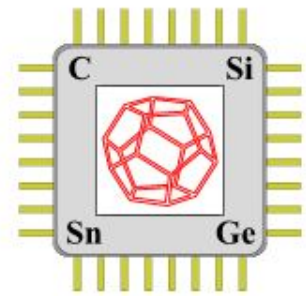




Белорусский государственный  
университет  
Физический факультет  
Кафедра физики полупроводников и  
наноэлектроники



# Графен: от существующего к возникающему

проф. Н.А. Поклонский

Лекция в минском Планетарии, 29 апреля 2017

# План

## лекции

1. Классические и квантовые низкоразмерные системы

2. Почему скользит графит? (Ковалентная химическая связь:  $\sigma$ - и  $\pi$ -электроны).

Слой графита толщиной в 1 атом углерода — графен!

Электроны и дырки (электронные вакансии в химической связи атомов C).



Свет и графен

3. *Vestigial semper adoret!*

П.Л. Капица. *Эксперимент. Теория. Практика* (М.: Наука, 1987)

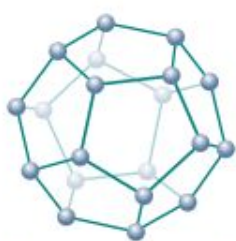
496 с.

4. ? — универсальный ключ

# 0-, 1-, 2-, 3-х мерные системы (из углерода)

## 0D

Карбо-  
додекаэдр  
 $C_{20}$



0.42 nm

## 1D

SWCNT  
*zigzag* (9,0)

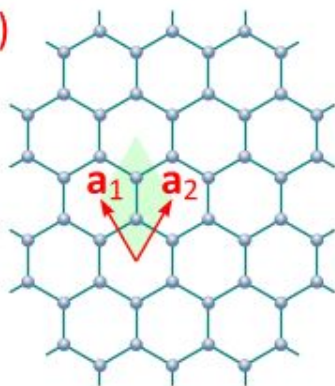


$\frac{9}{\pi} \sqrt{3} a_g$

$C(m,n)$

## 2D

Графен

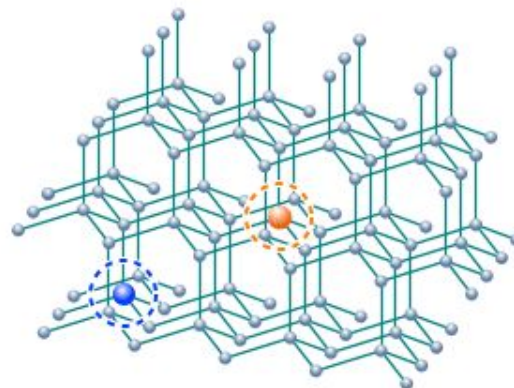


$$C(m,n) = ma_1 + na_2 \equiv (m,n)$$

$$a_g = a_{CC} = 0.142 \text{ nm}$$

## 3D

Алмаз  
(Dia:N,B)

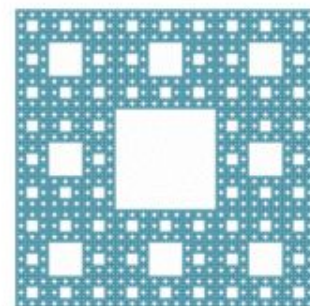


$$a_{\text{Dia}} = a_{CC} = 0.154 \text{ nm}$$

$$N_{\text{Dia}} \approx 1.76 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$$

## Фрактальная (d)

Квадрат  
Серпинского



$$d = \frac{\ln 8}{\ln 3} \approx 1.89$$

Пора с радикалами  
в кристаллической  
матрице алмаза

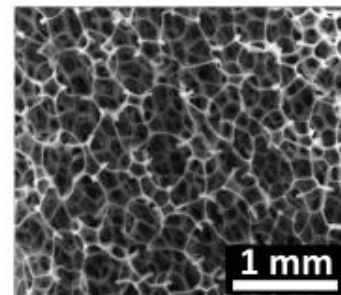


Элемент  
спинового стекла

*Низкоразмерная система* — консолидированная система многих частиц, протяженность которой вдоль хотя бы одного направления в пространстве координат сравнима с одним из параметров размерности длины, характеризующих состояния и/или процессы в системе.

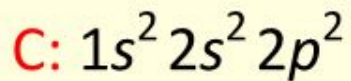
Изменяя размер, форму и/или взаимное расположение низкоразмерных систем, можно управлять свойствами состоящих из них наноструктурированных материалов без изменения их химического состава.

## Углеродная пена



1 mm





Алмаз

$a_{C-C} = 0.154 \text{ nm}$

Графит

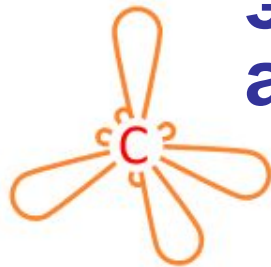
$a_{C-C} = 0.142 \text{ nm}$

$d = 0.341 \text{ nm}$

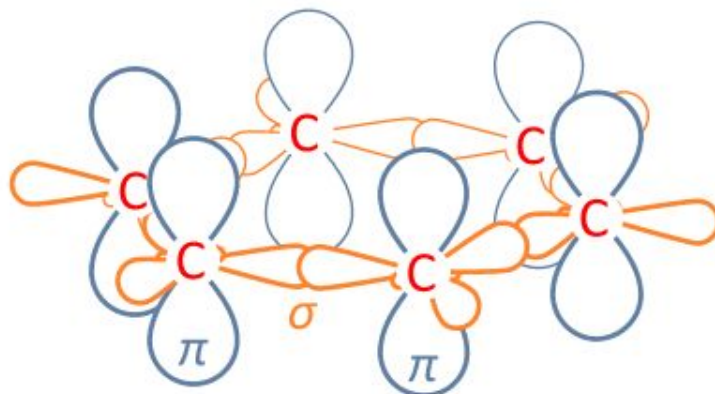
Карбин

$a_{C-C} = 0.128 \text{ nm}$

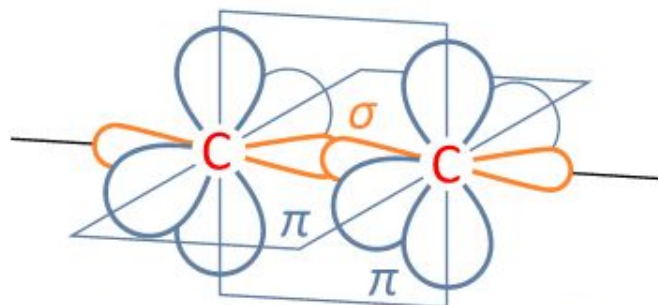
# Гибридизация электронных орбиталей атомов углерода



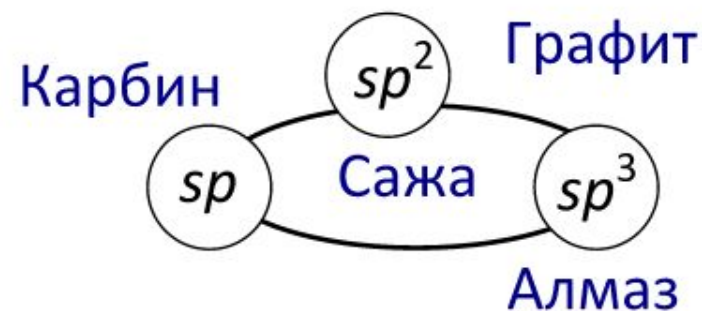
$sp^3: |2s\rangle, |2p_x\rangle, |2p_y\rangle, |2p_z\rangle$



$sp^2: |2s\rangle, |2p_x\rangle, |2p_y\rangle$



$sp: |2s\rangle, |2p_x\rangle$



# Алмазы: цари среди царей



Природный алмаз  
616 карат = 123 г



Диск из поликристаллического  
«дымчатого» CVD-алмаза  
( $\varnothing = 57$  mm, толщина 0.5 mm)

Точечная группа симметрии  $T_d$



Б.В. Спицын, Б.В. Дерягин.  
Способ наращивания граней алмаза.  
А.с. 339134 СССР. Заявл. 10.07.1956,  
№ 964957/716353; Оpubл. БИ. 1980. С. 323.

# Синтез монокристаллов алмаза

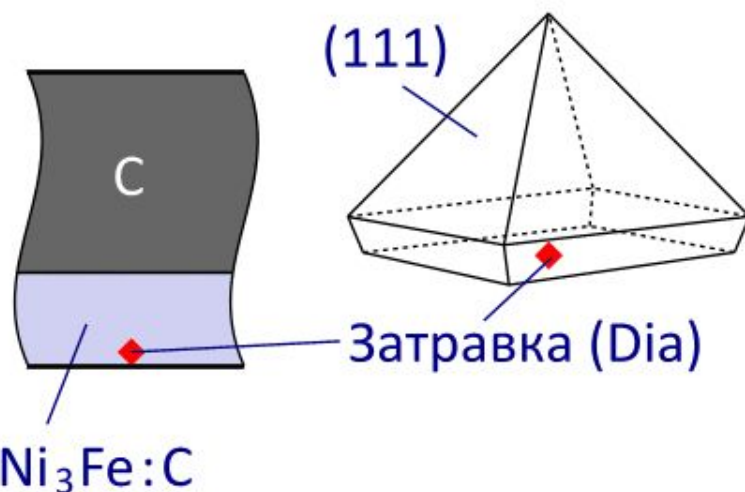
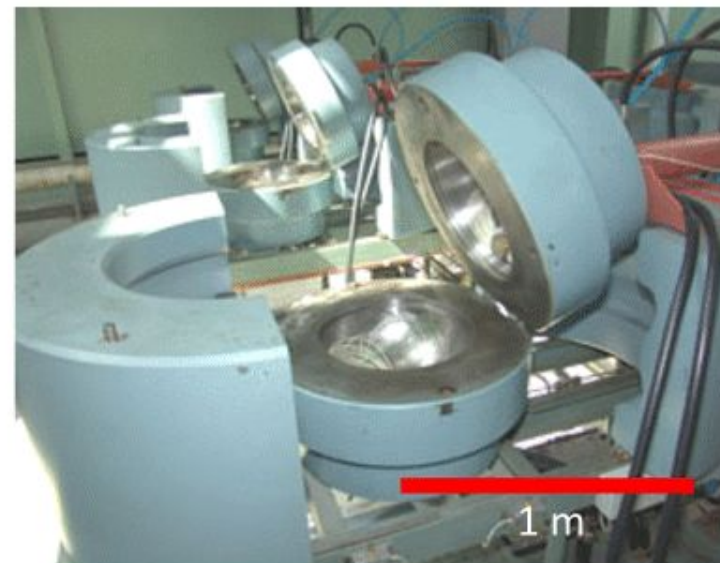
Ni-Fe-C

$P_s = 5.5 \text{ GPa}$

$T_s = 1500 \text{ }^\circ\text{C}$

$t_s \approx 70 \text{ h}$

$I \cdot U = 1.3 \text{ kW}$



1 carat = 200 mg  
1 atm =  $1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

Алмазы массой до 3 карат выращиваются на аппаратах типа «разрезная сфера» методом температурного градиента (РУП «Адамас» при Белорусском государственном университете, г. Минск).

В.С. Соловьев и др. Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 1, № 2, 31 (2000).

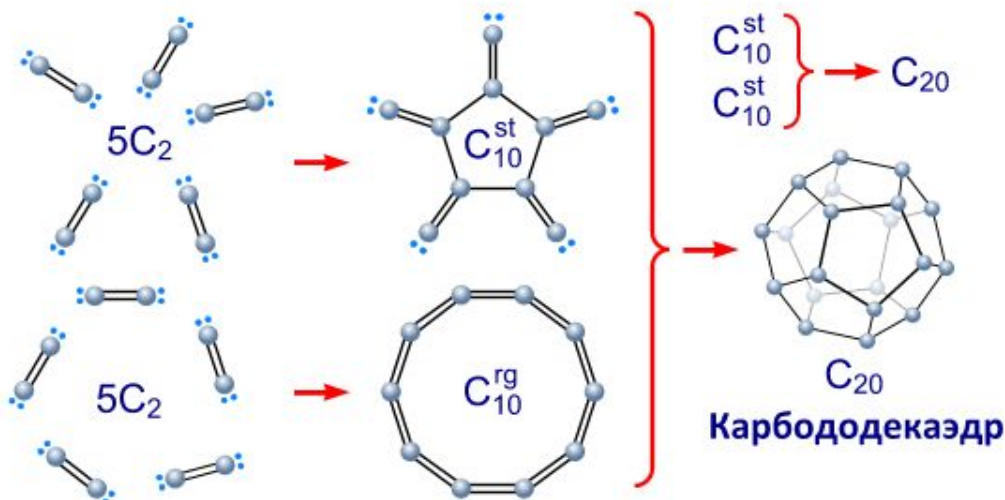




Биосфера Бакминстера Фуллера (Экспо-67, Монреаль, Канада)



# Формирование фуллеренов (в углеродной плазме)



## Фуллерит

( $T \approx 78$  К, ориентационное стекло)

$\frac{12}{13} C = \frac{98.89}{1.11}$   
 $^{13}C$  – NMR  
 $T = 300$  К: fcc, пластический кристалл  
**1.405 nm**

**$C_{60}$**   
 $a_p = 0.1384$  nm  
 $a_h = 0.1458$  nm  
**0.711 nm**



# Мир углерода ( $C: 1s^2 2s^2 2p^2$ )

$$C_p \propto T^3$$

Кубический  
Гексагональный

Алмаз

$sp^3$ -орбитали

$$4\sigma: |2s\rangle, |2p_x\rangle, |2p_y\rangle, |2p_z\rangle$$

$$a_{CC} = 0.154 \text{ nm}$$

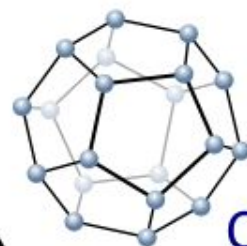
Плотность,  $g/cm^3$

Фуллерит	1.7
Графит	2.3
Алмаз	3.5

$sp^2$ -орбитали

$$3\sigma: |2s\rangle, |2p_x\rangle, |2p_y\rangle$$

$$\pi: |2s\rangle, |2p_z\rangle$$



$C_{20}$

Фуллерены

Баррелены

Нанотрубки

Графен

$sp$ -орбитали

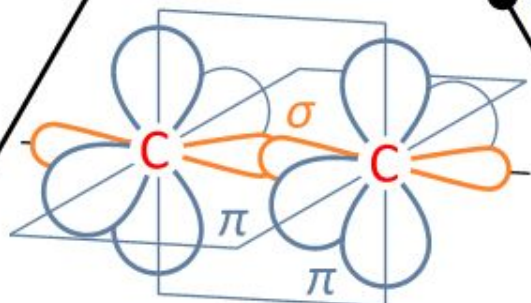
$$2\sigma: |2s\rangle, |2p_x\rangle$$

$$\pi: |2s\rangle, |2p_y\rangle$$

$$\pi: |2s\rangle, |2p_z\rangle$$

Полииновая форма  
 $\sim C \equiv C - C \equiv C - C \sim$

Кумуленовая форма  
 $\sim C = C = C = C = C \sim$



$$C_p \propto T$$

Карбин

$$a_{CC} = 0.128 \text{ nm}$$

$$d = 0.341 \text{ nm}$$

$$a_{CC} = 0.142 \text{ nm}$$

Графит

$$C_p \propto T^2$$

Гексагональный  
Ромбоэдрический

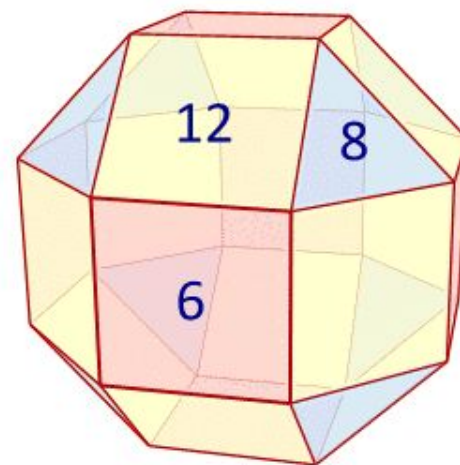




Архимед (287 — 212 до н.э.)



Национальная библиотека Беларуси (2006 г.)

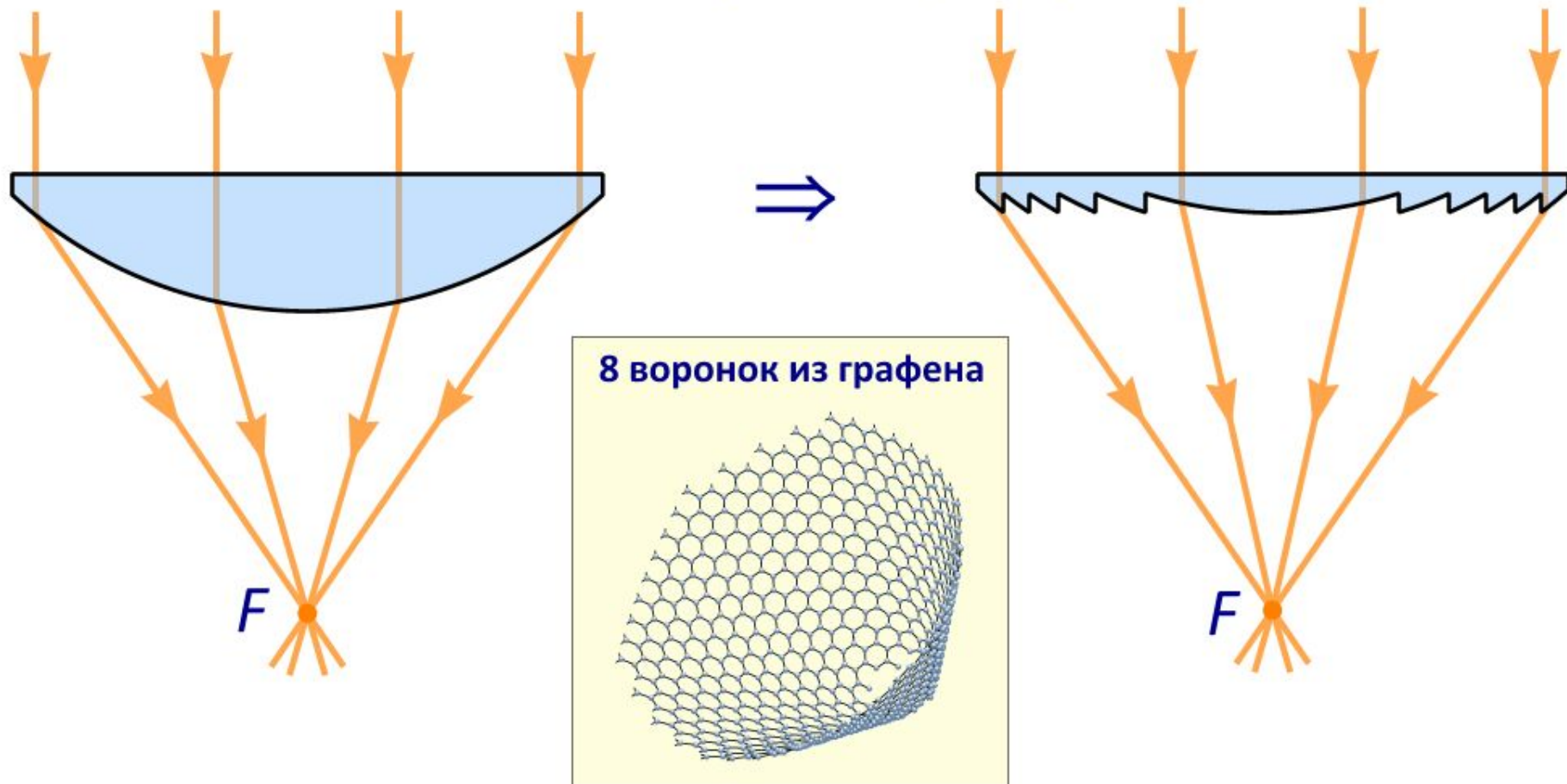


Ромбокубооктаэдр  
(2 типа симметрии; 1957 г.)



