

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет магістерської та

аспірантської підготовки

Кафедра загальної та теоретичної фізики

Магістерська кваліфікаційна робота

на тему: «ДЕЗАКТИВАЦІЯ СЕРЕДОВИЩ ЗАБРУДНЕНИХ
РАДІОНУКЛІДАМИ ЗА ДОПОМОГОЮ СКОНФІГУРОВАНОГО
ГРАФЕНУ»

Виконав студент 2 курсу групи МТЗ- 64
спеціальності 183 «Технології захисту
навколишнього середовища»

Романенко Максим Олександрович

Керівник к.ф.-м.н., доц

Курятников Владислав Володимирович

Рецензент доктор техн. наук, проф.

Софронков О.Н.

Одеса 2018

ЗМІСТ

ВСТУП	11
РОЗДІЛ 1. ОТРИМАННЯ ГРАФЕНУ	
1.1 Історія отримання графену.....	12
1.2 Існуючі технології отримання графена.....	16
1.3 Особливості Електронної фізики графену.....	18
1.4 Ефект Холла в графені.....	22
РОЗДІЛ 2. ТЕХНОЛОГІЇ ВИКОРИСТАННЯ ГРАФЕНУ	
2.1 Використання графену.....	27
2.2 Електронні властивості графену.....	29
2.3 Транспортні властивості графену.....	29
2.4 Оптичні властивості графену.....	30
2.5 Застосування структур на основі графена як радіатора	30
РОЗДІЛ 3. ДЕЗАКТИВАЦІЯ ГРАФЕНУ	
3.1 Технологічні пропозиції по використанню графена для дезактивації	33
3.2 Дезактивація радіактивно забруднених речовин	39
3.3 Постановка задачі - очікувані перспективи використання графену для дезактивації і - прогнози.....	40
3.4 Теорія мономолекулярної адсорбції Ленгмюра	44
3.5 Фізичне моделювання адсорбційних властивостей графену.....	52
ВИСНОВКИ.....	54
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	55

ВСТУП

Актуальність роботи полягає у тому, що графен є відносно новий вуглецевий матеріал, який набрав за останні роки більшу популярність завдяки своїм унікальним фізико-хімічними властивостями. Складно назвати напрямок, в якому використання графенових або функціоналізованих графенових структур не призвело б до покращення міцності, електричних, теплофізичних характеристик матеріалів. В даній роботі розглянуті деякі, найбільш яскраві представники відомих до цього часу форм графена.

Метою магістерської роботи є фізичне пояснення механізмів дезактивації радіоактивно забруднених речовин за допомогою графеном та здатності графену витягати з високою швидкістю радіоактивні матеріали з водних розчинів та отримати з експериментів графена методом термічного розкладання SiC. Задача роботи - провести докладний аналіз деяких аспектів дезактивації твердих поверхонь та можливих перспектив застосування розглянутих методів та моделей.

Об'єкт дослідження: Графен можна представити у вигляді «розгорнутої» вуглецевої нанотрубки. Підвищена мобільність електронів переводить його в розряд найбільш перспективних матеріалів для наноелектроніки.

Можливі сфери використання графена – не обмежуються застосуванням його у сонячних батареях, накопичувачах енергії, сотових телефонах, супершвидких комп'ютерних чіпах.

Перспективи застосування графену пов'язані із застосуванням його для дезактивації радіоактивно забруднених поверхонь.

РОЗДІЛ 1

ОТРИМАННЯ ГРАФЕНУ

1.1 ІСТОРІЯ ОТРИМАННЯ ГРАФЕНУ

У той час, коли сучасні передові наукові дослідження вельми затратні та складні (згадаймо хоча б Великий адронний колайдер, інші прискорювачі, телескопи тощо), здається дивовижним, що серйозне фундаментальне досягнення у фізиці могло бути зроблено за допомогою простого і навіть дотепного методу — прямим застосуванням звичайного скотчу. Але у 2004 р. К. Новосьолов і А. Гейм із колегами саме за допомогою цієї липкої стрічки змогли зробити своє відкриття, що дуже швидко стало загальноновизнаним та істотно вплинуло на ситуацію у фізиці конденсованого стану[8].

Почавши працювати з графітовими зразками завтовшки приблизно $1_{\text{мм}}$ і добре знаючи про дуже слабку міжшарову взаємодію в графіті, вони поставили за мету отримати якомога тонші графітові шари. Для цього ці зразки приклеювали до звичайного скотчу, і від них суто механічно відривали ще тонші шари, що в певній кількості так чи інакше утворювались на скотчі. Потім останні обережно видаляли з налиплими тонкими фрагментами графіту, які, зрозуміло, виявлялись різношаровими. Після декількох повторень цієї нескладної процедури деякі шари графіту виявлялись настільки тонкими, що могли вміщувати всього кілька атомних шарів, в тому числі — один, що наперед не було очевидним і вимагало спеціальної перевірки. Таким ручним способом одержані плівкові шматочки зі скінченим і достатньо малим числом шарів і були бажаними зразками графену, які тепер так і зветься: одно-, дво-, тришарові (або кількешарові) тощо (включаючи багатошарові) графенові плівки. Для подальшого дослідження — зокрема, встановлення істинної товщини — їх розміщали на підкладці з кремнію, верхній шар якої був ізолятором з оксиду кремнію SiO_2 . Тоді як товсті плівки з графіту (товщиною більше $3_{\text{нм}}$ та розміром, що

перевищує 100 мікрон) можна побачити навіть неозброєним оком (фактично, це є слід на папері від будь-якого чорного олівця), справжній графен, плівки якого за розміром не перевищували 10 мікрон, можна побачити лише за допомогою оптичного мікроскопу. Більше того, через явище інтерференції світла спостереження графену дуже залежить не тільки від його товщини, а й від того, якої товщини є верхній ізоляційний шар підкладки. Як з'ясували пізніше, дослідникам неабияк пощастило, що товщина шару з оксиду кремнію дорівнювала приблизно $300_{\text{нм}}$, оскільки саме така товщина найсприятливіша з погляду оптичних спостережень. Для електричних вимірювань цього, звичайно, замало, і до отриманих графенових плівочок довжиною у декілька мікрон треба було підвести металеві контакти, тобто виконати дії, які вимагають використання електронно-променевої літографії, або методики, що добре розроблена і широко використовується у виробництві напівпровідникових мікросхем. Проте мали місце і певні експериментальні труднощі, бо в цьому разі йшлося про поки що невідомі для літографії плівкові зразки, товщина яких робила їх квантовими об'єктами. Можна згадати також відомі експериментальні роботи, які проводились у Радянському Союзі у 1970 – 1991 роки. Це перш за все роботи школи академіка Бориса Володимировича Дерягина по відриву тонких плівок, у процесі якого спостерігалось багато цікавих явищ, у тому числі присутність різних електромагнітних випромінювань та світіння плівок, а також нові поверхневі властивості отриманих плівок. В Одесі досліджувалися поверхневі явища диспергованих вуглеграфітових матеріалів із частинками розміром декілька мікронів [17-19]. Знайдено, що при інтенсивних способах диспергування активність поверхні графіту зростає у 100 разів. Дослідження [10] методом ЕПР(Електронний парамагнітний резонанс) та електронної мікроскопії показали зростання на поверхні графітових частинок кількості електронів з неспареними спінами, що обумовлює кількість активних центрів локалізованих на дефектах поверхні.

Сублімація шпаристих частинок вуглецю у високотемпературній плазмовій течії та можливість отримання графіту з незвичайними властивостями, наприклад фулерену, експериментально вивчалась [22 -23] при дослідженнях горіння вуглецю в умовах генератора плазми МГД-генератора(Магнітогідродинамічний генератор). Знайдено, що властивості графіту суттєво пов'язані з умовами його сублімації та залежать від засобів отримання [22 - 23].

Можна припустити, що А. Гейм і К. Новосьолов свідомо чи несвідомо йшли проти основоположних висновків таких всесвітньо відомих наукових авторитетів як теоретики Лев Ландау та Рудольф Паєрлс, які математично строго довели, що двовимірні кристали не можуть бути термодинамічно стабільними, що, своєю чергою, повністю забороняє їх існування у вільному стані. Таке твердження вже кілька десятиліть вважалося абсолютно непорушним.

І справді, нескладний розрахунок, наведений у багатьох підручниках, переконливо демонструє, що теплові флуктуації кристалічної ґратки швидко призводять до таких зміщень атомів з положень їхньої рівноваги, які за порядком величини збігаються з між атомною відстанню у вихідній ґратці. Між тим графен, отриманий, нехай і дещо кустарно, з експериментальною вишуканістю, достойною успадкування, існував як суто двовимірне фізичне середовище, а отже, перед фахівцями постало питання — чому? Воно отримало й експериментальну, і теоретичну відповіді, які полягали у наступному: як з'ясувалося трохи пізніше, вільний графен, будучи загалом справді плоским, має трохи нерівну, "зім'яту" поверхню. Іншими словами, його атоми не лежать в одній площині, а виходять із неї на невеликі відстані, залишаючись при цьому дуже сильно зв'язаними між собою саме в просторі площини. В результаті, поверхня графену вкрита, образно кажучи, випадково розташованими пагорбами і долинами, які отримали назву риплів. Якщо строго, то останні, будучи наслідками спонтанних зміщень атомів вуглецю у третій вимір, створюють ефективну "товщину" одноатомних шарів, яка,

своєю чергою, породжує їх поперечну відносно площини механічну жорсткість, і тим самим забезпечує уникнення обмеження Ландау-Паєрлса, що залишається справедливим для строго двовимірних систем. Водночас, що яскраво довели численні експерименти, одношаровий графен, незважаючи на згадану деяку тривимірність, у багатьох, а точніше — майже у всіх своїх проявах поводить себе як суто двовимірний кристал. З теоретичного погляду, одношарова стільникова структура графена, яка насправді відповідає бджолиним стільникам, робить його "прабатьком" майже усіх сполук, що базуються на вуглецї та мають хїмічні зв'язки, близькі до sp^2 (див. Рис.1.1).

