеновая нанолента.

микроскопа, можно создавать структуры с наложенными друг на друга нанолентами (см. рис. 5,б).

Широкое распространение получил метод синтеза графеновых лент путем самосборки. В основе такой методики лежит известная парадигма синтеза наноструктур «снизу вверх», когда необходимая наноструктура собирается из фрагментов меньших размеров. В работе<sup>88</sup>, авторы которой первыми использовали этот принцип, графеновые ленты с краями типа «кресло» ( $n = 7$ ) были получены из мономеров 10,10'-дибром-9,9'-биантрила (1) (схема 1). На этапе 1 момеры, сублимированные на поверхность  $Ag(111)$ , теряли галогеновые заместители; последующая термическая обработка приводила к диффузии радикалов по поверхности; присоединяясь друг к другу, они образовывали линейную полимерную цепочку (2) (рис. 6,а). В результате дополнительной термической обработки происходили циклодегидри-



рование полимера и его трансформация в сверхузкую графеновую ленту (**3**) с идеальными краями типа «кресло» с  $n = 7$  (рис. 6, *b*).

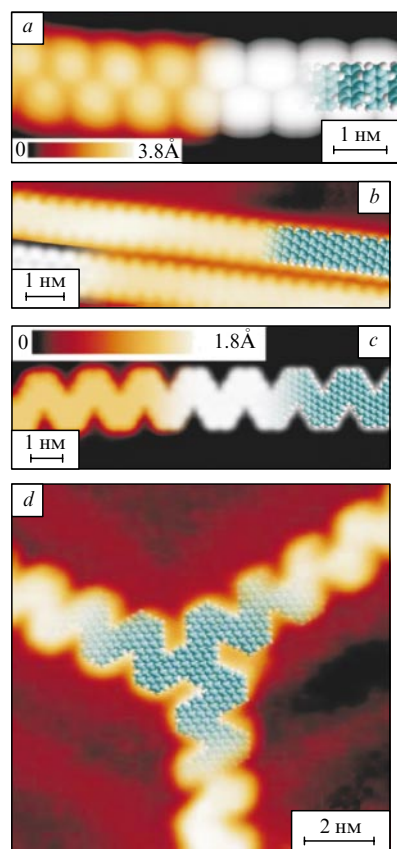
Авторы отметили прямую зависимость структуры и формы синтезированных графеновых лент от типа исходных молекул. Например, если вместо 10,10'-дибром-9,9'-биантрацила использовался 6,11-дибром-1,2,3,4-тетрафенилтрифенилен, получали ленты с краями типа «кресло» ( $n = 5$ ), соединенные в структуру шевронного типа (см. рис. 6, *c*), а при использовании 1,3,5-трис(4-иод-2-бифенил)бензола

ленты соединялись в трехлепестковую структуру (см. рис. 6, *d*).

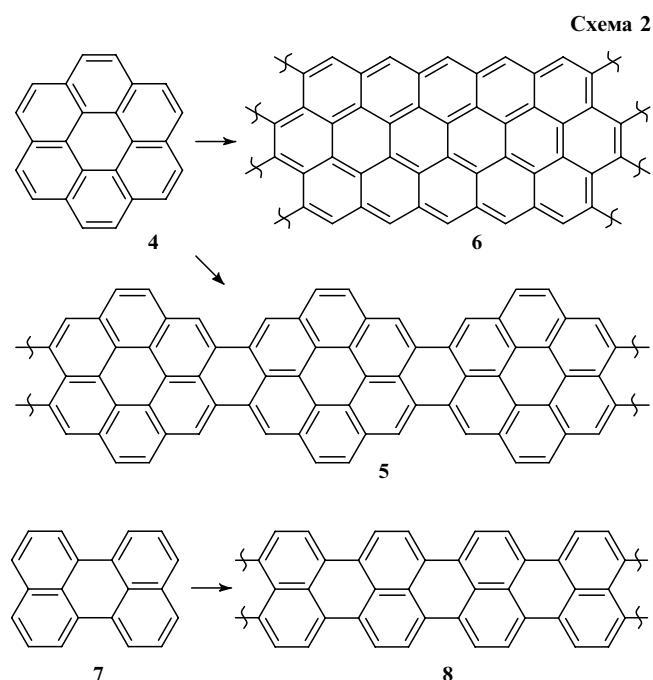
Методика, предложенная в работе<sup>88</sup>, использовалась в нескольких последующих публикациях. Так, в работе<sup>65</sup> изучена электронная структура полученных лент. В частности, с помощью метода фотоэмиссионной спектроскопии была определена зонная структура лент с краями типа «кресло» ( $n = 7$ ), а также найдена ширина запрещенной зоны (см. рис. 4, позиция 4). Авторами публикации<sup>67</sup> описанным выше методом были получены ленты с  $n = 7$  и 13 и исследована их электронная структура (величины запрещенных зон лент см. рис. 4, позиция 6). Ширина запрещенной зоны лент с  $n = 7$  оказалась немного больше, чем в работе<sup>65</sup>.

Принцип синтеза «снизу вверх» реализован и в работе<sup>89</sup>, в которой в качестве источника углерода были взяты каронен и перилен. Исходные соединения помещали в однослойную УНТ, которая играла роль направляющей, ограничивающей движение молекул. Воздействие температуры (350–450°C) привело к превращению каронена (**4**) в линейный полимер **5** и ленту с краями типа «зигзаг» ( $n = 4$ ) **6**. Перилен (**7**) превратился в узкую ленту с краями типа «кресло» ( $n = 5$ ) **8**.

В работе<sup>90</sup> внутри однослойной углеродной нанотрубки были получены графеновые ленты с краями типа «зигзаг» ( $n = 4$ ) из различных органических соединений, содержащих атом серы. Так, под воздействием электронного пучка фуллерены, функционализированные органическими группами с атомами серы (**9**) (рис. 7, *a*), находившиеся в нанотрубке (рис. 7, *b*), полимеризовались с образованием графеновой ленты (см. рис. 7, *c*). Сравнение экспериментальных данных



**Рис. 6.** Линейная полимерная цепочка **2** (*a*) и графеновая лента **3** (*b*), полученные по схеме 1 соответственно по окончании первого и второго этапов, графеновая лента со структурой шевронного типа, сформированная в результате превращения по аналогичной схеме молекул 6,11-дибром-1,2,3,4-тетрафенилтрифенилена (*c*), а также графеновая нанолента со структурой шевронного типа, соединенная в трехлепестковую структуру, образовавшаяся в результате реакции мономеров 6,11-дибром-1,2,3,4-тетрафенилтрифенилена и 1,3,5-трис(4-иод-2-бифенил)бензола (*d*). Изображения получены с помощью сканирующего туннельного микроскопа, атомные модели (на вставках) оптимизированы с использованием теории функционала плотности.<sup>88</sup>



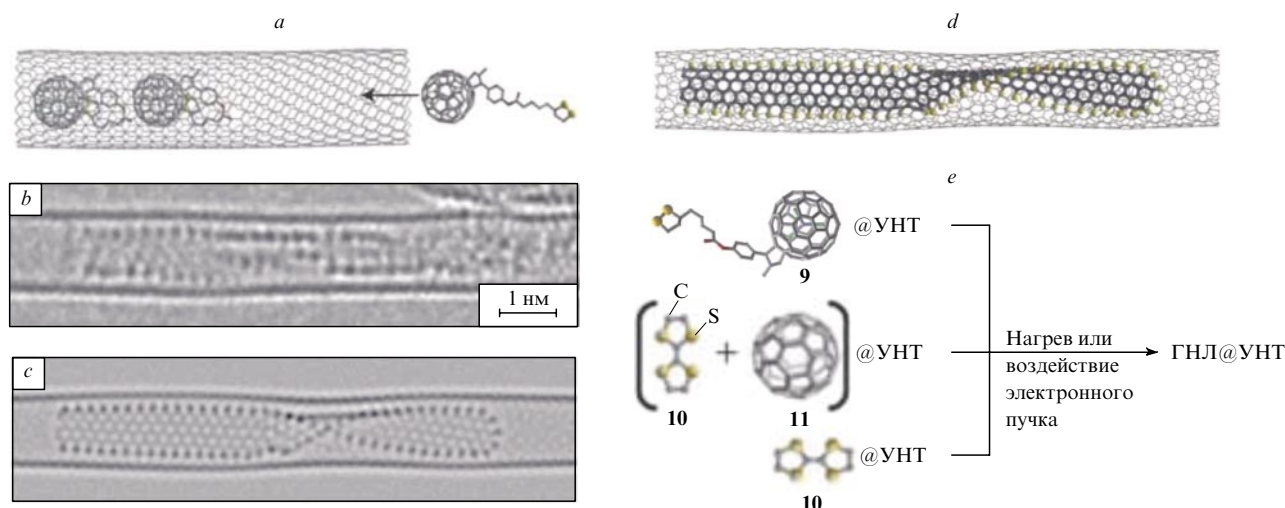


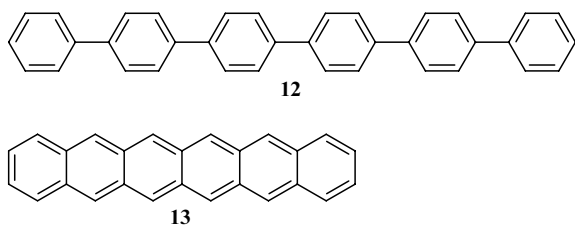
Рис. 7. Результаты функционализации однослойных УНТ серосодержащими органическими соединениями.<sup>90</sup>

Функционализированные фуллерены **9** с присоединенными органическими группами с атомами серы помещаются в однослойную углеродную нанотрубку (*a*); воздействие электронного пучка приводит к преобразованию фуллеренов в графеновую ленту с краями, пассивированными атомами серы (на изображении они видны как темные пятна) (*b*). Это подтверждается моделью изображения (*c*), полученного на основе атомной структуры наноленты (*d*). Графеновую наноленту с краями, пассивированными атомами серы, можно получить внутри нанотрубки с помощью других органических молекул, содержащих атомы серы, таких как тетрафульвален (**10**) или его смесь с фуллереном (**11**), при 1000°C или под действием электронного пучка (*e*).

(см. рис. 7,*d*) и расчетов модели показало, что графеновые ленты имеют края типа «зигзаг» ( $n = 4$ ) (см. рис. 7,*e*). Присутствие атомов серы делает ленты энергетически более выгодными структурами, чем исходный материал. Таким образом, атомы серы играют ключевую роль в синтезе нанолент. Авторами также были получены графеновые наноленты из других органических молекул, содержащих атомы серы. Так, под воздействием температуры или электронного пучка происходила полимеризация в графеновую ленту тетрафульвалена (**10**), а также его смеси с фуллереном (**11**) внутри углеродной нанотрубки.

Заметим, что еще 50 лет тому назад были получены и исследованы тонкие графеновые ленты шириной в одно бензольное кольцо — гексафенил (**12**)<sup>91</sup> и гексацен (**13**)<sup>92</sup> с краями типа «кресло» и «зигзаг» соответственно (см. также обзор<sup>93</sup>). В 1986 г. был синтезирован<sup>94</sup> полиперинафталин (**8**), структура которого фактически представляет собой ленту с краями типа «кресло» ( $n = 5$ ).

#### Структуры 12, 13



Таким образом, к настоящему времени разработаны достаточно эффективные химические методы получения графеновых лент нанометровой ширины. В перспективе эти методы могут стать основой для промышленного получения таких лент. Если будет разработан метод контроля структуры краев лент, то можно ожидать, что этот наноматериал найдет широкое применение в нанoeлектронике в качестве элементов полупроводниковых устройств.

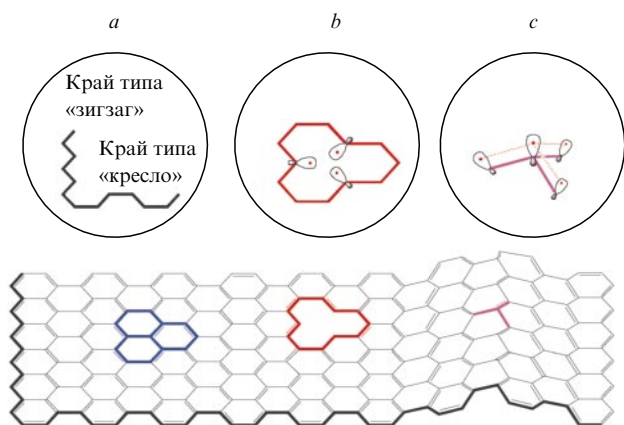
### III. Функционализированный графен

Чистый графен представляет значительный интерес как высокопрочная мембрана или как высокоэффективный газовый сенсор,<sup>18,23</sup> а графен с химически модифицированной поверхностью может использоваться в полупроводниковой электронике<sup>15</sup> в качестве основы для органических светодиодов,<sup>95</sup> биосенсоров,<sup>96</sup> суперконденсаторов, органических электродов и полимерных нанокомпозитов.<sup>97</sup>

Графен — химически инертный материал. Он представляет собой бесконечную сетку атомов углерода, связанных друг с другом прочными  $\sigma$ -связями с участием  $p_x$ - и  $p_y$ -орбиталей, при этом  $p_z$ -орбитали образуют единую  $\pi$ -систему. Для адсорбции атомов на поверхность графена его  $\pi$ -система должна быть разрушена или локально искажена. Вместе с тем  $\pi$ -система графена участвует в образовании комплексов, например, с органическими соединениями и переходными металлами. Несвязанная разрыхляющая молекулярная  $\pi^*$ -орбиталь способствует адсорбции частиц, «богатых» электронами, например щелочных металлов.<sup>98</sup>

Сторонние атомы могут быть относительно легко адсорбированы на края графена (рис. 8,*a*), что существенно повлияет только на свойства графеновых нанокластеров или графеновых лент нанометровой ширины. Для изменения электронного строения требуется функционализация поверхности графена. Этому могут способствовать дефекты в решетке, образовавшиеся при синтезе или внедренные в уже полученную структуру, с которыми адсорбированные атомы могут образовывать химическую связь (рис. 8,*b*). Кроме того, искажение структуры графена вследствие изгиба также повышает химическую активность его поверхности (рис. 8,*c*). Так, еще для углеродных нанотрубок теоретически было предсказано<sup>99,100</sup> и экспериментально подтверждено,<sup>101</sup> что вероятность хемосорбции водорода на графеновую поверхность прямо пропорциональна ее локальной кривизне. Это связано с тем, что при изгибе графена расстояние между  $p_z$ -орбиталями увеличивается, при этом  $\pi$ -система графена разрыхляется.





**Рис. 8.** Химически активные области графена: край (а), дефект в решетке (b), механически искаженная структура (c).<sup>98</sup>

Графен может быть функционализирован различными группами атомов. В данном обзоре мы ограничились рассмотрением наиболее полно изученных методов химической функционализации — гидрирования, фторирования и окисления. Также представлены последние результаты по допированию графена атомами бора и азота и формированию в его структуре участков из гексагонального нитрида бора (h-BN).

### 1. Гидрированный графен

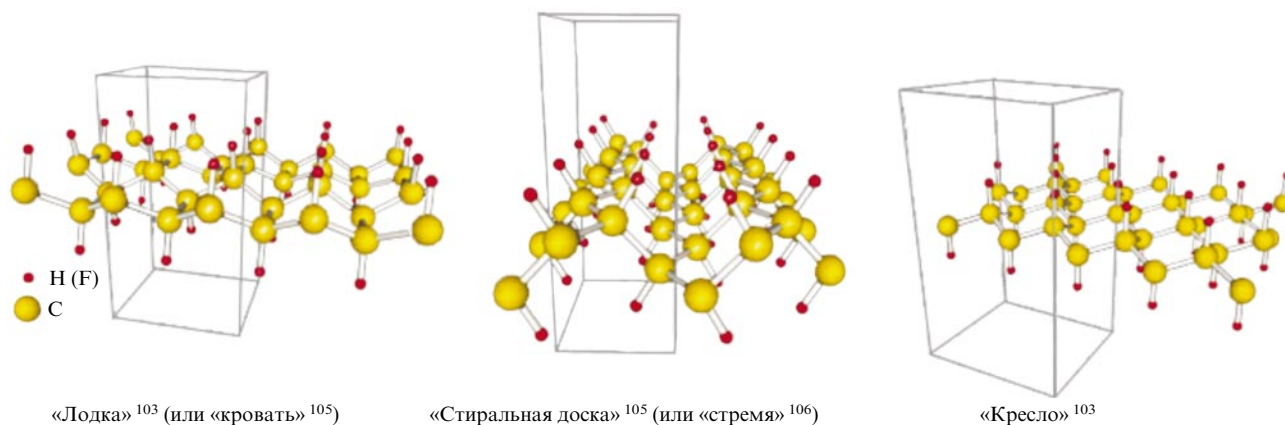
До получения графена в свободном состоянии была опубликована работа<sup>102</sup>, в которой предсказан ряд низкоэнергетических конформеров гидрированного графена; среди последних энергетически наиболее выгоден конформер с конфигурацией типа «кресло». После получения графена в свободном состоянии интерес к его функционализации многократно возрос. В работе<sup>103</sup> подробно исследованы свойства двух наиболее энергетически выгодных конфигураций — «кресло» и «лодка». В этой работе гидрированный графен впервые назван графаном, и в дальнейшем это название стало общеупотребительным. Были изучены стабильность и электронные свойства графана, в частности показано, что полное гидрирование графена приводит к появлению в его электронной структуре широкой запрещенной зоны — от 3.4

(см.<sup>103</sup>) до 6.1 эВ (см.<sup>104</sup>), — т.е. к трансформации полуметаллического графена в диэлектрический графен. Строение энергетически выгодных конформеров гидрированного (фторированного) графена иллюстрирует рис. 9.

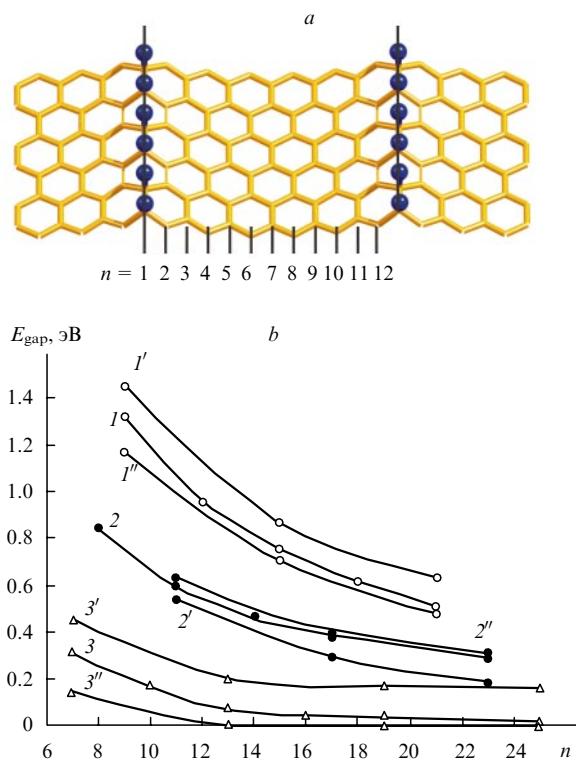
Успешное гидрирование графена проведено в последующих экспериментах.<sup>107, 108</sup> При этом теоретические предсказания в целом подтвердились. Источником водорода при гидрировании служила холодная водородная плазма, содержащая атомарный водород, который хемосорбировался на поверхность графена. Есть основания полагать, что в экспериментах<sup>107, 108</sup> графен был гидрирован неоднородно, что повлияло на электронные свойства конечной структуры.

Действительно, при образовании графеновых островков на поверхности графена адсорбированные атомы водорода локально разрушают его электронную  $\pi$ -систему, при этом повышается химическая активность соседних атомов углерода, которые становятся более предпочтительными для адсорбции на них водорода.<sup>109</sup> Отметим следующее: центр формирования графана равновероятно может возникнуть как в А-, так и в В-подрешетке графена (см. рис. 1,а), что может привести к образованию границ раздела между сформировавшимися графеновыми островками. Такие границы могут изменить электронные свойства материала (хемосорбция водорода на границе раздела энергетически не выгодна).<sup>110</sup> В работах<sup>111, 112</sup> изучались зависимости электронных свойств гидрированного графена от концентрации и расположения адсорбированных атомов водорода. В частности, было установлено, что электронные свойства частично гидрированного графена в значительной степени зависят не только от концентрации присоединенных атомов водорода, но и от их расположения.<sup>112</sup>

Адсорбция водорода существенно влияет на электронные свойства графена даже при относительно небольшой степени гидрирования. Так, в статье<sup>113</sup> замечено, что адсорбция одного атома водорода в расчете на 1  $\text{nm}^2$  графена (рассматривается своеобразная графеновая сверхрешетка с элементарной ячейкой площадью в 1  $\text{nm}^2$ ) может открыть запрещенную зону величиной 1.25 эВ. В работе<sup>114</sup> впервые предложена структура сверхрешетки из графена с адсорбированными на его поверхности цепочками пар атомов водорода (2H-CP), которые влияют на электронную структуру графена таким образом, что он становится полупроводником (рис. 10,а). «Линии» атомов водорода формируют графеновые дорожки, свойства которых определяются индексом  $n$ , пропорциональным расстоянию между этими линиями. Воз-



**Рис. 9.** Атомные структуры энергетически выгодных конформеров гидрированного (фторированного) графена.



**Рис. 10.** Атомная структура графена с адсорбированными на его поверхность цепочками атомов водорода в конфигурации «кресло» с индексом  $n = 12$  (a) и зависимость величины запрещенной зоны сверхрешетки от ее индекса, а также от механического напряжения (деформация 2%), приложенного в направлении, перпендикулярном цепочкам (b).<sup>116</sup> Обозначены точки, полученные для неискаженных цепочек с индексами  $n = 3m$  (1),  $3m-1$  (2) и  $3m-2$  (3), где  $m$  — целое положительное число, и кривые для растянутой ( $1'$ ,  $2'$ ,  $3'$ ) и сжатой ( $1''$ ,  $2''$ ,  $3''$ ) структур соответственно.