# 0D $\leftrightarrow$ 1D $\leftrightarrow$ 2D $\leftrightarrow$ 3D

Линза Френеля (1823 г.)



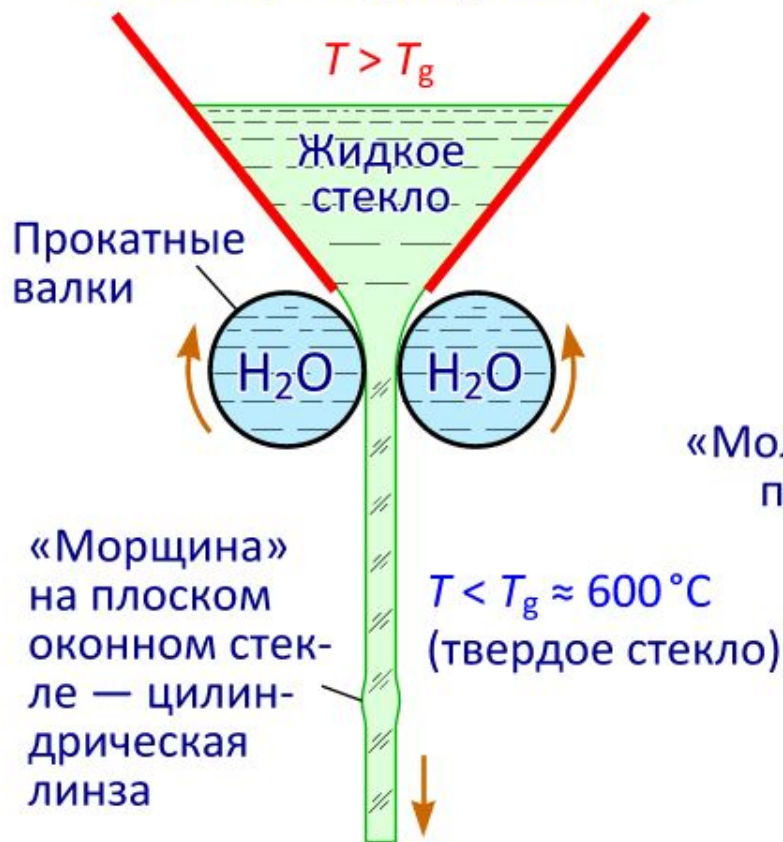
1. Р. Уинстон. *Неизображающая оптика*. В мире науки, № 5, 44–50 (1991).

1. N.A. Poklonski, S.A. Vyrko, A.T. Vlassov. *Bistable states of defects in graphene*. Contributed Papers of VII Int. Conf. Plasma physics and plasma technology (PPPT-7), Minsk, Sept. 17–21, 2012: In 2 vols. / V.I. Stepanov Institute of Physics, NASB (Minsk: Kovcheg, 2012) Vol. II, P. 511–514.

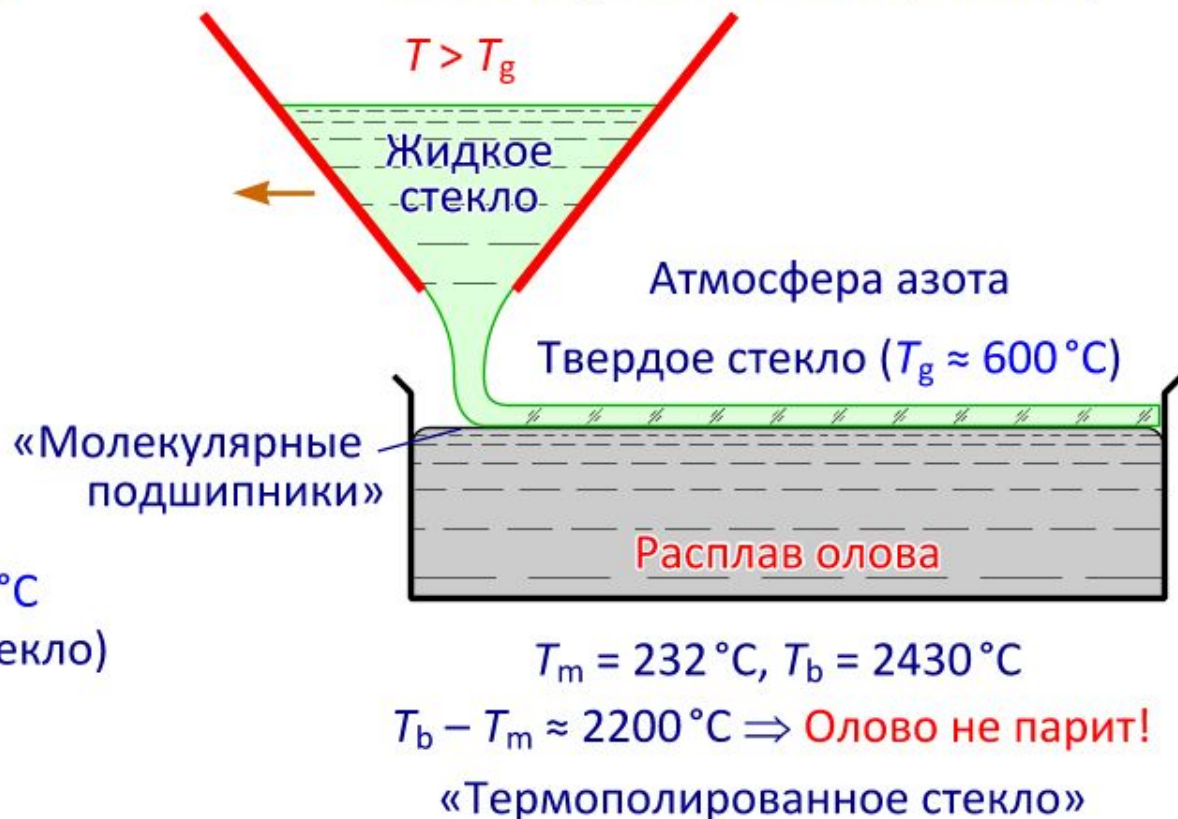
2. Н.А. Поклонский. *Концентраторы солнечного света*. Энциклопедия для школьников и студентов. В 12 т. Т. 4. Мир техники / под общ. ред. Н.А. Поклонского (Минск: Беларус. Энцыкл. імя П. Броўкі, 2012) 712 с.

# Две технологии изготовления плоского стекла

1902 г. (Э. Фурко, Бельгия)



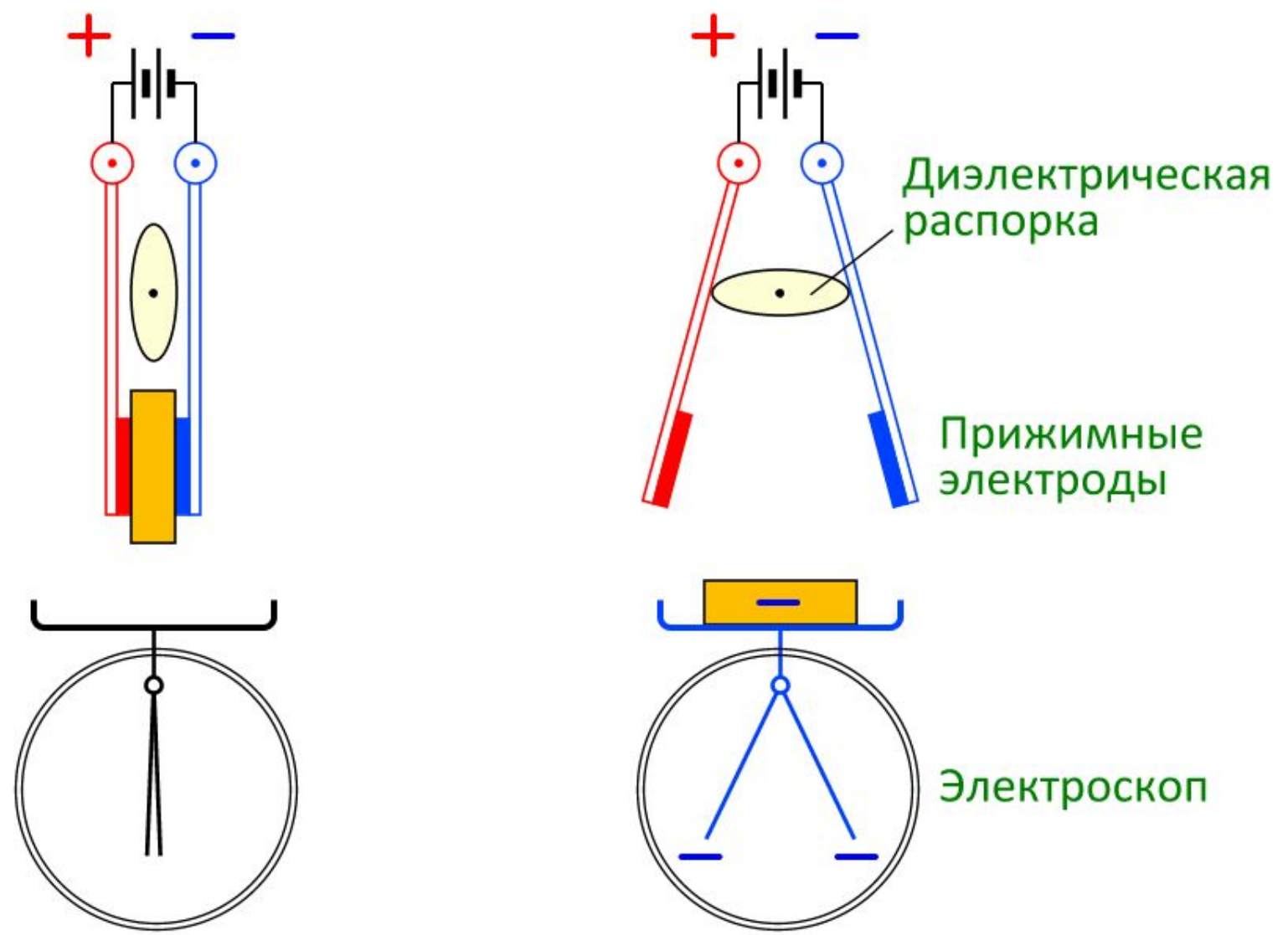
1952 г. (А. Пилкингтон, Англия)



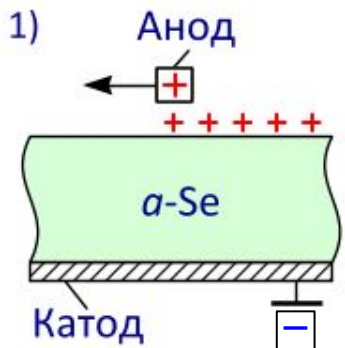
Чем медленнее охлаждается стекло, тем оно менее прозрачно, так как ближе к кристаллическому состоянию.  
Чем ближе расположены атомы примесей в стеклянной матрице, тем сильнее эффект «отталкивания» их энергетических уровней.



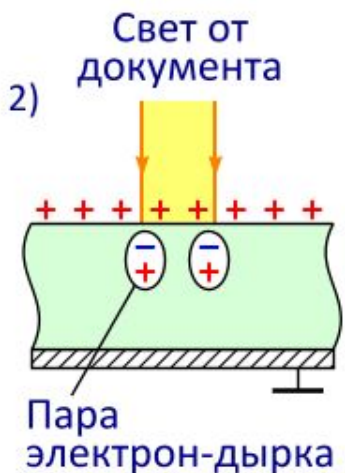
# Инжекция электронов в диэлектрик



# Ксерографический процесс



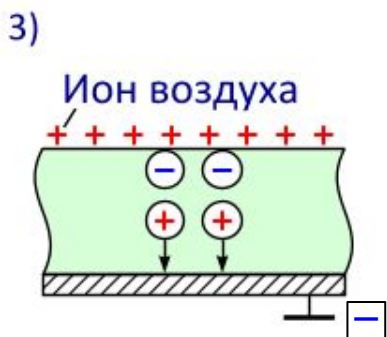
1) Положительно заряженный анод в виде нити движется в темноте параллельно поверхности  $\alpha$ -Se и положительно заряжает её ионами воздуха посредством коронного разряда. При этом на катоде, на который нанесен слой  $\alpha$ -Se, образуется равный по величине отрицательный заряд. В итоге ионы воздуха и катод создают внутри селенового стекла электростатическое поле (как в плоском заряженном конденсаторе).



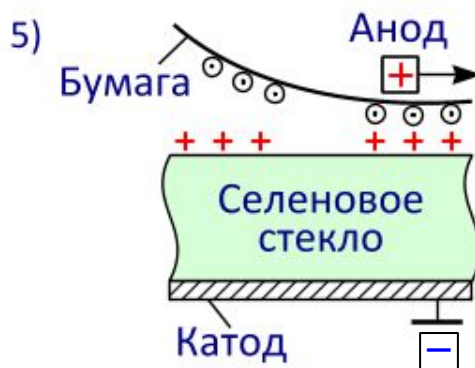
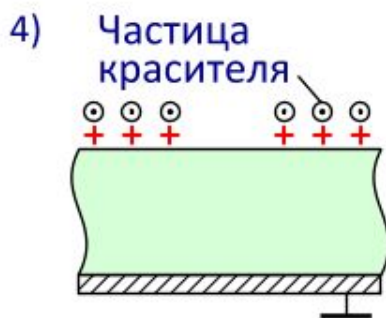
2) На поверхность  $\alpha$ -Se проецируют оптическое изображение копируемого документа. Исходящие от светлых областей оригинала фотоны при поглощении в селеновом стекле создают как подвижные электроны, так и подвижные дырки.

3) Под действием электростатического поля внутри слоя  $\alpha$ -Se электроны дрейфуют к ионам воздуха на поверхности стекла и локально нейтрализуют их положительный заряд. В результате поверхность  $\alpha$ -Se, на которую проецировалось изображение копируемого документа, становится электрически нейтральной там, где на оригинале была светлая область, и остается положительно заряженной там, где на оригинале была темная область. Дырки имеют положительный заряд, поэтому они дрейфуют к катоду и частично нейтрализуют его отрицательный заряд.

4) На слой  $\alpha$ -Se наносят электрически нейтральный краситель в виде тонкого порошка. Частицы красителя электрически поляризуются и прилипают к положительно заряженным участкам поверхности селенового стекла.



5) На стекло кладут лист бумаги. При втором прохождении анода краситель переполаризуется и переносится с  $\alpha$ -Se на бумагу. Полученное на бумаге изображение закрепляют. Остаточные заряды на селеновом стекле и бумаге нейтрализуют.

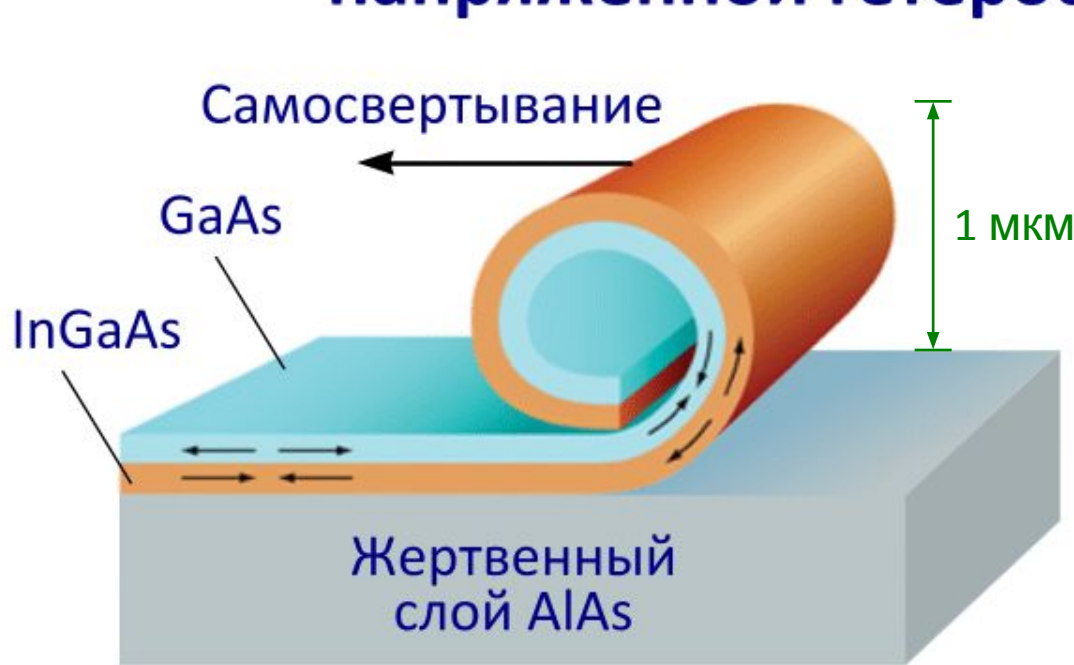


Ч. Карлсон (1938 г.)



