

**УДК 620.22:53:661.666.2-022.-532-022.58**

## **СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НАНО- И МАКРОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА**

**Востряков В.М.<sup>1</sup>, Волкова А.П.<sup>1</sup>, Пирожков А.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, e-mail: [alpir11260@gmail.com](mailto:alpir11260@gmail.com)*

---

В статье рассмотрены аллотропные модификации на основе углерода: графита и графена, который рассматривают как основу для наноэлектроники. Несмотря на то, что материал был синтезирован в 2005 году и получено большое количество экспериментальных данных, потенциальные возможности применения графита не исследованы до конца. Для того, чтобы лучше понять изменения свойств графена, он рассматривается в сравнение с графитом. Описаны их кристаллические структуры и состояния электронных оболочек. Приведена зона Бриллюэна, которая характеризует важные свойства распространения электронной волны в твердом теле, и поверхность Ферми для двух рассмотренных материалов. Составлена таблица изменений физических характеристик таких как: теплопроводность, модуль Юнга, плотность, коэффициент термического расширения, температура плавления, которые наблюдаются при уменьшении размеров материалов до нанодиапазона. Указаны физические причины изменения данных характеристик: классического и квантового размерных эффектов, а также влияние приповерхностной зоны. Приведена краткая характеристика данных эффектов, а также границы их применения, связанные с размерными параметрами двух данных материалов. В заключении представлена возможная область применения, которая имеет тенденцию увеличиваться в современном мире, и механизм получения данных материалов.

---

Ключевые слова: Углерод, Графит, Графен, размерный эффект

## **COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF NANO AND MACRO MATERIALS BASED ON CARBON**

**Vostryakov V.M.<sup>1</sup>, Volkova A.P.<sup>1</sup>, Pirozhkov A.V.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: [alpir11260@gmail.com](mailto:alpir11260@gmail.com)*

---

The article discusses allotropic modifications based on carbon: graphite and graphene, which is considered as the basis for nanoelectronics. Despite the fact that the material was synthesized in 2005 and a large amount of experimental data was obtained, the potential applications of graphite have not been fully studied. In order to better understand the changes in the properties of graphene, it is considered in comparison with graphite. Their crystalline

structures and states of electron shells are described. The Brillouin zone is described, which characterizes the important properties of the propagation of an electron wave in a solid, and the Fermi surface for the two materials considered. A table has been compiled of changes in physical characteristics such as: thermal conductivity, Young's modulus, density, coefficient of thermal expansion, melting temperature, which are observed when materials are reduced to the nanoscale range. The physical reasons for the change in these characteristics are indicated: classical and quantum size effects, as well as the influence of the surface zone. A brief description of these effects, as well as the boundaries of their application associated with the dimensional parameters of these two materials are given. In conclusion, a possible field of application is presented, which tends to increase in the modern world, and the mechanism for obtaining these materials.

---

Keywords: Carbon, Graphite, Graphene, size effect

## 1. Углерод

**Углерод** – является шестым элементом периодической таблицы, от большинства элементов отличается большим количеством возможных аллотропных модификаций.

Нейтральный атом углерода содержит 6 электронов. Два из них находятся вблизи ядра и образуют первый K-слой (1s-состояние). Следующие 4 электрона образуют второй электронный L-слой. Два из 4-х электронов находятся в 2s-, а два – в 2p-состоянии.

На рисунке 1 показана одна из аллотропных модификаций углерода, таких как графит.

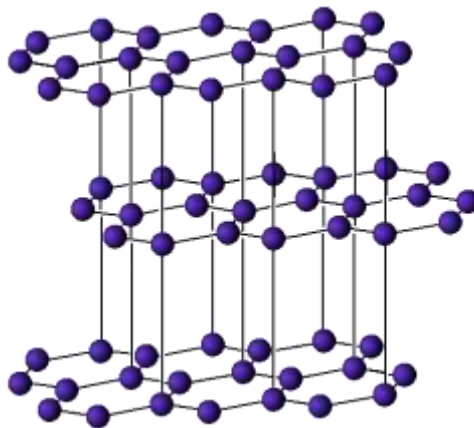


Рис.1. Кристаллическая решетка графита

**Графит** – минерал природного происхождения, являющийся одной из многочисленных аллотропных модификаций углерода. Имеет несколько возможных кристаллических решеток: гексагональную и ромбоэдрическую. В данной статье мы не будем рассматривать метастабильную форму и ограничимся первым типом. Гексагональная решетка графита состоит только из атомов углерода, где каждый из атомов, окружен тремя аналогичными ему соседними атомами. Графит в природе обычно встречается в виде пластинок, чешуек и скоплений, которые содержат в себе разную концентрацию графита.

**Кристаллическая структура.** Прямая и обратная кристаллические решетки графита – гексагональные (см. рис. 1). Структура решетки представляет собой параллельные слои (базисные плоскости), образованные правильными шестиугольниками из атомов **углерода**. Атомы углерода в слоях располагаются, повторяясь через один, где атомы углерода имеют положение против центров шестиугольников.