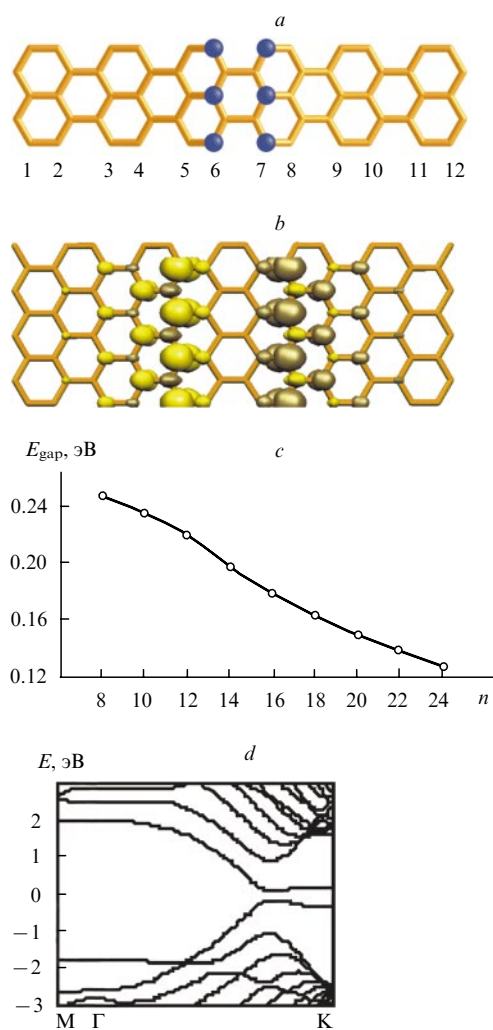
возможное существование такого материала изначально обосновывалась экспериментальными фактами химической адсорбции на поверхность графита пар атомов водорода,<sup>115</sup> которые образовывали некое подобие линий на его поверхности. В таких структурах атомы водорода формируют  $sp^3$ -гибридизованную связь, вызывая искажение графеновой решетки, что выражается в «вытягивании» поверхности (формировании «алмазной линии» под рядом атомов водорода). Электронные свойства графеновых дорожек, ограниченных цепочками из адсорбированных атомов водорода (см. рис. 10,a), близки к аналогичным свойствам графеновых лент с краями типа «кресло»; например, величина запрещенной зоны таких структур осциллирует с изменением расстояния между цепочками (см. рис. 10,b).<sup>50</sup> В работе<sup>116</sup> установлено, что запрещенная зона графена с адсорбированными на его поверхности цепочками атомов водорода очень чувствительна к механическому напряжению: при двухпроцентном сжатии/растяжении изменение запрещенной зоны структуры достигает 30% (рис. 10,b).

Расчет спиновых состояний показал,<sup>116</sup> что при расположении цепочек из атомов водорода на графене в конфигурации «зигзаг» (рис. 11,a) ориентация спинов в противоположном направлении (антиферромагнетик, см. рис. 11,b) более выгодна, чем их ферромагнитная ориентация. Этот результат говорит о полной аналогии таких структур с лентами, имеющими края типа «зигзаг», для которых антиферромаг-

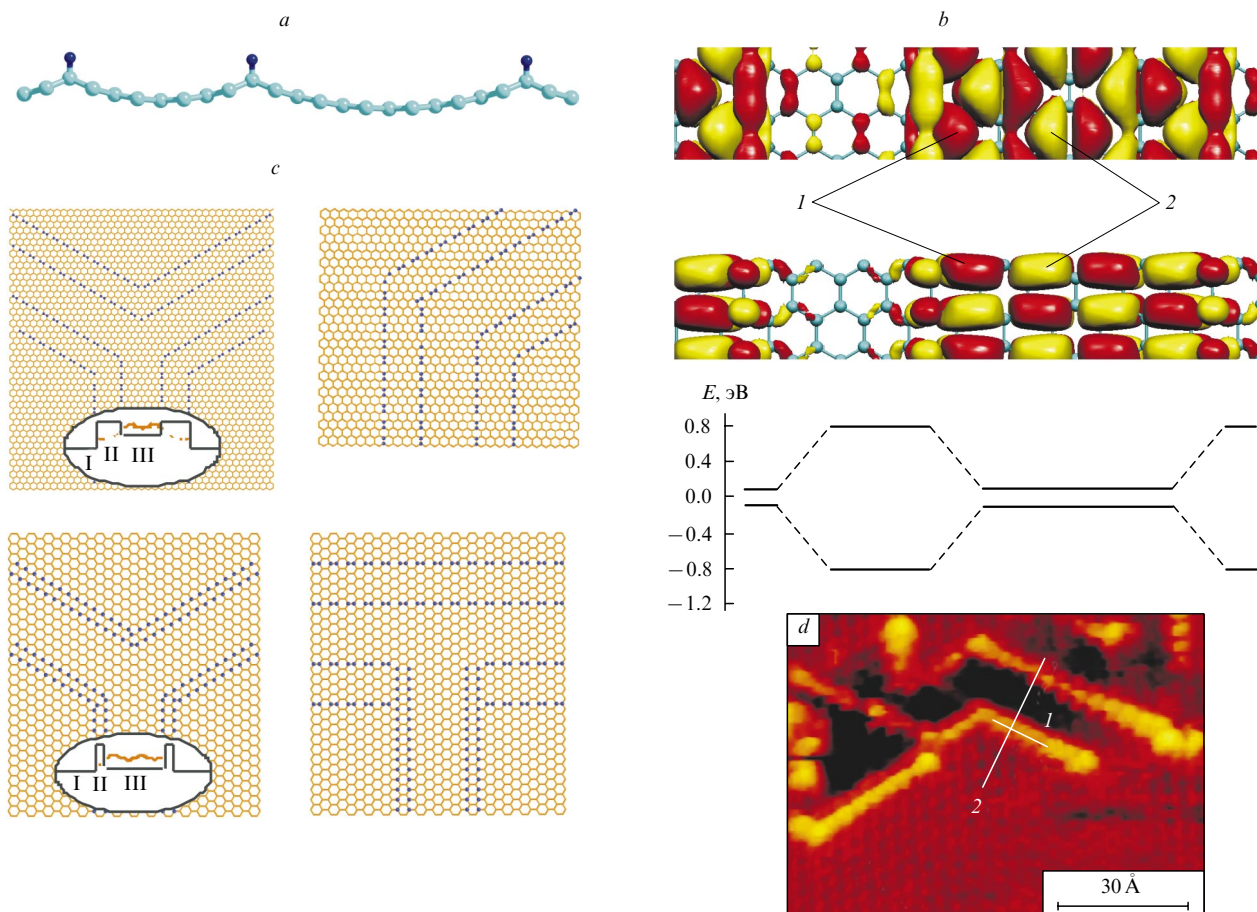
нитная конфигурация энергетически выгодна.<sup>53</sup> Величина запрещенной зоны сверхрешеток «зигзаг» монотонно уменьшается от 0.25 эВ (для структур с периодом сверхрешетки 16.6 Å,  $n = 8$ ) до нуля для случая бесконечно большого расстояния между цепочками, т.е. для чистого графена (см. рис. 11,c).

В направлении, перпендикулярном водородным цепочкам (область зонной структуры ГМ), все сверхрешетки имеют линейчатый спектр (см., например, рис. 11,d), что свидетельствует о высоком энергетическом барьере, который создается  $sp^3$ -гибридизованными атомами углерода, затрудняющем движение электронов в этом направлении. Таким образом структуры могут быть рассмотрены как параллельные электронные волноводы — своеобразные квантовые нанометровые проволоки толщиной в «один атом».

Интересна возможность создания сверхрешеток на основе графена с адсорбированными на его поверхности



**Рис. 11.** Атомная структура графена с адсорбированными на его поверхности цепочками атомов водорода в конфигурации типа «зигзаг» ( $n = 12$ ) (a), пространственное распределение заряда с разными направлениями спинов (отмечены различными оттенками желтого цвета) (b), зависимость величины запрещенной зоны сверхрешетки от ее индекса, пропорционального расстоянию между цепочками (c), и пример зонной структуры сверхрешетки с индексом  $n = 12$  (d).<sup>116</sup>  $E = 0$  — уровень Ферми.



**Рис. 12.** Атомная структура графена с адсорбированными цепочками атомов водорода, расположенными на разных расстояниях друг от друга (*a*), распределение волновой функции ( $\psi$ ) на потолке валентной зоны и на дне зоны проводимости ( $1-\psi > 0$ ,  $2-\psi < 0$ ) и схема гетероперехода в сверхрешетке — периодической зависимости запрещенной зоны (*b*);<sup>50</sup> атомные структуры элементов электронных схем на графене, сформированные путем адсорбции на его поверхность цепочек водорода (*c*), на вставках — схемы энергетических барьеров (область: I — полуметаллический графен; II — электронный волновод с большей запрещенной зоной; III — электронный волновод с меньшей запрещенной зоной);<sup>116</sup> изображение в сканирующем туннельном микроскопе поверхностного слоя графита с адсорбированными водородными цепочками (*d*): черным цветом выделена область с пониженной проводимостью, линии 1 и 2 обозначают направления соответственно вдоль и поперек адсорбированных цепочек атомов водорода.<sup>117</sup>

цепочками атомов водорода, где «квазиметаллическая» полоса с меньшей запрещенной зоной отгорожена с двух сторон полосами с большими запрещенными зонами (рис. 12,*a*). Заметим, что эти полосы можно сделать и чисто графовыми. Такие структуры можно рассматривать как отдельные электронные волноводы или двумерные структуры с гетеропереходом между двумя полупроводниками с разными запрещенными зонами (рис. 12,*b*).<sup>50</sup>

В работе<sup>116</sup> также отмечено, что описанный выше эффект образования электронного волновода на графене можно использовать для создания электронных схем путем контролируемой адсорбции водорода на его поверхность. Предложен ряд структур, которые могут играть роль нелинейных элементов в такой схеме (рис. 12,*c*). В данных объектах водородные цепочки будут формировать области с пониженной проводимостью. Следует отметить успешное экспериментальное подтверждение<sup>117</sup> теоретических предсказаний: между адсорбированными на верхнем слое графита цепочками водорода действительно обнаружена такая область (рис. 12,*d*).

На поверхности графена также могут сформироваться структуры 2Н-СР, состоящие из цепочек, не полностью

заполненных парами водорода (например, при адсорбции водорода на поверхность графита в процессе его отжига).<sup>115</sup>

Для описания сверхрешеток с разреженным размещением пар атомов водорода в работе<sup>118</sup> был введен дополнительный индекс  $k$ , равный числу углеродных циклов, разделяющих водородные пары (см. рис. 13,*a-c*).

Зависимость ширины запрещенной зоны от периода сверхрешетки по оси  $x$  приведена на рис. 13,*d*. Расчеты были проведены для набора структур  $n \times k$ -2Н-СР с  $n = 3-12$  для  $k = 0, 1, 2, 3$ . Получено, что  $E_{\text{gap}}$  уменьшается с увеличением расстояния между соседними парами атомов водорода — периода сверхрешетки вдоль оси  $y$ . Интересно, что рассматриваемая зависимость изменяется немонотонно для  $(3m-1) \times k$ -2Н-СР ( $m$  — целое положительное число). Такие структуры проявляют свойства полупроводников при  $k < 3$ , в то время как структуры с другими индексами — свойства полуметаллов для любого ненулевого значения  $k$ . У сверхрешеток  $(3m-1) \times 1$ -2Н-СР величина запрещенной зоны больше, чем у сверхрешетки  $(3m-1) \times 0$ -2Н-СР.

Графовые участки с  $sp^3$ -гибридизованными атомами углерода создают значительный энергетический барьер для проникновения свободных электронов в соседние графовые участки. Таким образом, при избирательном гидрирова-



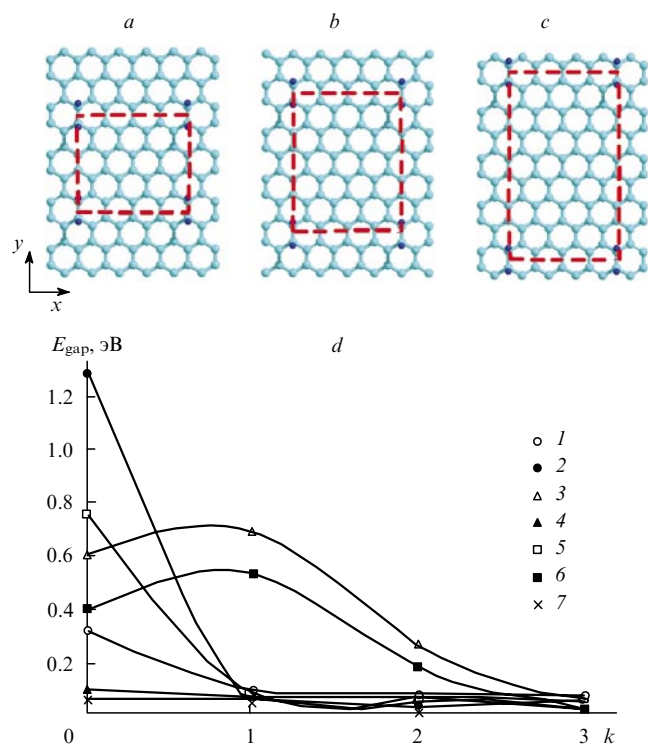


Рис. 13. Модели  $4 \times k$ -2H-CP с  $k = 1$  (a), 2 (b), 3 (c) с парами 2 Н, разреженно адсорбированными на графен (элементарная ячейка выделена прямоугольником), и зависимость ширины запрещенной зоны от значения  $k$  для  $n \times k$ -2H-CP при  $n = 6$  (1), 8 (2), 10 (3), 12 (4), 14 (5), 16 (6), 18 (7) (d).<sup>118</sup>

нии графена возможно получение материала с контролируемыми электронными свойствами, что особенно важно в свете многочисленных попыток применения графена в нанoeлектронике.

В работе<sup>119</sup> рассмотрена возможность использования адсорбции атомов водорода для создания графеновых квантовых точек. Предложены схемы экспериментов по контролируемой адсорбции как на выпуклостях деформированной графеновой наноленты, так и на местах в структуре из двух наложенных друг на друга нанолент, свободных от их пересечения. Показано, что атомам водорода энергетически выгодно «садиться» на выпуклые области наноленты. Это приводит к образованию на ней графеновых диэлектрических наночастиц, разделяющих проводящие области. В результате формируется графеновая квантовая точка с дискретными энергетическими уровнями.

К настоящему времени опубликован ряд экспериментальных работ, в которых сообщено об успешном избирательном гидрировании графена. Так, в работе<sup>120</sup> показано, что под воздействием иглы сканирующего туннельного микроскопа при изменении напряжения от 3.75 до 5 В с поверхности графана локально десорбируется водород с образованием графеновых участков, которые с увеличением напряжения расширяются. Таким образом можно получить графеновые «дорожки» различной ширины. В работе<sup>121</sup> замечено, что для дегидрирования графана также могут быть применены короткие (длительностью  $\sim 2$  фс) лазерные импульсы.

Полученные объекты можно представить в виде графеновой ленты, ограниченной с обеих сторон высокими потенциальными барьерами, сформированными графеном.<sup>51</sup> Следовательно, можно ожидать, что электронные

свойства «дорожек» будут подобны электронным свойствам графеновых лент. Расчеты показали, что свойства дорожек с краями типа «кресло» и «зигзаг» подобны свойствам соответствующих нанолент<sup>48</sup> и графена с адсорбированными на его поверхность цепочками атомов водорода.<sup>50</sup> В случае дорожки с краями типа «кресло» величина  $E_{\text{gap}}$  осциллирует с изменением ширины дорожки, стремясь к нулю в пределе бесконечной ширины — графена.

Для получения избирательно гидрированного графена проводят гидрирование отдельных участков. Один из методов заключается в следующем. Графен на кристаллической подложке образует муаровую структуру в случае разных параметров решетки графена и подложки. Присоединение водорода к атому углерода, соседствующему с атомами углерода, которые находятся над атомами металла подложки, ведет к химическому взаимодействию последних и образованию структуры, подобной графану.<sup>122</sup> Однако данный метод имеет ряд недостатков: обязательное наличие подложки, сложность контроля муаровой структуры, а также то, что итоговый материал химически связан с металлической поверхностью, т.е. не является двумерным.

В соответствии с другим способом, проводят гидрирование графена, покрытого маской. Данный метод применен в работе<sup>123</sup> (в качестве маски был использован водород-силсесквиоксан) и в исследовании<sup>124</sup> (была использована фоторезистивная маска, а также маска из полиметилметакрилата (рис. 14)). Полученные регулярные участки из графена и графана имели размеры порядка микрометра. Можно надеяться, что при дальнейшем развитии данного метода станет возможным контролируемое получение нанометровых графен-графановых участков.

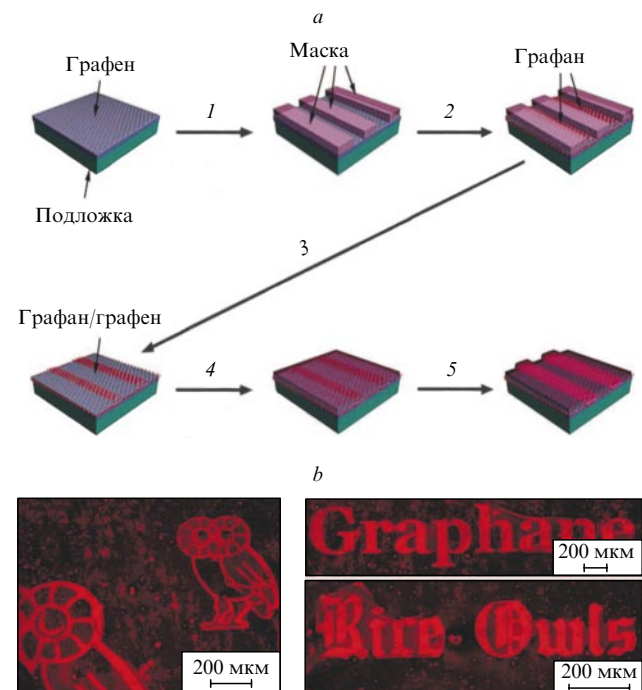
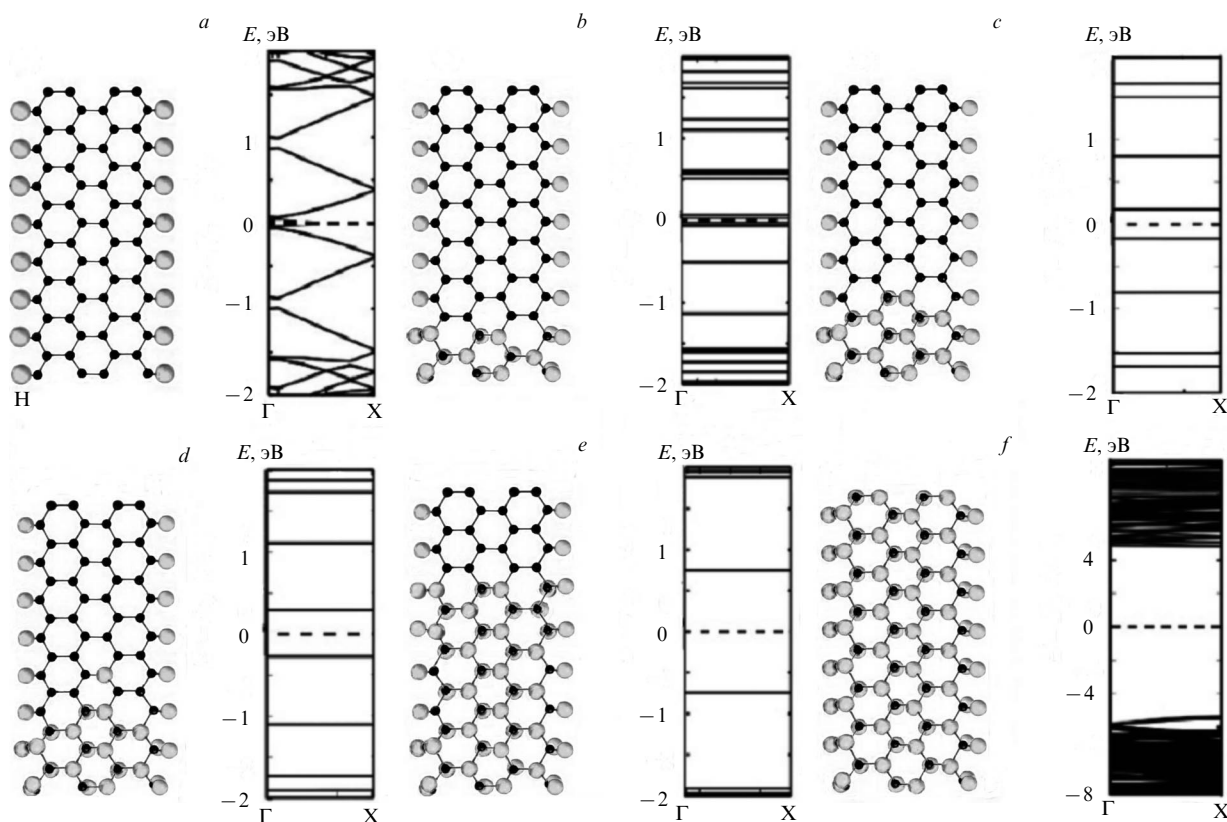


Рис. 14. Схема формирования графен-графановых структур (a) и результаты эксперимента (b).<sup>124</sup>

1 — нанесение маски, 2 — гидрирование, 3 — удаление маски, 4 — нанесение слоя красителя, 5 — получение изображения. Изображения получены с помощью метода микроскопии с тушением флуоресценции, предложенного в работе<sup>125</sup>.