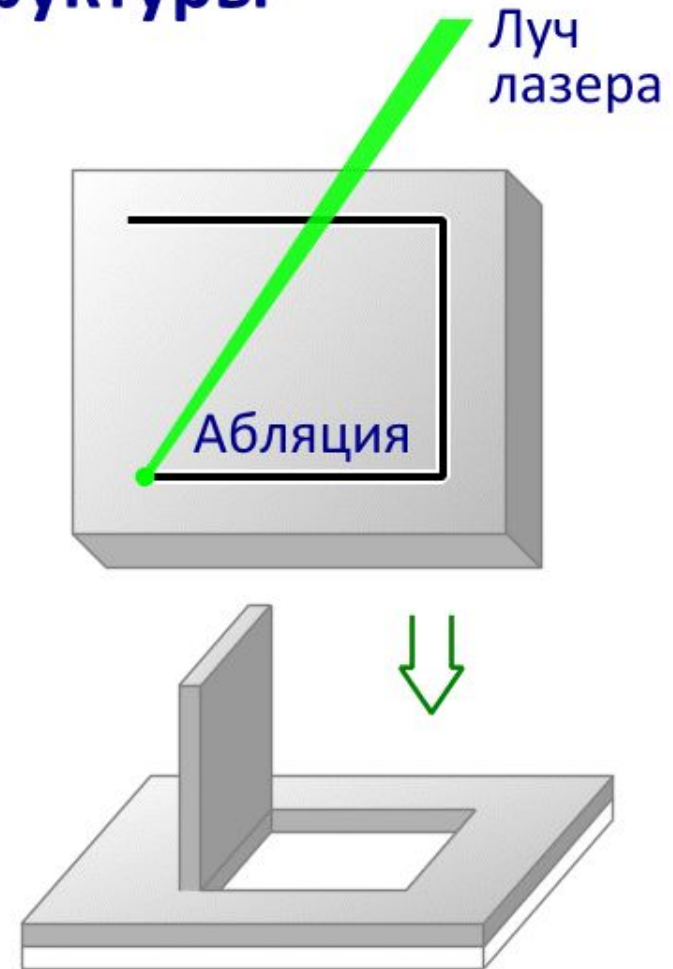


# Рулоны из молекулярно тонких слоев напряженной гетероструктуры



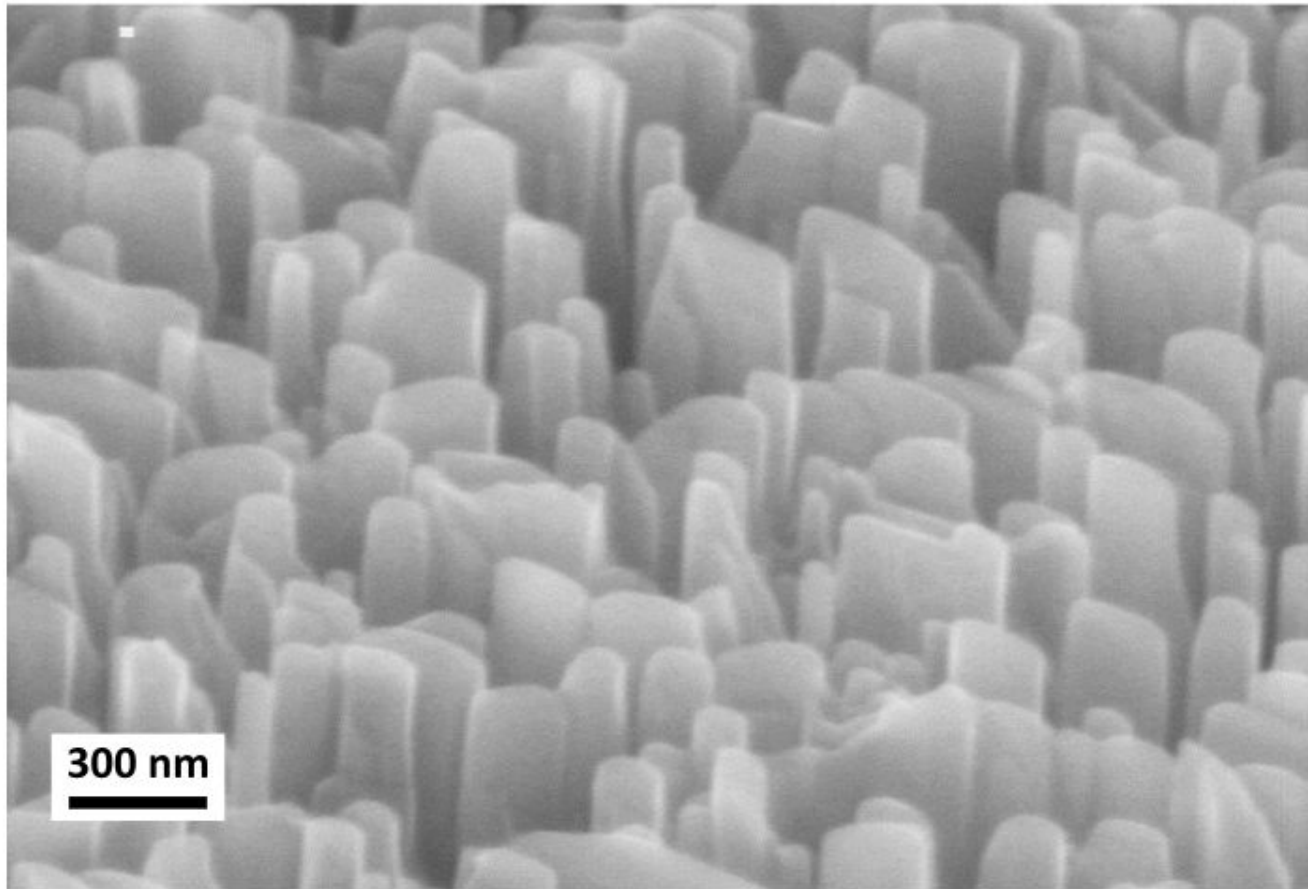
Диаметр рулона определяется:

- 1) толщиной бислоя,
- 2) отличиями параметров решетки и/или кристаллографической ориентации напряженных слоев



1. V.Ya. Prinz *et al.* *A technique for fabricating InGaAs/GaAs nanotubes of precisely controlled lengths.* Nanotechnology, **13** (2), 231 (2002).
2. A. Cho. *Pretty as you please, curling films turn themselves into nanodevices.* Science, **313**, 164 (2006).
3. S. Tongay, M. Lemaitre, J. Fridmann, A.R. Hebard, B.P. Gila, B.R. Appleton. *Drawing graphene nanoribbons on SiC by ion implantation.* Appl. Phys. Lett., **100**, 073501 (2012).

# Иррациональные числа на плоскости



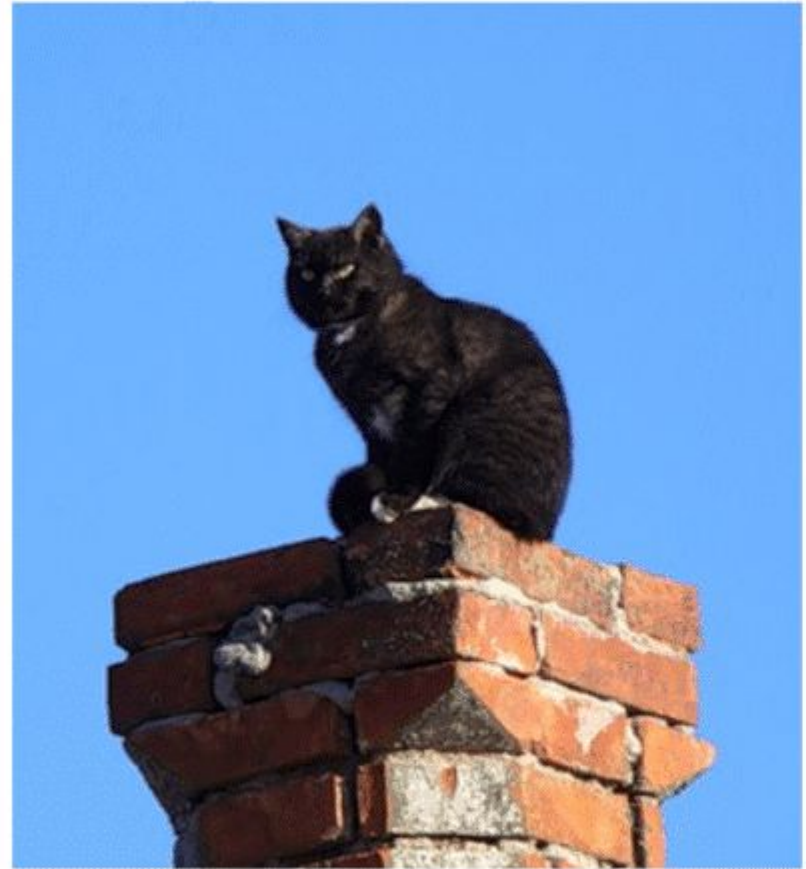
**Нанокolonны из алмаза на кремнии**  
(Электронная микроскопия)

1. Л.В. Келдыш. *Таммовские состояния и физика поверхности твердого тела*. Природа, № 9, 17–33 (1985).
2. Р.А. Хмельницкий. *Перспективы выращивания монокристаллического алмаза большого*

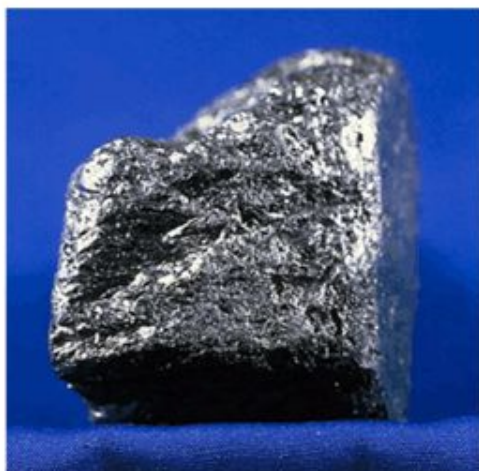


Витрувий (I в. до н.э.):  
*черная сажа* в живописи  
и инженерном деле

*Белая сажа* — тонкий  
порошок  $\text{SiO}_2$  (90%) +  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10%)



# Графит/Графен



Натуральный графит — минерал серого цвета с металлическим блеском  
(Англия, 1564 г.)

«Plumbago» (подобный свинцу)  
Lead — карандашный грифель

Карандаш — от тюркского  
«кара» (черный) + «даш» (камень)  
Аловак — от польск. ołów (свинец)

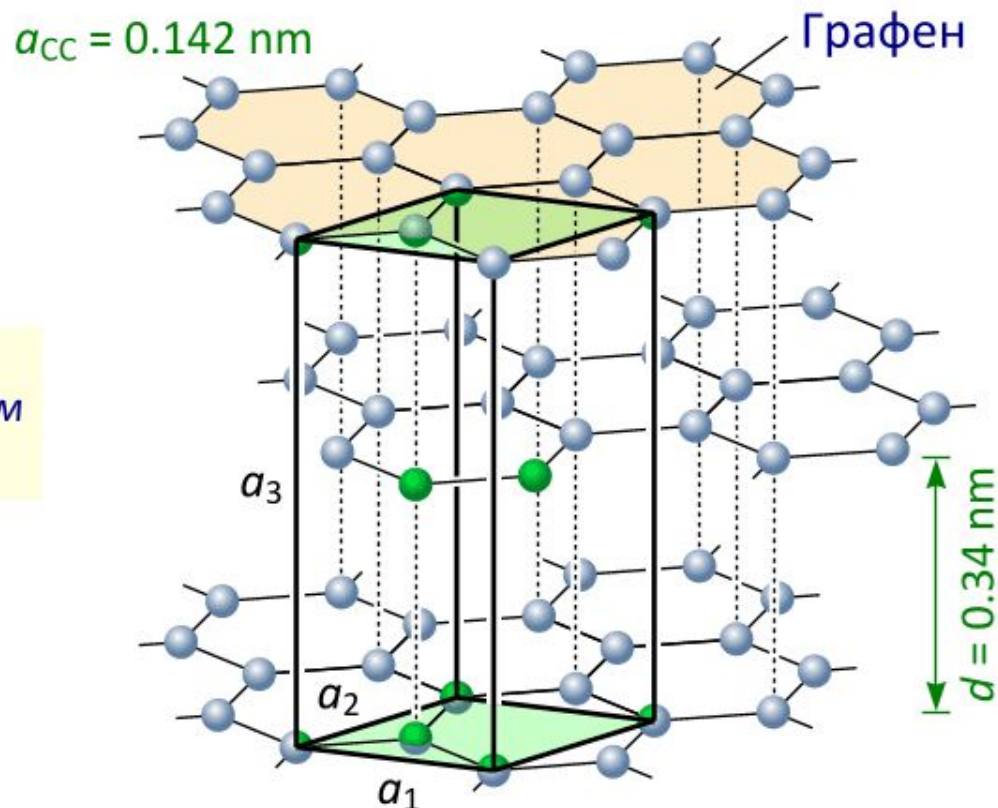
Графит (по В. Далю):  
«ископаемое, из которого делается так называемый свинцовый карандаш»

К. Шееле (1779 г.): углерод  
А. Вернер (1789 г.): графит

Никола Ж. Конте (1795 г.):  
обоженная смесь молотого графита с глиной — грифельный карандаш

$$N_{\text{graphite}} = 1.14 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$$

$$N_{\text{Graphene}} = 3.81 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$$



**Гексагональный графит** (по Дж. Берналу)  
Элементарная ячейка — призма: содержит 4 атома,  
 $a_1 = a_2 = \sqrt{3}a_{\text{CC}} = 0.2461 \text{ nm}$ ,  
 $a_3 = 2d = 0.6708 \text{ nm}$

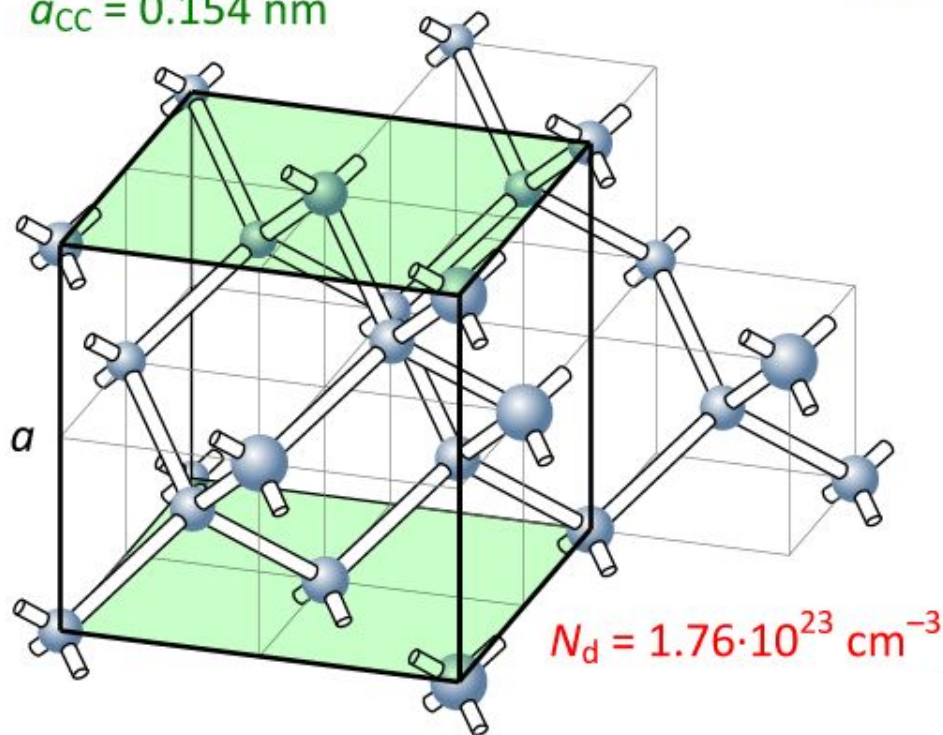
*Почему скользит графит?*



# Кристаллические решетки алмаза и графита

Алмаз (араб.) — *твердейший*  
 Адамас (греч.) — *непобедимый*  
 Diamond (англ.), дьямант (бел.)