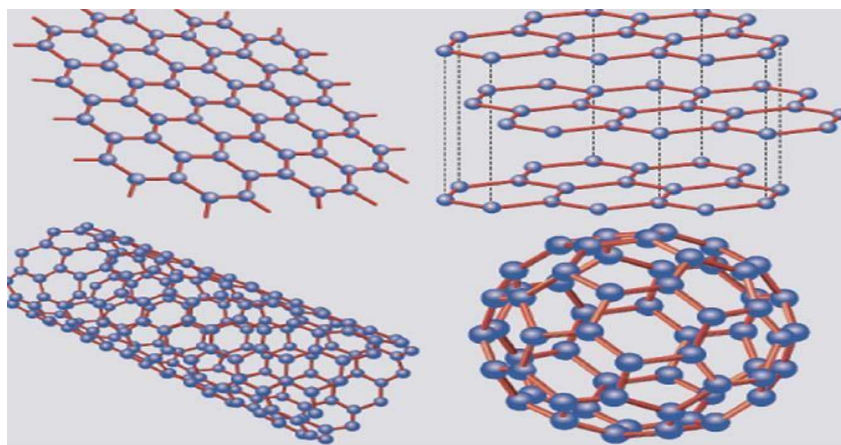


Рис. 1.1 Графен, графіт, вуглецева нанотрубка, фулерен [3]

Графіт — це фактично стос великої кількості шарів графену; вуглецеві нанотрубки є утвореннями зі згорнутого у рулони різного діаметру одного чи декількох шарів графену; фулерени, або "бакіболи", — ніщо інше, ніж нанорозмірні сфероподібні молекули, поверхня яких також фактично складається з графенових площин. Усі ці алотропні форми вуглецю були винайдені і непогано вивчені набагато раніше за графен. Вони вже мають і багато застосувань, але всі їхні електричні, магнітні та механічні властивості походять, як тепер з'ясувалося, з відповідних властивостей графену. Унікальні механічні властивості графену (а саме: його неперевершена

міцність) дуже яскраво і переконливо проілюстровані гіпотетичним прикладом, поданим на Рис. 1.2.

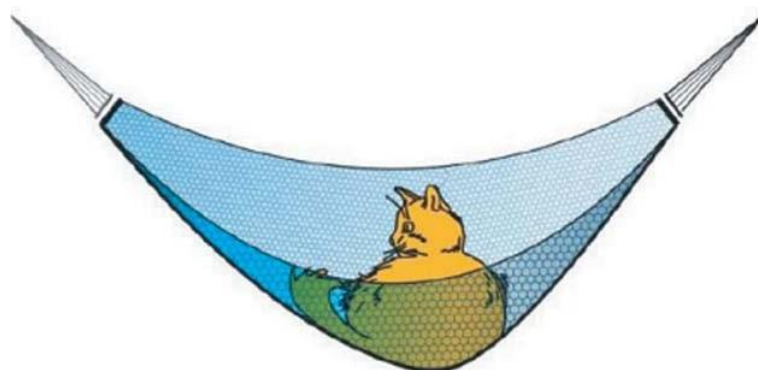


Рис. 1.2 Гамак із одношарового графену площею 1 м^2 , маса якого виявляється меншою за міліграм (стільки приблизно важить вус кота), може витримати цілого кота вагою 4 кг. Якби вдалося зробити такий одношаровий гамак із найміцнішої сталі, то він би витримав вагу тільки у 40 грамів [7]

Переходячи до електронних властивостей графену, які визначають, зокрема, і його оптичні властивості, відзначимо, що гамак, зображений на Рис. 1.2, був би невидимий, оскільки графен поглинає лише 2-3% світла, яке падає на нього, незалежно від довжини світлової хвилі.

1.2 Існуючі технології отримання графена

Графен – двовимірний алотропний модифікація вуглецю, утворена шаром атомів вуглецю завтовшки в один атом, що знаходяться в sp^2 -гібридизації і з'єднаних в гексагональну двовимірну кристалічну решітку [7]. Про властивості графена вчені знали давно, але проблема полягала в тому, як його отримати.

Головним із існуючих в даний час способів отримання графена заснований на механічному відщепленні шарів графіту [8]. Він дозволяє отримувати найбільш якісні зразки з високою рухливістю носіїв заряду (максимальна рухливість електронів серед усіх відомих матеріалів), що

робить його перспективним матеріалом для використання в самих різних пристроях, зокрема, як основу наноелектроніки. Відповідно до цього підходу, графенові листи відокремлюються від кристалічного графіту або в результаті тертя невеликих кристаликів графіту один об одного, або за допомогою липкої стрічки, подальше розчинення якої в кислоті приводить до отримання індивідуальних графенових шарів. Найпростіший спосіб розшарування графіту на окремі графенові листи заснований на використанні поверхнево-активних органічних рідин.

Подібний підхід використовує шарувату структуру кристалічного графіту, завдяки якій можливе проникнення атомів або молекул різної природи в простір між шарами. Це призведе до збільшення відстані між шарами і відповідно до зниження енергії взаємодії між ними. В результаті виявляється можливим поділ графітових шарів при механічному впливі на них.

Ефективним є, також, підхід заснований на використанні хімічних окислювачів. Відповідно до цього підходу, при впливі на графіт сильних газоподібних окислювачів, до яких в першу чергу відносяться кисень і галогени, відбувається окислення внутрішніх шарів графіту. Це супроводжується збільшенням міжшарової відстані в кристалі і відповідно зниженням енергії взаємодії між шарами. В результаті полегшується можливість поділу графітових шарів в рідкій фазі, що дозволяє синтезувати зразки оксиду графену з поперечним розміром порядку сотень мікрометрів. Ще один ефективний підхід до синтезу графена заснований на термічному розкладанні карбіду кремнію, результатом якого є епітаксіальне зростання графенової плівки на поверхні кристалу SiC. Переваги подібного підходу пов'язані, в першу чергу, з тим, що розмір синтезованого зразка при хорошій якості вихідного кристалу SiC може бути порівнянний з розміром кристалу. Крім того, для дослідження електричних характеристик графена його необхідно розташовувати на діелектричній підкладці, тому в даному випадку завдяки діелектричним властивостям SiC не виникає технічних проблем,

пов'язаних з необхідністю перенесення зразка з металевої підкладки на діелектричну.

Результати експериментів з отримання графена методом термічного розкладання SiC вказують на високу чутливість якості синтезованих зразків до ступеня досконалості структури вихідного кристалу [8]. Поперечні розміри таких зразків не перевищували кілька сотень нанометрів, що пов'язано з полікристалічною структурою вихідних кристалів. Крім того, як показують спостереження за допомогою електронного мікроскопа, поверхня вирощеної плівки була неоднорідною. В результаті ретельної обробки поверхні вихідного кристалу досягли істотного поліпшення ступеня однорідності графенових плівок, отриманих термічним розкладанням карбїду кремнію.

1.3 Особливості електронної фізики графену

Переважає більшість унікальних властивостей графену виникає, як уже зазначено, з поведінки в ньому електронів. У цьому разі їх рух у стільниковій ґратці, що має два нееквівалентні атоми в елементарній комірці, призводить до того, що в кристалі виникають дві зони π і π^* — валентна зона і зона провідності, відповідно (див. Рис.1.3).

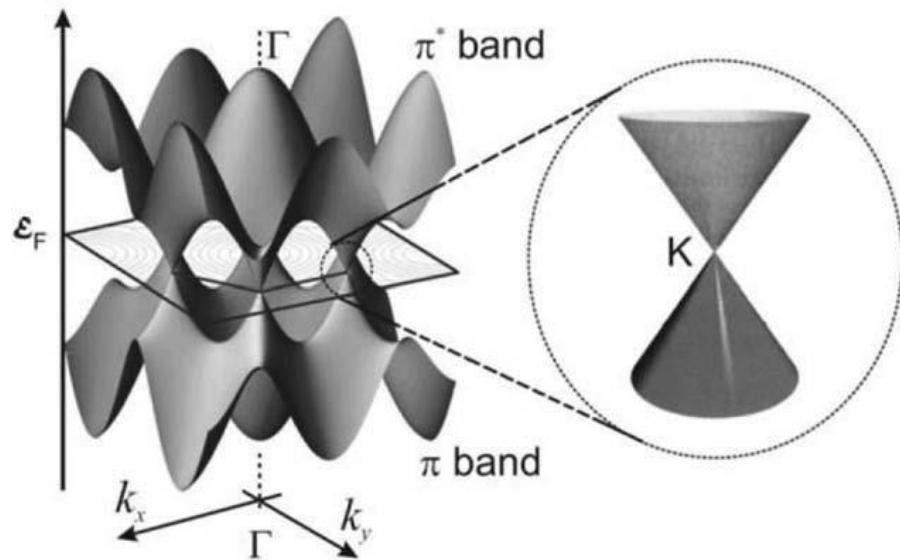


Рис.1.3 Зонна структура графену та формування конусу Дірака. Показані напрями хвильового вектора k в площині та положення рівня Фермі ϵ_F в діраківських точках перетину Кабо змикання зон [4]