**Рис. 15.** Зависимость электронных свойств ленты с краями типа «зигзаг» ( $n = 4$ ) от концентрации атомов водорода.<sup>119</sup> Прослеживается изменение электронного спектра от непрерывного для «чистой» графеновой ленты (*a*) к «бездисперсионному» спектру квантовых точек с растущей запрещенной зоной (*b–e*) до спектра диэлектрической графеновой ленты (*f*). Пунктиром обозначен уровень Ферми.

Оценка стабильности границы раздела графен/графан показала<sup>126</sup> ее высокую энергетическую устойчивость (энергетический барьер диффузии атома водорода из графана в графен составляет 1 эВ). В последующих работах значение барьера было скорректировано в сторону увеличения: в публикациях<sup>109, 127, 128</sup> соответственно приведены следующие значения: 3, 2.2–2.9 и 2.9–3.2 эВ. Таким образом, можно ожидать, что однажды синтезированный графеновый участок будет иметь ту же форму и в дальнейшем.

После того как было проведено гидрирование графена, возник вопрос о возможности существования графеновых лент. В теоретических работах<sup>129, 130</sup> рассмотрены графеновые ленты двух типов: с краями типа «зигзаг» и «кресло», пассивированными атомами водорода. Как и графан, ленты обоих типов являются широкозонными полупроводниками. Запрещенная зона у лент больше, чем у графана, из-за квантового размерного эффекта, однако последний ослабляется с уширением ленты — величина энергетической щели уменьшается, стремясь к соответствующему значению для графана.<sup>129, 130</sup> В работах<sup>119, 131</sup> проведено исследование частично гидрированных графеновых лент. В частности, авторы публикации<sup>119</sup> изучали электронную структуру наноленты в зависимости от концентрации водорода, периодически адсорбированного на ее поверхности.

Как можно видеть на рис. 15, с увеличением концентрации водорода на графеновой наноленте начинает формироваться электронный спектр с дискретными уровнями энергии. Узкие минизоны вблизи уровня Ферми (см. рис. 15,*b*) свидетельствуют о недостаточной для образования кванто-

вой точки ширине графеновой полосы, что приводит к узкому энергетическому барьеру, через который происходит туннелирование электронов из одной графеновой области в другую. При дальнейшем повышении концентрации водорода, адсорбированного на графене, расстояние между дном зоны проводимости и потолком валентной зоны в электронном спектре увеличивается (см. рис. 15,*c–e*).

Таким образом, контролируемое гидрирование наночастиц графена открывает широкие возможности для создания на нем интегральных электронных схем. Однако для этого необходимо решить ряд технических проблем — таких как контролируемое получение графеновых участков нанометровой ширины, а также контроль атомно-гладкой границы раздела графен/графан (необходимо добиться отсутствия неровных участков и дефектов на границе раздела).

## 2. Фторид графена

Успешное фторирование графита осуществлено несколько десятилетий назад. В зависимости от условий экспериментов и источника атомов фтора были получены различные стабильные фазы фторграфита —  $(CF)_n$ ,  $(C_2F)_n$  (см.<sup>132</sup>),  $(C_4F)_n$  (см.<sup>133</sup>), — часть из которых, вероятно, являются сверхтонкими алмазными пленками с фторированной поверхностью. Анализ данных о фторированном графите<sup>132, 134, 135</sup> и углеродных нанотрубках с адсорбированными атомами фтора<sup>136, 137</sup> показал, что возможно успешное фторирование графена. Впоследствии оно было осуществлено в работах<sup>95, 138–140</sup>. Фторграфен синтезировали не-

сколькими способами: путем расщепления под воздействием ультразвука кристаллитов фторграфита, находящихся в растворе в изопропиловом спирте,<sup>138</sup> в сульфолане<sup>139</sup> или в диметилформамиде;<sup>141</sup> механическим расщеплением с помощью метода «клеякой ленты»;<sup>95, 142</sup> непосредственным фторированием графена.<sup>95, 133, 140, 142</sup>

Синтезированы фазы с различными соотношениями фторграфена и графена. В работе<sup>142</sup> получена фаза  $C_4F$  с атомами фтора, адсорбированными на одной стороне графенового листа. Расчеты показали, что такая фаза должна иметь величину запрещенной зоны 2.93 эВ.<sup>52, 142</sup> В случае эквивалентной фазы  $CF$  теоретические значения запрещенной зоны получались от 3.0 до 7.5 эВ,<sup>52, 104, 138, 139, 143, 144</sup> тогда как в экспериментах установлены значения 2.9 (см.<sup>133</sup>), 3.0 (см.<sup>95</sup>) и 3.8 эВ (см.<sup>140</sup>).

Задолго до получения фторграфена<sup>145, 146</sup> было предсказано, что, как и в случае гидрированного графена, наиболее устойчивой у фторграфена будет конфигурация «кресло» (см. рис. 9).

В исследовании<sup>52</sup> показано, что электронные свойства графеновых дорожек с краями типа «кресло» и «зигзаг» кардинально различаются, однако, в отличие от графана,<sup>51</sup> во фторграфене наиболее узкие дорожки являются энергетически невыгодными из-за искажения решетки атомами фтора. Предсказание обратно пропорциональной зависимо-

сти величины запрещенной зоны фторграфена от ширины графеновых дорожек подтверждено экспериментально.<sup>147</sup>

К сожалению, быстрое фторирование вследствие практически безбарьерной химической адсорбции фтора на графен сопровождается разрушением графена, поскольку большой размер атома фтора существенно искажает структуру графена. Таким образом, в нанoeлектронике фторграфен трудно использовать, но, учитывая его высокую химическую и термическую стабильность, можно предположить, что он найдет применение как диэлектрический наноматериал, например в качестве изолятора в электрических схемах.

### 3. Оксид графена

Оксид графена — еще один перспективный материал, изучению которого в последнее время уделяется значительное внимание. Информация о нем суммирована в ряде публикаций, среди которых стоит выделить работы<sup>13, 148–150</sup>. В данном разделе кратко рассмотрены методы синтеза оксида графена, обзор которых даст читателю представление о состоянии исследований в этой области.

Оксид графена может быть получен путем окисления графита с помощью различных сильных окислителей ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $KMnO_4$ ,  $KClO_3$ ,  $NaClO_2$ ) с последующей эксфолиацией на отдельные слои. В настоящее время существуют три основных метода получения оксида графита, два

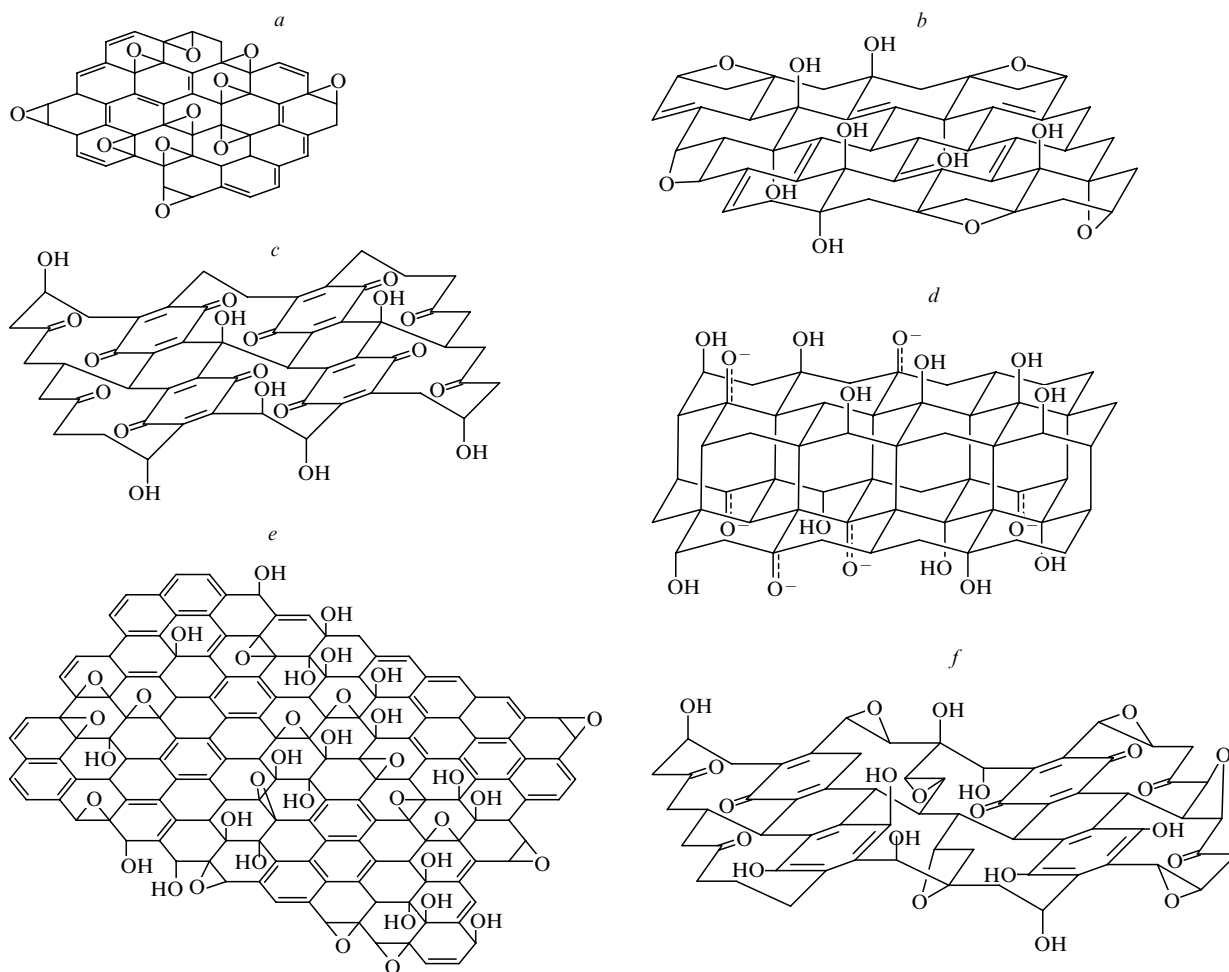


Рис. 16. Различные варианты структуры оксида графена. Структуры описаны в работах<sup>154</sup> (a),<sup>155</sup> (b),<sup>156</sup> (c),<sup>157</sup> (d),<sup>158</sup> (e) и<sup>159</sup> (f).

из которых были предложены более века назад: метод Броуди,<sup>151</sup> метод Штудермайера,<sup>152</sup> а также более поздний метод Хаммерса.<sup>153</sup> В методе Штудермайера графит реагирует с концентрированной серной кислотой, дымящей азотной кислотой и с хлоратом калия, в методе Броуди — с дымящей азотной кислотой и оксидом хлорида калия, а в методе Хаммерса — с безводной смесью серной кислоты, нитрата натрия и перманганата калия.

Оксид графена является нестехиометрическим соединением с отношением С:О, изменяющимся от 2.0 до 2.9, что затрудняет описание его структуры. Предложены несколько возможных ее вариантов (рис. 16). Авторы работы<sup>154</sup> считают, что оксид графена состоит из эпоксидных групп, распределенных по поверхности графена, и его можно описать молекулярной формулой  $C_2O$ . В работе<sup>155</sup>, исходя из данных о присутствии атомов водорода в оксиде графита, предположено, что кроме эпоксидных на поверхности графена должны находиться гидроксильные группы, при этом связи между атомами углерода в основном должны быть  $sp^3$ -гибридизованными. В данной модели функционализация также имела упорядоченный характер. Модель, предложенная в исследовании<sup>156</sup>, включает упорядоченное прикрепление к графену хиноидных групп. На основе экспериментальных данных по фторированию графита была предложена<sup>157</sup> структура, имеющая вид сверхтонкого алмаза (см. следующий раздел) с гидроксильными группами на поверхности. В соответствии с наиболее широко используемой в настоящее время моделью, предложенной в работе<sup>158</sup>, эпоксидные (1,2-эфир) и гидроксильные группы произвольно распределены по поверхности графена, а по его краям присоединены карбоксильные, карбонильные и лактонные группы. В модели авторов статьи<sup>159</sup> рассмотрена гофрированная хиноидная структура, образованная *транс*-связанными циклогексильными фрагментами, которые функционализированы фрагментами третичных спиртов и 1,3-эфиров.

Однозначное описание электронной структуры оксида графена затруднено из-за произвольного распределения эпоксидных и гидроксильных групп на поверхности графена. Предложено рассматривать оксид графена как комбинацию областей из  $sp^3$ - и  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода.<sup>160</sup> Практически полностью окисленный графен — это материал светло-коричневого цвета, являющийся диэлектриком с запрещенной зоной 2.4 эВ.<sup>161</sup> Степень окисления графена влияет на величину его запрещенной зоны.<sup>161,162</sup> Так, в работе<sup>161</sup> обнаружено, что в зависимости от степени окисления значение  $E_{\text{gap}}$  оксида графена может варьироваться от 1.7 до 2.4 эВ. Авторы работ<sup>162,163</sup> наблюдали голубую флуоресценцию оксида графена, интенсивность которой зависела от степени его химического восстановления. Результаты теоретического моделирования также подтвердили зависимость величины запрещенной зоны от степени окисления графена.<sup>164–166</sup> Авторами работы<sup>166</sup> построена диаграмма состояния тройной системы  $C_{1-x-y}-(C_2O)_x-[C_2(OH)_2]_y$  ( $1-x-y$  — доля атомов углерода с  $sp^2$ -гибридизацией,  $x$  — доля эпоксидных групп,  $y$  — доля 1,2-гидроксильных пар) и показано, что эпоксидные группы стремятся формировать ленты с  $sp^2$ -гибридизованными областями между ними.

Кроме окисления графена, большое значение имеет обратный процесс — восстановление оксида графена, который открывает возможность получения графена в больших количествах. Полученный материал обычно называют восстановленным оксидом графена; как правило, в нем содержится много дефектов.

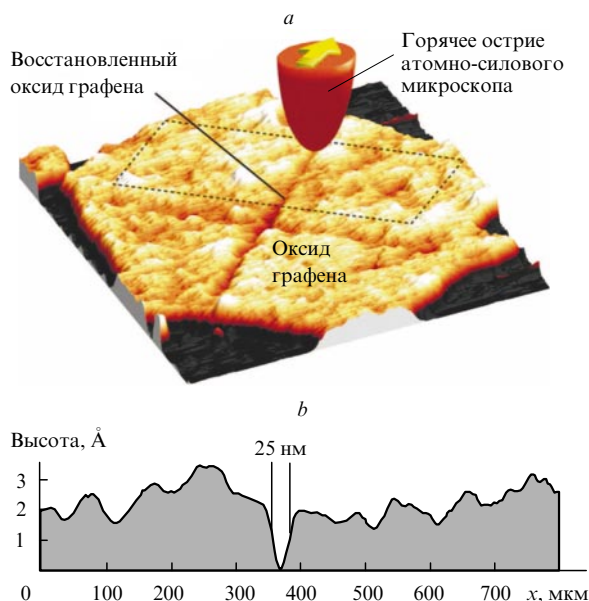


Рис. 17. Изображение восстановленных графеновых дорожек в оксиде графена (a) и профиль оксида графена с графеновой дорожкой шириной 25 нм (b).<sup>209</sup>

Методы восстановления можно разделить на две группы:<sup>150</sup> химические и термические. Химическое восстановление осуществляется с помощью широкого набора восстановителей, таких как диамид,<sup>167–173</sup> спирты,<sup>174,175</sup> боргидрид натрия,<sup>176–179</sup> иодистоводородная кислота,<sup>180</sup> ее смеси с уксусной кислотой,<sup>180,181</sup> гидроксиды натрия<sup>182</sup> и калия,<sup>183</sup> порошки железа<sup>184</sup> и алюминия,<sup>185</sup> аммиак,<sup>186,187</sup> гексил-амин,<sup>188</sup> соединения, содержащие серу ( $NaHSO_3$ ,  $Na_2SO_3$ ,  $Na_2S_2O_3$ ,  $Na_2S \cdot 9H_2O$ ,  $SOCl_2$ ,  $SO_2$  (см.<sup>189</sup>) и  $Na_2S_2O_4$  (см.<sup>190</sup>)), гидрохлорид гидроксил-амин,<sup>191</sup> мочевины,<sup>192</sup> лизоцим,<sup>193</sup> витамин С,<sup>194</sup> N-метил-2-пирролидон,<sup>195</sup> полимеризованный норэпинефрин,<sup>196</sup> бычий сывороточный альбумин,<sup>197</sup> наночастицы  $TiO_2$ <sup>198,199</sup> и диоксид марганца.<sup>200</sup> Также применяется биологическая деградация оксида графена.<sup>201</sup> Методы термического восстановления основаны на нагреве оксида графена под действием микроволнового излучения,<sup>202–204</sup> вспышек света,<sup>205</sup> лазера,<sup>206</sup> плазмы,<sup>207</sup> электрического тока,<sup>208</sup> нагретого острия атомно-силового микроскопа<sup>209</sup> в различной атмосфере (сверхвысоком вакууме, Ar,  $H_2$ ,  $NH_3$ ).<sup>210,211</sup>

Особо следует отметить метод, рассмотренный в работе<sup>209</sup>, который позволяет с помощью острия атомно-силового микроскопа формировать графеновые дорожки в оксиде графена; в результате получаются структуры, подобные предсказанным для графана и фторграфана (см. рис. 17). Это открывает перспективы использования оксида графена (но только с достаточно низким содержанием дефектов!) для построения интегральных электронных схем.

#### 4. Допирование графена

Наряду с адсорбцией атомов водорода на поверхность графена для манипулирования его свойствами перспективен процесс допирования атомами бора и азота. В эксперименте<sup>212</sup> допирование графена на медной подложке атомами азота проводили методом химического осаждения из газовой фазы с использованием смеси аммиака и метана, что позволило имплантировать 8.9 % азота в структуру графена. Авторами работы<sup>213</sup> с применением дугового разряда уда-

лось допировать графен азотом: графен был помещен между графитовыми электродами и находился в атмосфере аммиака. Концентрация азота не превышала 1 мас.%. Подобный метод использован также в работе<sup>214</sup> с тем отличием, что графен помещали в дуговой разряд в присутствии водорода и пиридина (или водорода и аммиака). Полученная степень допирования составляла 1%.