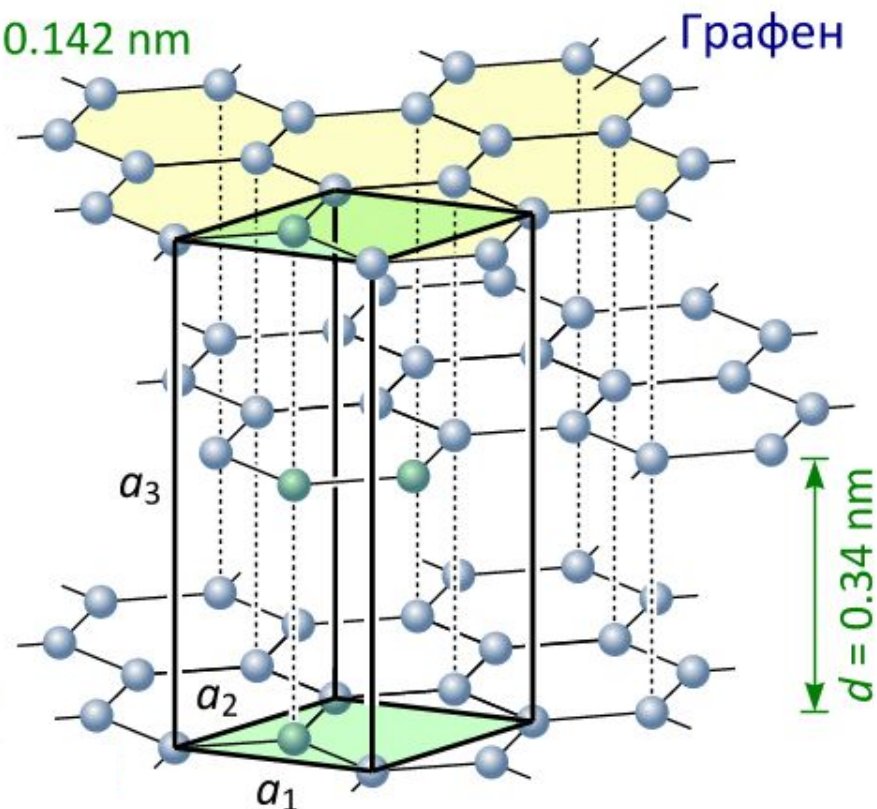
$$a_{\text{CC}} = 0.154 \text{ nm}$$



## Кубический алмаз

Элементарная ячейка — куб:  
 содержит 8 атомов,  
 постоянная решетки  $a = 0.357 \text{ nm}$ ,  
 $a_{\text{CC}} = a\sqrt{3}/4 = 0.154 \text{ nm}$

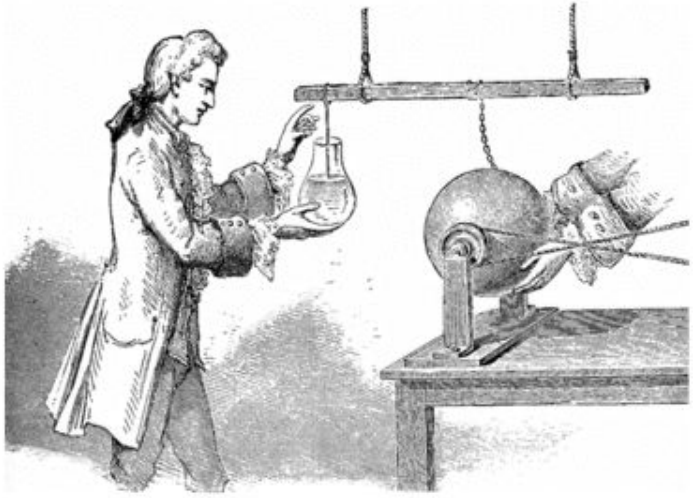
$$a_{\text{CC}} = 0.142 \text{ nm}$$



## Гексагональный графит

$$N_g = 1.14 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$$

# Лейденская банка

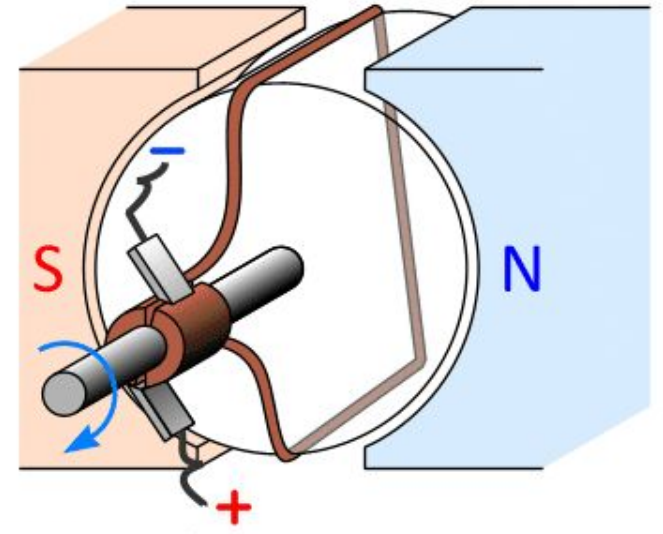


**Питер ван Мушенбрук**  
(Лейден, 1745)



**Аньош Иштван Йедлик**  
(Будапешт, 1827)

# Динамо-машина





# Почему скользит графит?

1. Согласно У.Л. Брэггу (1910 г.) графит скользит из-за того, что атомы углерода связаны внутри графитового слоя сильной  $\sigma$ -связью (длиной 0.14 nm), а графитовые слои связаны между собой слабой  $\pi$ -связью (0.34 nm).
2. Эксперимент (1950 г.): в вакууме или при высокой температуре фрикционные свойства графита хуже, чем у железа.
3. Слои графита (графены) скользят по примесным атомам (молекулам), абсорбированным между графитовыми плоскостями в приповерхностной области.

*Только присутствие в атмосфере молекул, склонных к абсорбции графитом, делает его вполне пригодным смазочным материалом.*



Березин Г.И., Васильев Ю.Н., Дубинин М.М. Адсорбционная модель трения графита. Доклады АН СССР, **292** (3), 644 (1987).

# Предыстория графена



**Графен, каким его вероятно видел В.С. Brodie**

*On the atomic weight of graphite.*

Phil. Trans. R. Soc. Lond., **149**, 249 (1859).

Окисленный азотной кислотой графит, растворяясь в воде, образует желтую взвесь графеновых чешуек на дне пробирки

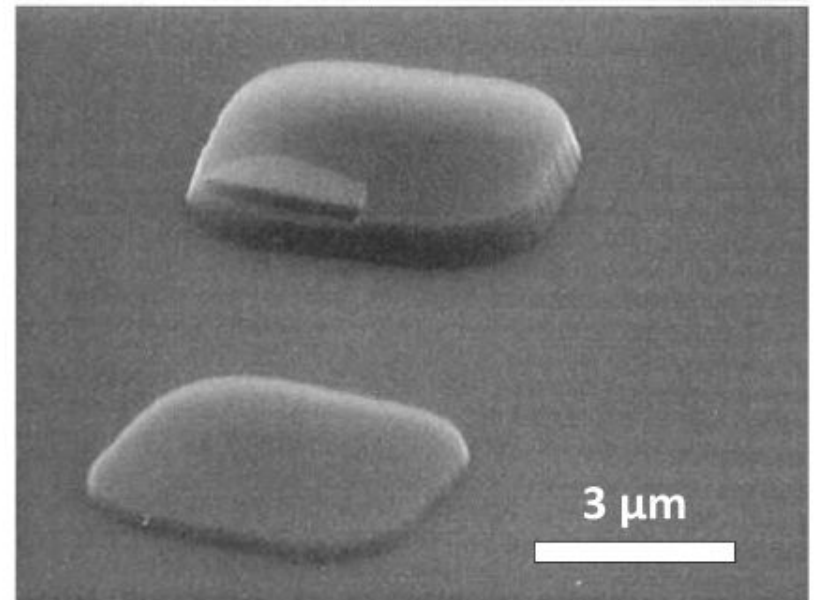
**SEM-изображение тонких графитовых пластинок на инженерной поверхности Si**

X. Lu, M. Yu, H. Huang, R.S. Ruoff.

*Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets.*

Nanotechnology, **10** (3), 269 (1999).

1. Пиролитический графит травился через трафарет в кислородной плазме. 2. Формировались графитовые островки. 3. Кремниевой пластиной терли графит, при этом сколотые с островков пластинки переносились на кремний





# Nobel Prize in Physics 2010: *For groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material graphene*



**А.К. Гейм**



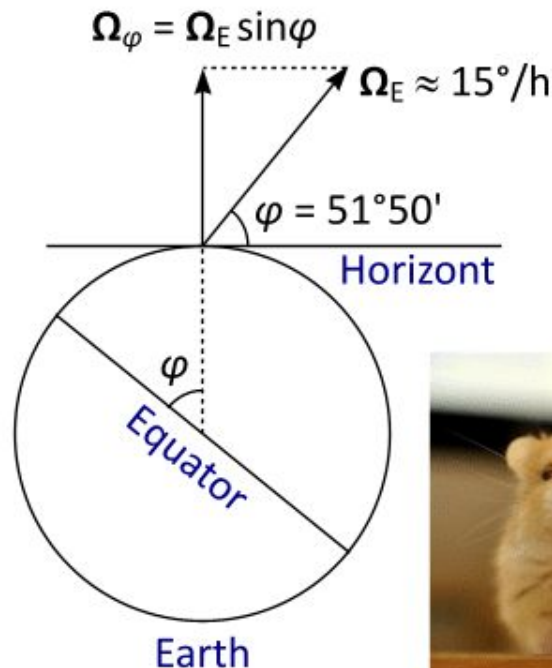
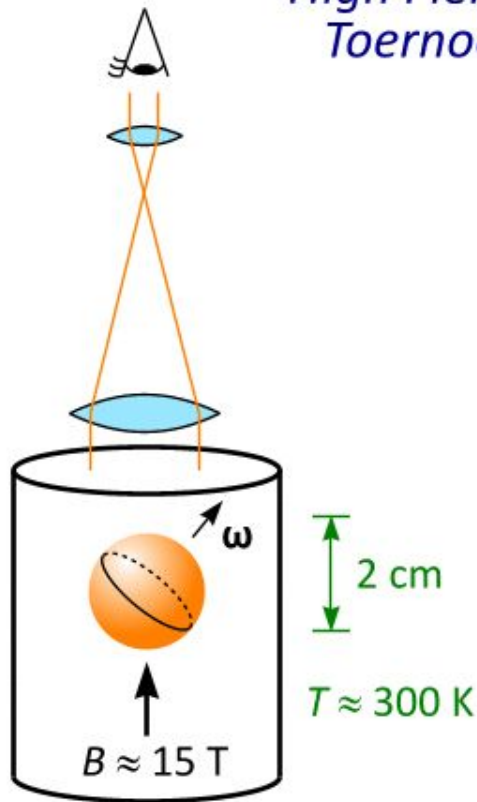
**К.С. Новосёлов**

А.К. Гейм. *Случайные блуждания: непредсказуемый путь к графену*. УФН, **181** (12), 1284 (2011).  
К.С. Новоселов. *Графен: материалы Флатландии*. УФН, **181** (12), 1299 (2011)

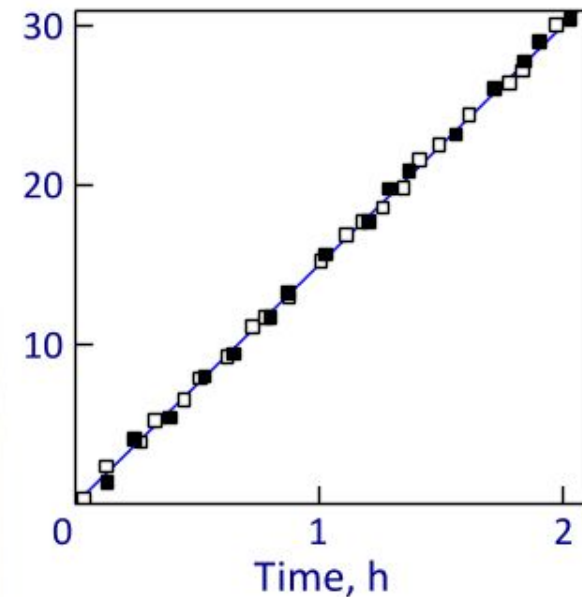
# Detection of earth rotation with a diamagnetically levitating gyroscope

A.K. Geim, H.A.M.S. ter Tisha

High Field Magnet Laboratory, University of Nijmegen,  
Toernooiveld 1, 6525ED Nijmegen, The Netherlands

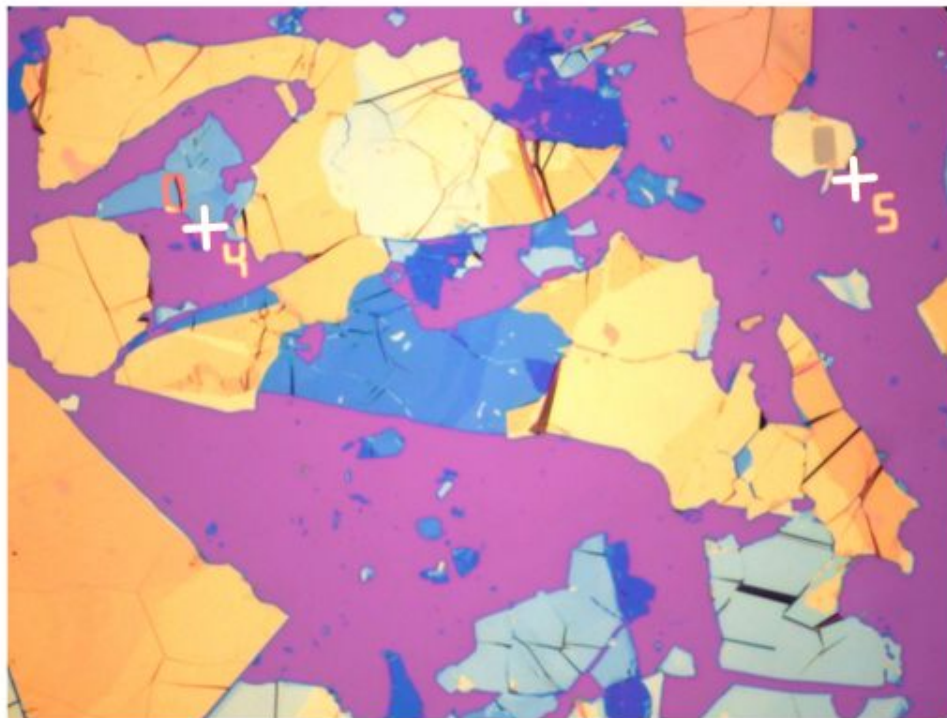


Rotation angle, degree





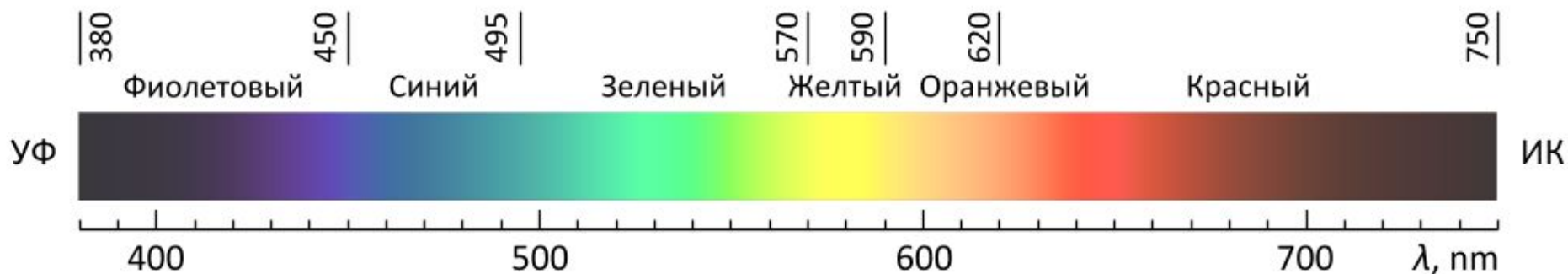
# Микромеханическое расслоение графита



Тонкие графитовые чешуйки на поверхности пластины Si/SiO<sub>2</sub> (слой SiO<sub>2</sub> толщиной 300 nm фиолетового цвета).

Разные цвета отвечают чешуйкам разной толщины, от  $\approx 100$  nm (бледно-желтые) до нескольких нанометров (наиболее близкие к фиолетовому).

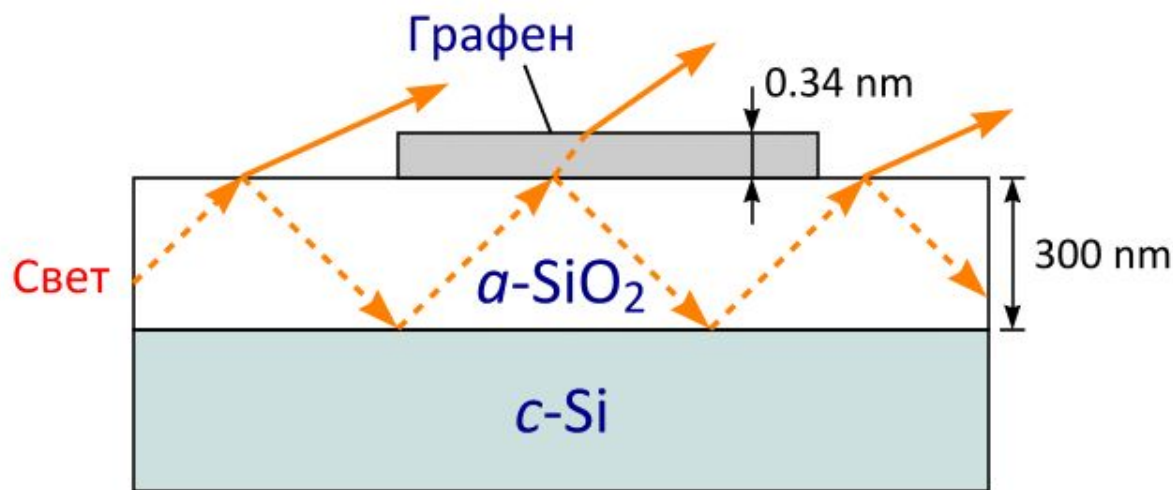
Масштаб задан расстоянием между литографическими отметками (200  $\mu\text{m}$ )



# Распространение светового пучка в тонком слое диоксида кремния, на котором находится чешуйка графита

Пропускание видимого света графеном ( $\alpha \approx 1/137$ )

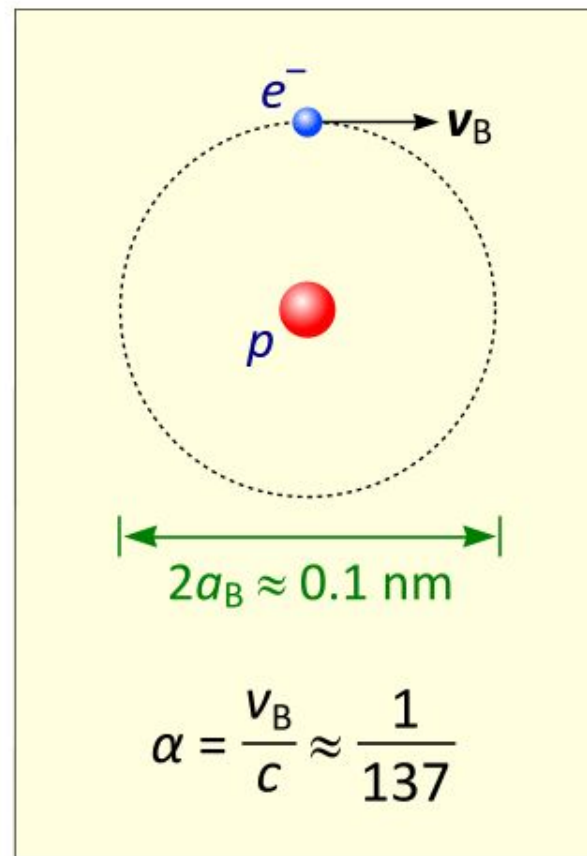
$$T = \left(1 + \frac{e^2}{8\epsilon_0\hbar c}\right)^{-2} \approx 1 - \pi\alpha = 97.7\%$$



Чешуйка изменяет коэффициент отражения света от границы "аморфный диоксид кремния – воздух" и создает фазовый контраст (до 15%), который позволяет увидеть невооруженным глазом даже однослойный графит — графен