Ці зони заповнюються вільними π -електронами, які відповідно до принципу Паулі, повинні відрізнитися величиною хвильового вектора і двома значеннями проекції спіну. Оскільки кількість станів у кожній зоні дорівнює кількості електронів, валентна зона виявляється заповненою повністю, тоді як зона провідності залишається пустою. Рівень Фермі ϵ_F , як видно з Рис.1.3, розташовується в точках, що отримали назву діраківських, шести подвійних конусів. Закон дисперсії $\epsilon(k)$ околі цих точок, або залежність енергії квазічастинкових збуджень від хвильового вектора k , у графені виявляється лінійним: $\epsilon(k) = \hbar v_F |k|$ де нахил діраківських конусів задається швидкістю

Фермі v_F ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$, де h — стала Планка). Така ж залежність енергії від імпульсу є характерною для елементарних частинок з нульовою масою, де, однак, замість швидкості Фермі v_F стоїть швидкість світла c , яка є приблизно в 300 разів більшою. Можна додати, що завдяки лінійній дисперсії густина станів у діраківських точках двовимірної системи також дорівнює нулеві, а отже, провідність ідеального графену є дуже низькою, порядку кванта

провідності $\frac{e^2}{h}$ (e — заряд електрона). Дивовижно не стільки те, що провідність є малою величиною, скільки її та, звичайно, опору $R = \sigma l$ скінченні значення, незважаючи на відсутність станів на рівні Фермі. Вперше безмасовий характер дисперсії електронів у двовимірних стільникових ґратках, з яких складається графіт, був встановлений у 1947 р. канадським теоретиком Філіпом Расселом Воллесом. Проте у ті часи ніхто не сумнівався, що впорядковане конденсоване середовище завтовшки в один атомний шар не може існувати, тому Р. Воллес розглядав стільникову площину лише як вихідну модель для вивчення електронних властивостей графіту, які були істотним складником вкрай актуальних у ті далекі роки досліджень різноманітних ядерних реакторів, де як уповільнювач використовувався саме цей матеріал. Набагато пізніше, у 1984 році, тобто рівно за 20 років до фактичного отримання графену, інший канадський теоретик Гордон Семенофф довів, що його (графену) електронний спектр, або спектр двовимірної стільникової ґратки, має конусоподібний вигляд і добре описується за допомогою двовимірного безмасового рівняння Дірака, якщо перейти до довгохвильового (континуального) наближення. Як неважко здогадатися, що швидкість світла c , яка входить у це рівняння, має бути замінена на швидкість v_F . Такий результат впливав безпосередньо з теоретичних розрахунків, які не викликали заперечень, але спиралися на модель невзаємодіючих електронів (так зване одноелектронне наближення). Вона не була наперед очевидною, а крім того, не виключали, що, скажімо, міжелектронна взаємодія могла змінити спектр, породивши в ньому щілину, що, інакше кажучи, відповідає появі або генерації маси квазічастинок. Тому перед творцями графену й іншими його дослідниками постала експериментальна проблема перевірити, якими насправді є електрони в графені. Так чи інакше, все це зводилося до пошуку відповідей на запитання:

1) Чи наспраді вони безмасові, а їхній рух описується рівнянням, яке для релятивістських частинок має назву рівняння Дірака-Вейля, і за допомогою якого описують рух нейтріно у фізиці високих енергій;

2) Чи, незважаючи на теоретичні передбачення, рух квазічастинок у графені, як у більшості конденсованих середовищ, описується нерелятивістською квантовою механікою.

Саме це й змогли незалежно встановити А. Гейм з К. Новосьоловим та їхні співавтори, а також група Філіпа Кіма з університету Колумбії (США), що теж експериментувала з одношаровим графеном [24-26].

Пропускаючи електричний струм через графенові стрічки, експериментатори незаперечно встановили, що здатність вільних електронів до руху (так звана рухливість носіїв) набагато (майже на два порядки) перевищує таку здатність у найбільш використовуваних в електроніці кремнієвих напівпровідниках. В абсолютних цифрах рухливість чистого (без домішок) графену може досягти те, що робить його найперспективнішим матеріалом для створення на його основі електронних пристроїв високої частоти. Ще однією перевагою графену і приладів, які вже розробляють і розроблятимуть на його основі, до чого також безпосередньо приклалися й А. Гейм, і К. Новосьолов, є те, що положенням рівня Фермі в ньому дуже зручно керувати зовнішньою електричною напругою, прикладеною до підкладки з напівпровідника (зокрема, кремнію з шаром ізолятора), на якій лежить графеновий зразок (польовий транзисторний ефект). Цим легко інжектувати в графен носії необхідного знака.

Проте навіть цих, безперечно, цікавих і важливих результатів, які, відкривали певні перспективи для зародження вуглецевої наноелектроніки, було замало для з'ясування одного з ключових питань, зазначених вище: яким же, врешті-решт, рівнянням можна описати рух електронів у графені. Відповідь на нього була знайдена, коли до графенових зразків було прикладене разом з електричним ще одне зовнішнє поле — магнітне, яке закручувало електрони.

1.4 Ефект Холла в графені

Фактично, йшлося про вивчення в графені ефекту Холла, який, як відомо, створює додаткові можливості для вимірювання фізичних характеристик квазічастинок. Зокрема, інформацію про властивості електронів можна діставати, вивчаючи залежність електричного опору від магнітного поля (чи магнітної індукції), або, у випадку графену, ще й від густини додаткових електронів-дірок. Як ми вже відзначали, цю густину дуже просто змінювати, прикладаючи електричну напругу того чи іншого знака до підкладки з кремнію, на якій лежить графеновий зразок.

У результаті проведених детальних експериментів головною ознакою різниці між графеном та звичайними напівпровідниками стала саме незвичайна картина ефекту Холла, який спостерігали у графені. Нагадаємо, що класичний ефект Холла, відкритий у 1879 р., полягає у тому, що струм, який тече у провіднику в присутності перпендикулярного до напрямку струму магнітного поля, призводить до появи напруги вздовж напрямку, перпендикулярного до напрямків струму і поля (див. Рис.1.4).



Рис.1.4 Загальна схема вимірювання ефекту Холла (згори), а також вигляд експериментальних кривих холлівського опору з характерними поличками, що відповідають його квантуванню у графені [25]

Відношення цієї напруги до струму в цьому ж напрямку зветься опором Холла. Більше ніж через століття німецький експериментатор Клаус фон Клітцинг, (Нобелівська премія з фізики 1985 р.) несподівано встановив, що у напівпровіднику при температурах, близьких до абсолютного нуля, холлівський опір виявляється квантованим, приймаючи значення $R_H = \frac{h}{\nu e^2}$ (де ν — додатне ціле число, або так званий фактор заповнення). Холлівське квантування виявилось настільки точним, що цей, вже цілочисельний квантовий ефект Холла (КЕХ), стали використовувати як стандарт для прецизійних вимірювань опору.

У той час, коли групи Гейма-Новосьолова та Ф. Кіма досліджували квантовий ефект Холла у графені, спираючись на дослідження що велися в

Інституті теоретичної фізики ім.М.М. Боголюбова НАН України з так званого ефекту магнітного каталізу в квантовій теорії поля з безмасовими ферміонами, вивчали холлівськ провідність саме графену. З виконаних розрахунків випливало, що для діраківських електронів у графені, на відміну від звичайних, фактор заповнення має бути не довільним цілим, а тільки подвоєним непарним, тобто $\nu = 2(2n + 1)$ або 2, 6, 10, ..., де $n = 0, 1, 2, \dots$ [7].

Це пов'язано з тим, що послідовність дискретних у зовнішньому магнітному полі рівнів енергії (рівнів Ландау, які з'являються у полі і на яких містяться електрони) у графені істотно відрізняється від послідовності подібних рівнів у металах і напівпровідниках. Якщо в останніх вона еквідистантна, або осциляторна, і пропорційна величині прикладеного поля, то у діраківському випадку, де спостережувана залежність коренева, — це не так. (див. Рис.1.5)

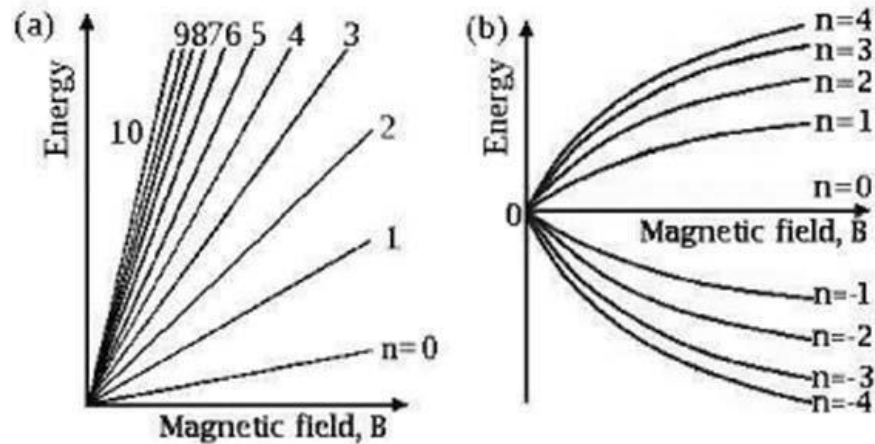


Рис. 1.5 Рівні Ландау для (а) електронів у звичайній двовимірній системі; (б) графену

Іншою унікальною властивістю графену є наявність у його спектрі рівня з нульовою енергією, який належить одночасно обом — і валентній, і провідній — зонам, саме існування якого й зумовлює нестандартний КЕХ (Квантовий Ефект Холла) у графені. Передбачена поведінка холлівського опору і була спостережена обома експериментальними групами [25-26].