Для допирования графена бором использовали дуговой разряд, поместив графен в атмосферу смеси водорода с дибораном, либо использовали в качестве электродов обогащенный бором графит. Полученная степень допирования в первом и во втором случаях составила соответственно 1.2 и 3.1%.<sup>214</sup> Авторы работы<sup>215</sup> высокоориентированный пиролитический графит допировали бором, используя порошок  $B_4C$ : при высокой температуре ( $> 700^\circ C$ ) начиналась диффузия атомов бора. С помощью методов сканирующей туннельной микроскопии и комбинационного рассеяния света установлено, что замещение атомов углерода бором в графите сопровождалось образованием дефектов и разупорядочением его структуры.<sup>216</sup>

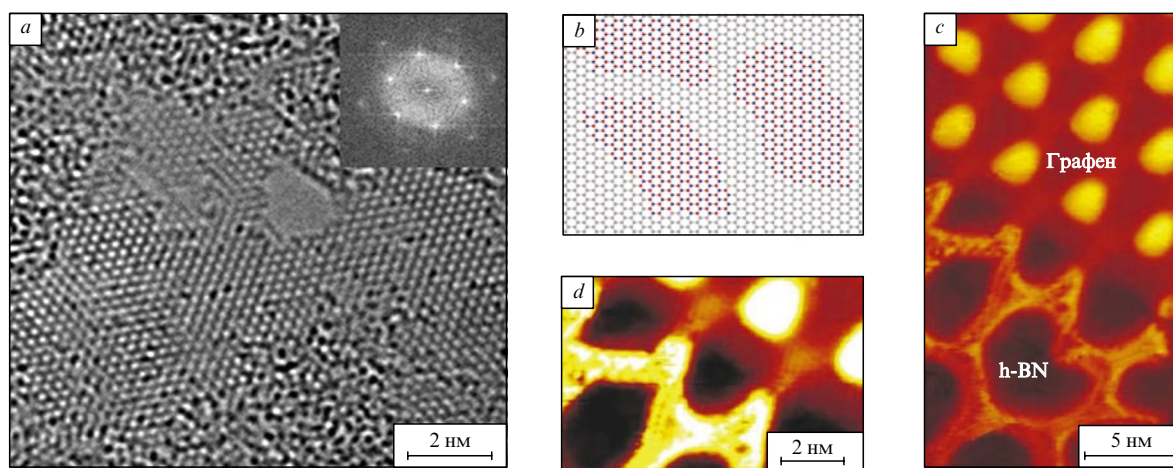
Кроме допирования атомами отдельных элементов в литературе широко обсуждается вопрос соединения участков графена и гексагонального нитрида бора. Это обусловлено прежде всего близостью параметров их решеток и возможностью формирования полярных ковалентных связей между атомами углерода, бора и азота. В работе<sup>217</sup> с помощью метода Монте-Карло проанализированы различные варианты структур из углерода, бора и азота. Установлено, что атомы В и N стремятся к сегрегации с образованием отдельных участков h-BN. Данный результат в дальнейшем подтвержден авторами статьи<sup>218</sup>, которые впервые получили графен с участками из гексагонального нитрида бора. Этот материал был синтезирован на медной подложке методом химического осаждения из газовой фазы (рис. 18, *a, b*). В качестве источника углерода использовался метан, а бора и азота — боран аммиака ( $NH_3-BH_3$ ). В работе<sup>219</sup> гибридные пленки графен–h-BN были выращены на поверхности Rh(111) двухстадийным методом с использованием тех же предшественников. Сначала на поверхности Rh(111) были получены отдельные фрагменты h-BN, затем синтезирован графен, который заполнял пустые области между этими фрагментами. Авторы, оценив соотношение границ раздела

с краями типа «зигзаг» и «кресло» (77.64/22.36), сделали вывод о предпочтительной границе «зигзаг» в системе графен–h-BN.

Ранее в публикациях<sup>220, 221</sup> были рассмотрены модели квантовых точек (чередование фрагментов углеродных и бор-нитридных нанотрубок), а в ряде теоретических работ обсуждены электронные свойства систем графен–h-BN. Так, в работе<sup>222</sup> при исследовании аналогичных графеновых квантовых точек в слое h-BN установлено, что наиболее энергетически выгодными являются графеновые квантовые точки с краями типа «кресло» и получена зависимость электронных свойств от их размера. В этой работе, а также в статье<sup>223</sup> исследованы графеновые дорожки в h-BN. Показано, что такие дорожки проявляют свойства, подобные свойствам графеновых нанолент,<sup>46–48</sup> углеродных нанотрубок,<sup>49</sup> графена, «разлинованного» регулярно адсорбированными цепочками атомов водорода,<sup>50</sup> графеновых дорожек в графене<sup>51</sup> и фторграфене.<sup>52</sup> Это связано с одинаковым для перечисленных структур эффектом — появлением конечного числа состояний в зоне Бриллюэна из-за превращения двумерного графена в квазидвумерную дорожку (ограничивающие ее области h-BN можно считать бесконечным барьером в связи со значительной величиной запрещенной зоны ( $\sim 5.5$  эВ)<sup>224</sup>).

Рассматриваемые системы графен–h-BN являются кандидатами для использования не только в качестве элементов двумерной электроники, но и в высокочувствительных биохимических сенсорах.<sup>223</sup> Однако, как и в других случаях, синтез таких структур затруднен в связи с необходимостью атомарно точно контролировать границы раздела между графеном и нитридом бора. К настоящему времени опубликованы две работы, посвященные этому вопросу. В статье<sup>225</sup> контролируемая граница раздела была сформирована за счет неоднородностей поверхности Ru(0001), на которой формировался слой графен–h-BN (рис. 18, *c, d*). В работе<sup>226</sup> соединение между графеном и нитридом бора осуществлялось путем роста пленки h-BN вокруг заранее вырезанного графенового участка.

Кроме описанной выше избирательной функционализации поверхности графена, протяженные участки с ненулевой запрещенной зоной могут быть получены механическим путем. Теоретически показано<sup>227</sup> (а в работе<sup>228</sup> эксперимен-



**Рис. 18.** Изображение системы графен–h-BN (*a*) (на вставке — результат преобразования Фурье изображения, подтверждающий гексагональную структуру отдельного слоя); атомная модель такой системы (*b*),<sup>218</sup> изображения границ раздела между графеном и h-BN (*c, d*);<sup>225</sup> изображения получены с помощью сканирующего туннельного микроскопа высокого разрешения.



тально обнаружено), что сильный периодический изгиб графена приводит к появлению полупроводниковых дорожек в его структуре с величиной запрещенной зоны  $>0.5$  эВ. Данный метод перспективен, поскольку позволяет сформировать полупроводниковую схему.

В заключение можно сказать, что к настоящему времени разработаны разнообразные методы функционализации графена, получены его гидриды, фториды и оксиды с полупроводниковыми свойствами. Особый интерес представляют гибридные наноструктуры, в которых отдельные наночастицы графена функционализированы или допированы и проявляют свойства полупроводников. Несмотря на большое число теоретических работ, в которых предсказаны свойства подобных структур, экспериментальных данных опубликовано мало. Это связано прежде всего с трудностью контроля на атомарном уровне границ графена с модифицированными нанобластями; размеры и форма последних определяют конкретные свойства самих гибридных материалов.

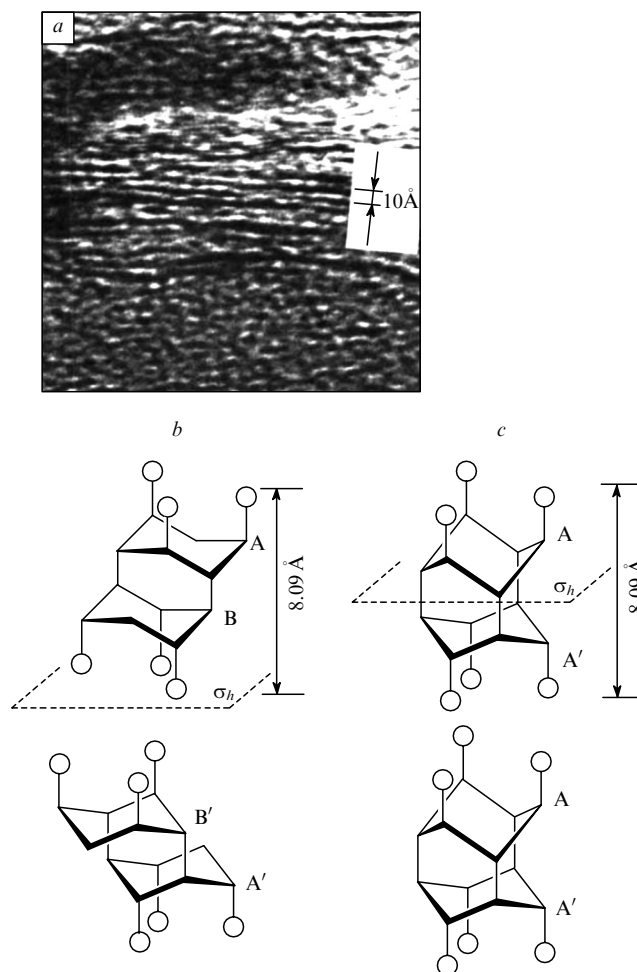
### 5. Сверхтонкие алмазоподобные пленки

Графан (а также фторграфен) может быть рассмотрен не только как производное графена, полученное путем функционализации его поверхности, но и как первый член ряда алмазоподобных пленок с поверхностью, покрытой атомами водорода (фтора). Гипотетические структуры пленок  $C_nH$  ( $n = 2, 3, \dots$ ), образующиеся при гидрировании поверхностей слоя из нескольких графеновых листов с появлением «алмазоподобных» связей между их атомами, были названы алмазанами.<sup>229</sup> Таким образом, графан и сверхтонкие пленки могут быть рассмотрены как члены непрерывного ряда алмазоподобных квазидвумерных структур с постепенно увеличивающейся толщиной.

В экспериментальной работе<sup>132</sup>, опубликованной еще в конце 70-х годов прошлого века, сообщалось о получении слоистого материала со стехиометрией  $C_2F$  путем фторирования графита. В дальнейшем структура такого материала была расширена как стопка уложенных слоев  $C_2F$ ,<sup>135</sup> что обосновывалось наличием только  $sp^3$ -гибридизованных связей между атомами углерода, а также углерода и фтора.<sup>134</sup> Было отмечено, что в материале возможно несколько вариантов упаковки —  $AA'$  и  $AB$  (рис. 19), отвечающих лонсдейлитовой и алмазной структурам с симметрией соответственно  $C_6$  и  $C_{3h}$ .

В обзоре<sup>230</sup> отмечено, что модель  $C_2F$  с плотной гексагональной (а не ромбической<sup>132</sup>) упаковкой  $AB/B'A'/AB$  и пространственной группой  $P6m2$ , ( $a = b = 2.50$ ,  $c = 16.2 \text{ \AA}$ )<sup>134</sup> соответствует межплоскостному расстоянию  $8.09 \text{ \AA}$  и пикнометрической плотности  $3.28 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ , превышающей на 20–25% плотность более богатого фтором соединения  $(CF_{1.0})_n$  (см.<sup>132</sup>). Светло-серый цвет, низкое удельное сопротивление ( $\sim 10^{14} - 10^{15} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ), химический сдвиг и второй момент спектра ЯМР  $^{19}F$  образца  $C_2F$  (см.<sup>132, 134</sup>) указывали на близость химической связи  $C-F$  в нем к таковой в  $CF_{1.0}$ , из чего вытекал вывод о ковалентном характере связи  $C-F$  в  $C_2F$  и в продуктах фторирования нефтяного кокса,<sup>132</sup> близкого к  $C_2F$  по химическому составу.

Материал  $C_2F$  (и гипотетический  $C_2H$ ) представляет собой стопку слоев, связанных между собой ван-дер-ваальсовыми силами (рис. 19). Как и в случае графена, слои  $C_2F$ , вероятно, можно разделить микромеханическим методом, что позволит получить алмазоподобные пленки нанометровой толщины. Данные структуры должны проявлять уникальные механические, оптические и электронные свой-



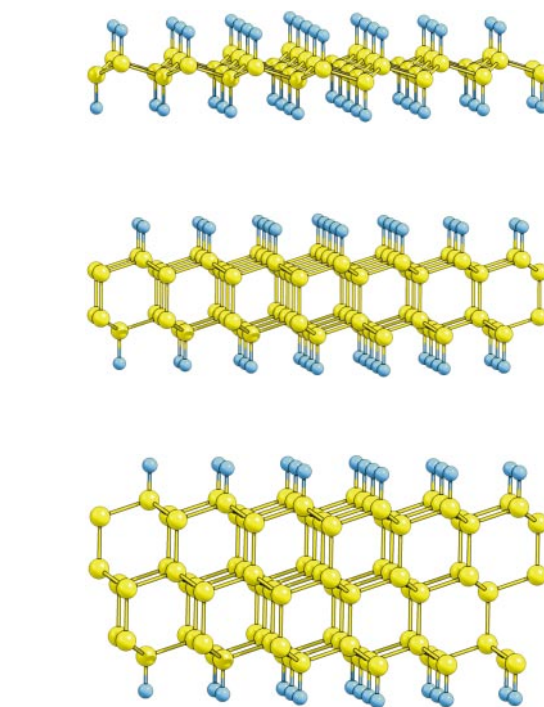
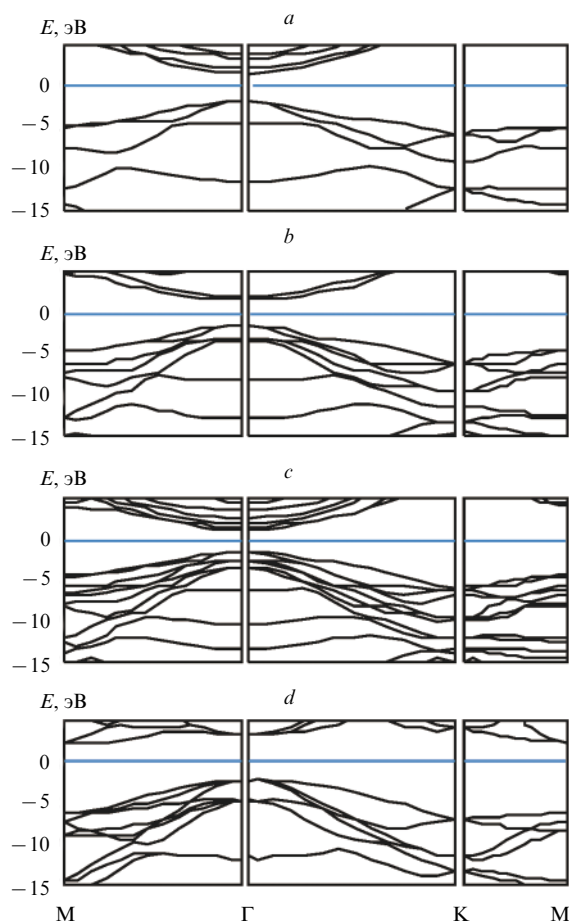
**Рис. 19.** Изображение  $(C_2F)_n$  в электронном микроскопе (a) и структурные модели вариантов упаковки дифторида углерода в соседних слоях  $AB/B'A'$  (b) и  $AA'/AA'$  (c).<sup>134</sup>  $\sigma_h$  — плоскость, перпендикулярная главной оси симметрии.

ства, определяемые поверхностными и квантовыми эффектами, о чем свидетельствуют результаты теоретических работ<sup>146, 231, 232</sup>.

Так, показано,<sup>146, 231</sup> что сверхтонкие алмазоподобные пленки с адсорбированными на их поверхности атомами водорода и фтора имеют подобные зонные структуры, схожие с зонной структурой алмаза (рис. 20). Было также отмечено, что, в отличие от кристалла алмаза, эти пленки имеют прямой переход в запрещенной зоне, благодаря чему они могут быть в принципе использованы в качестве активной среды для лазеров.<sup>231</sup>

Механические свойства алмазов также схожи с механическими свойствами алмаза (табл. 1, см. также работу<sup>233</sup>). Однако благодаря наноструктурной природе пленки  $C_2H$  проявляют значительную эластичность: в работе<sup>229</sup> показано, что предельные прогибы мембран из  $C_2H$  и графана с радиусами  $30 \text{ \AA}$  близки — соответственно  $7.6$  и  $8.9 \text{ \AA}$ .

Предполагается, что алмаз может образовываться при помещении двухслойного графена в разряд водородной плазмы. При соответствующих условиях (давлении и температуре) на его поверхностях происходит химическая адсорбция атомов водорода.<sup>229</sup> Атом углерода «верхнего» графена, который расположен не над  $C$ -атомом «нижнего» графена, а следовательно, более свободен, после присоединения атома



**Рис. 20.** Зонная (слева) и атомная (справа) структуры углеродных материалов — графена (a), двухслойного алмаза  $C_2H$  (b), трехслойного алмаза  $C_3H$  (c), а также зонная структура алмаза (d).<sup>231</sup>  
 $E = 0$  — уровень Ферми.

**Таблица 1.** Скорости поперечных ( $v_{TA}$ ) и продольных ( $v_{LA}$ ) акустических волн в графене и алмазах со структурой алмаза.<sup>231</sup>

Объект	Скорость, $10^3$ м·с	
	$v_{TA}$	$v_{LA}$
Графен	12.0	17.7
$C_2H$	12.1	17.8
$C_3H$	12.2	18.0
Кристалл алмаза (эксперимент)	12.4	18.3

водорода выходит из плоскости вследствие  $sp^3$ -гибридизации. При этом три окружающие его атома углерода немного опускаются. Подобным образом перестраиваются и атомы «нижнего» графена. Вследствие такой трансформации происходит  $sp^3$ -гибридизация атомов углерода из соседних слоев, расположенных друг над другом. Это приводит к образованию зародыша алмаза.<sup>229, 234</sup>

Важная часть эксперимента по синтезу сверхтонких алмазных пленок заключается в идентификации полученных структур, поскольку предполагается, что исходный материал для сверхтонких алмазных пленок — многослойный графен — имеет различные варианты упаковки слоев<sup>229, 231, 235</sup> (как  $AA'$ , так и  $AB$ ),<sup>108</sup> и с увеличением числа слоев (а также возможных комбинаций их упаковок) в первоначальном материале число возможных политипов алмаза будет расти. Следовательно, необходимо использовать экспериментальные методы, позволяющие определить число слоев и структуру алмаза. Здесь эффективным может быть метод комбинационного рассеяния света, широко применяе-

мый для идентификации графеновых структур.<sup>236</sup> Например, при исследовании спектров однослойного и многослойного графена по форме, интенсивности и положению пиков в спектре было найдено число слоев в структуре,<sup>237</sup> а в работе<sup>238</sup> с помощью этого метода был однозначно установлен тип упаковки трехслойного графена.

В статье<sup>239</sup> отмечено, что стопка графеновых листов может быть преобразована в материал с атомами углерода, имеющими как три, так и четыре ближайших соседа или, возможно, только четыре соседа, как в алмазе. Предел прочности на разрыв такого материала может превысить 5.6 ГПа — рекордное значение, полученное для углеродных нановолокон.

Диаман, образованный из двух (или трех) слоев графена путем его гидрирования,  $C_2H$  (либо  $C_3H$ ) — алмазоподобная пленка нанометровой толщины — должен существенно отличаться от графена и графена по своим электрическим и механическим свойствам и, кроме того, при допировании другими атомами проявлять свойства полупроводников и даже сверхпроводников. Алмазные пленки могут найти применение в качестве сверхтонких нанометровых диэлектрических слоев высокой прочности.

#### IV. Углеродные композиты, включающие графен

В последние годы появились экспериментальные и теоретические работы, посвященные композитам с графеновыми фрагментами. Такие композиты, как и углеродные нанотрубки,<sup>240</sup> привлекательны для использования с целью улучшения механических (жесткости, прочности и твердости) и

проводящих свойств материалов суперконденсаторов и полимерных композитов,<sup>241</sup> плетеных текстильных изделий и гибких дисплеев. Так, синтезированы композиты, включающие графеновые фрагменты, например, на основе полимеров<sup>241</sup> и оксида кремния,<sup>242</sup> а также пленки из оксида графита и многослойных УНТ.<sup>243</sup>

По-видимому, впервые графитовые нанолепестки на поверхности многослойных нанотрубок как на подложке были выращены в 2005 г.<sup>244</sup> методом плазменно-химического осаждения из газовой фазы. Сначала были получены массивы многослойных УНТ микрометровых размеров, а на втором этапе — после покрытия многослойных УНТ слоем наночастиц железа — на нанотрубках выращивали лепестки. В этом материале площадь поверхности увеличивалась с 100 до 130 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>, что позволило авторам предложить его использование в суперконденсаторах. Однако ни электронные свойства такого композита, ни типы прикрепления графеновых фрагментов к нанотрубке в работе не обсуждались.

С 2008 г., когда впервые был синтезирован композит из многослойных нанотрубок и графеновых листов в виде «этажерки»<sup>245</sup> (другое название «графен с колоннами»), опубликован ряд работ по созданию подобных материалов, а также проведено моделирование структур из фрагментов ковалентно<sup>246, 247</sup> или молекулярно<sup>247, 248</sup> связанных однослойных УНТ и графена.

Ниже рассмотрены методы синтеза и результаты исследования свойств чисто углеродных композитов из графеновых фрагментов и УНТ, показывающие их превосходящие механические и электронные свойства по сравнению со свойствами отдельно взятых УНТ или графена. Такие материалы имеют большой потенциал для дальнейшего применения.<sup>247</sup>

## 1. Методы получения композитов на основе графена и углеродных нанотрубок

В рассмотренных ниже работах в качестве исходного компонента часто использовали оксид графита, который восстанавливался до графена.

В 2008 г. была создана гибридная пленка, состоящая из оксида графита и многослойных нанотрубок.<sup>243</sup> С целью измельчения порошок из листов оксида графита обрабатывали ультразвуком в течение часа при комнатной температуре. Многослойные УНТ с гидроксильными группами на поверхности были растворены в *N,N*-диметилформамиде при воздействии ультразвука в течение часа при комнатной

температуре и смешаны с оксидом графена. Затем эту смесь поместили на стеклянную поверхность и высушивали в течение суток при 100°C. Толщину полученной пленки контролировали объемом смеси, помещаемой на стеклянную подложку; толщину варьировали от 2 до 8 мкм. Электрическое сопротивление уменьшалось с увеличением содержания многослойных УНТ в композите и толщины пленки.

В 2009 г. предложен другой способ получения композитных структур — путем самосборки пленок, состоящих из двух слоев: оксида графита и многослойных УНТ.<sup>248</sup> Для этого оксид графита, изготовленный методом Хаммера, расслаивали в дистиллированной воде под действием ультразвука. Для приготовления пленки подложку SiO<sub>2</sub>/Si погружали в полученный раствор на 1 ч, промывали водой и этанолом, высушивали в потоке азота. Обработанную подложку помещали в водный раствор аминированных многослойных УНТ. Для восстановления оксида графена до графена пленку погружали в гидразин на сутки, промывали водой и этанолом, высушивали в потоке азота и подвергали термической обработке при 125°C в течение 15 мин. Схема получения представлена на рис. 21. Затем пленку подвергали восстановлению в растворе моногидрата гидразина с различной концентрацией *N,N*-диметилформамида в течение суток при 80°C и отжигу при 500°C в атмосфере аргона. В результате формировались графеновые листы, что значительно (на порядки) увеличило проводимость пленки. Анализ изображений в атомно-силовом и сканирующем электронном микроскопах показал, что пленка имела достаточно однородную структуру. Полученный высокопроводящий материал был механически прочным, что позволяло длительно его эксплуатировать.