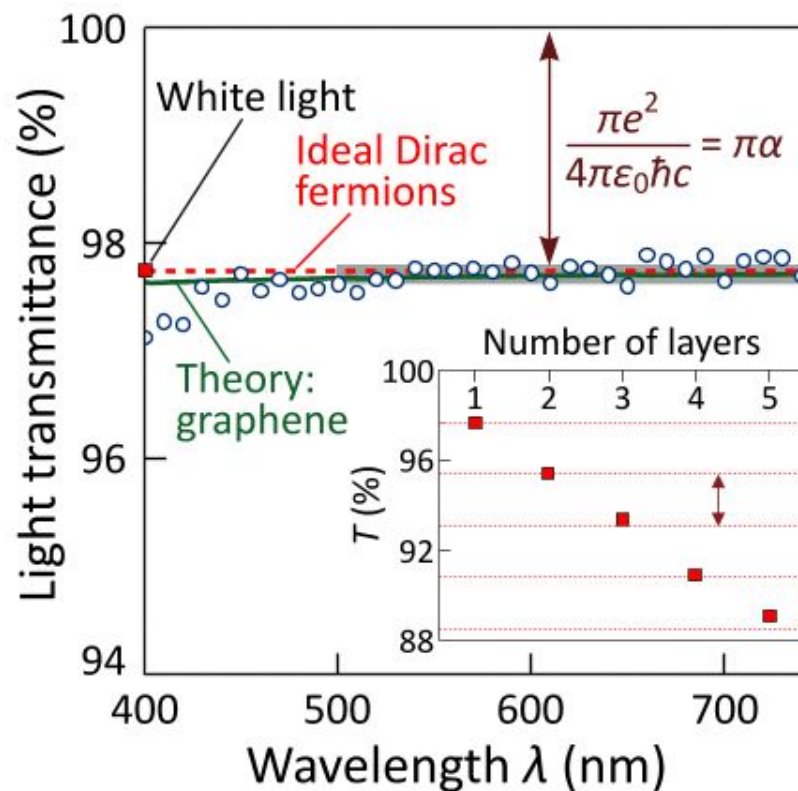
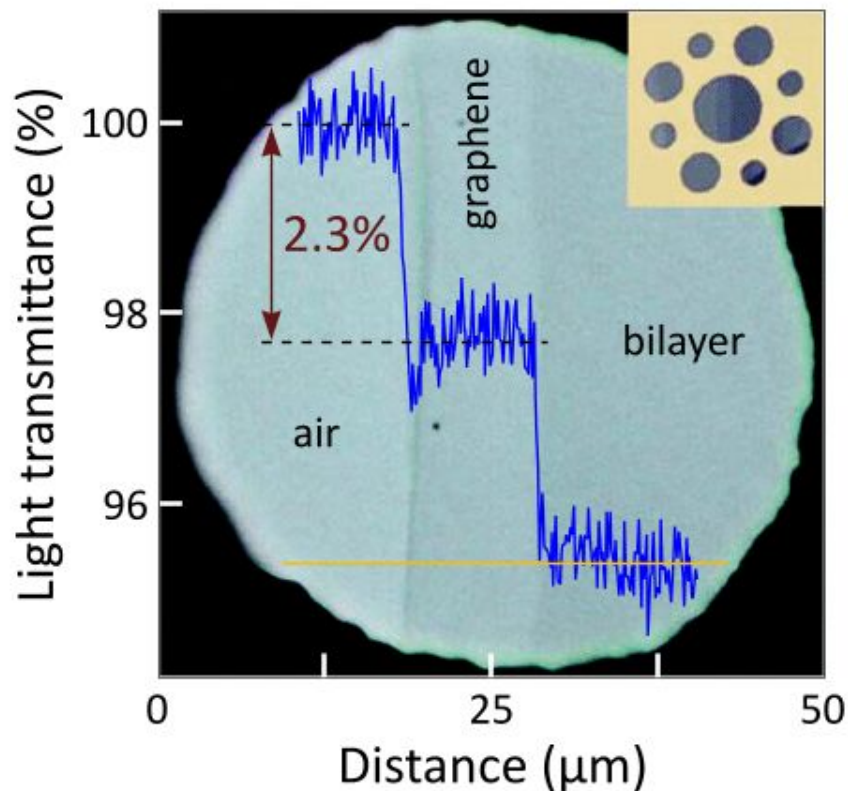
"Что играет для этой задачи роль атома водорода?"

Э. Ферми





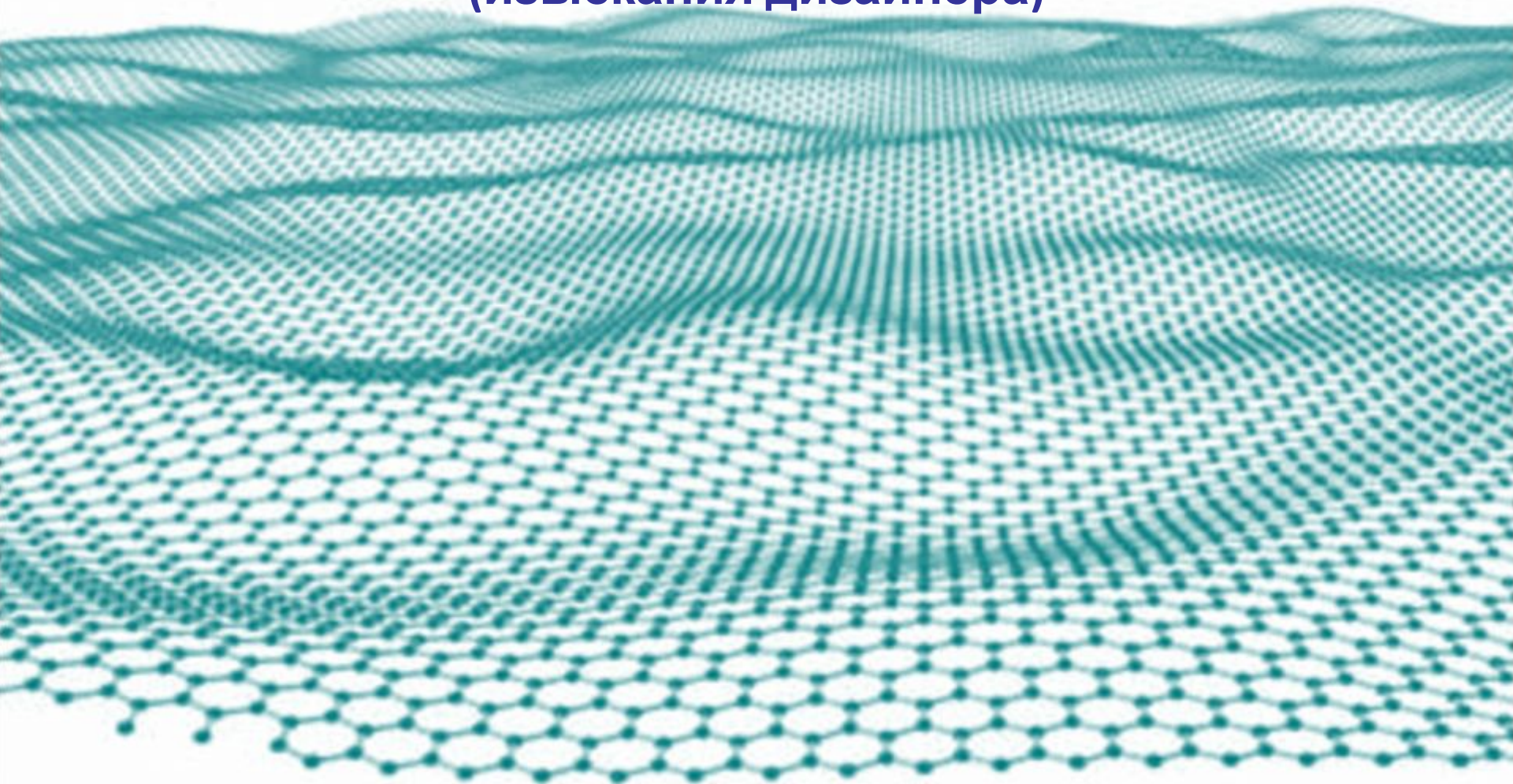
# Прозрачность графена определяется постоянной тонкой структуры



$$1 - T \approx \nu\pi\alpha$$

$T$  — коэффициент пропускания света,  
 $\nu$  — число слоев графена,  
 $\alpha = e^2/(4\pi\epsilon_0\hbar c) \approx 1/137$  — постоянная тонкой структуры

# Бесконечно простирающийся мотив из атомов углерода (изыскания дизайнера)

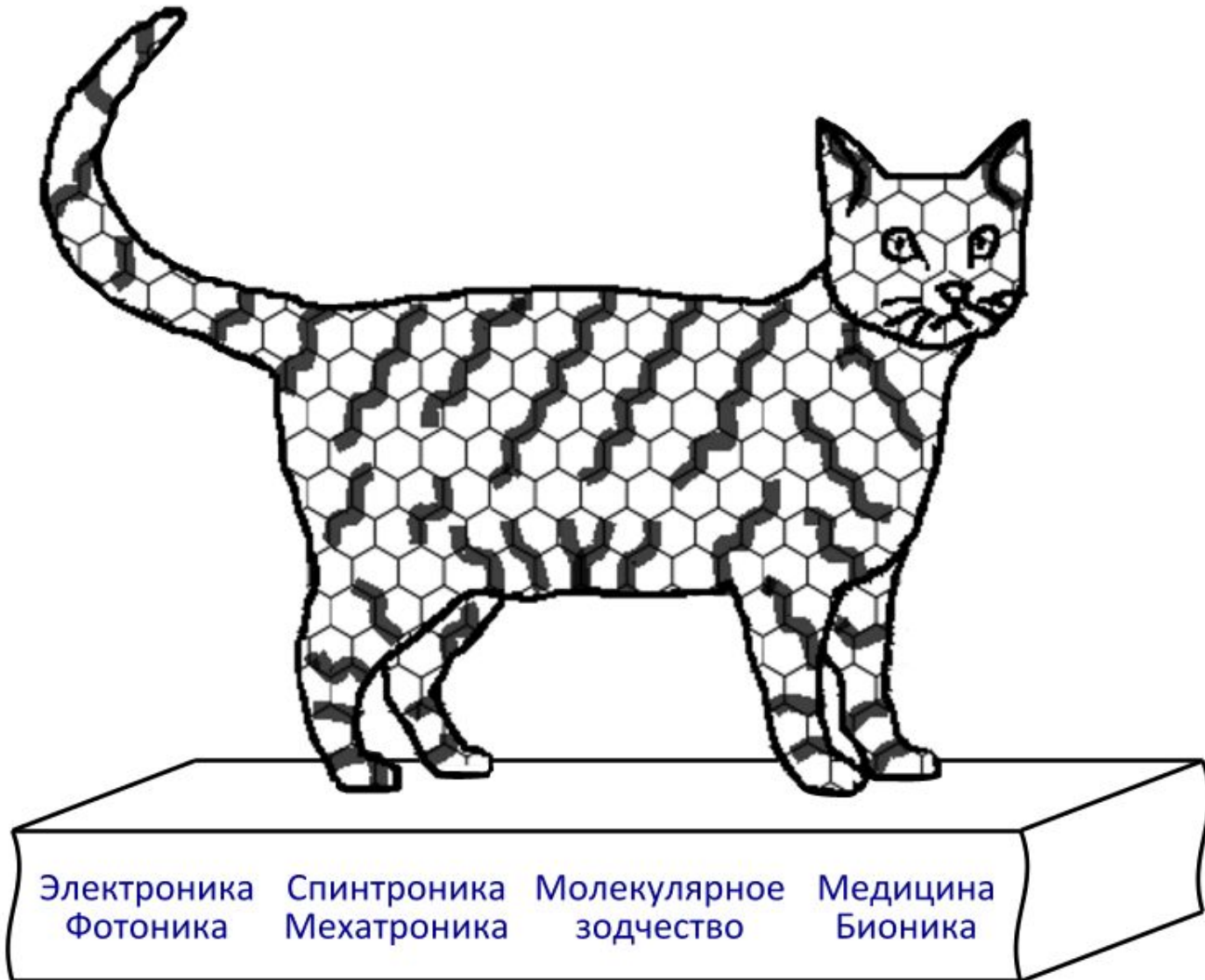


---

J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, T.J. Booth, S. Roth.  
*The structure of suspended graphene sheets.* Nature, **446** (7131), 60–63 (2007).



# Tabby (муар из графена) — вереница воспоминаний

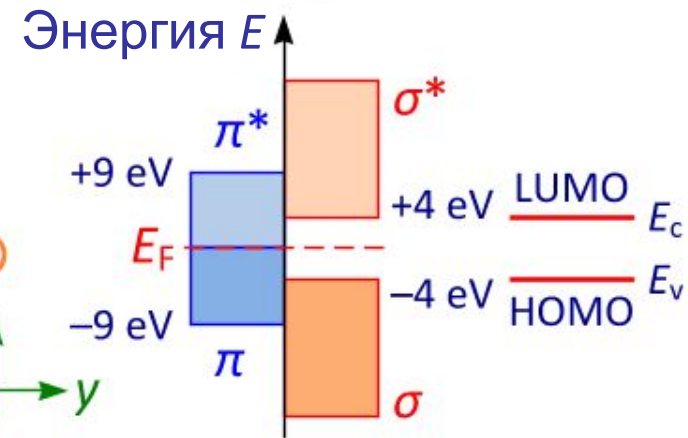
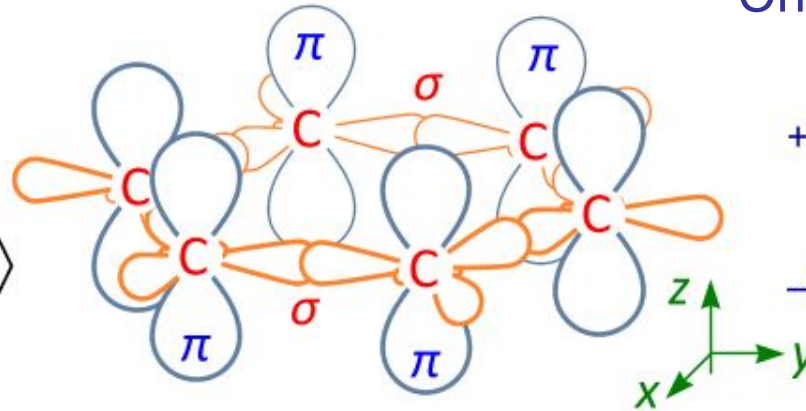


# Энергетика химических связей в графене

$$a_{CC} = 0.142 \text{ nm}$$

$$\sigma: |2s\rangle, |2p_x\rangle, |2p_y\rangle$$

$$\pi: |2s\rangle, |2p_z\rangle$$



#) Четыре валентных орбитали атома углерода:  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  и  $2p_z$ . Орбитали  $s$ ,  $p_x$  и  $p_y$  образуют лежащие в графеновой плоскости  $\sigma$ - (связывающие или занятые) и  $\sigma^*$ - (антисвязывающие или незанятые) орбитали, четные по отношению к отражению в плоскости  $xy$ . Три  $\sigma$ -связи между атомами углерода в плоскости  $xy$  образуют гексагональную решетку.

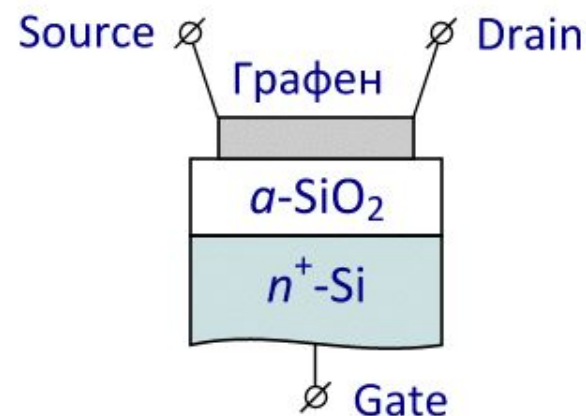
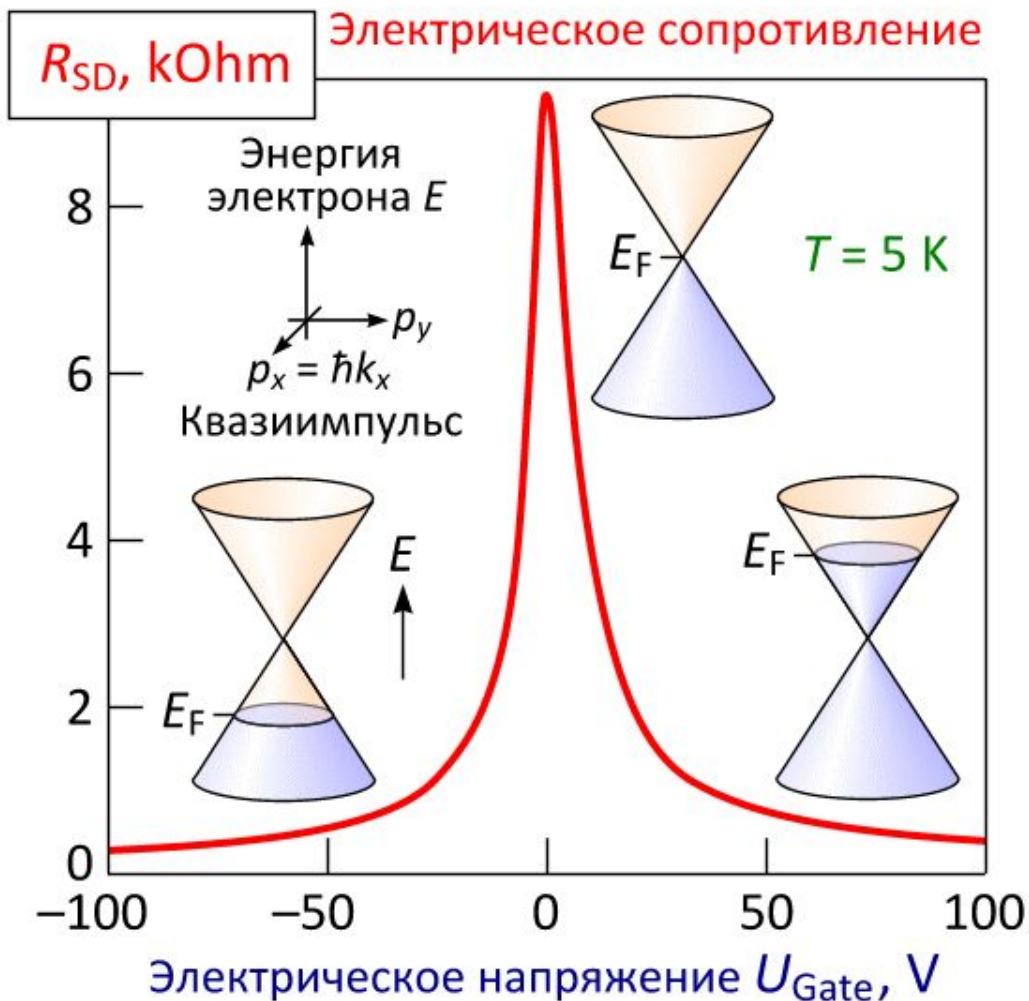
##) Орбиталь  $p_z$  направлена вдоль оси  $z$ , нечетна по отношению к отражению в плоскости  $xy$  и не взаимодействует с  $\sigma$ -орбиталями. Взаимодействие между соседними  $p_z$ -орбиталями приводит к образованию делокализованных  $\pi$ - (связывающей) и  $\pi^*$ - (антисвязывающей) орбиталей.  $\pi$ -Связи перпендикулярны плоскости графена и отвечают за взаимодействие между слоями (графенами) в графите.