Цим були усунуті будь які сумніви щодо того, якими квазічастинками є електрони у одношаровому графені, оскільки навіть у двошаровому графені квантування цієї провідності має зовсім інший характер. Тому тепер кожний із графенів (маємо на увазі графени, що відрізняються числом шарів) розглядають як окремий оригінальний об'єкт, властивості якого дуже активно досліджується на предмет порівняння один із одним і можливого оптимального застосування в техніці. Підсумовуючи, підкреслимо, що заслуга А. Гейма і К. Новосьолова не зводиться і не може бути зведена лише до факту першого отримання графену, тому що їм належить також відкриття і піонерські дослідження його численних дуже незвичайних властивостей — величезної рухливості квазічастинок, мінімальної провідності, квантового ефекту Холла, надзвичайної прозорості тощо. Принципово важливо і те, що графен дав змогу досліджувати ефекти, притаманні релятивістській фізиці не

за допомогою дуже дорогих прискорювачів, а у звичайних, відносно недорогих лабораторіях для досліджень з фізики твердого тіла. Яскравим прикладом цього став передбачений ще у 1929 р. парадокс Клейна, або аномально високої ймовірності тунелювання релятивістських частинок крізь потенціальні бар'єри, реалізації якого у графені присвячена теоретична робота [8], і який справді спостерігала у 2009 р. група Ф. Кіма[19].

Чекає на своє спостереження ефект Швінгера (Julian Schwinger), який полягає у народженні з вакууму пар релятивістських частинок у присутності електричного поля.

Що стосується найцікавішого з них — одношарового графену, то, як з'ясувалося дещо пізніше і відображено у посиланнях робіт [25-26], ще одна міжнародна група теоретиків у складі американця Антоніо Кастро Нето, іспанця Франциско Гуїнея і португальця Нуно Мігеля Переша незалежно прийшла до того самого висновку щодо аномального КЕХ (Квантовий Ефект Холла) у графені, розглядаючи поведінку так званої фази Беррі (відкритої згадуваним вище М. Беррі).

Знову таки, через діраківський характер квазічастинок квантово-механічна хвильова функція квазічастинок у графені не переходить сама в себе при обертанні на кут 360° , змінюючи свій знак, що, як легко здогадатися, тотожно зміні її фази на число, з чого теж можна прийти до висновку, що КЕХ (Квантовий Ефект Холла) у графені має бути відмінним від відомого [3]. Далі у спільній роботі обох згаданих експериментальних груп у 2007 р. було продемонстровано, що КЕХ (Квантовий Ефект Холла) у графені можна спостерігати навіть при кімнатних температурах, але зазвичай КЕХ (Квантовий Ефект Холла) вимагає не стільки низьких, скільки наднизьких температур. Така властивість графену є ще одним прямим наслідком релятивістської поведінки його електронів, забезпечуючи велику відстань між рівнями Ландау з невисокими номерами, яка у тисячі разів більша, ніж у звичайних матеріалах. Останнє дало змогу деяким експериментаторам

стверджувати, що квантування Ландау в графені можна спостерігати навіть у магнітному полі Землі.

Оскільки визначення фази Беррі квантових магнітних осциляцій є одним із методів ідентифікації основних характеристик електронної підсистеми провідних матеріалів, буде слушно згадати розрахунки 1999 р. такої фази у графіті українських теоретиків Г.П. Микитика та Ю.В. Шарлая з Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України (Харків), що цитуються в обох пріоритетних з погляду досліджень графену статтях [24-26].

РОЗДІЛ 2

ТЕХНОЛОГІЇ ВИКОРИСТАННЯ ГРАФЕНА

2.1 Використання графену

Графен - матеріал, який є формою вуглецю, має безліч областей застосування в сучасній науці.

Зараз комп'ютерні чіпи виробляють із кремнію, але перспективним матеріалом в цій сфері може бути і графен (не зважаючи на те, що його виробництво є досить дорогим). Нині тривають роботи зі створення плоских екранів (дисплеїв) із холодними катодами, де робочим тілом будуть вуглецеві нанотрубки, які мають високі емісійні властивості при незначних електричних полях. За габаритами й рівнем спожитої потужності такі монітори суттєво перевершуватимуть традиційні високовольтні кінескопи, а за яскравістю і кутом зору — дорогі дисплеї на рідких кристалах.

Як відомо, графен - це надміцний і свержелектроємкий матеріал. Він має в 100 разів більш високою електропровідність, ніж кремній, використовуваний сьогодні в сонячних батареях.

Тепер до його властивостей можна додати можливість працювати в якості радіопередавача.

Вчені продемонстрували мікроскопічний пристрій, створений на основі смуги графенової плівки, яка може виконувати передачу сигналу в FM-діапазоні. Таким чином такий пристрій є найменшим радіопередавачем в світі.

Для створення графенового FM-передавача, вчені прикріпили смуги графена довжиною від 2 до 4 мікрометрів трохи вище металевого електрода. Подавши на цей електрод електричну напругу, вони притягли графенову смугу до електрода. Вийшло в результаті цього механічне напруження, яке змінило резонансну частоту смуги, подібно до того, як змінюється частота гітарної струни при її натягу. Подавши на керуючий електрод електричний

сигнал з певними характеристиками, вчені домоглися того, що графеновий пристрій став випромінювати в навколишній простір частотно-модульовані радіохвилі FM-діапазону.

Графен має двовимірну кристалічну решітку з атомів вуглецю, розташованих у вершинах правильного шестикутника. При кімнатному діапазоні температур перенесення протонів через нього відбувається тільки при наявності в графеноворозмірних отворів або при введенні в нього спеціальних домішок. Тепер фізики відкрили, що локальна заміна фрагментів такої решітки з атомів вуглецю іншими структурами, наприклад, вуглеводнями або гідоксильними радикалами, утворює дефекти, що призводять до ефективного перенесення протонів через шар графену.

Фізики пов'язують це з механізмом Гротгуса - згідно нього, перенесення протона у воді або вуглеводнях відбувається поетапно, від однієї молекули розчинника до іншого, завдяки наявності водневої зв'язки між ними. Водневі зв'язки виступають в якості основи міжмолекулярних взаємодій і утворення полімерів.

Вчені підтвердили свої висновки знімками експериментального шару графену з дефектами, отриманими за допомогою скануючого електронного мікроскопа, і комп'ютерним моделюванням з використанням методів молекулярної динаміки і функціоналу густини.

Автори стверджують, що модифіковані мембрани відрізняються ефективним перенесенням протонів і високою селективністю, що дозволяє використовувати їх в перспективних паливних елементах. В батареях, які перетворюють хімічну енергію в електричну, використовуються спеціальні полімерні або керамічні мембрани, які поділяють електроди і служать для перенесення протонів в елементах: в майбутньому їх планують замінити на мембрани з графена.

2.2 Електронні властивості графену

За своїми електронними властивостями графен відрізняється від тривимірного графіту. Його можна охарактеризувати як напівметал, або ж як надпровідник із нульовою шириною забороненої зони.

Зона провідності та валентна зона графену змикаються, але не в центрі зони Брілюена, а в особливих точках на її краях. Цих точок шість, вони попарно еквівалентні, їх називають точками Дірака. Як наслідок, зони непараболічні, ефективність масаносіїв заряду дорівнює нулю. Наближене квантоверівняння руху, що описує електронні збудження в графені, має форму, схожу на релятивістське рівняння Дірака. Закон дисперсії поблизу точок Дірака задається рівнянням(2.1):

$$E = v_F \sqrt{k_x^2 + k_y^2} \quad (2.1)$$

де E – енергія збудження;

v_F – швидкість Фермі;

k_x та k_y - компоненти хвильового вектора.

Така зонна структура цікава для фізиків, оскільки відкриває перспективу моделювання релятивістських ефектів при швидкостях, набагато менших від швидкості світла. Роль швидкості світла грає в графені швидкість Фермі v_F , яка в 300 разів менша.

2.3 Транспортні властивості графену

Теоретично графен має нульову густину станів в точках Дірака, які відповідають рівню Фермі при нульовій температурі, тож не повинен проводити електричний струм. Однак, практично, він має провідність, порівняну за величиною зі значенням, де e — елементарний електричний

заряд, h — стала Планка. Причина провідності досі остаточно не з'ясована. Можливо, носії заряду потрапляють на графен із підкладки, або ж причиною появи носіїв заряду є коригована поверхня матеріалу, при якій носії заряду перерозподіляються, а, можливо, причиною є домішки.

Для підвищення провідності у графен додають контрольовані домішки.