Чисто углеродная структура из графитовых листов, лежащих на концах нанотрубок, впервые получена методом химического осаждения из газовой фазы<sup>245</sup> при использовании кремниевой подложки с пленкой катализатора из кобальта и нитрида титана, которую на стадии нагрева помещали в камеру низкого давления (10<sup>-2</sup> Па). В качестве источника углерода использовали смесь аргона и ацетилена под давлением 1000 Па. Температура подложки составляла 510°C, рост композита продолжался 10 мин, скорость роста ~670 нм·мин<sup>-1</sup>. Изображение полученного композита в сканирующем электронном микроскопе представлено на рис. 22,а, а модель его структуры — на рис. 22,б. Ширина графеновых листов варьировалась от 17 до 38 нм и зависела от ширины слоя нанесенного катализатора. Все выращенные

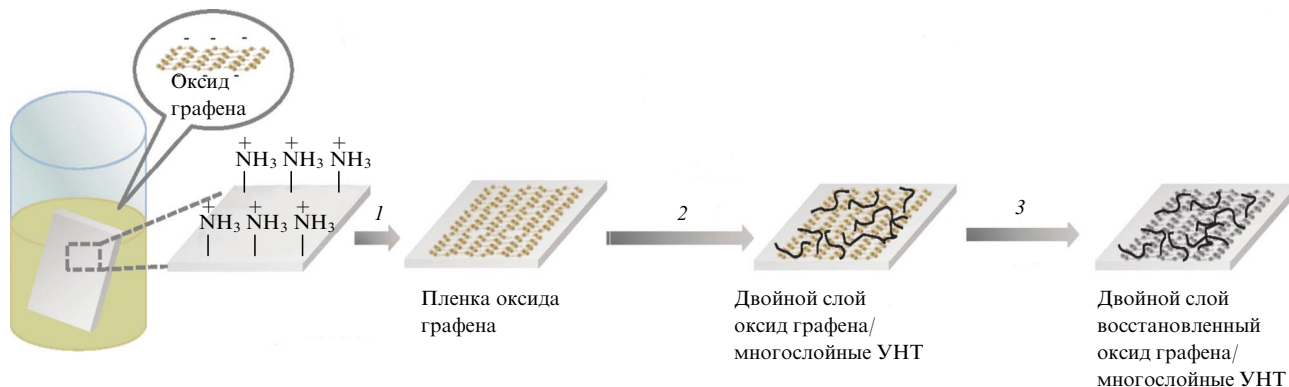
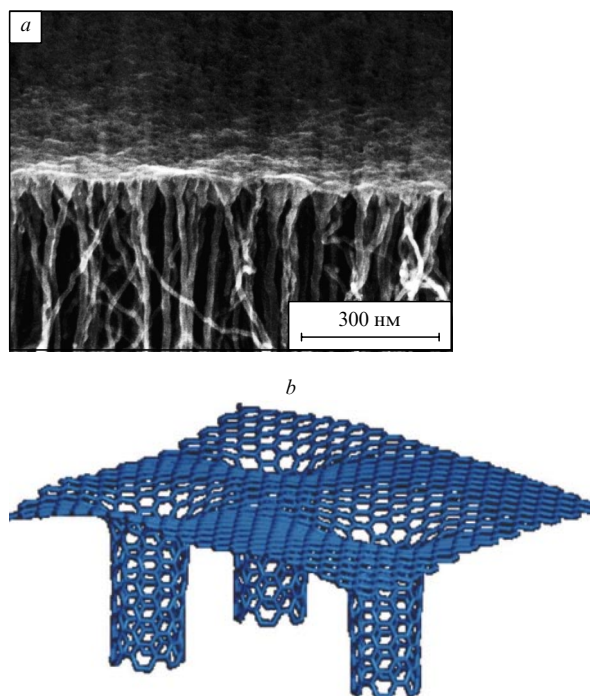


Рис. 21. Схема получения двухслойных пленок.<sup>248</sup>

1 — аминированную подложку SiO<sub>2</sub>/Si помещают в водный раствор с оксидом графена; 2 — на подложку с осажденной пленкой оксида графена осаждают аминированные многослойные нанотрубки; после восстановления и отжига (3) образуется двойной слой из восстановленного оксида графена и многослойных УНТ.



**Рис. 22.** Изображение в сканирующем электронном микроскопе композита из графеновых листов (вверху) и УНТ (внизу) (a) и модель прикрепления УНТ к графену (b).<sup>245</sup> Структура полностью состоит из sp<sup>2</sup>-гибридизованных атомов углерода.

нанотрубки оказались многослойными со средним диаметром 11.9 нм. Полученный композит давал хороший электрический и тепловой контакт во всех направлениях при присоединении к другим материалам, что важно для использования его в электронике. Данная структура была названа «графеном с колоннами».

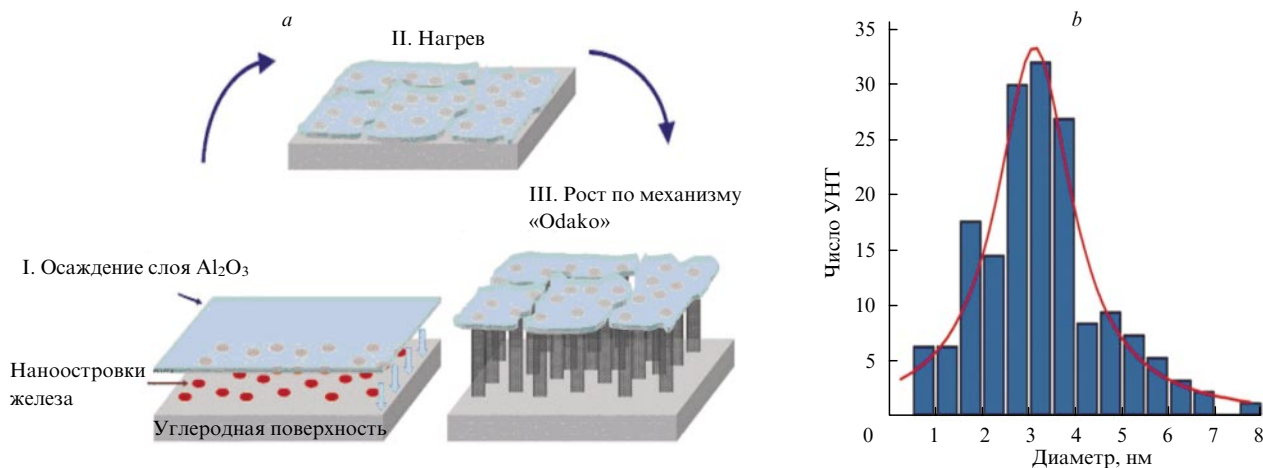
Тем же методом, но при других условиях (температуре 600°C, давлении 5 Тор, в потоке смеси газов C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub>) на пластинках оксида графита была выращена наноструктура, аналогичная «графену с колоннами».<sup>249</sup> Во время роста нанотрубок оксид графита восстанавливался до графеновых слоев, проводимость структуры достигала

1800 См·м<sup>-1</sup>. Полученные пленки легко растягивались и гнулись, а также их можно было переносить на другие подложки. При изгибе электрическое сопротивление материала увеличивалось, вероятно, из-за изменения взаимного положения пластинок графена. После нескольких циклов изгиба–разгибания исходной формы сначала электрическое сопротивление материала увеличивалось, но потом восстанавливалось практически до начального значения — после 1000 циклов оно увеличилось только на 1%.

Похожий по структуре композит был получен в работе<sup>250</sup>. В качестве подложки использовали терморасширенный графит (графоил) или углеродные волокна с тонким (1 нм) слоем железа (катализатора). На эту подложку нанесли слой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> толщиной 5 нм, что привело к формированию наностроек железа. Композит формировался при давлении 1.4 Тор и температуре 750°C в потоке H<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (400 + 2 + 2 см<sup>3</sup>·мин<sup>-1</sup>). Такие условия способствовали быстрому росту леса из двух- и многослойных нанотрубок. Схема эксперимента представлена на рис. 23, a. Механизм роста был назван «Odako», что означает «гигантский воздушный змей», поскольку при росте осаждаемый слой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ломался и поднимался с подложки. По результатам исследования методом просвечивающей электронной микроскопии построена диаграмма распределения диаметров УНТ в образце композита.

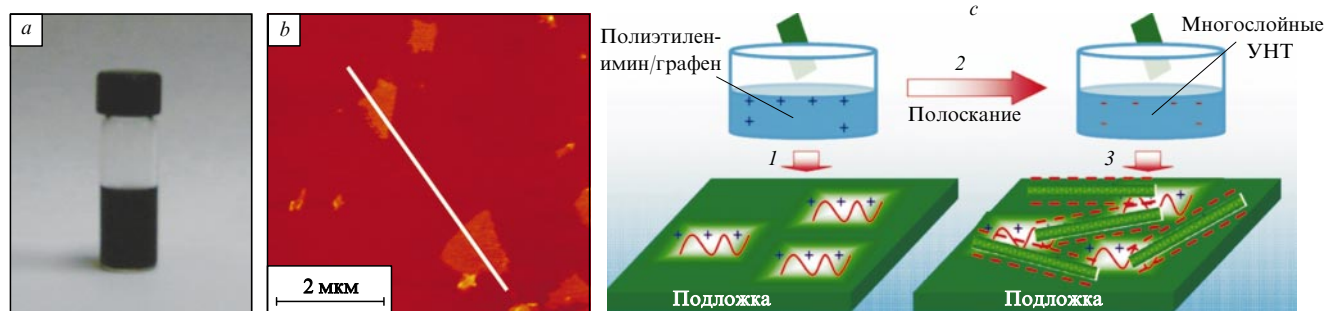
Подобную методику использовали и в работе<sup>251</sup>, однако, в отличие от предыдущего случая, кластеры железа помещали на графен. Авторы наблюдали в электронном микроскопе узкие (диаметрами от 3 до 7 нм) и длинные (от 3 до 250 мкм) одно-, двух- и трехслойные нанотрубки, соединенные с графеном. Особо был подчеркнут омический характер соединения между графеном и нанотрубками, что важно для различных применений данных структур в электронике, поскольку обычно используемая структура нанотрубка–металл имеет барьер для прохождения заряда.

Другой углеродный композит был синтезирован двухстадийным методом химического осаждения.<sup>252</sup> На первой стадии выращивали однослойные УНТ на кремниевой подложке с частицами железа при температуре 900°C в течение 10 мин. На второй стадии, на поверхности УНТ выращивали чешуйки графена. Установлено, что из-за инертности необработанных УНТ ковалентная связь с графеном не образуется.



**Рис. 23.** Схема синтеза композита (a) и распределение диаметров УНТ в образце композита, состоящем из 164 нанотрубок (b).<sup>250</sup>





**Рис. 24.** Фотография водного раствора восстановленного оксида графита (*a*), его изображение в атомно-силовом микроскопе (*b*) (видны отдельные чешуйки графена) и схема эксперимента по получению гибридной пленки, состоящей из графена и многослойных углеродных нанотрубок (*c*).<sup>254</sup>  
 Стадия 1–3 — см. текст.

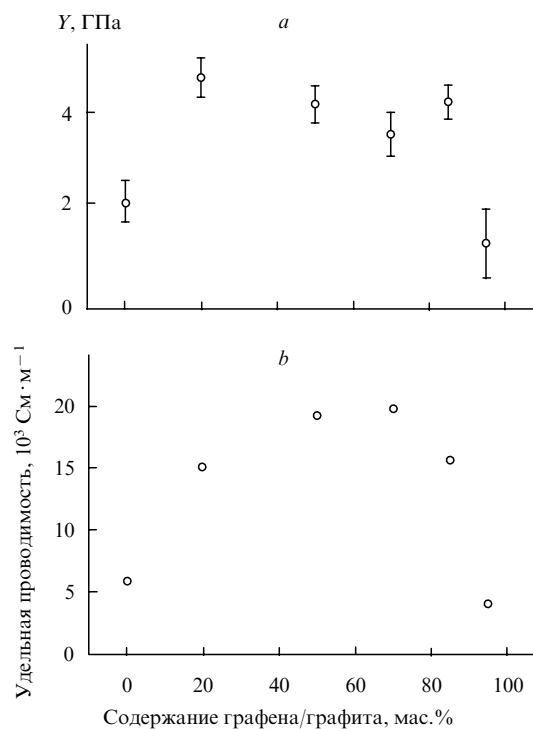
Разработан метод получения пленок путем роста УНТ между листами графена.<sup>253</sup> Листы оксида графита с равномерно распределенными органокобальтовыми агентами (например,  $C_2Co_2(CO)_6$ ) помещали в поток  $C_2H_2 + H_2 + Ar$  при  $900^\circ C$  на 5 мин. В таких условиях оксид графита восстанавливался, а остатки кобальта удаляли соляной кислотой. Углеродные нанотрубки, выросшие между листами графена, соединяли их, при этом улучшались механические свойства композита.

В работе<sup>254</sup> получена пленка, состоящая из графена и многослойных УНТ. Оксид графита химически восстанавливался в гидразине в присутствии стабилизатора. Фотография раствора представлена на рис. 24,*a*, а изображения в атомно-силовом микроскопе присутствующих в нем листов графена неправильной формы длиной в пределах нескольких микрометров и толщиной до 2.5 нм — на рис. 24,*b*. Самосборка композитной пленки осуществлялась при погружении положительно заряженного графена в раствор отрицательно заряженных многослойных УНТ. Процесс приготовления пленки заключался в следующем: сажу с многослойными УНТ нагревали до  $600^\circ C$  в течение 2 ч, затем в течение суток центрифугировали в соляной кислоте. Осадок три раза промывали деионизированной водой и высушивали. Затем он был подвергнут обработке ультразвуком в смеси азотной и серной кислот в течение суток. Полученный порошок промывали деионизированной водой, три раза центрифугировали и снова высушивали в потоке азота. Далее нанотрубки растворяли в деионизированной воде. Последующая схема эксперимента представлена на рис. 24,*c*.

Для создания положительного заряда на графене на него адсорбировали водорастворимые полимерные цепочки полиэтиленimina (стадия 1). Затем графен на подложке несколько раз подряд погружали в кислотно-окисленный раствор отрицательно заряженных многослойных УНТ (стадия 2). Таким образом происходила последовательная самосборка достаточно однородной пленки, состоящей из соединенных друг с другом углеродных структур. Были использованы различные варианты подложек — из кремния, оксида иридия, олова и др. После этого композит подвергли термической обработке при  $150^\circ C$  в течение 12 ч (стадия 3). Толщина полученной высушенной пленки варьировалась от 0.5 до 5 мкм. Подложки из оксида иридия и олова, покрытые углеродной пленкой, были использованы как электроды, и для них получены вольтамперные характеристики при комнатной температуре. Показано, что такие структуры перспективны для применения в высокопроизводительных

суперконденсаторах. Отмечено, что данный метод позволяет приготовить пленки с большой площадью поверхности.

Исследован также композит, состоящий из чистых и почти бездефектных однослойных УНТ и графена.<sup>255</sup> Для его приготовления УНТ и порошок графита были отдельно измельчены в *N*-метил-2-пирролидоне под действием ультразвука в течение 10 мин и 18 ч соответственно, а затем смешаны в различных соотношениях. Раствор подвергли ультразвуковой обработке в течение 18 ч. Полученную смесь профильтровали и высушили сначала при комнатной температуре, затем при 60 и при  $100^\circ C$  в вакууме в течение суток при каждой из указанных температур. Толщина полученной пленки варьировалась в пределах от 100 до 500 мкм. Для пленок была построена зависимость модуля Юнга (*Y*) от содержания графена. Показано, что пленки, состоящие только из графена, являются очень хрупкими. Отмечено,



**Рис. 25.** Зависимость модуля Юнга (*a*) и удельная проводимость (*b*) от содержания графена в композите.<sup>255</sup>

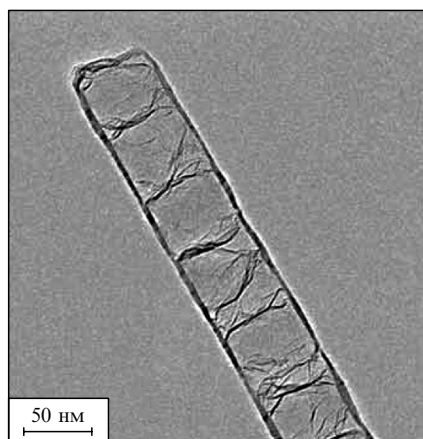


Рис. 26. Микрофотография отдельной нанотрубки с графеновыми прослойками.<sup>256</sup>

что графен в смеси распределялся равномерно и в большинстве случаев был ориентирован параллельно плоскости пленки (исключением является образец с 95%-ным содержанием сильно разупорядоченного графена). Для пленки, состоящей только из УНТ, модуль Юнга равен 2 ГПа. Для композита с содержанием графена 10–80% модуль Юнга значительно превосходит 2 ГПа (рис. 25,а), однако при 95%-ном содержании графена он становится равным 1 ГПа. Похожая ситуация наблюдалась для удельной проводимости: для пленки со 100%-ным содержанием УНТ она составляла  $\sim 5.0 \cdot 10^3 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$  и значительно увеличивалась с увеличением содержания графена; для 75%-ного содержания проводимость была равна  $20 \cdot 10^3 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ , но уже при 95%-ном содержании она снижалась до  $3.0 \cdot 10^3 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$  (см. рис. 25,а).

В работе<sup>247</sup> предложен способ получения композитных пленок без растворения и смешивания в растворе. Пленки из УНТ и графена были приготовлены в реакторе отдельно методом химического осаждения из газовой фазы: пленка УНТ на никелевой, а графен на медной фольге. Таким образом, размеры обеих пленок были ограничены только размером реактора. Для достижения лучшей адгезии нанотрубок графеновую пленку вначале обрабатывали этанолом, затем высушивали и отделяли от медной фольги. Пленку отделяли от подложки и помещали на графен. Полученную новую пленку промывали несколько раз в деионизированной воде. Исследование методом сканирующей электронной микро-

скопии показало, что в состав пленки входят в основном одно- и двухслойные нанотрубки. Был получен прозрачный высокопроводящий композит.

В работе<sup>256</sup> описан метод получения наноструктуры из допированных атомами азота многослойных нанотрубок, во внутренних полостях которых находились графеновые прослойки (рис. 26). В качестве основы композита использовали нанотрубки диаметром  $\sim 50 \text{ нм}$  с открытыми концами, выращенные вертикально на кварцевой подложке. Графеновые прослойки получали в процессе химического осаждения из газовой фазы. Изначально графеновые слои росли как фрагмент внутренней части многослойной УНТ, но затем отделялись от нее в разных местах с различным числом слоев (от одного до пяти). По мнению авторов, графен внутри УНТ может служить дополнительным проводником электронов. Структура из таких нанотрубок, покрытых металлическими наночастицами, должна быть хорошим катализатором, поскольку обладает большой площадью поверхности, высокой электронной проводимостью и химической стабильностью. Она также может быть использована для хранения газов или преобразования энергии.

## 2. Теоретические исследования

### а. Структуры композитов

В 2008 г. было предложено несколько моделей композитов, состоящих только из однослойных нанотрубок и однослойного графена, в частности структура только из  $sp^2$ -гибридизованных атомов при плавном «сворачивании» поверхности графена в нанотрубку за счет встраивания шести топологических дефектов — семичленных циклов из атомов углерода.<sup>245</sup> Было обращено внимание на следующее: поскольку фрагменты графена и УНТ могут быть получены в растворах, можно ожидать образования смешанных структур на их основе с различными энергетически выгодными конфигурациями,<sup>246</sup> так как их концы обладают высокой химической активностью.<sup>237</sup> Предложены структура, состоящая из углеродной нанотрубки, присоединенной открытым концом к плоскости графенового листа (рис. 27,а) с  $sp^3$ -гибридизованными атомами углерода на границе раздела, а также структура, представляющая собой соединения химически активного графенового края и поверхности УНТ (рис. 27,б,с). Если конец УНТ закрыт шапочкой (или на нем адсорбированы атомы водорода), то графеновая чешуйка притягивается к такому концу молекулярными силами, и ковалентные связи между ними не образуются.<sup>257</sup>

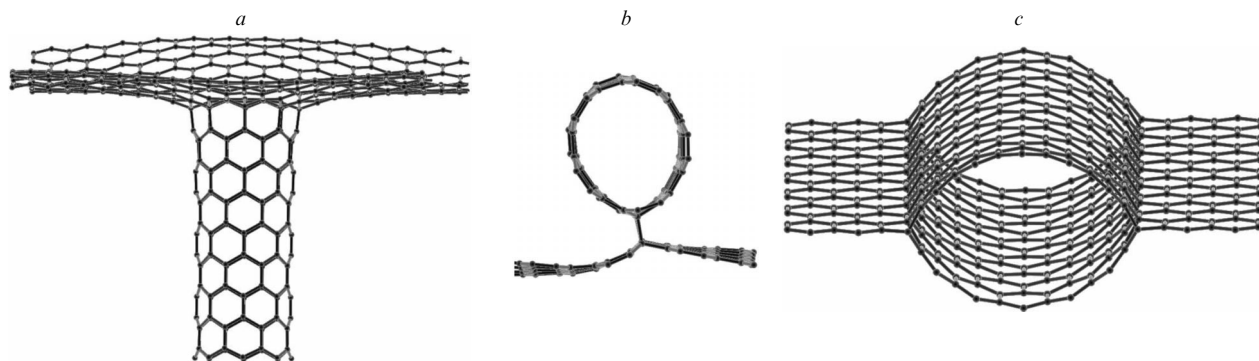


Рис. 27. Модели композитов — УНТ, соединенная открытым концом с поверхностью графена (а) и УНТ, соединенная с графеном атомами на своей поверхности (б);<sup>257</sup> два графеновых фрагмента, присоединенные краями к поверхности УНТ (с).<sup>246, 258, 259</sup>

С использованием метода молекулярной динамики исследованы процессы молекулярного «захвата» фрагмента графена поверхностью нанотрубки. Такие молекулярные структуры предложено получать в растворе смеси фрагментов УНТ и графена.<sup>257</sup> В публикациях<sup>260, 261</sup> рассмотрены случаи спирального «обертывания» нанотрубки фрагментом графеновой наноленты за счет ван-дер-ваальсового взаимодействия при низких температурах. Авторами статей<sup>260, 262</sup> построены модели структуры графеновой наноленты внутри углеродной нанотрубки, обнаруженной в экспериментальной работе<sup>89</sup>.