**Графен** представляет собой однослойную двумерную углеродную структуру (Рис.2) [1], состоящую из правильных шестиугольников со стороной 0,142 нм и атомами углерода в вершинах (в случае графита данный параметр составляет 0,1418 нм).

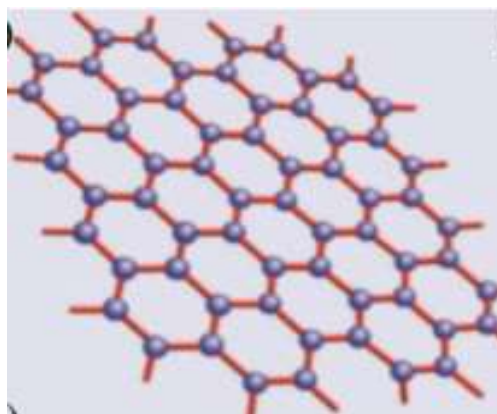


Рис.2. Кристаллическая структура Графена [1]

Графен можно представить как «строительный блок», нанотрубок и других углеродных наноматериалов.

## 2. Зона Бриллюэна и поверхность Ферми для Графита и Графена

Далее речь пойдет о зоне Бриллюэна, для того чтобы дать понятие зоны Бриллюэна, рассмотрим волновой вектор  $\mathbf{k}$ . Вектор  $\mathbf{k}$  представляет собой одну из характеристик состояния электрона в твердом теле.

В  $k$ -пространстве, изображаются состояния электронов в зоне, где вектор задан через  $k_x$ ,  $k_y$ ,  $k_z$  и размещен на трех взаимно перпендикулярных координатных осях. Если в  $k$ -пространстве из начала координат отложить вектора  $\mathbf{k}$ , соответствующие возможным состояниям движения электронов, то концы таких векторов для всех состояний зоны в этом случае оказываются лежащими в некотором многограннике, который называется зоной Бриллюэна.

Физический смысл границ зоны Бриллюэна состоит в том, что она показывает такие значения волновых векторов или электронных квази-моментов, при значении которых электронная волна не может распространяться в твердом теле [2]. Зона Бриллюэна графита изображена на рисунке 3.

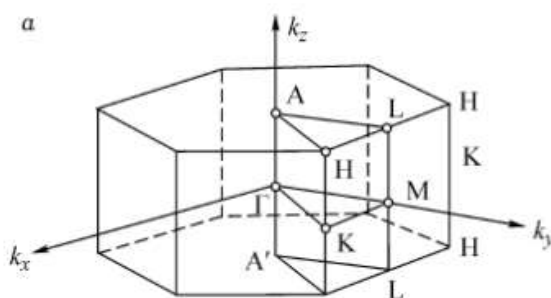


Рис. 3. Первая зона Бриллюэна (ячейка Вигнера-Зейтца)

Из научно-исследовательской статьи [8], где исследовались осцилляционные явления (эффекты Хааза-Ван-Альфена и Шубникова-де-Хааза) была уточнена форма поверхности Ферми и эффективные массы носителей заряда для монокристалла графита. В первом приближении поверхность Ферми имеет форму эллипсоида вращения с соотношением осей 12,6:1 для дырок и 11:1 для электронов. Эффективные массы электронов и дырок соответственно равны  $0,06m_0$  и  $0,04m_0$  для движения носителей вдоль слоя и  $14m_0$  и  $5,7m_0$  движения перпендикулярно атомному слою, следовательно, электронные свойства монокристаллов графита имеют значительную анизотропию. На рисунке 3 показана зона Бриллюэна и поверхность Ферми для графена.

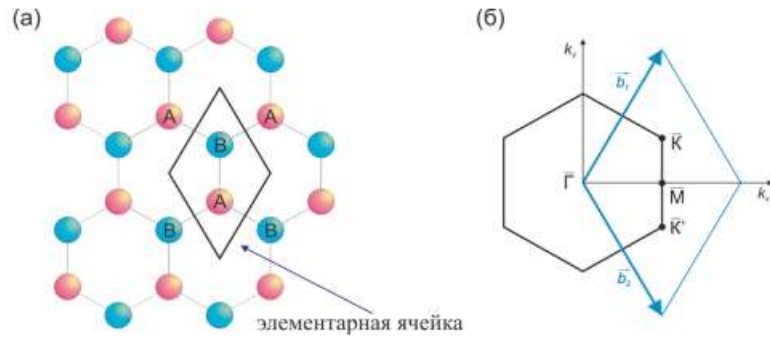


Рис.2. а) кристаллическая решетка и элементарная ячейка графена,  
 б) зона Бриллюэна для Графена.[2]

Наиболее важными высоко симметричными точками графеновой зоны Бриллюэна являются точки, расположенные в центре и на границе зоны Бриллюэна в вершинах шестиугольника и в середине его ребер соответственно. Поверхность графена Ферми является точкой.