A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim.

*The electronic properties of graphene.* Rev. Mod. Phys., **81** (1), 109–162 (2009).



# Графеновый полевой транзистор: песочные часы в пространстве квазиимпульса $p = \hbar k$



K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov,  
D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos,  
I.V. Grigorieva, A.A. Firsov.  
*Electric field in atomically thin carbon films.*  
Science, **306** (5696), 666–669 (2004).

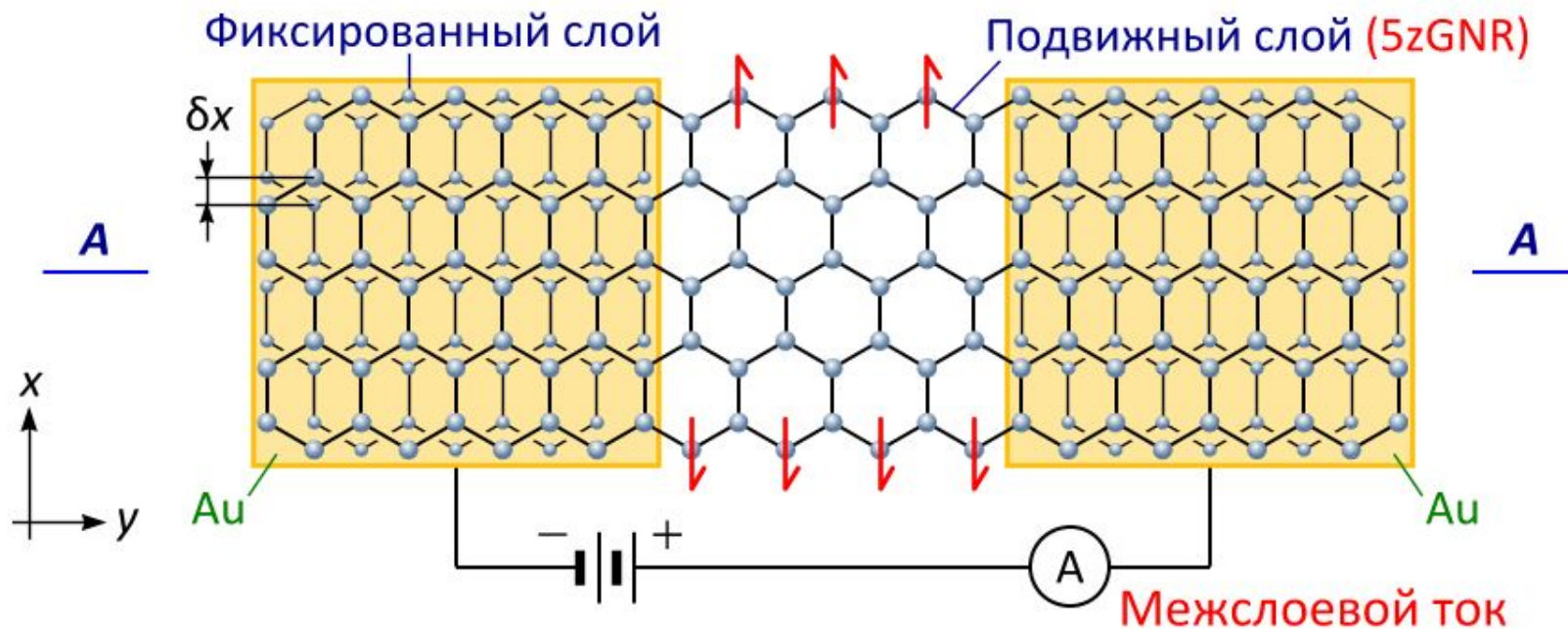
Qubit piano  
Klein tunneling



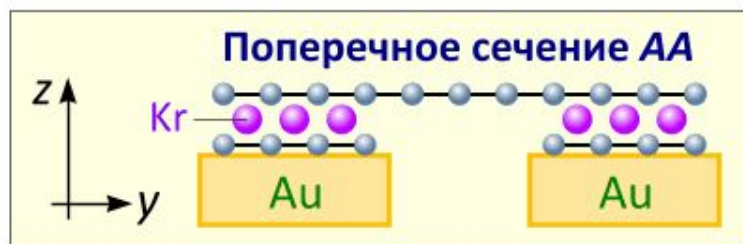
P. Recher, B. Trauzettel.  
*Quantum dots and spin qubits in graphene.*  
Nanotechnology, **21**, 302001 (2010).

# Нанодинамометр на основе бислоя графена

Квантово-химический расчет + Туннельный гамильтониан Бардина



Ван-дер-ваальсовы силы

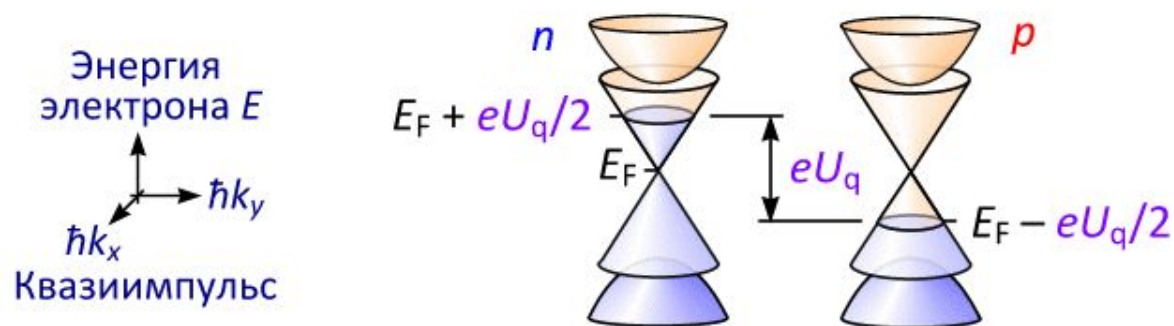
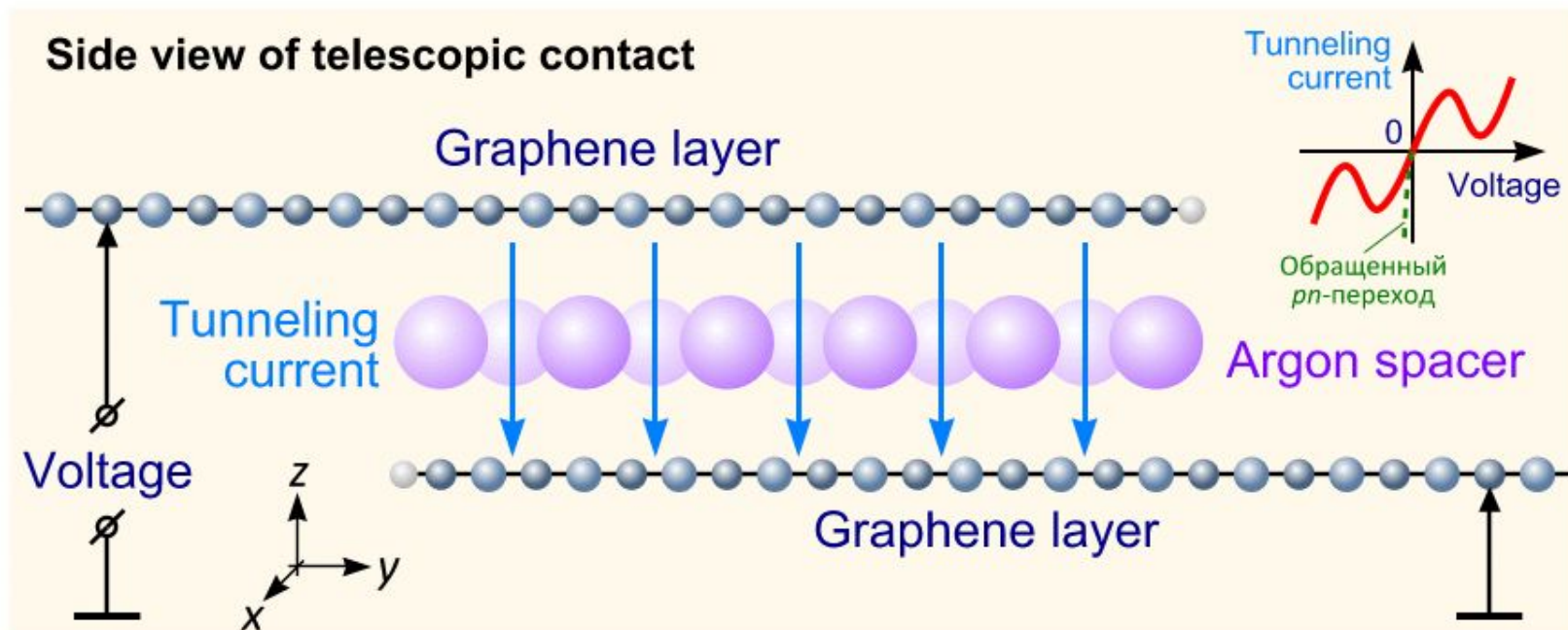


- 1) Измеряемая сила:  $10 \mu\text{N} \approx 1 \text{ mg} \cdot 9.8 \text{ m/s}^2$   
(площадь перекрытия слоев  $10^4 \text{ nm}^2$ )
- 2) Half-metal: AFM  $\leftrightarrow$  FM

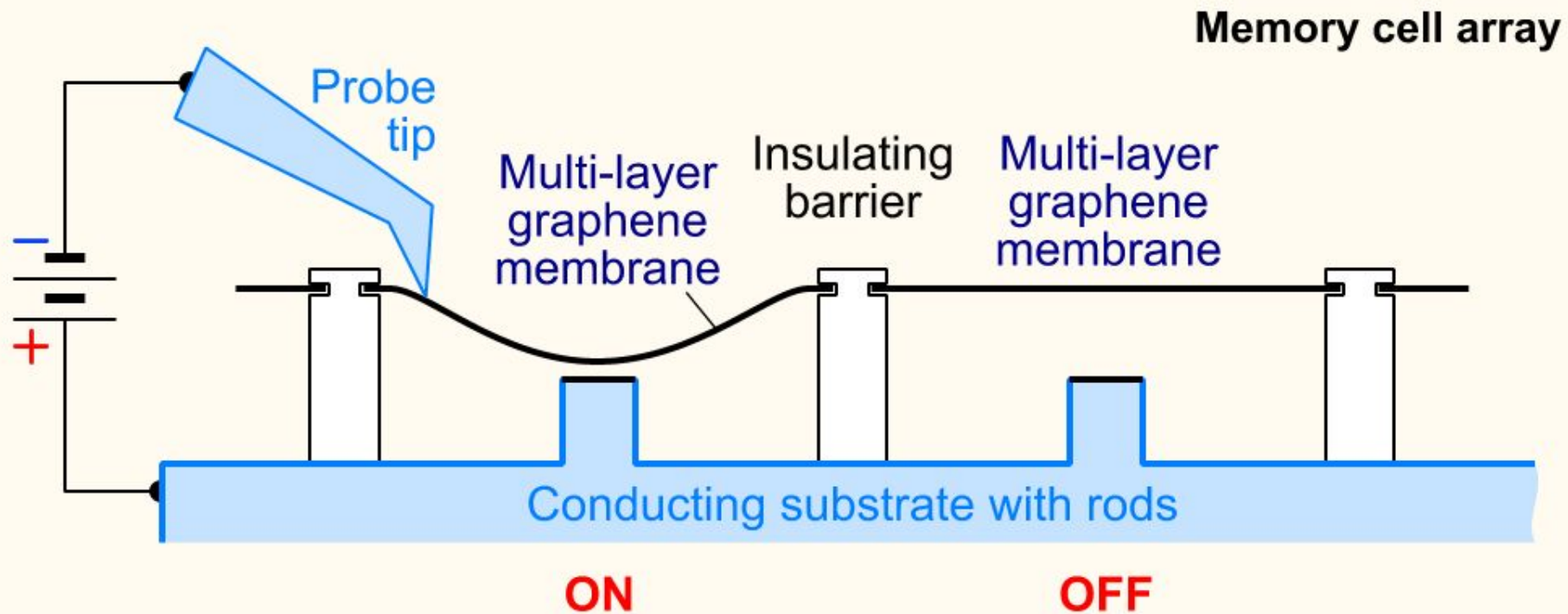
1. N.A. Poklonski, A.I. Siahlo, S.A. Vyrko, A.M. Popov, Yu.E. Lozovik, I.V. Lebedeva, A.A. Knizhnik. *Graphene-based nanodynamometer*. *Comp. Theor. Nanosci.*, **10** (1), 141–146 (2013).
2. N.A. Poklonski, E.F. Kislyakov, S.A. Vyrko, O.N. Bubel', S.V. Ratkevich. *Electronic band structure and magnetic states of zigzag graphene nanoribbons: quantum chemical calculations*. *J. Nanophotonics*, **6**, 061712 (2012).



# Туннельный диод: двухслойный графен с аргонной прослойкой моноатомной толщины



1. I.V. Lebedeva, A.M. Popov, A.A. Knizhnik, Yu.E. Lozovik, N.A. Poklonski, A.I. Siahlo, S.A. Vyrko, S.V. Ratkevich. *Tunneling conductance of telescopic contacts between graphene layers with and without dielectric spacer*. Comput. Mater. Sci., **109**, 240–247 (2015).
2. A.M. Popov, I.V. Lebedeva, A.A. Knizhnik, Yu.E. Lozovik, B.V. Potapkin, N.A. Poklonski, A.I. Siahlo, S.A. Vyrko. *AA stacking, tribological and electronic properties of double-layer graphene with krypton spacer*. J. Chem. Phys., **139** (15), 154705 (2013).



- Ячейка памяти из многослойного графена размерами от 50 до 400 nm.
- Напряжение переключения OFF ↔ ON составляет несколько вольт.
- Запись и чтение информации осуществляется зондом.

A.I. Siahlo, A.M. Popov, N.A. Poklonski, Yu.E. Lozovik, S.A. Vyrko, S.V. Ratkevich.

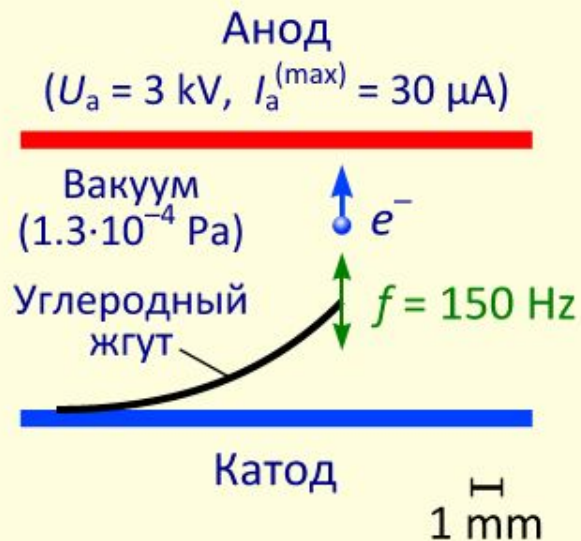
*Multi-layer graphene membrane based memory cell.* Physica E, **84**, 348–353 (2016).

1. J. Yao, H. Yan, S. Das, J.F. Klemic, J.C. Ellenbogen, C.M. Lieber. *Nanowire nanocomputer as a finite-state machine.* PNAS, **111** (7), 2431–2435 (2014).
2. Е.И. Кац. *Силы Ван-дер-Ваальса, Казимира и Лифшица в мягкой материи.* УФН, **185** (9), 964–969 (2015).



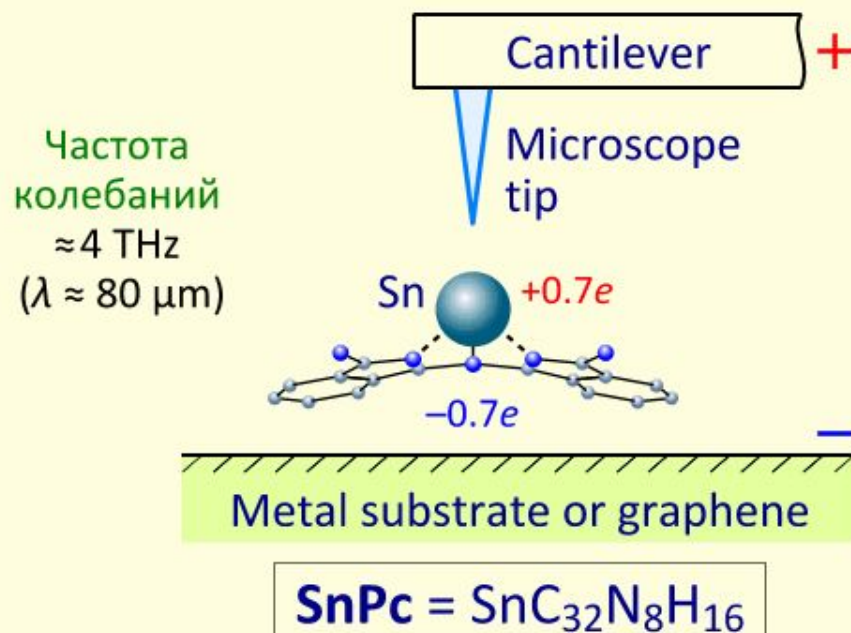
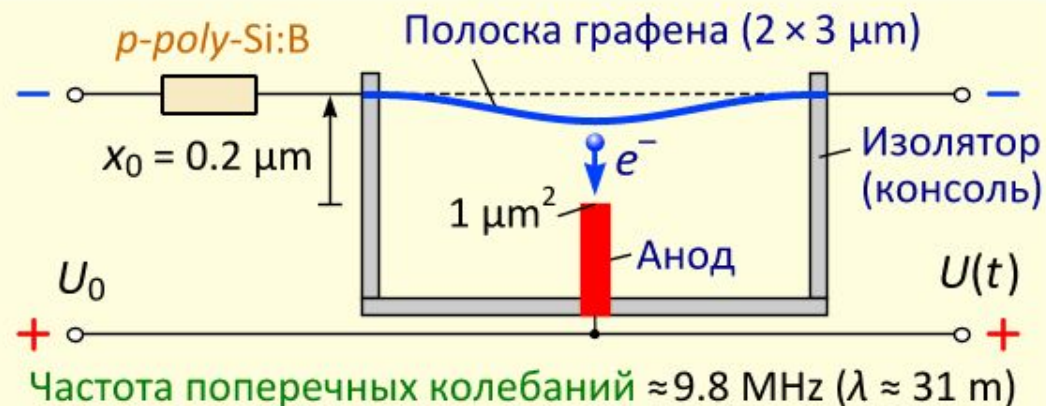
# Электромеханические генераторы

Полевая эмиссия электронов из торца углеродного волокна



1. V.I. Kleshch *et al.* Carbon, **48** (13), 3895–3900 (2010).
2. М.Д. Бельский *и др.* ЖТФ, **80** (2), 130–137 (2010).