2.4 Оптичні властивості графену

Попри те, що графен моноатомний шар, він не зовсім прозорий. Здатність графену поглинати світло в оптичному діапазоні не залежить від довжини хвилі й дорівнює $\alpha \approx 2,3\%$, де α — стала тонкої структури, фундаментальна константа, що має важливе значення в квантовій електродинаміці. Попри те, що графен досить прозорий, його все ж таки можна бачити, коли графен лежить на поверхні кремнієвих підкладок. Це пов'язано з тим, що на поверхні цих підкладок є тонкий шар оксиду кремнію SiO_2 — близько $300_{\text{нм}}$, у цьому шарі між графеном та неоксидованим кремнієм виникає інтерференція світла, як наслідок графен можна бачити навіть у звичайний мікроскоп. Саме так графен було вперше виявлено. Пізніше було доведено, що кремнієві підкладки з оксидованим шаром завтовшки $90_{\text{нм}}$ дають навіть кращий контраст.

Незвичайні оптичні властивості графену пояснюються його зонною структурою — ширина забороненої зони дорівнює нулю і зона провідності та валентна зона не параболічні, як для електронів у більшості твердотілих матеріалів, а конічні.

2.5 Застосування структур на основі графена як радіатора

Питомий електричний опір цього матеріалу при кімнатній температурі дорівнює $1_{\text{мкОм/см}}$, що на 35% менше, ніж у міді. Його теплопровідність в 10 разів більше ніж у міді. В кристалічній структурі графена атоми вуглецю

вибудовані в решітку – це так звані «бджолині стільники». Згідно з наявними експериментальними даними, графен має найвищу серед твердих тіл теплопровідність при кімнатній температурі. Його теплопровідність ($4840 - 5300_{\text{Вт/м}}$) вища, ніж у ізотопно чистого алмазу ($3320_{\text{Вт/м}}$), одного із кращих провідників тепла [8].

Вченими було відкрито дивну властивість графена, яка робить можливим виготовлення практично ідеального тепловідведення: шар вуглецю товщиною в один атом може слугувати «посередником», що дозволяє вирощувати вертикальні нанотрубки майже на будь-якій поверхні, в тому числі і на поверхні алмазу [9].

Можна спрогнозувати, що нанотрубки нескладно отримати і на поверхні тепловідводів з алюмінію і міді. Таким чином, перетворивши їх в радіатор з розвиненою поверхнею. Результати дослідження, проведеного університетом Rice спільно з компанією Honda, дозволять вирощувати нанотрубки на підкладках, які раніше вважалися для цього абсолютно непридатними [7].

Вчені продемонстрували це, виростивши нанотрубки на поверхні алмазу. Алмаз дуже добре, в п'ять разів краще міді, проводить тепло. Але площа його поверхні, що випромінює, дуже мала. Графен, навпаки, фактично складається тільки з поверхні. Теж можна сказати і про вуглецеві нанотрубки, які представляють собою скручений в трубки графен. Ліс вертикальних нанотрубок, вирощених на поверхні, буде розсіювати тепло як радіатор, що має мільйони ребер.

Таке ультратонке тепловідведення дасть можливість суттєво заощадити простір в компактних мікроелектронних пристроях. Учені з дослідницького інституту компанії Honda вирощували графен на мідній фользі стандартним методом осадження із парової фази. Потім вони переносили листи графена з фольги на поверхні зразків з алмазу, кварцу і різних металів.

Для подальших досліджень зразки передавалися в університет Rice, де на них вирощували нанотрубки. Хороші результати були отримані тільки з

одношаровим графеном, причому дефектно-хвилясті і зморшкуваті листи працювали найкраще [15].

Дефекти графена захоплювали розпорошені частки каталізатора на основі заліза, на яких і починали рости нанотрубки. З'ясувалося, що особливо високу теплопровідність має гібридна структура із графена і нанотрубок, вирощених на металевому субстраті, фотографії якої, отримані за допомогою електронного мікроскопу, подані на Рис.2.1.

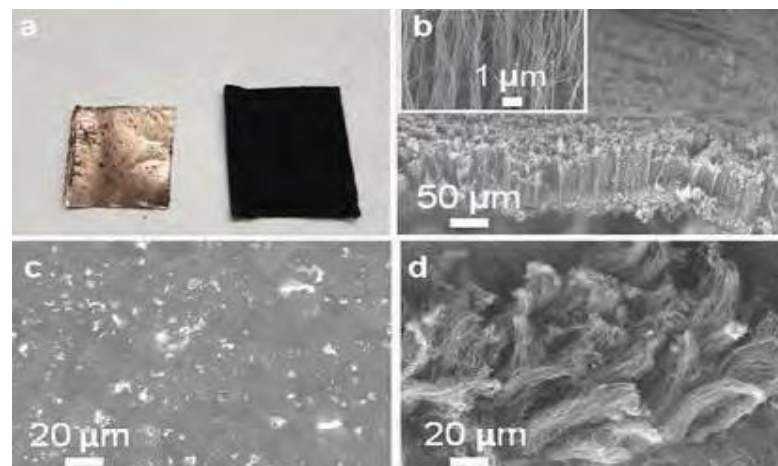


Рис. 2.1 Мідна фольга до і після покриття нанотрубками

Таким чином, графен володіє всіма потрібними властивостями для ефективного відводу тепла, але на сьогоднішній день він дуже дорогий, так як відсутній ефективний спосіб його отримання для впровадження у промислове виробництво. Тим часом робота великої кількості вчених в галузі отримання графена в промислових масштабах, дозволяє розраховувати на появу незабаром нового класу тепловідведення і систем охолодження електронних пристроїв. Такі тепловідводи володітимуть рекордно низьким значенням теплового опору, що призведе до зниження теплового навантаження на кристал.

На підставі розглянутих матеріалів можна вважати, що існуючі на даний час технології отримання графенових плівок, вирощування графенових нанотрубок можуть бути застосовані для створення систем тепловідведення – радіаторів НВІС з великою щільністю упакування елементів.

РОЗДІЛ 3

ДЕЗАКТИВАЦІЯ ГРАФЕНУ

3.1 Запропоновано технологію по використанню графена для дезактивації

Здатність графена витягати з високою швидкістю радіоактивні матеріали з водних розчинів виявили вчені лабораторій з МДУ і Університету Райса (США). Цю властивість можна використовувати при зачищенні місць, заражених радіацією, як «Фукусіма», а також для удосконалення технологій з видобутку рідкоземельних елементів і сланцевих вуглеводнів.

В ході експериментів дослідники виявили, що мікроскопічні лусочки оксиду графена товщиною, як і належить, в один атом швидко зв'язують радіонукліди різного походження і збирають їх окремі іони на тверді тіла. Ці лусочки легко розчиняються у воді і, витягнувши з неї радіоактивні речовини, збираються в грудки, які легко витягти і яким-небудь чином утилізувати - наприклад, спалити.

За словами Джеймса Туру, який очолює групу з Університету Райса, це відкриття може виявитися справжнім благом при очищенні місць, заражених радіоактивними матеріалами, таких, наприклад, як територія АЕС «Фукусіма-1».

Більш того, за словами Туру, воно може суттєво знизити вартість технології так званого фрекінгу, за допомогою якого здобуваються сьогодні сланцеві газ і нафту.

Оксид графену взагалі чудовий матеріал. Він з'явився досить скоро після графену, і відразу з'ясувалося, що у нього є безліч найрізноманітніших застосувань. Він може стати незамінним в електроніці, може бути засобом доставки ліків до ракової пухлини, чудовим каталізатором хімічних і ще багато чим, з нього можна відновлювати чистий графен, і, що найцікавіше,

його можна отримувати набагато простіше і дешевше, ніж сам графен. Кілька років тому китайські фізики з'ясували, що оксид графену має ще й бактерицидні властивості, оскільки вміє зв'язувати токсини.

Тому здатність оксиду графену з високою ефективністю проводити радіоактивне очищення води була цілком очікуваною.

Несподіваною, за словами завідувача лабораторією дозиметрії і радіоактивності навколишнього середовища хімічного факультету МДУ Степана Калмикова, виявилася феноменальна швидкість цього очищення.

Лусочки оксиду графена синтезувалися групою Туру, а самі експерименти з ними проводилися в лабораторії Калмикова. Вчені випробовували ці лусочки на розчинах, що містять уран, плутоній, а також натрій і кальцій, які перешкоджають абсорбції. Але навіть при всіх цих перешкодах оксид графену набагато ефективніший і швидший, ніж сорбенти, що традиційно застосовуються для радіоактивного очищення, — бентонітові глини і гранульоване активоване вугілля. Радіоактивні домішки випадали в осад за лічені хвилини.

За словами Джеймса Туру, ідея використовувати оксид графену для радіоактивної очистки та провести для цього спільні експерименти виникла кілька років тому, коли його аспірант Олександр Слесарев і Ганна Романчук, аспірантка лабораторії Калмикова, випадково зустрілися на одній з конференцій. Слід також зазначити, що за винятком самого Джеймса Туру всі автори — наші співвітчизники.

Одним з головних напрямків цієї спільної роботи було вилучення з розчинів радіоактивних ізотопів актинідів та лантанідів. Ці тридцять елементів таблиці Менделєєва являють собою сімейство так званих рідкоземельних металів. Наявність в їх рудах і розчинах радіоактивних ізотопів робить видобуток «рідкісних земель» дуже шкідливим для здоров'я заняттям. У США, наприклад, вона практично заборонена через невідповідність екологічним вимогам, хоча «рідкісні землі» потрібні для електроніки та, зокрема, для мобільних телефонів у все більших кількостях.

У Китаї таких екологічних заборон не існує, і не в останню чергу із-за їх відсутності він сьогодні став монополістом у видобутку рідкоземельних металів.

Можливо, застосування графенового очищення рідкісних земель зможе істотно послабити цю монополію.