На представленной таблице 1 приведено сравнение некоторых характеристик представленных ранее материалов.

**Таблица 1. Сравнение физико-химических свойств графена и графита**

Параметр	Графит 10 нм	Графен, 10 нм
Вид материала	минерал	наноуглеродные трубки
Теплопроводность	$354 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$	$5\,100 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$
Модуль Юнга	5,88 ГПа	1 ТПа
Плотность	$2,09 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$	$0,77 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$
Коэффициент термического расширения	$72 \cdot 10^5 \frac{1}{\text{C}^0}$	$9,2 \cdot 10^5 \frac{1}{\text{C}^0}$

Температура плавления	3550 С°	больше 3000 С°
Удельное электрическое сопротивление проводников графита	$3 \div 60 \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{м}$	около $2,38 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$

Как следует из таблицы 1, значение теплопроводности графена выше теплопроводности графита. Это может быть связано с несколькими причинами.

А) Графит представляет одну и форм углерода, однако в отличие от графена в нем присутствуют примеси металлов полученные при добыче. Например, примеси вольфрама, которые присутствуют в кварцевых жилах. Данные примеси снижают теплопроводность графита. С другой стороны, графен – это нанотрубки, очищенные от различных примесей.

Б) Динамика решетки вносит определенное влияние на тепловые характеристики вещества, которая имеет тенденцию изменять свои свойства при переходе от макроструктуре к наноструктуре. В данные тепловые свойства входят теплота плавления, теплопроводность и теплоемкость вещества, а также температуру Дебая. Данное явление проявляется в связи отношением объема поверхностного слоя к объему наноструктуры. Результатом этого становится преобладание поверхностных эффектов, которые изменяют структуру нановещества, а также изменение химических связей и других свойств. Изменение термодинамических величин является следствием развитой наноповерхности частиц и преобладанию размерных эффектов, которые ранее не имели существенного значения. Основной причиной изменения термодинамических характеристик наночастиц по сравнению с объемной фазой является изменение формы фононного спектра, что в первую очередь влияет на их теплоемкость.

На свойства наноматериалов из графена влияют такие эффекты как:

- ненасыщенность атомных связей на поверхности;
- размерная зависимость температуры плавления объясняется тем, что атомы внутри наночастиц испытывают дополнительное поверхностное давление, которое изменяет их энергию Гиббса;

– ограничение движения электронов (дырок) в наноразмерной структуре приводит (через их квантово-волновую природу) к ненулевому минимальному значению их энергии и к дискретности энергий разрешенных состояний, называемых квантовым ограничением;

– эффективный сток для кристаллических дефектов.

Графен обладает свойствами полуметалла и полупроводника; в результате квантово-размерные эффекты будут действовать на графен в форме полупроводника, поскольку размер образцов графена составляет менее 10 нм. В случае, когда графен представлен как полуметалл, на него будут влиять как классические размерные эффекты, так и квантовые размеры [3].

### **3. Применение графена**

Материалы, изготовленные из графена имеют широкую область применения, в связи с его особыми свойствами, не присущими другим материалам. Благодаря высоким значениям проводимости равными  $10^9$  А/см позволяет использовать его как перспективный материал для проводников. Высокая прочность на разрыв среди неметаллов ( $45 \pm 7$  ГПа), а также высокая пластичность позволяет рассматривать его как материал для механических исследований. Графен применяется в полевых транзисторах для высокочастотных аналоговых устройств, прозрачных электропроводящих материалах, фотодетекторах, катодах для холодной эмиссии, суперконденсаторах, химические сенсорах, антикоррозионных покрытиях, топливных элементах для водородной энергетики.

### **Список литературы**

- [1] Жижин Е.В. Синтез и особенности электронной и спиновой структуры графен-содержащих систем //Санкт – Петербургский государственный университет. – 2015. – С.10.
- [2] Жмуриков Е.И. и др. Графит в науке и ядерной технике //Новосибирск. –2013.–198 с.
- [3] Пиотровский Л.Б., Кац Е.А. Нанотехнология, нано наука и нанообъекты: что значит нано //Экология и жизнь. – 2010. – №. 8. – С. 7-13.

- [4] Гафнер Ю.Я. и др. Возможные механизмы роста теплоемкости в наноструктурированных металлах //Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – №. 10. – С. 2026-2033.
- [5] Rasheed A. K. et al. Graphene based nanofluids and nanolubricants–Review of recent developments //Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2016. – Vol. 63. – pp. 346-362
- [6] Бабичев А.В. Влияние интерфейсов и поликристаллической структуры CVD – графена на транспорт носителей заряда// Санкт – Петербургский государственный университет. – 2014. – С.107.
- [7] Ковтун Г.П., Вережкин А.А. Наноматериалы: технологии и материаловедение //Харьков: ННЦ ХФТИ. – 2010. – С.73.
- [8] Шевченко О.Ю. Основы физики твердого тела // Санкт – Петербургский государственный университет ИТМО. – 2010. – С.76.