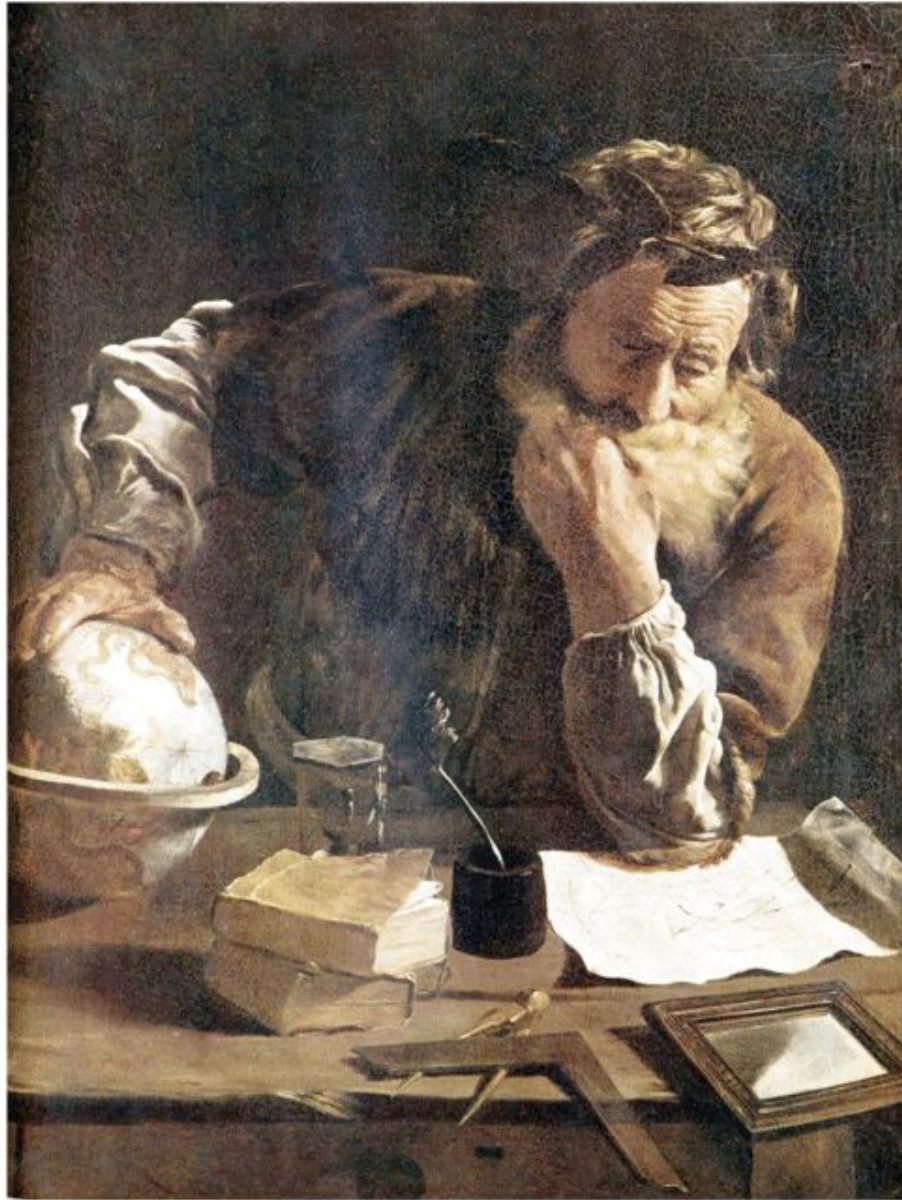
Глубина модуляции тока 100%  
«Время жизни» устройства  $\approx 5 \text{ min}$



N.A. Poklonski, E.F. Kislyakov, S.A. Vyrko, S.V. Ratkevich. *Electromechanical generator: going from micro to nano size*. Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures. Reviews and Short Notes: Proc. of the Int. Conf. Nanomeeting-2015, Minsk, 26–29 May 2015 (Singapore, World Scientific, 2015) P. 613–616.



# Как выжить в технологической сингулярности?



Archimedes (287–212 BC)



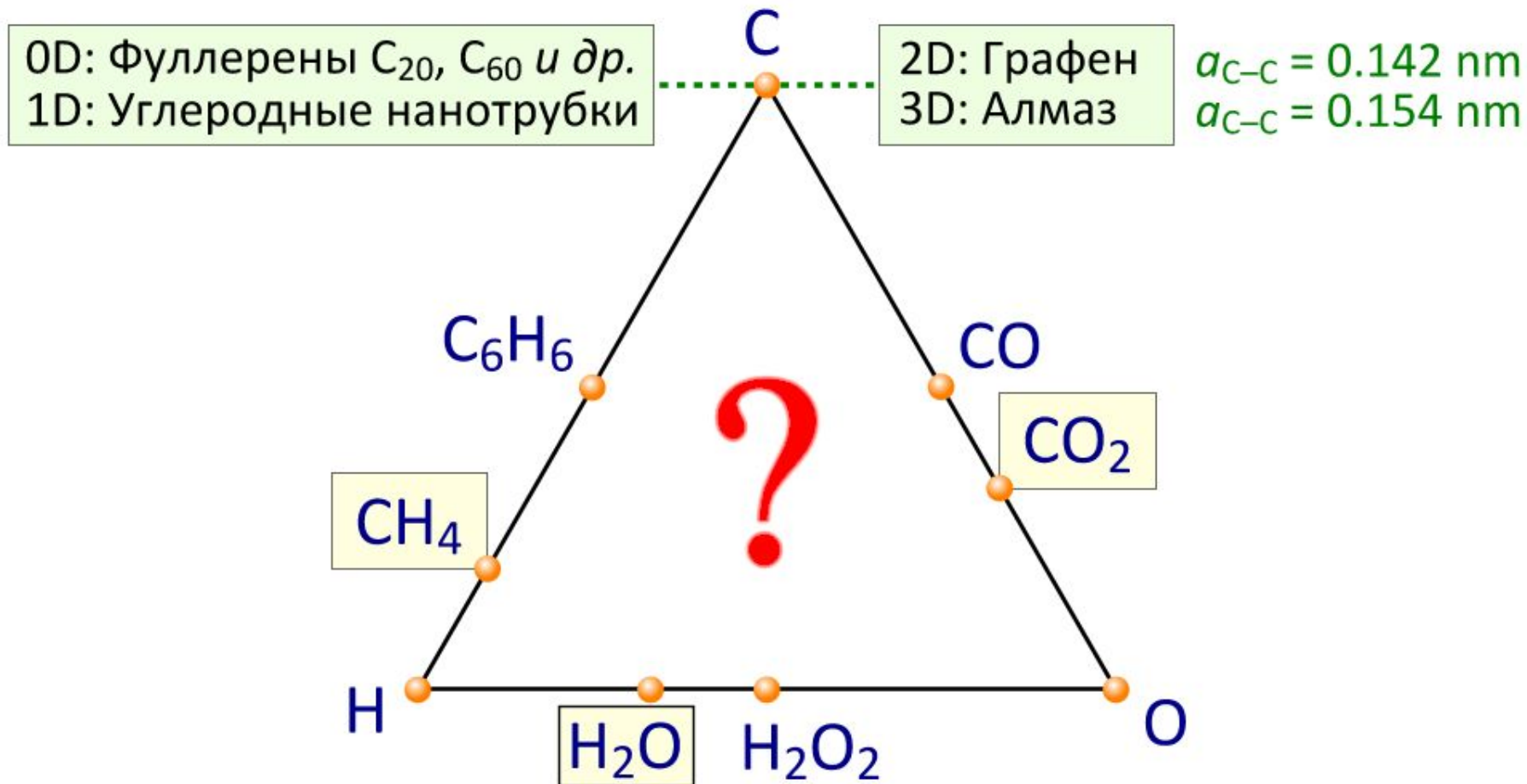
Albrecht Durer, Melencolia, 1514





**Пожар  
1976**

# C–O–H треугольник для инженерии



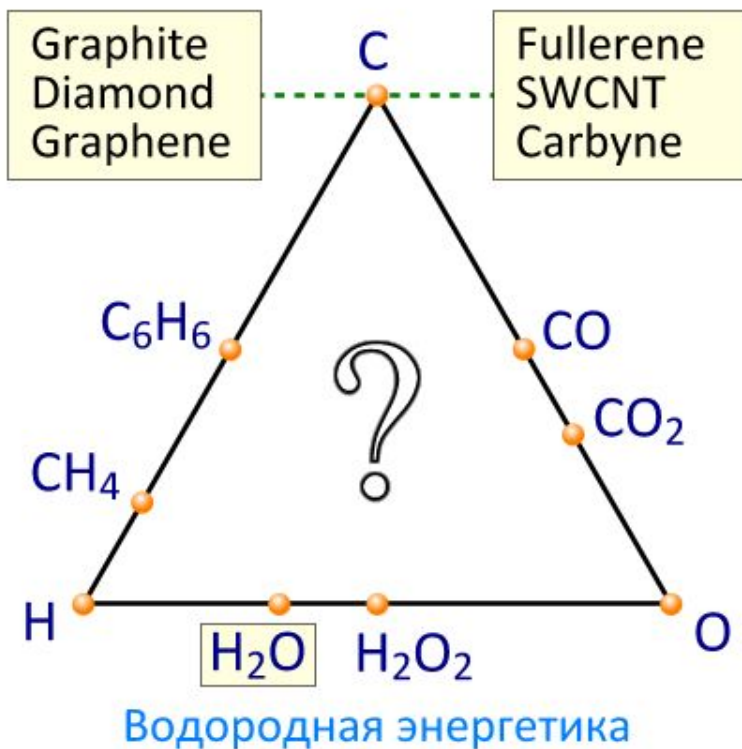
**Энергии связи молекул (kJ/mol):**

$H_2$  — 432;  $O_2$  — 494;  $C_2$  — 603

(1 kJ/mol = 10.36 meV на частицу)

1. D.A.C. Brownson, D.K. Kampouris, C.E. Banks. *Graphene electrochemistry: fundamental concepts through to prominent applications*. Chem. Soc. Rev., **41** (21), 6944–6976 (2012).
2. А.К. Ребров. *Возможности газофазного синтеза алмазных структур из смесей водорода и углеводородов*. УФН, **187** (2), 193–200 (2017).

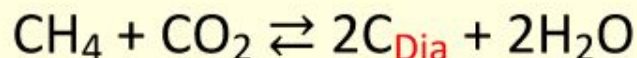
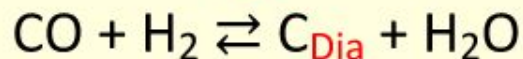




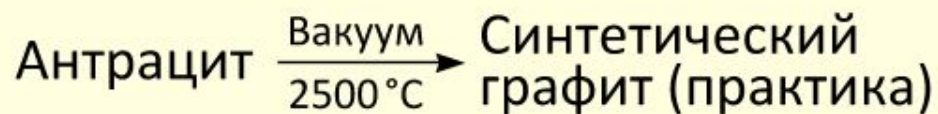
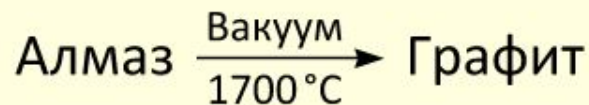
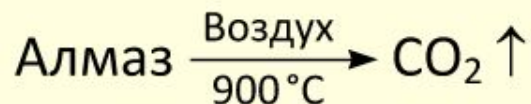
**Энергии связи молекул (kJ/mol):**

H<sub>2</sub> — 432; O<sub>2</sub> — 494; C<sub>2</sub> — 603

## Синтез алмаза из газовой фазы



## Разложение алмаза



(1 kJ/mol = 10.36 meV per particle)

1. R.B. Little, J. Roache. *Treatise on the Resolution of the diamond problem after 200 years*. Prog. Solid State Chem. **36** (3), 223 (2008).
2. P.W. May. *Diamond thin films: a 21st-century material*. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, **358**, 473 (2000).
3. А.П. Руденко, И.И. Кулакова, В.Л. Скворцова. *Химический синтез алмаза. Аспекты общей теории*. Успехи химии, **62** (2), 99 (1993).
4. Р. Вудворт, Р. Хофман. *Сохранение орбитальной симметрии* (М.: Мир, 1971).



# Локальная симметрия в природе

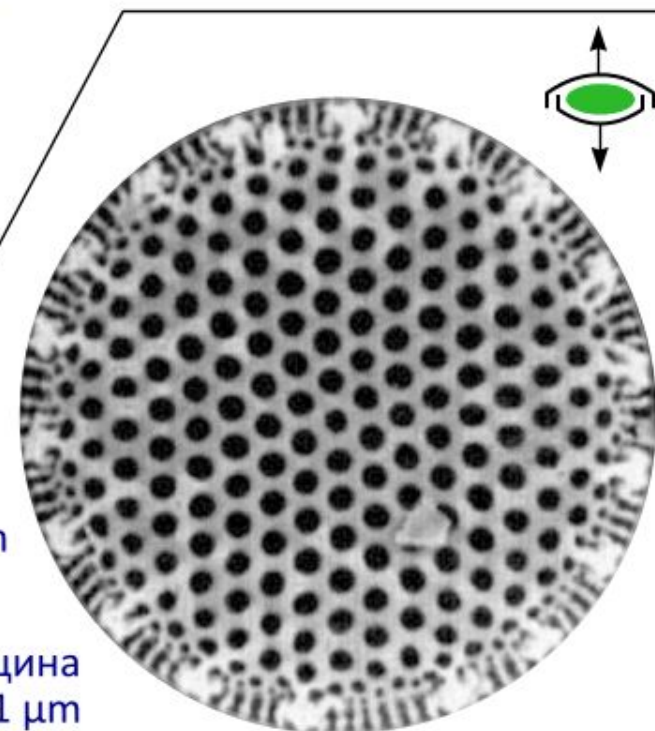


**Филлотаксис.** Ряды ближайших чешуй шишки сосны образуют два семейства спиралей: левовинтовые и правовинтовые. Число левых и число правых спиралей являются соседними в последовательности чисел Фибоначчи: 1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, ... Эта закономерность является эмпирической и ее причины неясны.

1. Л.С. Левитов. *Числа Фибоначчи в ботанике и физике: филлотаксис.* Письма в ЖЭТФ, **54** (9), 542 (1991).
2. А.А. Андронов. *Хиральность: вращение поляризации, принцип детального баланса и жизнь.* УФН, **177** (3), 315 (2007).

## К биологической наносборке SiO<sub>2</sub>-структур

**Диатомея** (от гр. *diatomē* — рассечение надвое; одноклеточная водоросль) формирует внешнюю твердую оболочку самосборкой (молекула за молекулой) из SiO<sub>2</sub>, растворенного в H<sub>2</sub>O при  $T \approx 300$  К. (SiO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O = H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> — кремниевая кислота; в морской воде [Si] — около 6 ppm.)



1 μm

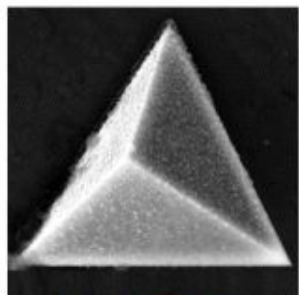
Толщина  
0.1–1 μm

1. M.L. Green, E.P. Gusev, R. Degraeve, E.L. Garfunkel. *Ultrathin (< 4 nm) SiO<sub>2</sub> and Si–O–N gate dielectric layers for silicon microelectronics: Understanding the processing, structure, and physical and electrical limits.* J. Appl. Phys., **90** (5), 2057 (2001).
2. В.А. Гриценко. *Структура границ раздела кремний/оксид и нитрид/оксид.* УФН, **179** (9), 921 (2009).