Що ж стосується фрекінгу, про який говорив Джеймс Тур, то тут справа теж впирається в радіонукліди природного походження. В ході цього процесу в горизонтальну шахту заганяється під тиском суміш води, піску і ряду хімічних з'єднань. Під впливом цієї суміші внутрішня поверхня сланцевих штреків розтріскується, і, коли вона висмоктується з шахти, слідом за нею з тріщин починають надходити вивільнені газ чи нафту. Це дуже дорога і неекологічна процедура, шкодочинність якої визначається в тому числі і радіонуклідами, витягнутими на поверхню разом з водою, яку теж можна очищати оксидом графена.

Процес адсорбції складається з послідовно протікаючих стадій дифузії молекул речовини, що поглинається з потоку газу до зовнішньої поверхні адсорбенту (зовнішня дифузія), проникнення молекул всередині пористого поглинача (внутрішня дифузія) і сорбції (конденсації) молекул на внутрішній поверхні пор.

Нестационарна одновимірна дифузія може бути описана другим законом Фіка(3.1):

$$\frac{d(x+y)}{dt} = -D_e S \frac{d^2 y}{dz^2}, \quad (3.1)$$

де x і y - концентрації компонента відповідно у твердій і газовій фазах; D_e - ефективний коефіцієнт дифузії; S - поверхня, перпендикулярна напрямку потоку; $\frac{d^2 y}{dz^2}$ - приватна похідна по градієнту концентрації в напрямку осі z .

Механізм конкретного процесу дифузії визначають на основі вивчення залежностей коефіцієнтів дифузії від тиску, температури, молекулярних мас поглинається речовини та газу-носія.

Рівняння кінетики адсорбції(3.2):

$$\frac{dx}{dt} = \beta_0 [y - y^*(x)] \quad (3.2)$$

де β_0 - коефіцієнт масопередачі, що виражається через коефіцієнти зовнішнього β_1 і внутрішнього β_2 масообміну:

$$\frac{1}{\beta_0} = \frac{1}{\beta_1} + \frac{1}{\beta_2} + \frac{D^*}{\vartheta^2}, \quad (3.3)$$

де D^* - коефіцієнт поздовжньої дифузії;

ϑ - швидкість потоку газу.

Розрізняють стаціонарні і нестаціонарні процеси адсорбції. В стаціонарному процесі концентрація адсорбату в кожній точці шару поглиначи постійна і безперервна. У практиці санітарної очистки газу найбільш поширені нестаціонарні періодичні процеси.

Для побудови робочої лінії процесу необхідно розташовувати величинами динамічної адсорбційної ємності адсорбенту x_d по витягують компоненту для заданих концентрацій адсорбенту на вході в адсорбер і виході з нього(3.4):

$$x_d = y_0 \vartheta_0 \tau, \quad (3.4)$$

де y_0 - концентрація домішки в очищуваному газі на вході в адсорбер;

ϑ_0 - приведена до перетину апарату швидкість газу;

τ - час захисної дії шару адсорбенту.

Необхідна висота (довжина) H шару поглиначи може бути розрахована за загальним рівнянням масопередачі(3.5):

$$v_0 dy = \beta_0 (y - y^*) dH, \quad (3.5)$$

звідки висота шару

$$H = \frac{\vartheta_0}{\beta_0} \int_{y_y}^{y_0} \frac{dy}{y - y^*} = h_n n_y \quad (3.6)$$

де $h_n = \frac{\vartheta_0}{\beta_0}$ - одиниця переносу;

n_y - число одиниць переносу.

Число одиниць переносу визначають за формулою(3.7):

$$n_y = \int_{y_k}^{y_n} \frac{dy}{y - y^*}, \quad \text{або} \quad n_x = \int_{x_n}^{x_k} \frac{dx}{x^* - x}, \quad (3.7)$$

Тут $y_{пк}$ - початкова і кінцева концентрація адсорбтива в парогазовій суміші; $x_{пк}$ - початкова і кінцева концентрація адсорбату в твердій фазі; x, y - поточна (робоча) концентрація адсорбату і адсорбтива відповідно у твердій і парогазовій фазі; x^*, y^* - рівноважні концентрації адсорбату в твердій фазі і адсорбтива в парогазовій фазі при заданих значеннях x і y (визначаються за кривою рівноваги).

Рівняння (3.7) зазвичай вирішують методом графічного інтегрування. Значення концентрацій забруднювача в адсорбенті, рівноважних при даній температурі з його концентраціями в газовій фазі, виражають у вигляді ізотерми сорбції. Для визначення y^* x^* потрібно побудувати робочу лінію процесу адсорбції і ізотерму адсорбції (Рис.3.1).

За відомою ізотермі сорбції визначають кількість забруднювача, яке може поглинути адсорбент при даній температурі, якщо процес буде продовжуватися до рівноважного стану.

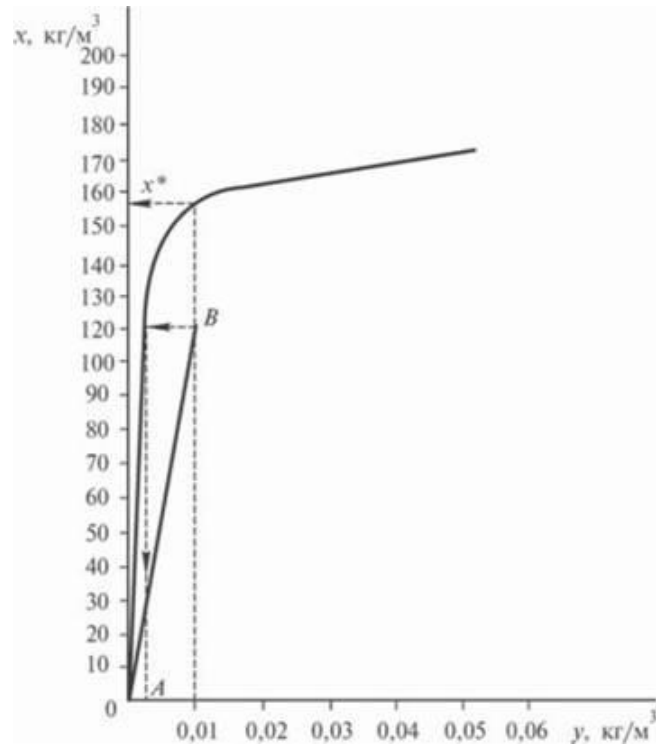


Рис.3.1 Графічне зображення ізотерми адсорбції і робочої лінії АВ

Константи, що входять в рівняння ізотерм сорбції, можуть бути знайдені тільки експериментально. Поки їх значення надійно визначені лише для деяких видів сорбентів і забруднювачів, тому доводиться вважати процеси адсорбції будь-яких речовин на однакових сорбентах подібними. На цій підставі ізотерму сорбції розглянутого забруднювача розраховують за емпіричним рівнянням або графіком для будь-якого з добре досліджених сполук, вважаючи його стандартним, з введенням поправки Z , яку називають коефіцієнтом афінності і знаходять із співвідношення(3.8):

$$Z = \frac{\vartheta_n}{\vartheta_{n,ст}} \quad (3.8)$$

де $\vartheta_n, \vartheta_{n,ст}$ - мольні об'єми досліджуваного і стандартного речовин,

$\frac{м^3}{к}$ - моль.

3.2 Дезактивація

Дезактивація - це один з видів знезараження, являє собою видалення радіоактивних речовин з зараженої території, з поверхні будівель, споруд, техніки, одягу, засобів індивідуального захисту, води, продовольства.

Дезактивація може проводитися двома способами - механічним і фізико-хімічним, які один одного доповнюють. Механічний спосіб передбачає видалення радіоактивних речовин із заражених поверхонь змитанням щітками і підручними засобами, витрушуванням, вибиванням одягу, обмиванням струменем води, здуванням (наприклад за допомогою авіаційних двигунів). Зменшити поверхневий натяг води можна підвищенням температури і застосуванням поверхнево-активних речовин (мила, пральних порошків і т. д.). Механічний спосіб найбільш простий і доступний і, як правило, використовується для дезактивації техніки, автотранспорту, одягу, засобів індивідуального захисту відразу ж після виходу із зараженої території.

Однак внаслідок тісного контакту радіоактивних речовин з поверхнею багатьох матеріалів та їх глибокого проникнення всередину поверхні, механічний спосіб дезактивації може не дати необхідного ефекту. Тому поряд з ним використовують фізико-хімічний спосіб, який передбачає застосування розчинів спеціальних препаратів, що значно підвищують ефективність видалення (змивання) радіоактивних речовин з поверхні.

Існують і інші методи дезактивації поверхонь - електрохімічна дезактивація (дезактивіруємих деталей поміщається в розчин електроліту, на оброблювану поверхню подається негативний або позитивний потенціал), лазерна дезактивація (за механізмом схожа з системами лазерної очищення поверхонь від фарби, іржі та т. п., використовуваними, наприклад, у реставрації металевих виробів), дезактивація з використанням ультразвуку.

При дезактивації залежно від обстановки і об'єкта дезактивації використовуються різні методи. Ділянки території, що мають тверде

покриття дезактивуються за допомогою змивання радіоактивних речовин (пилу) під великим тиском за допомогою поливальних і пожежних машин. На територіях, де тверде покриття відсутній, дезактивація може проводитися шляхом зрізання та вивезення верхнього шару ґрунту або снігу, засипки чистим ґрунтом, засіву полів рослинами, акумулюючими радіонукліди, пристрій настилів і т.д

На АЕС дезактивація обладнання та приміщень - стандартна процедура, що застосовується як до, так і після ремонту обладнання реакторного відділення; проводиться вручну персоналом цеху дезактивації із застосуванням хімічних засобів, або за допомогою спеціального обладнання та ємностей (сильно активовані деталі обладнання)[5].