С помощью рассмотренных моделей можно идентифицировать синтезированные структуры и оценить свойства полученных композитов.

### б. Свойства структур графен–углеродная нанотрубка

При исследовании электронных свойств композитных материалов на основе графена и УНТ проведено компьютерное моделирование нескольких конфигураций.

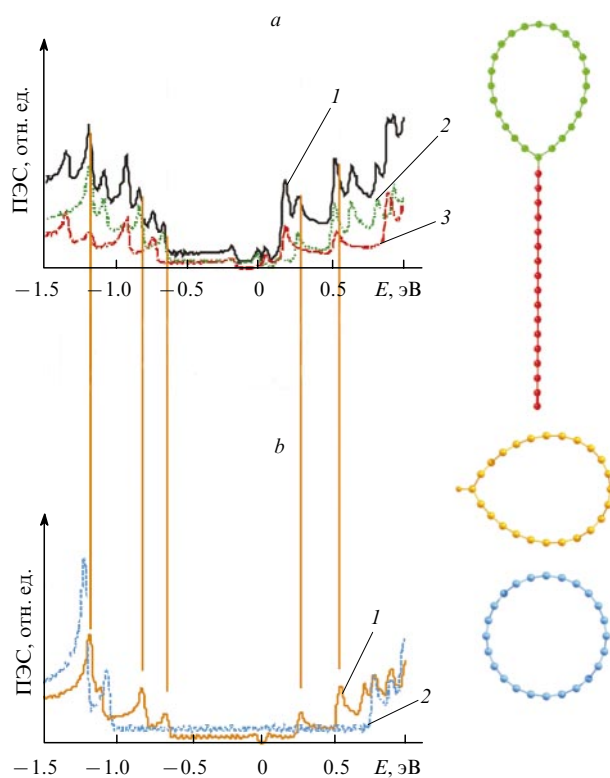
Рассмотрены электронные свойства УНТ с присоединенными по бокам листами графена.<sup>258, 259</sup> Электронный спектр такой структуры можно представить в виде суммы электронных спектров фрагмента графена и искаженной углеродной нанотрубки. Спектр последней похож на спектр УНТ с присоединенными атомами водорода в местах соединения графена с УНТ (рис. 28) и мало похож на спектр чистой нанотрубки. Это связано с тем, что химическая адсорбция графенового фрагмента искажает атомную структуру нанотрубки. Как видно, часть пиков Ван Хофа составной структуры соответствует пикам УНТ, а часть — пикам графенового фрагмента. Общие пики композита и его отдельных частей отмечены вертикальными линиями.

Аналогичные изменения электронного спектра происходят при присоединении двух графеновых фрагментов к боковым поверхностям УНТ.<sup>259</sup> Суммарный спектр структуры качественно соответствует сумме спектров графеновой ленты и отдельной УНТ с измененной формой за счет присоединения атомов водорода по двум «линиям». Присоединение графеновых фрагментов к нанотрубке не приводит к потере проводимости композита.

Для структур из нанотрубки с присоединенными по бокам графеновыми нанолентами показано, что с увеличением числа лент повышается модуль Юнга.<sup>259</sup> Для нанотрубок диаметрами  $\sim 1$  нм рассчитанное значение модуля Юнга (1.2–1.3 ТПа) близко к экспериментально определенному. Расчет дал  $Y = 2.77, 2.83$  и  $3.04$  ТПа, соответственно для структур с двумя, четырьмя и шестью лентами, т.е. прочность структур с большим числом промежуточных графеновых участков, ковалентно связанных с нанотрубками, повышается.

В работе<sup>263</sup> исследована структура из нанотрубок малого (5.5 Å) диаметра, периодически адсорбированных на поверхность графена; ее стабильная конфигурация похожа на укладку АВ между слоями в графите, но с расстоянием между УНТ и графеном 3.1–3.2 Å. Электронный спектр такой структуры, существенно зависящий от диаметра УНТ, может быть похож на спектр или полуметалла, или полупроводника (с энергетической щелью до 0.1 эВ). Однако получение описанной структуры маловероятно из-за химической неустойчивости УНТ малого диаметра.

Структуры из ковалентно связанных нанотрубок с графеновыми фрагментами, аналогичные рассмотренным в статье<sup>259</sup>, изучали и в последующих работах<sup>264, 265</sup>. В частности, отмечено,<sup>264</sup> что энергетическая выгода пассивации гра-



**Рис. 28.** Плотность электронных состояний (ПЭС) композита графен–УНТ.<sup>258</sup>

*a:* 1 — плотность электронных состояний всей структуры, 2 — парциальная плотность состояний УНТ, 3 — парциальная плотность состояний для графеновой ленты; справа (сверху вниз) приведены проекции структур: УНТ–графеновая нанолента, УНТ с адсорбированной цепочкой атомов водорода по ее образующей (в проекции виден один H-атом, присоединенный к УНТ) и чистой УНТ.

*b:* 1 — ПЭС чистой УНТ, 2 — ПЭС той же нанотрубки с цепочкой H-атомов;  $E = 0$  — уровень Ферми.

феновых краев углеродными нанотрубками зависит от типа трубок (наиболее выгодна «кресельная» структура УНТ с присоединенным «зигзаг»-краем графена) и возрастает с увеличением их диаметра. В работе<sup>265</sup> подробно исследован эффект осцилляции запрещенной зоны одной и той же графеновой ленты, соединенной с различными нанотрубками; отмечено различие величин запрещенной зоны в зависимости от диаметра УНТ.

Проведенный анализ электронных свойств дает основание надеяться на получение хорошо проводящего материала из таких симбиозных наноструктур.

### 3. Применение композитов на основе графена и УНТ

Благодаря хорошим механическим и проводящим свойствам пленки УНТ–графен могут найти применение в нано-<sup>266</sup> и фотоэлектронике.<sup>267</sup> Структура «графен с колоннами» из-за высокой пористости может быть использована в качестве элементов суперконденсаторов.<sup>268, 269</sup>

На примере УНТ,<sup>270</sup> графена,<sup>271, 272</sup> графеновых лент<sup>273</sup> и графана<sup>274</sup> показано, что адсорбция водорода увеличивается в присутствии катионов щелочных и щелочноземельных металлов, поскольку они образуют связь с атомами водорода.<sup>275, 276</sup> Результаты моделирования системы «графен с

колоннами» с адсорбированными катионами лития свидетельствуют о том, что в присутствии этих катионов энергия связи молекул водорода и системы в целом повышается на порядок, объемное и гравиметрическое поглощение также увеличиваются. Отмечено, что такая структура подходит для интеграции в комплементарную архитектуру металл–диэлектрик–полупроводник.<sup>266</sup>

Авторами публикации<sup>268</sup> исследовались суперконденсаторы из полианилина с небольшим добавлением графена и УНТ; такие добавки увеличивали продолжительность работы и проводимость конденсаторов. На основании этих данных композит был применен в качестве материала для электродов в ванадиевых окислительно-восстановительных аккумуляторах.<sup>277</sup> Для приготовления электрода графен и УНТ перемешивали в разных соотношениях (99:1, 97:3, 95:5, 93:7 и 91:9) и вместе с 8%-ным поливинилиденфторидом растворяли в *N*-метил-2-пирролидоне. Полученную смесь наносили на платину и сушили при 30°C в течение 12 ч. Для сравнения таким же образом были приготовлены электроды из чистых УНТ и графена. Из исследуемых материалов лучшим кандидатом для электродов был композит с соотношением графен : УНТ, равным 95 : 5.

В работе<sup>269</sup> в качестве электрода в суперконденсаторе предложена электрохимически стабильная слоистая структура, аналогичная структуре «графен с колоннами». Такая структура обладает большой удельной емкостью ( $385 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ ), которая увеличивается на 20% после 2000 циклов перезарядки.

Высокая электрохимическая стабильность обнаружена и для пленок УНТ–графен, полученных в работе<sup>267</sup>. Углеродные нанотрубки были синтезированы каталитическим разложением пропилена на Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторе, очищены и нарезаны в растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HNO<sub>3</sub> при 140°C. Затем нанотрубки фильтровали, промывали в деионизированной воде и рассеивали в суспензии нанографита. Последнюю получили из оксида графита методом Хаммерса, растворили в воде и подвергли диализу для полного удаления остатков солей и оксидов. Приготовленную суспензию помещали на час в кварцевый реактор (750°C, атмосфера — аргон). Затем в реактор вводили газы H<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> при той же температуре в течение 30 мин потоками 100 и 70 см<sup>3</sup> · мин<sup>-1</sup> соответственно. Таким образом формировали «бутерброд» из листов графена и нанотрубок, неравномерно распределенных по периметру листов. Результаты, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии, показали, что большинство выращенных нанотрубок многослойные с внешним диаметром 7–12 нм и длиной, не превышающей 100 нм. Такой же эксперимент был проведен с использованием других газов — источников углерода; показано, что изменение их состава и концентрации приводит к изменению морфологии УНТ. При использовании метана длина УНТ достигала 1–2 мкм, а в случае оксида углерода вырастали более короткие нанотрубки.

Авторы исследования<sup>267</sup> отметили следующее: поскольку графен высокого качества может быть получен и перенесен на массив однослойных УНТ, которые лучше генерируют пары электрон–дырка, чем многослойные УНТ, появляется возможность получить материал для изготовления элементов солнечных батарей нового поколения с лучшими свойствами, чем свойства массива УНТ.

Модель гибридной солнечной батареи с гетеропереходом на границе квантовые точки TiO<sub>2</sub> (или CdSe)/графен схематично представлена на рис. 29. В данном композите графен может быть использован в качестве прозрачного проводящего электрода, а УНТ могут не только хорошо проводить

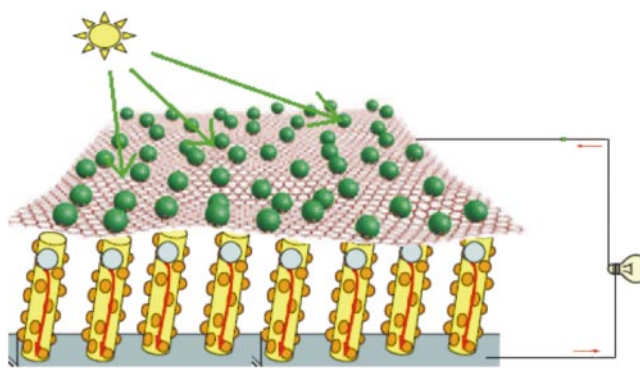


Рис. 29. Схема гибридной солнечной батареи (<http://phys570x.wikispaces.com/file/view/Proposal+write-up.pdf>).

На графене находятся квантовые точки TiO<sub>2</sub> (или CdSe), в которых под действием света образуются электрон-дырочные пары.

электрон или дырки, но и разделять их. Подобные материалы перспективны для создания элементов солнечных батарей нового поколения, состоящих только из углерода (квантовые точки TiO<sub>2</sub> или CdSe заменены слоями фуллерена C<sub>60</sub>). Именно этому приложению посвящена работа<sup>278</sup>, авторам которой впервые удалось сконструировать ячейку с основными компонентами из углеродных материалов. В качестве сверхтонкого анода был использован двухслойный полимер из отсортированных полупроводниковых однослойных углеродных нанотрубок, в качестве активной среды — слой фуллеренов с наночастицами скандия, в качестве катода — слой графеновых частиц.

## V. Заключение

В данном обзоре обобщены результаты исследований нанолент и графеновых структур как модифицированных водородом и фтором, так и включенных в углеродные композиты, не вошедшие или кратко освещенные в ранее опубликованных обзорах. Так, нами отмечено, что для структур из функционализированного графена предложено много теоретических моделей, но лишь часть из них подтверждена экспериментально. Встречается и обратная ситуация: например, ряд статей посвящен получению чисто углеродных композитов путем смешивания графеновых фрагментов и углеродных нанотрубок, но ни в одной из них не был проведен анализ типа связи между компонентами и не представлены предполагаемые модели соединений. Эти факты свидетельствуют о важности объединения эксперимента и теории в работах по синтезу и дальнейшему исследованию свойств новых материалов.

В настоящее время для усовершенствования технологии получения таких структур и создания из них устройств начинают применять новые физико-химические методы. В качестве примера рассмотрим один из них: в работе<sup>279</sup> описана недорогая и эффективная методика фторирования графена с контролируемым соотношением C : F путем реакции диспергированного оксида графена с плавиковой кислотой в водном растворе. Атомы фтора адсорбируются на базисной плоскости графена, при этом соотношение углерода и фтора можно легко изменять, регулируя условия реакции, что позволяет получать фторированный одно(двух)слойный графен с величиной запрещенной зоны от 1.82 до 2.99 эВ. Этот материал перспективен для применения в устройствах оптоэлектроники и фотоники.



Интерес исследователей привлекают не только чисто графеновые структуры, но и структуры из оксида графена. Например, в работе<sup>280</sup> с помощью нанесения водной дисперсии УНТ–оксид графена на титановую подложку получали трехмерные структуры из пронизывающих листы оксида графена нанотрубок (обычно 12.5 мас.%), которые образовались при отжиге путем самоорганизации. Суперконденсаторы из таких пленок обладают замечательными электрохимическими характеристиками — высокой удельной емкостью 428 и 145 Ф при плотности тока 0.5 и 100 А·г<sup>-1</sup> соответственно, а также значением коэффициента фильтрации, равным 98% от первоначального, после 10 000 циклов заряд–разряд.

Авторами исследования<sup>281</sup> гидрофильный оксид графена был превращен в гидрофобный путем фторирования. Отметим простоту метода изготовления поверхностей с перестраиваемой смачиваемостью на основе графена, что открывает путь к доступным гидрофобным покрытиям. Это позволяет получать краски, которые могут быть распылены на различные (пористые и непористые) поверхности.

Графеновые наноленты и нанополосы на модифицированном графене, в которых подвижность электронов намного выше, чем в кремниевых структурах таких же размеров, представляют собой новый класс перспективных полупроводниковых материалов, более привлекательных по своим электрическим и оптическим свойствам, чем кремниевые устройства. В будущем традиционные кремниевые транзисторы будут заменены такими материалами.

Так, после создания первого графенового транзистора с верхним затвором<sup>282</sup> эффективность высокочастотных транзисторов на основе графена значительно повысилась. В настоящее время графеновые транзисторы показывают граничную частоту 300 и 420 ГГц при длине затвора 140 и 67 нм соответственно.<sup>283</sup> Из-за высокой подвижности электронов в графене указанные значения частот значительно больше, чем в кремниевых транзисторах (140 и 250 ГГц) и сопоставимы с частотами лучших полупроводниковых транзисторов типа А<sup>III</sup>/В<sup>V</sup> (300–400 ГГц) при аналогичных длинах затворов. В работе<sup>284</sup> теоретически обоснована возможность функционирования подобного транзистора с рабочей длиной от 9.86 до 0.91 нм на частотах 3.4–21.0 ТГц.

Кроме самого транзистора, реализованы также различные виды интегральных схем, в том числе нелинейные смесители, усилители напряжения и инверторы.<sup>285</sup> И это можно считать большим прогрессом, несмотря на то что исследования графена как основы для электронных устройств находятся еще на ранней стадии.

Таким образом, рассмотренные материалы на основе графена обладают разнообразными физико-химическими свойствами, которые уже сейчас имеют значительные перспективы применения в различных областях технологии, науки и техники.<sup>285</sup>

Большой интерес вызывают и новые двумерные структуры — аналоги графена.<sup>8</sup> На это указывает то, что в недавней публикации<sup>286</sup> продолжены начатые в обзоре<sup>16</sup> описание и систематизация исследований по двумерным графеноподобным материалам.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 11-02-01453-а и 12-02-31261) и Программы F7-2012 (проект FP7-318617 FAEMCAR), а также Министерства образования и науки РФ (государственный контракт № 14.B37.21.1645).

## Литература

1. A.H.C.Neto, F.Guinea, N.M.R.Peres, K.S.Novoselov, A.K.Geim. *Rev. Mod. Phys.*, **81**, 109 (2009)
2. D.A.Bochvar, E.G.Gal'pern. *Proc. Acad. Sci. USSR*, **209**, 239 (1973) [*Докл. АН СССР*, **209**, 610 (1973)]
3. J.H.Weaver, J.L.Martins, T.Komeda, Y.Chen, T.R.Ohno, G.H.Kroll, N.Troullier, R.E.Haufler, R.E.Smallley. *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 1741 (1991)
4. D.T.W.Ebbesen, D.H.Hiura. *Adv. Mater.*, **7**, 582 (1995)
5. X.Lu, M.Yu, H.Huang, R.S.Ruoff. *Nanotechnology*, **10**, 269 (1999)
6. E.Dujardin, T.Thio, H.Lezec, T.W.Ebbesen. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 2474 (2001)
7. Y.Gan, W.Chu, L.Qiao. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **539**, 120 (2003)
8. K.S.Novoselov, D.Jiang, F.Schedin, T.J.Booth, V.V.Khotkevich, S.V.Morozov, A.K.Geim. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **102**, 10451 (2005)
9. A.K.Geim. *Phys. Scr.*, **2012**, 014003 (2012)
10. D.W.Boukhalov, M.I.Katsnelson. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **21**, 344205 (2009)
11. J.K.Wassei, R.B.Kaner. *Mater. Today*, **13**, 52 (2010)
12. A.Y.Kryukov, S.Y.Davydov, I.M.Izvol'skii, E.G.Rakov, N.V.Abramova, V.I.Sokolov. *Mendeleev Commun.*, **22**, 237 (2012)
13. E.D.Grayfer, V.G.Makotchenko, A.S.Nazarov, S.J.Kim, V.E.Fedorov. *Russ. Chem. Rev.*, **80**, 751 (2011) [*Успехи химии*, **80**, 784 (2011)]
14. A.V.Elets'kii, I.M.Iskandarova, A.A.Knizhnik, D.N.Krasikov. *Physics-Uspekhi*, **54**, 227 (2011) [*Успехи физ. наук*, **181**, 233 (2011)]
15. P.B.Sorokin, L.A.Chernozatonskii. *Physics-Uspekhi*, **56**, 105 (2013) [*Успехи физ. наук*, **183**, 113 (2013)]
16. A.L.Ivanovskii. *Russ. Chem. Rev.*, **81**, 571 (2012) [*Успехи химии*, **81**, 571 (2012)]
17. M.Katsnelson. *Science*, **329**, 1157 (2010)
18. S.V.Morozov, K.S.Novoselov, A.K.Geim. *Physics-Uspekhi*, **51**, 744 (2008) [*Успехи физ. наук*, **178**, 776 (2008)]
19. J.C.Meyer, A.K.Geim, M.I.Katsnelson, K.S.Novoselov, T.J.Booth, S.Roth. *Nature (London)*, **446**, 60 (2007)
20. M.I.Katsnelson, K.S.Novoselov, A.K.Geim. *Nat. Phys.*, **2**, 620 (2006)
21. N.Stander, B.Huard, D.Goldhaber-Gordon. *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 026807 (2009)
22. M.I.Katsnelson. *Eur. Phys. J., B*, **51**, 157 (2006)
23. K.S.Novoselov. *Rev. Mod. Phys.*, **83**, 837 (2011)
24. K.S.Novoselov, A.K.Geim, S.V.Morozov, D.Jiang, M.I.Katsnelson, I.V.Grigorieva, S.V.Dubonos, A.A.Firsov. *Nature (London)*, **438**, 197 (2005)
25. S.Bae, H.Kim, Y.Lee, X.Xu, J.S.Park, Y.Zheng, J.Balakrishnan, T.Lei, H.R.Kim, Y.I.Song, Y.J.Kim, K.S.Kim, B.Özyilmaz, J.H.Ahn, B.H.Hong, S.Iijima. *Nat. Nanotechnol.*, **5**, 574 (2010)
26. K.S.Novoselov, A.K.Geim, S.V.Morozov, D.Jiang, Y.Zhang, S.V.Dubonos, I.V.Grigorieva, A.A.Firsov. *Science*, **306**, 666 (2004)
27. P.Blake, P.D.Brimicombe, R.R.Nair, T.J.Booth, D.Jiang, F.Schedin, L.A.Ponomarenko, S.V.Morozov, H.F.Gleeson, E.W.Hill, A.K.Geim, K.S.Novoselov. *Nano Lett.*, **8**, 1704 (2008)
28. R.Chau, B.Doyle, S.Datta, J.Kavaliros, K.Zhang. *Nat. Mater.*, **6**, 810 (2007)
29. Y.Wu, Y.M.Lin, A.A.Bol, K.A.Jenkins, F.Xia, D.B.Farmer, Y.Zhu, P.Avoiris. *Nature (London)*, **472**, 74 (2011)
30. M.Sprinkle, M.Ruan, Y.Hu, J.Hankinson, M.Rubio-Roy, B.Zhang, X.Wu, C.Berger, W.A.de Heer. *Nat. Nanotechnol.*, **5**, 727 (2010)
31. A.B.Kuzmenko, E.V.Heumen, F.Carbone, D.van der Marel. *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 117401 (2008)
32. C.M.Weber, D.M.Eisele, J.P.Rabe, Y.Liang, X.Feng, L.Zhi, K.Müllen, J.L.Lyon, R.Williams, D.A.V.Bout, K.J.Stevenson. *Small*, **6**, 184 (2010)