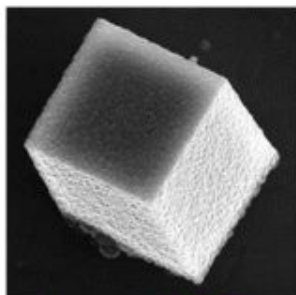
# Микрокристаллы: 5 тел Платона

тетраэдр



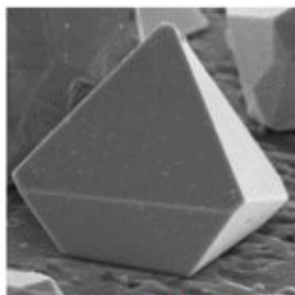
5 μm

куб



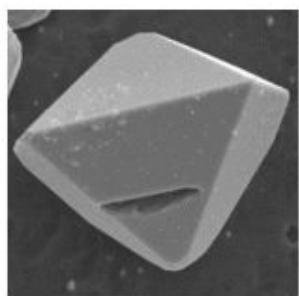
3 μm

октаэдр



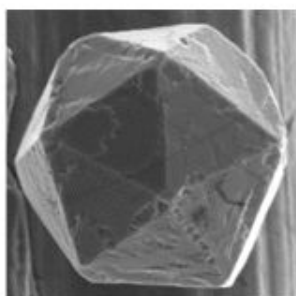
8 μm

октаэдр



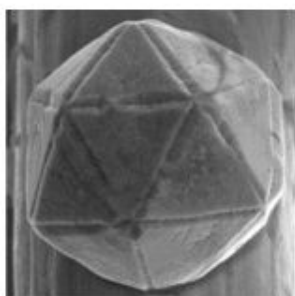
6 μm

икосаэдр



10 μm

икосаэдр



10 μm

додекаэдр



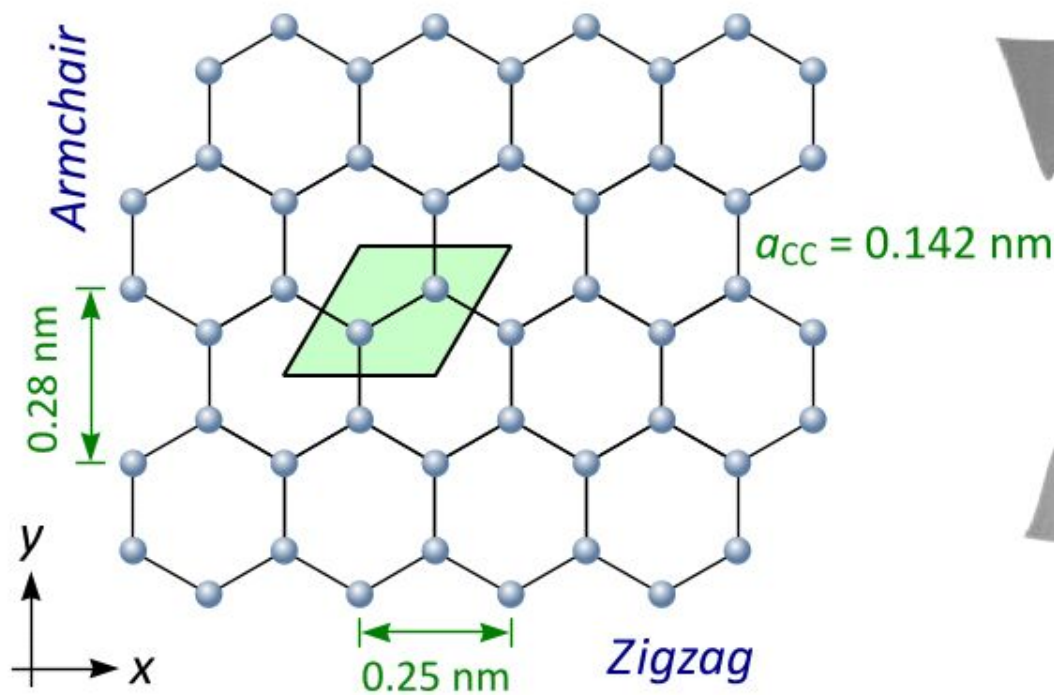
6 mm

Кристалл пирита ( $\text{Fe}_2\text{S}$ ), содержащий «штриховку» на грани —  
**двойники**  
 (оптическая макросъемка)

Микрокристаллы меди ( $\text{Cu}$ ) в форме правильных многогранников (платоновых тел), полученные при электроосаждении из раствора электролита (сканирующая электронная микроскопия)

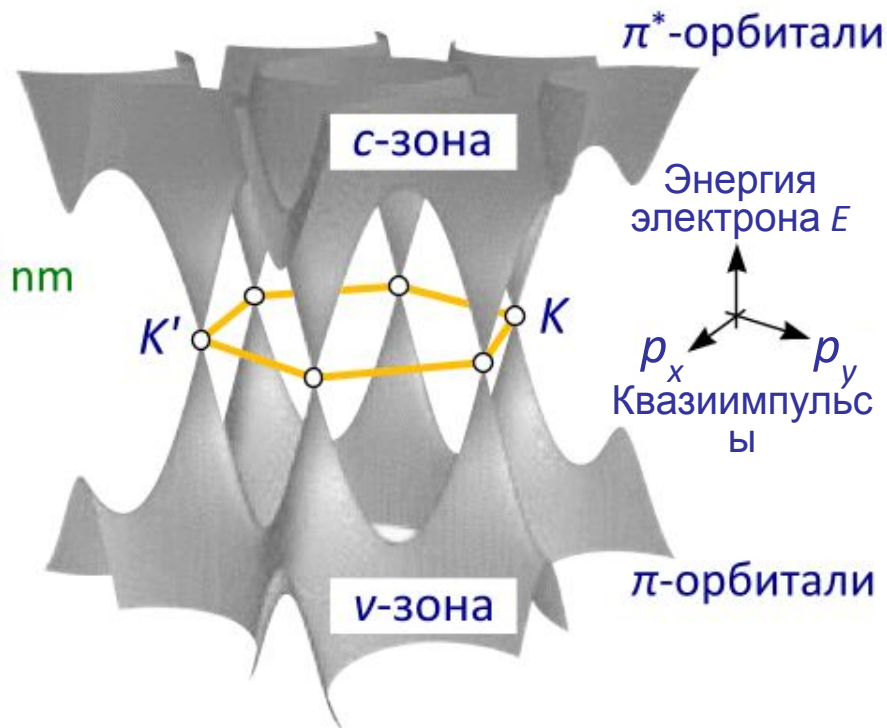
# Графен: кристаллическая структура и одно-электронная энергетическая зонная диаграмма

## Двумерная углеродная сетка



Полупроводник с нулевой запрещенной зоной (энергетической щелью) для  $\pi$ -электронов и нулевой эффективной массой и электрона  $s$ -зоны, и дырки  $v$ -зоны

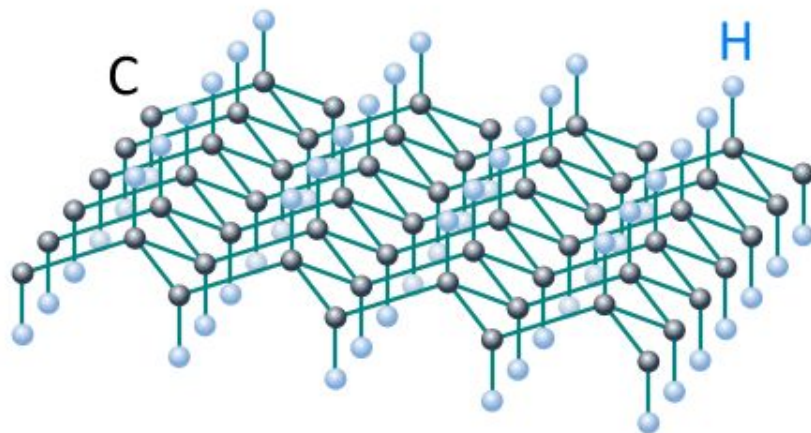
## Зонная структура $E(k)$ графена



В точках Дирака ( $K$ -точках) электроны (и дырки — электронные вакансии) ведут себя как релятивистские частицы со скоростью Ферми  $v_F \approx c/300 \approx 10^6 \text{ m/s}$ , где  $c$  — скорость света в вакууме,  $E_F = \hbar k v_F$  — энергия Ферми

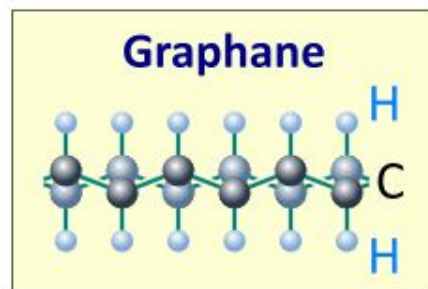
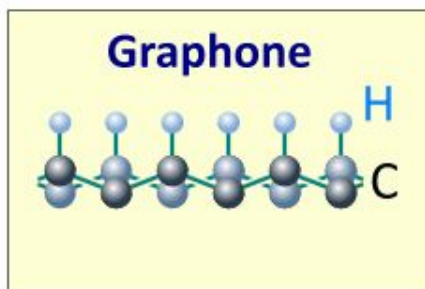
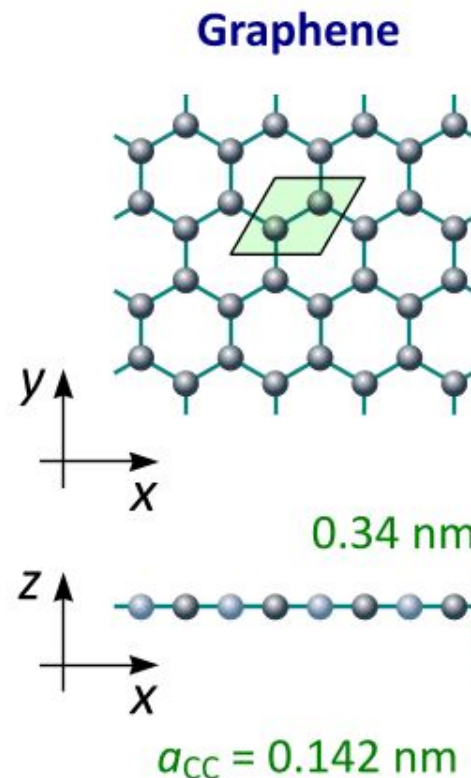


# Графан = Графен + Н — аналог трехмерного алмаза



**Графан** — каждая  $\pi$ -орбиталь образует химическую связь с  $s$ -орбиталью атома водорода

C—C-связи в графене  $sp^3$ -гибридизованы



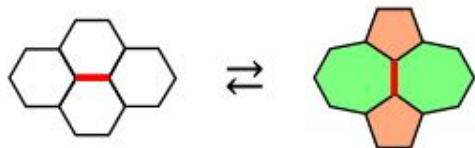
**Графон** — графен, пассивированный водородом с **одной** стороны

**Графан** — графен, пассивированный водородом с **двух** сторон

1. D.C. Elias *et al.* *Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane.* Science, **323** (5914), 610–613 (2009).
2. N.A. Poklonski *et al.* *Electronic band structure and magnetic states of zigzag graphene nanoribbons: quantum chemical calculations.* J. Nanophotonics, **6**, 061712 (2012).

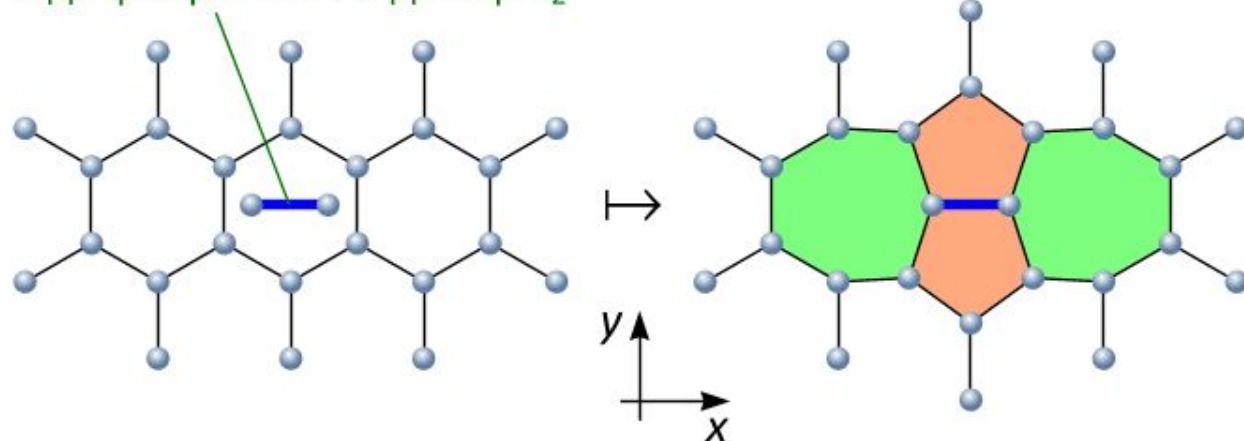
# Выпуклость на графеновой плоскости

Перегруппировка  
с образованием дефекта  
Стоуна–Уоллеса

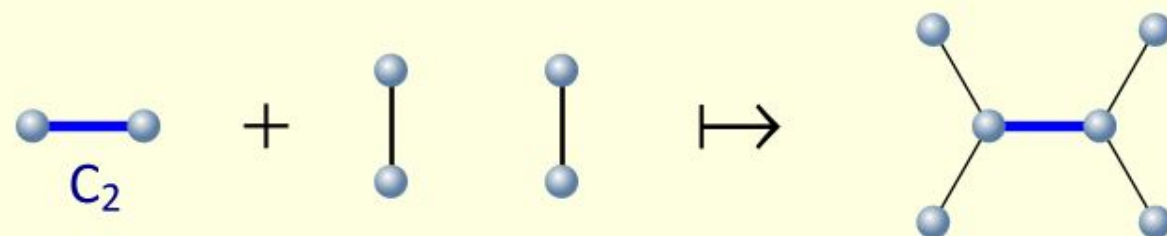
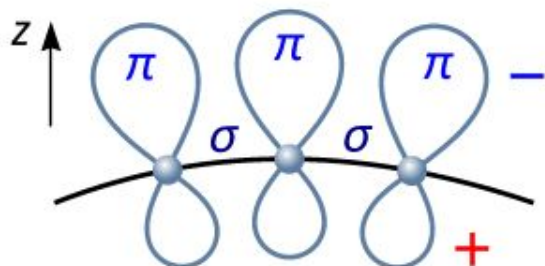


Возникновение  
и исчезновение  
собственных дефектов  
в графене

Адсорбированный димер  $C_2$



Локальный дипольный  
момент изогнутого графена

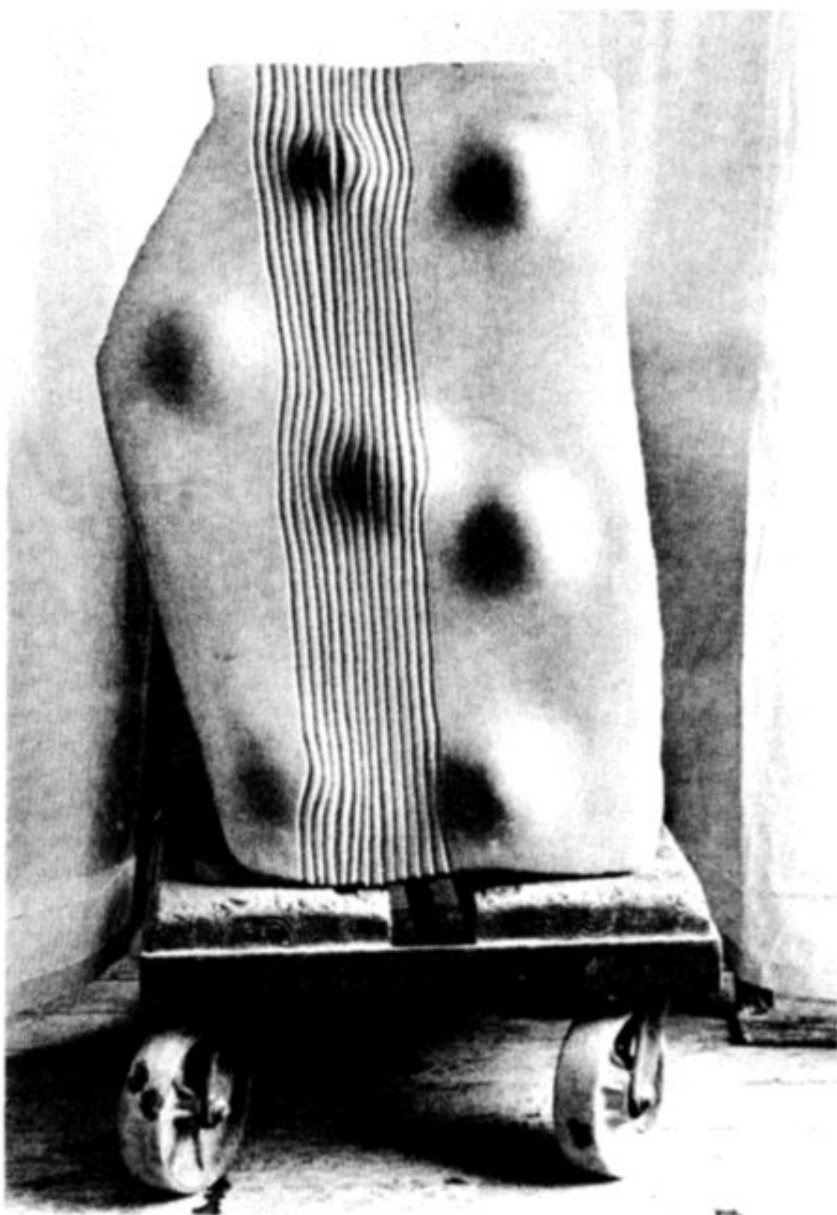


Дефект (два 7-угольника и два 5-угольника)  
образуется при внедрении молекулы  $C_2$  и создает  
**выпуклость** на графеновой плоскости

Возможно "выворачивание" выпуклости, т. е. переход выступающих из графеновой плоскости атомов с одной стороны на другую. При наличии у такой выпуклости электрического дипольного момента, выворачивание может сопровождаться излучением (или поглощением) одного фотона.

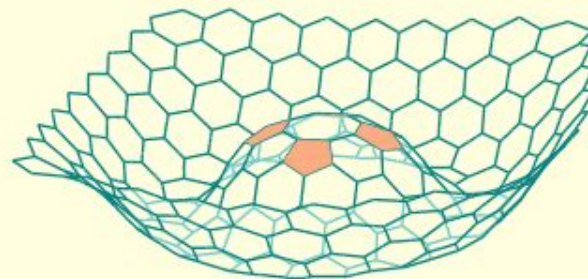


# Вслух о предстоящем



## Графен — инженерная поверхность?

Деформация углеродной воронки  
во внешнем электрическом поле



1. Ф. Экстром, Д. Вайнлэнд. *Изолированный электрон*. УФН, **134** (4), 711–730 (1981).
2. С. Чу, К. Коэн-Тануджи, У.Д. Филипс. *Развитие методов охлаждения и пленения атомов с помощью лазерного света*. УФН, **169** (3), 271 (1999).

Скульптор Рудольф Ремпфлер (Цюрих):  
деформация поверхности сферами

Г. Бинниг, Г. Рорер. *Сканирующая туннельная микроскопия — от рождения к юности*.  
УФН, **154** (2), 261 (1988).