3.3 Постановка задачі - очікувані перспективи використання графену для дезактивації і прогнози

Щоб наочно уявити обсяг експериментальних і теоретичних досліджень, який був виконаний за шість років, що минули з моменту отримання графену, і спонукований його відкриттям, достатньо подивитись на Рис. 3.2.

Зокрема, останні результати зі спостереження дробового КЕХ (Квантовий ефект Холла) показують, що графен зайняв місце одного з найважливіших об'єктів саме фундаментальних досліджень. Проте, попри такий теперішній статус графену, очевидно, що дуже велику увагу приділятимуть його можливим практичним застосуванням. Можна сподіватись на створення працездатних і таких, що вироблятимуть у промислових умовах, графенових транзисторів. Скажімо, нещодавно прозорий лист з графену розміром понад 70 см, став основою міцного сенсорного екрана[11].

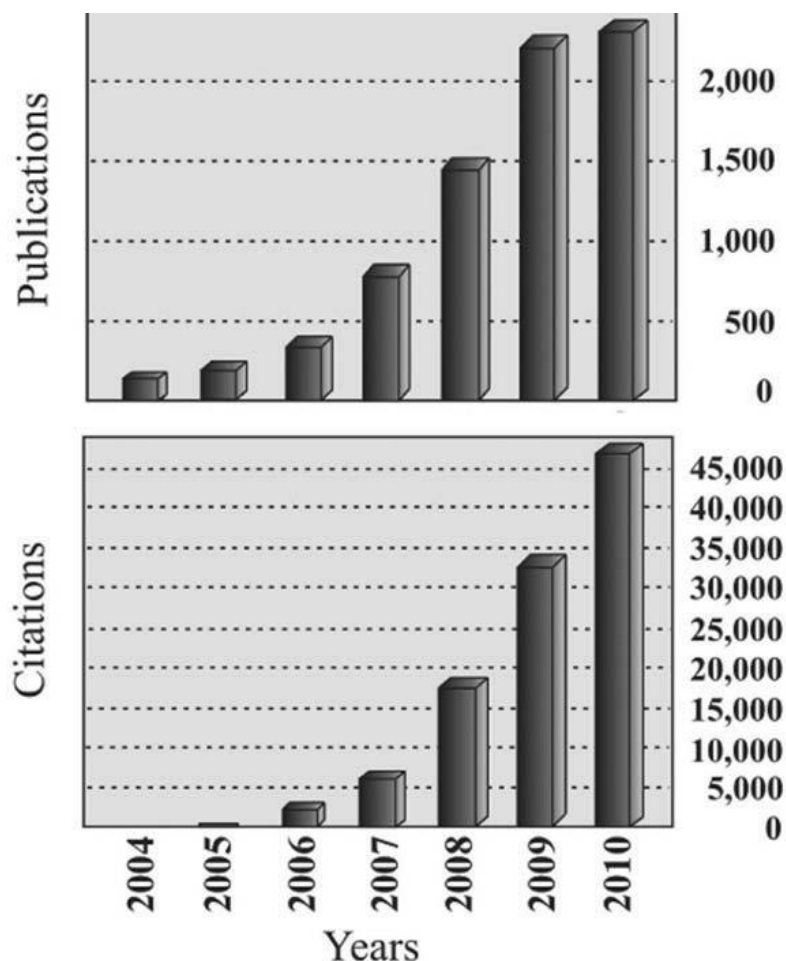


Рис.3.2 Загальна кількість публікацій з графенової тематики та їх цитування 2004-2010 рр. У світових виданнях, що входять до так званого списку ISI, абосписку Філадельфійського інституту наукової інформації

Графен може бути використаний також як ефективний газовий сенсор, який відчуває присутність навіть однієї молекули газу на його поверхні [23].

Нові композитні матеріали на основі графену можуть знайти застосування в космічних супутниках і літаках. Як швидко здійсниться мрія, або з'явиться графеновий процесор, і скільки буде можливих практичних застосувань не тільки графену, а й його похідних (гідрогенізованого графену (CH) — графану, флюорографену (CFl) тощо) покажуть майбутні дослідження, які з інтенсивним наростанням тривають у лабораторіях усіх розвинених країн світу.

Додамо також, що можливе виникнення сплеску нових глибоких досліджень кількшарових графенових плівок, рухливість носіїв в яких за певних умов може помітно перевищувати її в одношаровому графені. Окреме місце посідає вивчення двошарового графену, де відносно легко можна не тільки створювати таку важливу для транзисторного ефекту енергетичну щілину в електронному спектрі, а й керувати її величиною за допомогою зовнішнього електричного поля.

Такі задачі постають і перед експериментаторами, і перед теоретиками, причому й тими, хто цікавиться фундаментальними питаннями, й тими, хто бажає розробляти нові зразки напівпровідникової техніки.

Нобелівська премія витягла графен на перші шпальти не тільки наукових видань, — він і його винахідники стали героями численних ЗМІ та Інтернету, що викликало неабиякий інтерес до нового матеріалу широкою непрофесійної аудиторії.

Якщо ж говорити про професіоналів, то теоретичні дослідження, які так чи інакше стосувалися графеноподібних систем, тривали ще до фактичного відкриття самого графену як розвинення результатів, отриманих згаданим вище Г. Семеновим.

Без зайвого перебільшення, тут, крім вище згаданих, також можна говорити про незаперечний внесок у фізику релятивістських електронних систем таких українських теоретиків як Е.В. Горбар, В.А. Міранський, І.В. Криве, Ю.О. Ситенко, І.А. Шовковий та інші, які тепер залучені до активних досліджень графену. Але справжній графеновий бум розпочався наприкінці 2005 р. Після виходу статей [9-10].

На щастя, не оминув він і Україну, де незвичайні властивості графену не могли не викликати цікавості та захоплення у багатьох теоретиків. Ф.Ф. Васько, В.О. Кочелап, Л.І. Малишева, О.І. Оніпко, Ю.В. Скрипник, М.В. Стріха, В.О. Ямпольський — далеко не повний список українських фізиків, які в останні роки мали публікації про графен і його властивості. Навіть із нашого відносно неповного повідомлення, ініційованого такою

екстраординарною подією як присудження Нобелівської премії, добре видно, що в Україні, якщо не всі, то принаймні переважна більшість досліджень із графену має теоретичний характер.

Фізики-теоретики, Ф.Ф. Васько, В.О. Кочелап, Л.І. Малишева, О.І.Онїпко, Ю.В. Скрипник, М.В. Стріха, В.О. Ямпольський не маючи змоги співпрацювати з вітчизняними експериментальними групами, вимушені шукати прямі контакти з зарубіжними експериментаторами, беручи, зокрема, участь у спільних грантах. Це дозволяє швидко, ще до публікації у наукових журналах, дізнаватися про нові вимірювання і певною мірою компенсує неможливість із фінансових причин відвідувати міжнародні конференції.

Водночас, включення українських фізиків-експериментаторів до світових досліджень графенів і споріднених сполук, які отримали загальну назву релятивістськи подібні конденсовані системи, було б не тільки бажаним, а й необхідним.

Багато експертів прогнозують, що початок ХХІ-го століття, ознаменований потужним науковим поштовхом, яке породило відкриття графену, за багатьма ознаками свідчить про започаткування нового етапу в розвитку фізики, а саме: народження вуглецевої електроніки, яка, напевно, має прийти на зміну кремнієвій, зокрема і напівпровідниковій електроніці. Колись, близько 20-ти років тому, бажаючи зіставити напівпровідникову промисловість із металургією, винахідник напівпровідникових гетероструктур Ж.І. Алфьоров (Нобелівська премія 2000 р.), для побудови яких використано арсенід галію, порівняв його з золотом, решту напівпровідників, окрім кремнію, з кольоровими металами, а кремній — із залізом.

Можна за цією аналогією піти далі, припустивши, що графену випаде доля стати діамантом напівпровідникової техніки. Причому і в прямому, й у переносному значенні: перше впливає з того, що хімічний зв'язок sp^2 в графені такий міцний, як і sp^3 в алмазі; а друге — з найсміливіших прогнозів, які обіцяють зближення принципів роботи майбутніх штучно створених

вуглецевих приладів із принципами роботи живих організмів, де, як відомо, вуглець є неодмінним і найважливішим структурним елементом.

Таким чином, з літературного огляду витікає, що використання графену для дезактивації (твердої радіаційно забрудненої поверхні, радіаційно забрудненого ґрунту та тощо) має очікувану перспективу. При цьому не достатньо досліджувані механізми процесів дезактивації, знання яких дозволяє розрахувати ступінь та якість очищення. Тому, дана робота має характер пошукової роботи. Метою роботи є вибір серед відомих та пошук нових фізичних величин, які б характеризували ступінь та якість дезактивації графеном забруднених поверхонь.