33. R.R.Nair, P.Blake, A.N.Grigorenko, K.S.Novoselov, T.Booth, T.Stauber, N.M.R.Peres, A.K.Geim. *Science*, **320**, 1308 (2008)
34. C.Casiraghi, A.Hartschuh, E.Lidorikis, H.Qian, H.Harutyunyan, T.Gokus, K.S.Novoselov, A.C.Ferrari. *Nano Lett.*, **7**, 2711 (2007)
35. Y.Zhu, Z.Sun, Z.Yan, Z.Jin, J.M.Tour. *ACS Nano*, **5**, 6472 (2011)
36. L.G.D.Arco, Y.Zhang, C.W.Schlenker, K.Ryu, M.E.Thompson, C.Zhou. *ACS Nano*, **4**, 2865 (2010)
37. F.Xia, T.Mueller, Y.M.Lin, A.Valdes-Garcia, P.Avouris. *Nat. Nanotechnol.*, **4**, 839 (2009)
38. T.J.Echtermeyer, L.Britnell, P.K.Janos, A.Lombardo, R.V.Gorbachev, A.N.Grigorenko, A.K.Geim, A.C.Ferrari, K.S.Novoselov. *Nat. Commun.*, **2**, 458 (2011)
39. M.D.Stoller, S.Park, Y.Zhu, J.An, R.S.Ruoff. *Nano Lett.*, **8**, 3498 (2008)
40. M.F.El-Kady, V.Strong, S.Dubin, R.B.Kaner. *Science*, **335**, 1326 (2012)
41. K.S.Novoselov, V.I.Fal'ko, L.Colombo, P.R.Gellert, M.G.Schwab, K.Kim. *Nature (London)*, **490**, 192 (2012)
42. C.Lee, X.Wei, J.Kysar, J.Hone. *Science*, **321**, 385 (2008)
43. D.Wei, Y.Liu. *Adv. Mater.*, **22**, 3225 (2010)
44. M.Fujita, K.Wakabayashi, K.Nakada, K.Kusakabe. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **65**, 1920 (1996)
45. K.Nakada, M.Fujita, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus. *Phys. Rev. B*, **54**, 17954 (1996)
46. V.H.O.Barone, G.E.Scuseria. *Nano Lett.*, **6**, 2748 (2006)
47. Y.W.Son, M.L.Cohen, S.G.Louie. *Nature (London)*, **444**, 347 (2006)
48. Y.W.Son, M.L.Cohen, S.G.Louie. *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 216803 (2006)
49. R.Saito, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus. In *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, London, 1998. P. 259
50. L.A.Chernozatonskii, P.B.Sorokin, J.W.Brüning. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 183103 (2007)
51. A.K.Singh, B.I.Yakobson. *Nano Lett.*, **9**, 1540 (2009)
52. M.A.Ribas, A.K.Singh, P.B.Sorokin, B.I.Yakobson. *Nano Res.*, **4**, 143 (2011)
53. H.Lee, Y.W.Son, N.Park, S.Han, J.Yu. *Phys. Rev. B*, **72**, 174431 (2005)
54. F.Cervantes-Sodi, G.Csúnyi, S.Piscanec, A.C.Ferrari. *Phys. Rev. B*, **77**, 165427 (2008)
55. K.A.Ritter, J.W.Lyding. *Nat. Mater.*, **8**, 235 (2009)
56. Z.F.Wang, Q.Li, H.Zheng, H.Ren, H.Su, Q.W.Shi, J.Chen. *Phys. Rev. B*, **75**, 113406 (2007)
57. A.P.Seitonen, A.M.Saitta, T.Wassmann, M.Lazzeri, F.Mauri. *Phys. Rev. B*, **82**, 115425 (2010)
58. P.Koskinen, S.Malola, H.Hökkinen. *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 115502 (2008)
59. P.Koskinen, S.Malola, H.Hökkinen. *Phys. Rev. B*, **80**, 73401 (2009)
60. V.I.Artyukhov, Y.Liu, B.I.Yakobson. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **109**, 15136 (2012)
61. J.Gao, J.Zhao, F.Ding. *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 6204 (2012)
62. X.Li, X.Wang, L.Zhang, S.Lee, H.Dai. *Science*, **319**, 1229 (2008)
63. C.Tao, L.Jiao, O.V.Yazyev, Y.C.Chen, J.Feng, X.Zhang, R.B.Capaz, J.M.Tour, A.Zettl, S.G.Louie, H.Dai, M.F.Crommie. *Nat. Phys.*, **7**, 616 (2011)
64. L.Tapaszy, G.Dobrik, P.Lambin, L.P.Biró. *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 397 (2008)
65. P.Ruffieux, J.Cai, N.C.Plumb, L.Patthey, D.Prezzi, A.Ferretti, E.Molinari, X.Feng, K.Müllen, C.A.Pignedoli, R.Fasel. *ACS Nano*, **6**, 6930 (2012)
66. X.Liang, Y.S.Jung, S.Wu, A.Ismach, D.L.Olynick, S.Cabrini, J.Bokor. *Nano Lett.*, **10**, 2454 (2010)
67. S.Linden, D.Zhong, A.Timmer, N.Aghdassi, J.H.Franke, H.Zhang, X.Feng, K.Müllen, H.Fuchs, L.Chi, H.Zacharias. *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 216801 (2012)
68. J.Bai, X.Duan, Y.Huang. *Nano Lett.*, **9**, 2083 (2009)
69. A.C.Simonsen, H.G.N.Rubahn. *Nano Lett.*, **2**, 1379 (2002)
70. X.Wang, Y.Ouyang, L.Jiao, H.Wang, L.Xie, J.Wu, J.Guo, H.Dai. *Nat. Nanotechnol.*, **6**, 563 (2011)
71. R.Mondal, B.K.Shah, D.C.Neckers. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 9612 (2006)
72. F.Börrnert, L.Fu, S.Gorantla, M.Knupfer, B.Büchner, M.H.Rümmeli. *ACS Nano*, **6**, 10327 (2012)
73. G.Liu, Y.Wu, Y.M.Lin, D.B.Farmer, J.A.Ott, J.Bruley, A.Grill, P.Avouris, D.Pfeiffer, A.A.Balandin, C.Dimitrakopoulos. *ACS Nano*, **6**, 6786 (2012)
74. L.Jiao, L.Xie, H.Dai. *Nano Res.*, **5**, 292 (2012)
75. J.Bai, X.Zhong, S.Jiang, Y.Huang, X.Duan. *Nat. Nanotechnol.*, **5**, 190 (2010)
76. X.Wang, H.Dai. *Nat. Chem.*, **2**, 661 (2010)
77. A.L.Elias, A.R.Botello-Méndez, D.Meneses-Rodriguez, V.J.Gonzalez, D.Ramirez-González, L.Ci, E.Munoz-Sandoval, P.M.Ajayan, H.Terrones, M.Terrones. *Nano Lett.*, **10**, 366 (2009)
78. H.R.Gutiérrez, U.J.Kim, J.P.Kim, P.C.Eklund. *Nano Lett.*, **5**, 2195 (2005)
79. M.Zhang, D.H.Wu, C.L.Xu, Y.F.Xu, W.K.Wang. *Nanostruct. Mater.*, **10**, 1145 (1998)
80. A.G.Cano-Marquez, F.J.Rodriguez-Macias, J.Campos-Delgado, C.G.Espinosa-Gonzalez, F.Tristan-Lopez, D.Ramirez-Gonzalez, D.A.Cullen, D.J.Smith, M.Terrones, Y.I.Vega-Cant. *Nano Lett.*, **9**, 1527 (2009)
81. D.V.Kosynkin, A.L.Higginbotham, A.Sinitskii, J.R.Lomeda, A.Dimiev, B.K.Price, J.M.Tour. *Nature (London)*, **458**, 872 (2009)
82. A.L.Higginbotham, D.V.Kosynkin, A.Sinitskii, Z.Sun, J.M.Tour. *ACS Nano*, **4**, 2059 (2010)
83. D.V.Kosynkin, W.Lu, A.Sinitskii, G.Pera, Z.Sun, J.M.Tour. *ACS Nano*, **5**, 968 (2011)
84. A.V.Talyzin, S.Luzan, I.V.Anoshkin, A.G.Nasibulin, H.Jiang, E.I.Kauppinen, V.M.Mikoushkin, V.V.Shnitov, D.E.Marchenko, D.Noreus. *ACS Nano*, **5**, 5132 (2011)
85. L.Jiao, X.Wang, G.Diankov, H.Wang, H.Dai. *Nat. Nanotechnol.*, **5**, 321 (2010)
86. L.Jiao, L.Zhang, X.Wang, G.Diankov, H.Dai. *Nature (London)*, **458**, 877 (2009)
87. L.Jiao, L.Zhang, L.Ding, J.Liu, H.Dai. *Nano Res.*, **3**, 387 (2010)
88. J.Cai, P.Ruffieux, R.Jaafar, M.Bieri, T.Braun, S.Blankenburger, M.Muoth, A.P.Seitonen, M.Saleh, X.Feng, K.Müllen, R.Fasel. *Nature (London)*, **466**, 470 (2010)
89. A.V.Talyzin, I.V.Anoshkin, A.V.Krashenninnikov, R.M.Nieminen, A.G.Nasibulin, H.Jiang, E.I.Kauppinen. *Nano Lett.*, **11**, 4352 (2011)
90. A.Chuvilin, E.Bichoutskaia, M.C.Gimenez-Lopez, T.W.Chamberlain, G.A.Rance, N.Kuganathan, J.Biskupek, U.Kaiser, A.N.Khlobystov. *Nat. Mater.*, **10**, 687 (2011)
91. P.Kovacic, A.Kyriakis. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 454 (1963)
92. W.J.Bailey, C.W.Liao. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 992 (1955)
93. L.P.Biró, L.Hevesi, P.Lambin. *Nanopages*, **5**, 1 (2010)
94. M.Murakami, S.Iijima, Y.Susumu. *J. Appl. Phys.*, **60**, 3856 (1986)
95. R.R.Nair, W.Ren, R.Jalil, I.Riaz, V.G.Kravets, L.Britnell, P.Blake, F.Schedin, A.S.Mayorov, S.Yuan, M.I.Katsnelson, H.M.Cheng, W.Strupinski, L.G.Bulusheva, A.V.Okotrub, I.V.Grigorieva, A.N.Grigorenko, K.S.Novoselov, A.K.Geim. *Small*, **6**, 2877 (2010)
96. Y.Shao, J.Wang, H.Wu, J.Liu, I.Aksay, Y.Lin. *Electroanalysis*, **22**, 1027 (2010)
97. T.Kuilaa, S.Bosea, A.K.Mishrab, P.Khanraa, N.H.Kimc, J.H.Leeabc. *Prog. Mater. Sci.*, **57**, 1061 (2012)
98. L.Yan, Y.B.Zheng, F.Zhao, S.Li, X.Gao, B.Xu, P.S.Weiss, Y.Zhao. *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 97 (2011)
99. I.V.Zaporotskova, A.O.Litinskii, L.A.Chernozatonskii. *JETP Lett.*, **66**, 841 (1997) [*Письма в ЖЭТФ*, **66**, 799 (1997)]

100. T.Y.Astakhova, G.A.Vinogradov, O.D.Gurin, M.Menon. *Russ. Chem. Bull., Eng.Transl.*, **51**, 764 (2002) [*Изв. АН. Сер. хим.*, 704 (2002)]
101. P.Ruffieux, O.Grining, M.Bielmann, P.Mauron, L.Schlapbach, P.Grining. *Phys. Rev. B*, **66**, 245416 (2002)
102. M.H.F.Sluiser, Y.Kawazoe. *Phys. Rev. B*, **68**, 085410 (2003)
103. J.O.Sofa, A.S.Chaudhari, G.D.Barber. *Phys. Rev. B*, **75**, 153401 (2007)
104. O.Leeaerts, H.Peelaers, A.D.Hernández-Nieves, B.Partoens, F.M.Peeters. *Phys. Rev. B*, **82**, 195436 (2010)
105. V.I.Artyukhov, L.A.Chernozatonskii. *J. Phys. Chem. A*, **114**, 5389 (2010)
106. A.Bhattacharya, S.Bhattacharya, C.Majumder, G.P.Das. *Phys. Rev. B*, **83**, 033404 (2011)
107. D.C.Elias, R.R.Nair, T.M.G.Mohiuddin, S.V.Morozov, P.Blake, M.P.Halsall, A.C.Ferrari, D.W.Boukhvalov, M.I.Katsnelson, A.K.Geim. *Science*, **323**, 610 (2009)
108. Z.Luo, T.Yu, K.Kim, Z.Ni, Y.You, S.Lim, Z.Shen, S.Wang, J.Lin. *ACS Nano*, **3**, 1781 (2009)
109. Y.Lin, F.Ding, B.I.Yakobson. *Phys. Rev. B*, **78**, 041402(R) (2008)
110. M.Z.S.Flores, P.A.S.Autreto, S.B.Legoas, D.S.Galvao. *Nanotechnology*, **20**, 465704 (2009)
111. H.Gao, L.Wang, J.Zhao, F.Ding, L.Jianping. *J. Phys. Chem. C*, **115**, 3236 (2011)
112. L.A.Chernozatonskii, D.G.Kvashnin, P.B.Sorokin, A.G.Kvashnin, J.Brüning. *J. Phys. Chem. C*, **116**, 20035 (2012)
113. E.J.Duplock, M.Scheffler, P.J.D.Lindan. *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 225502 (2004)
114. L.A.Chernozatonskii, P.B.Sorokin, E.É.Belova, J.Brüning, A.S.Fedorov. *JETP Lett.*, **85**, 77 (2007) [*Письма в ЖЭТФ*, **85**, 84 (2007)]
115. L.Hornekr, Ž.Šljivančanin, W.Xu, R.Otero, E.Rauls, I.Stensgaard, E.Lægsgaard, B.Hammer, F.Besenbacher. *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 156104 (2006)
116. L.A.Chernozatonskii, P.B.Sorokin. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 3225 (2010)
117. L.Nilsson, Ž.Šljivančanin, R.Balog, W.Xu, T.Linderoth, E.Lægsgaard, I.Stensgaard, B.Hammer, F.Besenbacher, L.Hornekr. *Carbon*, **50**, 2052 (2012)
118. L.A.Chernozatonskii, P.B.Sorokin. *Phys. Status Solidi, B*, **245**, 2086 (2008)
119. L.A.Chernozatonskii, A.A.Artyukh, D.G.Kvashnin. *JETP Lett.*, **95**, 266 (2012) [*Письма в ЖЭТФ*, **95**, 290 (2012)]
120. P.Sessi, J.R.Guest, M.Bode, N.P.Guisinger. *Nano Lett.*, **9**, 4343 (2009)
121. H.Zhang, Y.Miyamoto, A.Rubio. *Phys. Rev. B*, **85**, 201409(R) (2012)
122. R.Balog, B.Jørgensen, L.Nilsson, M.Andersen, E.Rienks, M.Bianchi, M.Fanetti, E.Lægsgaard, A.Baraldi, S.Lizzit, Ž.Šljivančanin, F.Besenbacher, B.Hammer, T.G.Pedersen, P.Hofmann, L.Hornekr. *Nat. Mater.*, **9**, 315 (2010)
123. S.Ryu, M.Y.Han, J.Maultzsch, T.F.Heinz, P.Kim, M.L.Steigerwald, L.E.Brus. *Nano Lett.*, **8**, 4597 (2008)
124. Z.Sun, C.L.Pint, D.C.Marciano, C.Zhang, J.Yao, G.Ruan, Z.Yan, Y.Zhu, R.H.Hauge, J.M.Tour. *Nat. Commun.*, **2**, 559 (2011)
125. J.Kim, L.J.Cote, F.Kim, J.Huang. *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 260 (2009)
126. L.A.Openov, A.I.Podlivaev. *JETP Lett.*, **90**, 459 (2009) [*Письма в ЖЭТФ*, **90**, 505 (2009)]
127. L.F.Huang, X.H.Zheng, G.R.Zhang, L.L.Li, Z.Zeng. *J. Phys. Chem. C*, **115**, 21088 (2011)
128. Z.M.Ao, A.D.Hernández-Nieves, F.M.Peeters, S.Li. *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 233109 (2010)
129. Y.Li, Z.Zhou, P.Shen, Z.Chen. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 15043 (2009)
130. H.Sahin, C.Ataca, S.Ciraci. *Phys. Rev. B*, **81**, 205417 (2010)
131. Y.H.Lu, Y.P.Feng. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 20841 (2009)
132. Y.Kita, N.Watanabe, Y.Fujii. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3832 (1979)
133. J.T.Robinson, J.S.Burgess, C.E.Junkermeier, S.C.Badescu, T.L.Reinecke, F.K.Perkins, M.K.Zalalutdniov, J.W.Baldwin, J.C.Culbertson, P.E.Sheehan, E.S.Snow. *Nano Lett.*, **10**, 3001 (2010)
134. H.Touhara, K.Kadono, Y.Fujii, N.Watanabe. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **544**, 7 (1987)
135. N.Watanabe. *Solid State Ionics*, **1**, 87 (1980)
136. K.N.Kudin, G.E.Scuseria, B.I.Yakobson. *Phys. Rev. B*, **64**, 235406 (2001)
137. K.N.Kudin, H.F.Bettinger, G.E.Scuseria. *Phys. Rev. B*, **63**, 045413 (2001)
138. S.H.Cheng, K.Zou, F.Okino, H.R.Gutierrez, A.Gupta, N.Shen, P.C.Eklund, J.O.Sofa, J.Zhu. *Phys. Rev. B*, **81**, 205435 (2010)
139. R.Zbořil, F.Karlický, A.B.Bourlinos, T.A.Steriotis, A.K.Stubos, V.Georgakilas, K.Šafařová, D.Jančík, C.Trapalis, M.Otyepka. *Small*, **6**, 2885 (2010)
140. K.J.Jeon, Z.Lee, E.Pollak, L.Moreschini, A.Bostwick, C.M.Park, R.Mendelsberg, V.Radmilovic, R.Kostecki, T.J.Richardson, E.Rotenberg. *ACS Nano*, **5**, 1042 (2011)
141. A.B.Bourlinos, K.Safarova, K.Siskova, R.Zbořil. *Carbon*, **50**, 1425 (2012)
142. F.Withers, M.Dubois, A.K.Savchenko. *Phys. Rev. B*, **82**, 073403 (2010)
143. D.K.Samarakoon, Z.Chen, C.Nicolas, X.Q.Wang. *Small*, **7**, 965 (2011)
144. E.Muñoz, A.K.Singh, M.A.Ribas, E.S.Penev, B.I.Yakobson. *Diam. Relat. Mater.*, **19**, 368 (2010)
145. J.C.Charlier, X.Gonze, J.P.Michenaud. *Phys. Rev. B*, **47**, 16162 (1993)
146. Y.Takagi, K.Kusakabe. *Phys. Rev. B*, **65**, 121103 (2002)
147. F.Withers, T.H.Bointon, M.Dubois, S.Russo, M.F.Craciun. *Nano Lett.*, **11**, 3912 (2011)
148. D.R.Dreyer, S.Park, C.W.Bielawski, R.S.Ruoff. *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 228 (2009)
149. D.A.Stewart, K.A.Mkhoyan. In *Graphene Nanoelectronics. Metrology, Synthesis, Properties and Applications*. (Ed. H.Raza). Springer, Berlin; Heidelberg, 2012. P. 435
150. S.Mao, H.Pu, J.Chen. *RSC Adv.*, **2**, 2643 (2012)
151. B.C.Brodie. *Philos. Trans. R. Soc. London*, **149**, 249 (1859)
152. L.Staudenmaier. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **31**, 1481 (1898)
153. W.S.Hummers Jr., R.E.Offeman. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1958)
154. U.Hofmann, R.Holst. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **72**, 754 (1939)
155. G.Ruess. *Monatsh. Chem.*, **76**, 381 (1947)
156. W.Scholz, H.P.Boehm. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **369**, 327 (1969)
157. T.Nakajima, A.Mabuchi, R.Hagiwara. *Carbon*, **26**, 357 (1988)
158. A.Lerf, H.He, M.Forster, J.Klinowski. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4477 (1998)
159. T.Szabó, O.Berkesi, P.Forgó, K.Josepovits, Y.Sanakis, D.Petridis, I.Dékány. *Chem. Mater.*, **18**, 2740 (2006)
160. D.Pandey, R.Reifenberger, R.Piner. *Surf. Sci.*, **602**, 1607 (2008)
161. H.K.Jeong, M.H.Jin, K.P.So, S.C.Lim, Y.H.Lee. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**, 065418 (2009)
162. Z.Luo, P.M.Vora, E.J.Mele, A.T.C.Johnson, J.M.Kikkawa. *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 111909 (2009)
163. G.E.da, Y.Y.Lin, C.Mattevi, H.Yamaguchi, H.A.Chen, I.S.Chen, C.W.Chen, M.Chhowalla. *Adv. Mater.*, **22**, 505 (2010)
164. D.W.Boukhvalov, M.I.Katsnelson. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10697 (2008)
165. J.Ito, J.Nakamura, A.Natori. *J. Appl. Phys.*, **103**, 113712 (2008)
166. J.A.Yan, L.Xian, M.Y.Chou. *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 086802 (2009)
167. S.Stankovich, D.A.Dikin, R.D.Piner, K.A.Kohlhaas, A.Kleinhammes, Y.Jia, Y.Wu, S.T.Nguyen, R.S.Ruoff. *Carbon*, **45**, 1558 (2007)
168. H.Chen, M.B.Müller, K.J.Gilmore, G.G.Wallace, D.Li. *Adv. Mater.*, **20**, 3557 (2008)

169. S.Park, J.An, I.Jung, R.D.Piner, S.J.An, X.Li, A.Velamakanni, R.S.Ruoff. *Nano Lett.*, **9**, 1593 (2009)
170. V.C.Tung, M.J.Allen, Y.Yang, R.B.Kaner. *Nat. Nanotechnol.*, **4**, 25 (2009)
171. D.Li, M.B.Müller, S.Gilje, R.B.Kaner, G.G.Wallace. *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 101 (2008)
172. H.Wang, J.T.Robinson, X.Li, H.Dai. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 9910 (2009)
173. Y.Xu, H.Bai, G.Lu, C.Li, G.Shi. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5856 (2008)
174. C.Y.Su, Y.Xu, W.Zhang, J.Zhao, A.Liu, X.Tang, C.H.Tsai, Y.Huang, L.J.Li. *ACS Nano*, **4**, 5285 (2010)
175. D.R.Dreyer, S.Murali, Y.Zhu, R.S.Ruoff, C.W.Bielawski. *J. Mater. Chem.*, **21**, 3443 (2011)
176. Y.Si, E.T.Samulski. *Nano Lett.*, **8**, 1679 (2008)
177. W.Gao, L.B.Aleman, L.Ci, P.M.Ajayan. *Nat. Chem.*, **1**, 403 (2009)
178. H.J.Shin, K.K.Kim, A.Benayad, S.M.Yoon, H.K.Park, I.S.Jung, M.H.Jin, H.K.Jeong, J.M.Kim, J.Y.Choi, Y.H.Lee. *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 1987 (2009)
179. R.Wang, J.Sun, L.Gao, C.Xu, J.Zhang, Y.Liu. *Nanoscale*, **3**, 904 (2011)
180. S.Pei, J.Zhao, J.Du, W.Ren, H.M.Cheng. *Carbon*, **48**, 4466 (2010)
181. I.K.Moon, J.Lee, R.S.Ruoff, H.Lee. *Nat. Commun.*, **1**, 73 (2010)
182. X.Fan, W.Peng, Y.Li, X.Li, S.Wang, G.Zhang, F.Zhang. *Adv. Mater.*, **20**, 4490 (2008)
183. S.Park, J.An, R.D.Piner, I.Jung, D.Yang, A.Velamakanni, S.T.Nguyen, R.S.Ruoff. *Chem. Mater.*, **20**, 6592 (2008)
184. Z.J.Fan, W.Kai, J.Yan, T.Wei, L.J.Zhi, J.Feng, Y.M.Ren, L.P.Song, F.Wei. *ACS Nano*, **5**, 191 (2010)
185. Z.Fan, K.Wang, T.Wei, J.Yan, L.Song, B.Shao. *Carbon*, **48**, 1686 (2010)
186. X.Li, H.Wang, J.T.Robinson, H.Sanchez, D.Georgi, H.Dai. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 15939 (2009)
187. D.Long, W.Li, L.Ling, J.Miyawaki, I.Mochida, S.H.Yoon. *Langmuir*, **26**, 16096 (2010)
188. O.C.Compton, D.A.Dikin, K.W.Putz, L.C.Brinson, S.T.Nguyen. *Adv. Mater.*, **22**, 892 (2010)
189. W.Chen, L.Yan, P.R.Bangal. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 19885 (2010)
190. T.Zhou, F.Chen, K.Liu, H.Deng, Q.Zhang, J.Feng, Q.Fu. *Nanotechnology*, **22**, 045704 (2011)
191. S.Mao, K.Yu, S.Cui, Z.Bo, G.Lu, J.Chen. *Nanoscale*, **3**, 2849 (2011)
192. S.Wakelanda, R.Martinez, J.K.Greyb, C.C.Luhrsa. *Carbon*, **48**, 3463 (2010)
193. F.Yang, Y.Liu, L.Gao, J.Sun. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 22085 (2010)
194. M.J.Fernandez-Merino, L.Guardia, J.I.Paredes, S.Villar-Rodil, P.Solis-Fernandez, A.Martinez-Alonso, J.M.D.Tascon. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 6426 (2010)
195. S.Dubin, S.Gilje, K.Wang, V.C.Tung, K.Cha, A.S.Hall, J.Farrar, R.Varshneya, Y.Yang, R.B.Kaner. *ACS Nano*, **4**, 3845 (2010)
196. S.M.Kang, S.Park, D.Kim, S.Y.Park, R.S.Ruoff, H.Lee. *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 108 (2011)
197. J.Liu, S.Fu, B.Yuan, Y.Li, Z.Deng. *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 7279 (2010)
198. G.Williams, B.Seger, P.V.Kamat. *ACS Nano*, **2**, 1487 (2008)
199. O.Akhavan, M.Abdolhad, A.Esfandiari, M.Mohatashamifar. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 12955 (2010)
200. Y.Qiana, S.Lub, F.Gaoc. *Mater. Lett.*, **65**, 56 (2011)
201. E.C.Salas, Z.Sun, A.Lüttge, J.M.Tour. *ACS Nano*, **4**, 4852 (2010)
202. W.Chen, L.Yan, P.R.Bangal. *Carbon*, **48**, 1146 (2010)
203. Y.Zhu, S.Murali, M.D.Stoller, A.Velamakanni, R.D.Piner, R.S.Ruoff. *Carbon*, **48**, 2118 (2010)
204. V.N.Gorshenev. *Russ. J. Phys. Chem. B*, **5**, 780 (2011)
205. L.Cote, R.Cruz-Silva, J.Huang. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 1170 (2009)
206. D.A.Sokolov, K.R.Shepperd, T.M.Orlando. *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 2633 (2010)
207. M.Baraket, S.G.Walton, Z.Wei, E.H.Lock, J.T.Robinson, P.Sheehan. *Carbon*, **48**, 3382 (2010)
208. P.Yao, P.Chen, L.Jiang, H.Zhao, H.Zhu, D.Zhou, W.Hu, B.H.Han, M.Liu. *Adv. Mater.*, **22**, 5008 (2010)
209. Z.Wei, D.Wang, S.Kim, S.Y.Kim, Y.Hu, M.K.Yakes, A.R.Laracuente, Z.Dai, S.R.Marder, C.Berger. *Science*, **328**, 1373 (2010)
210. D.Yang, A.Velamakanni, G.Bozoklu, S.Park, M.Stoller, R.D.Piner, S.Stankovich, I.Jung, D.A.Field, C.A.Ventrice Jr., R.S.Ruoff. *Carbon*, **47**, 145 (2009)
211. Y.Zhu, M.D.Stoller, W.Cai, A.Velamakanni, R.D.Piner, D.Chen, R.S.Ruoff. *ACS Nano*, **4**, 1227 (2010)
212. D.Wei, Y.Liu, Y.Wang, H.Zhang, L.Huang, G.Yu. *Nano Lett.*, **9**, 666 (2009)
213. N.Lia, Z.Wang, K.Zhao, Z.Shi, Z.Gu, S.Xu. *Carbon*, **48**, 255 (2010)
214. L.S.Panchakarla, K.S.Subrahmanyam, S.K.Saha, A.Govindaraj, H.R.Krishnamurthy, U.V.Waghmare, C.N.R.Rao. *Adv. Mater.*, **21**, 4726 (2009)
215. C.T.Hach, L.E.Jones, C.Crossland, P.A.Thrower. *Carbon*, **37**, 221 (1999)
216. M.Endo, T.Hayashi, S.H.Hong, T.Enoki, M.S.Dresselhaus. *J. Appl. Phys.*, **90**, 5670 (2001)
217. K.Yuge. *Phys. Rev. B*, **79**, 144109 (2009)
218. L.Ci, L.Song, C.Jin, D.Jariwala, D.Wu, Y.Li, A.Srivastava, Z.F.Wang, K.Storr, L.Balicas, F.Liu, P.M.Ajayan. *Nat. Mater.*, **9**, 430 (2010)
219. Y.Gao, Y.Zhang, P.Chen, Y.Li, M.Liu, T.Gao, D.Ma, Y.Chen, Z.Cheng, X.Qiu, W.Duan, Z.Liu. *Nano Lett.*, **13**, 3439 (2013)
220. E.G.Gal'pern, V.V.Pinyaskin, I.V.Stankevich, L.A.Chernozatonskii. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 705 (1997)
221. L.A.Chernozatonskii, E.G.Gal'pern, I.V.Stankevich, Y.K.Shimkus. *Carbon*, **37**, 117 (1999)
222. S.Bhowmick, A.K.Singh, B.I.Yakobson. *J. Phys. Chem. C*, **115**, 9889 (2011)
223. Y.Ding, Y.Wang, J.Ni. *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 123105 (2009)
224. L.Song, L.Ci, H.Lu, P.B.Sorokin, C.Jin, J.Ni, A.G.Kvashnin, D.G.Kvashnin, J.Lou, B.I.Yakobson, P.M.Ajayan. *Nano Lett.*, **10**, 3209 (2010)
225. P.Sutter, R.Cortes, J.Lahiri, E.Sutter. *Nano Lett.*, **12**, 4869 (2012)
226. M.P.Levendorf, C.J.Kim, L.Brown, P.Y.Huang, R.W.Havener, D.A.Muller, J.Park. *Nature (London)*, **488**, 627 (2012)
227. I.I.Naumov, A.M.Bratkovsky. *Phys. Rev. B*, **84**, 245444 (2011)
228. J.Hicks, A.Tejada, A.Taleb-Ibrahimi, M.Nevius, F.Wang, K.Shepperd, J.Palmer, F.Bertran, P.Le Fèvre, J.Kunc, W.A.de Heer, C.Berger, E.H.Conrad. *Nat. Phys.*, **9**, 49 (2013)
229. L.A.Chernozatonskii, P.B.Sorokin, A.G.Kvashnin, D.G.Kvashnin. *JETP Lett.*, **90**, 134 (2009) [*Письма в ЖЭТФ*, **90**, 144 (2009)]
230. V.N.Mitkin. *J. Struct. Chem.*, **44**, 82 (2003) [*Журн. структ. химии*, **44**, 99 (2003)]
231. L.A.Chernozatonskii, P.B.Sorokin, A.A.Kuzubov, B.P.Sorokin, A.G.Kvashnin, D.G.Kvashnin, P.V.Avramov, B.I.Yakobson. *J. Phys. Chem. C*, **115**, 132 (2011)
232. D.K.Samarakoon, X.Q.Wang. *ACS Nano*, **4**, 4126 (2010)
233. H.J.McSkimin, P.Andreatch. *J. Appl. Phys.*, **43**, 2944 (1972)
234. O.Lenaerts, B.Partoens, F.M.Peeters. *Phys. Rev. B*, **80**, 245422 (2009)
235. L.Zhu, H.Hu, Q.Chen, S.Wang, J.Wang, F.Ding. *Nanotechnology*, **22**, 185202 (2011)
236. L.A.Chernozatonskii, B.N.Mavrin, P.B.Sorokin. *Phys. Status Solidi, B*, **249**, 1550 (2012)
237. A.C.Ferrari, J.C.Meyer, V.Scardaci, C.Casiraghi, M.Lazzeri, F.Mauri, S.Piscanec, D.Jiang, K.S.Novoselov, S.Roth, A.K.Geim. *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 187401 (2006)
238. C.Cong, T.Yu, K.Sato, J.Shang, R.Saito, G.F.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus. *ACS Nano*, **5**, 8760 (2011)



239. R.Ruoff. *Nature (London)*, **483**, S42 (2012)
240. A.B.Dalton, S.Collins, E.Mucoz, J.M.Razal, V.H.Ebron, J.P.Ferraris, J.N.Coleman, B.G.Kim, R.H.Baughman. *Nature (London)*, **423**, 703 (2003)
241. S.Stankovich, D.A.Dikin, G.H.B.Dommett, K.M.Kohlhaas, E.J.Zimney, E.A.Stach, R.D.Piner, S.T.Nguyen, R.S.Ruoff. *Nature (London)*, **442**, 282 (2006)
242. S.Watcharotone, D.A.Dikin, S.Stankovich, R.Piner, I.Jung, G.H.B.Dommett, G.Evmenenko, S.E.Wu, S.F.Chen, C.P.Liu, S.T.Nguyen, R.S.Ruoff. *Nano Lett.*, **7**, 1888 (2007)
243. D.Cai, M.Song, C.Xu. *Adv. Mater.*, **20**, 1706 (2008)
244. C.C.Chen, C.F.Chen, I.H.Lee, C.L.Lin. *Diamond Relat. Mater.*, **14**, 1897 (2005)
245. D.Kondo, S.Sato, Y.Awano. *Appl. Phys. Exp.*, **1**, 074003 (2008)
246. E.F.Sheka, L.A.Chernozatonskii. *J. Comput. Theor. Nanosci.*, **7**, 1814 (2010)
247. C.Li, Z.Li, H.Zhu, K.Wang, J.Wei, X.Li, P.Sun, H.Zhang, D.Wu. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 14008 (2010)
248. Y.K.Kim, D.H.Min. *Langmuir*, **25**, 11302 (2009)
249. D.H.Lee, J.E.Kim, T.H.Han, J.W.Hwang, S.Jeon, S.Y.Choi, S.H.Hong, W.J.Lee, R.S.Ruoff, S.O.Kim. *Adv. Mater.*, **22**, 1247 (2010)
250. C.L.Pint, N.T.Alvarez, R.H.Hauge. *Nano Res.*, **2**, 526 (2009)
251. Z.Yan, L.Ma, Y.Zhu, I.Lahiri, M.G.Hahm, Z.Liu, S.Yang, C.Xiang, W.Lu, Z.Peng, Z.Sun, C.Kittrell, J.Lou, W.Choi, P.M.Ajayan, J.M.Tour. *ACS Nano*, **7**, 58 (2012)
252. T.Saito, H.Chiba, T.Ito, T.Ogino. *Carbon*, **48**, 1305 (2010)
253. Q.Su, Y.Liang, X.Feng, K.Müllen. *Chem. Commun.*, **46**, 8279 (2010)
254. D.Yu, L.Dai. *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 467 (2009)
255. U.Khan, I.O'Connor, Y.K.Gun'ko, J.N.Coleman. *Carbon*, **48**, 2825 (2010)
256. R.Lv, T.Cui, M.S.Jun, Q.Zhang, A.Cao, D.S.Su, Z.Zhang, S.H.Yoon, J.Miyawaki, I.Mochida, F.Kang. *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 999 (2011)
257. L.A.Chernozatonskii, E.F.Sheka, A.A.Artyukh. *JETP Lett.*, **89**, 352 (2009) [*Письма в ЖЭТФ*, **89**, 412 (2009)]
258. L.A.Chernozatonskii, P.B.Sorokin. *ECS Transact.*, **19**, 35 (2009)
259. A.A.Artyukh, L.A.Chernozatonskii, P.B.Sorokin. *Phys. Status Solidi, B*, **247**, 2927 (2010)
260. Y.Li, F.Sun, H.Li. *J. Phys. Chem. C*, **115**, 18459 (2011)
261. D.Xia, Q.Xue, J.Xie, H.Chen, C.Lv, F.Besenbacher, M.Dong. *Small*, **6**, 2010 (2010)
262. I.V.Lebedeva, A.M.Popov, A.A.Knizhnik, A.N.Khlobystov, B.V.Potapkin. *Nanoscale*, **4**, 4522 (2012)
263. Y.H.Ho, Y.H.Chiu, J.M.Lu, M.F.Lin. *Physica E*, **42**, 744 (2010)
264. V.V.Ivanovskaya, A.Zobelli, P.Wagner, M.I.Heggie, P.R.Bridson, M.J.Rayson, C.P.Ewels. *Phys. Rev. Lett.*, **107**, 065502 (2011)
265. M.A.Akhukov, S.Yuan, A.Fasolino, M.I.Katsnelson. *New J. Phys.*, **14**, 123012 (2012)
266. V.Joussemaume, J.Cuzzocrea, N.Bernier, V.T.Renard. *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 123103 (2011)
267. X.Lu, H.Dou, B.Gao, C.Yuan, S.Yang, L.Hao, L.Shen, X.Zhang. *Electrochim. Acta*, **56**, 5115 (2011)
268. J.Yan, T.Wei, Z.Fan, W.Qian, M.Zhang, X.Shen, F.Wei. *J. Power Sources*, **195**, 3041 (2010)
269. Z.Fan, J.Yan, L.Zhi, Q.Zhang, T.Wei, J.Feng, M.Zhang, W.Qian, F.Wei. *Adv. Mater.*, **22**, 3723 (2010)
270. P.Chen, X.Wu, J.Lin, K.L.Tan. *Science*, **285**, 91 (1999)
271. C.Ataca, E.Aktürk, S.Ciraci, H.Ustunel. *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 043123 (2008)
272. C.Ataca, E.Aktürk, S.Ciraci. *Phys. Rev. B*, **79**, 41406 (2009)
273. H.Lee, J.Ihm, M.L.Cohen, S.G.Louie. *Nano Lett.*, **10**, 793 (2010)
274. L.Y.Antipina, P.V.Avramov, S.Sakai, H.Naramoto, M.Ohtomo, S.Entani, Y.Matsumoto, P.B.Sorokin. *Phys. Rev. B*, **86**, 085435 (2012)
275. G.J.Kubas. *J. Organomet. Chem.*, **635**, 37 (2001)
276. S.Bhattacharya, A.Bhattacharya, G.P.Das. *J. Phys. Chem. C*, **116**, 3840 (2011)
277. H.Q.Zhu, Y.M.Zhang, L.Yue, W.S.Li, G.L.Li, D.Shu, H.Y.Chen. *J. Power Sources*, **184**, 637 (2008)
278. M.P.Ramuz, M.Vosgueritchian, P.Wei, C.Wang, Y.Gao, Y.Wu, Y.Chen, Z.Bao. *ACS Nano*, **6**, 10384 (2012)
279. Z.Wang, J.Wang, Z.Li, P.Gong, X.Liu, L.Zhang, J.Ren, H.Wang, S.Yang. *Carbon*, **50**, 5403 (2012)
280. Z.-D.Huang, B.Zhang, S.-W.Oh, Q.-B.Zheng, X.-Y.Lin, N.Yousefi, J.-K.Kim. *J. Mater. Chem.*, **22**, 3591 (2012)
281. A.Mathkar, T.N.Narayanan, L.B.Aleman, P.Cox, P.Nguyen, G.Gao, P.Chang, R.Romero-Aburto, S.A.Mani, P.M.Ajayan. *Part. Part. Syst. Character.*, **30**, 266 (2013)
282. I.Meric, M.Y.Han, A.F.Young, B.Ozyilmaz, P.Kim, K.L.Shepard. *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 654 (2008)
283. *Prospects of Graphene Transistors for High-Frequency Electronics — Printed Electronics World*. <http://www.printedelectronicsworld.com/articles/prospects-of-graphene-transistors-for-high-frequency-electronics-00005226.asp>
284. J.Zheng, L.Wang, R.Quhe, Q.Liu, H.Li, D.Yu, W.-N.Mei, J.Shi, Z.Gao, J.Lu. *Sci. Rep.*, **3**, 1314 (2013)
285. W.Lu, P.Soukiassian, J.Boeckl. *MRS Bull.*, **37**, 1119 (2012)
286. M.Xu, L.Tao, S.Minmin, H.Chen. *Chem. Rev.*, **113**, 3766 (2013)