3.4 Теорія мономолекулярної адсорбції Ленгмюра

В ході вивчення ПАР (Поверхнево-активних речовини) американський хімік і фізик Ірвінг Ленгмюр висунув і математично обґрунтував ідею про особливу будову адсорбційних шарів. Він розглядав ненасичений шар як двомірний газ. У міру того як концентрація ПАР збільшується, відбувається процес, аналогічний конденсації двомірного газу - молекули утворюють двомірну плівку, яку Ленгмюр розглядав як двомірну рідину. Якщо концентрація ПАР в розчині необмежено зростає, то настає момент граничного насичення адсорбційного шару, який набуває вигляду частоколу, так як передбачається, що шар має товщину, відповідну довжині адсорбованої молекули. При цьому адсорбція досягає межі. Ця теорія була названа теорією мономолекулярного шару, або моношару.

Теорія Ірвінга Ленгмюра (1914-1918) з'явилася фундаментальним внеском в вчення про адсорбцію. Вона дозволяє врахувати найбільш сильні відхилення від закону Генрі, пов'язані з обмеженістю поверхні адсорбенту. Обмеженість цього параметра призводить до адсорбційного насичення поверхні адсорбенту в міру збільшення концентрації розподілення речовини [34].

Теорія мономолекулярної адсорбції ґрунтується на наступних положеннях:

- 1) Адсорбція є локалізованою (відбувається на адсорбційних центрах).
- 2) Адсорбція відбувається не на всій поверхні адсорбенту, а на активних центрах, якими є виступи або западини на поверхні адсорбенту. Активні центри вважаються незалежними (тобто один активний центр не впливає на адсорбційну здатність інших), і тотожними.
- 3) Кожен активний центр здатний взаємодіяти тільки з однією молекулою адсорбату; в результаті на поверхні може утворитися тільки один шар адсорбованих молекул.
- 4) Процес адсорбції знаходиться в динамічній рівновазі з процесом десорбції.

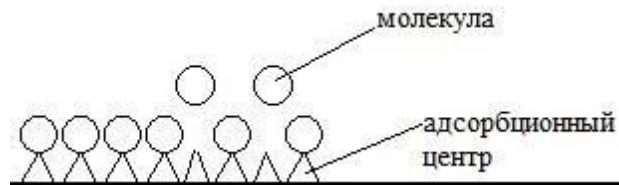


Рис. 3.3 Локалізована адсорбція

На підставі цих положень, можна отримати рівняння ізотерми адсорбції(3.9). Швидкість адсорбції з газової фази $V_{ад}$ (тобто число молекул, адсорбованих за одиницю часу) пропорційна тиску газу і числу вільних центрів на поверхні твердого тіла. Якщо загальне число центрів a_{∞} , а при адсорбції виявляються зайнятими a центрів, кількість центрів, що залишається вільними дорівнює $(a_{\infty} - a)$. Тому:

$$V_{ад} = k_{ад} * p(a_{\infty} - a) \quad (3.9)$$

Адсорбція динамічно врівноважена процесом десорбції. Швидкість десорбції пропорційна числу адсорбованих молекул: (3.10):

$$V_{\text{дес}} = k_{\text{дес}} * a \quad (3.10)$$

При рівновазі $V_{\text{ад}} = V_{\text{дес}}$, а отже $k_{\text{ад}} * p(a_{\infty} - a) = k_{\text{дес}} * a$.

Перепозначаємо $\frac{k_{\text{ад}}}{k_{\text{дес}}} = b$ (де b - це константа адсорбованої рівноваги),

отримуємо (3.11):

$$a = a_{\infty} * bp / (1 + bp) \quad (3.11)$$

I - майже горизонтальну ділянку, якій відповідає великим концентраціям, відповідає поверхні адсорбенту, повністю насиченим адсорбтивом. Величина питомої адсорбційної здібності в цьому випадку не залежить від рівноважної концентрації адсорбтива в розчині, що свідчить про утворення на поверхні мономолекулярного шару. Описується рівнянням Генрі (3.12):

$$a = kC \quad (3.12)$$

II - відповідає проміжним ступеням заповнення поверхності.

Описується рівнянням Фрейндліха (3.13):

$$a = \beta C^{\frac{1}{n}} \quad (3.13)$$

де β і C - константи, характерні для кожної адсорбційної системи, а значення $\frac{1}{n}$ знаходяться в проміжку від 0 до 1.

III - майже всі адсорбційні центри вже зайняті і вільних центрів на поверхні майже немає.

$$a_{\infty} = a' \quad (3.14)$$

Рівняння Ленгмюра містить два параметри, що характеризують адсорбцію. Це константа адсорбційної рівноваги b і величина граничної адсорбції a_{∞} , відповідна повної повного заповнення поверхні мономолекулярним шаром адсорбата.

Для визначення чисельних значень a_{∞} і b рівняння Ленгмюра можна представити у вигляді (3.15):

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_{\infty}} + \frac{1}{a_{\infty} b C} \quad (3.15)$$

З допомогою лінеаризації рівняння Ленгмюра можна визначити граничну величину адсорбції a_{∞} , відповідну повного мономолекулярному покриттю адсорбенту молекулами адсорбату (Рис. 3.4).

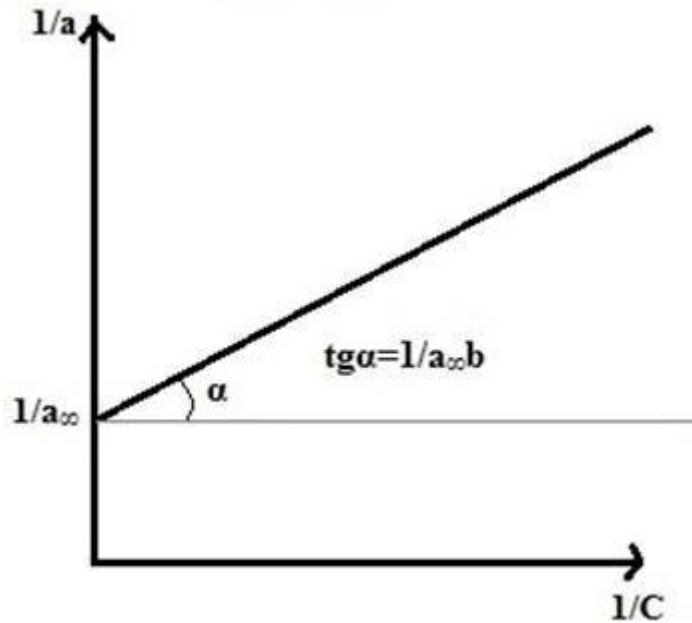


Рис. 3.4 Визначення граничної величини адсорбції a_{∞} , відповідну повного мономолекулярному покриття адсорбенту молекулами адсорбата

Експериментальне визначення a_{∞} дозволяє розрахувати питому поверхню адсорбенту $S_{уд}$ (3.16):

$$S_{уд} = a_{\infty} * NA * W \quad (3.16)$$

де NA - постійна Авагадро,

W - площа, яка припадає на одиничну молекулу адсорбата в мономолекулярному шарі.

Однак, слід зазначити деякий розвиток в положеннях теорії:

По-перше, адсорбційні центри таки можуть мати різну енергію (Рис.3.5).

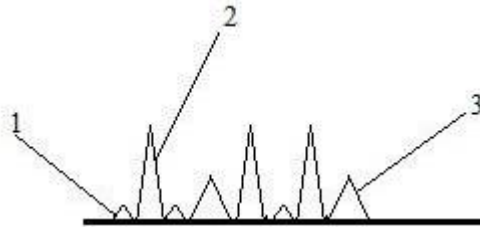


Рис. 3.5 Адсорбційні центри, які мають різну енергію [16]

І в цьому випадку a_{∞} буде розраховуватися, як сума всіх різних центрів(3.17):

$$a = a_{\infty} 1 \frac{b_1 p}{1+b_1 p} + a_{\infty} 2 \frac{b_2 p}{1+b_2 p} + a_{\infty} 3 \frac{b_3 p}{1+b_3 p} \quad (3.17)$$

По-друге, молекули можуть взаємодіяти між собою.

І нарешті, на один адсорбційний центр може припадати кілька молекул. Таким чином, адсорбована фаза може бути представлена, як сукупність адсорбційних комплексів – молекулярних ланцюжків, що починаються молекулами першого шару, безпосередньо пов'язаних з поверхнею адсорбенту. При цьому ланцюжки енергетично не взаємодіють один з одним. Тобто молекула першого шару може бути вторинним центром.

Це положення визначає теорія про полімолекулярної адсорбції (теорія БЕТ). Схема будови адсорбційного шару за теорією БЕТ показана на Рис.3.6.

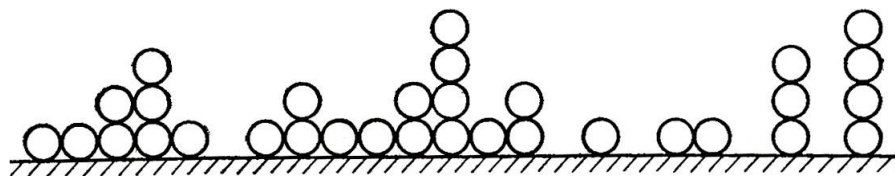


Рис.3.6 Схема полімолекулярної адсорбції, згідно із теорією БЕТ

Теорія БЕТ – (Брунауер, Еммет, Теллер) заснована на наступних положеннях:

- на поверхні є визначене число рівноцінних в енергетичному відношенні центрів, здатних утримати молекули адсорбтиву;
- кожна молекула першого шару являє собою потенційний центр для адсорбції в другому шарі; кожна молекула другого шару є можливим центром адсорбції в третьому, і т.д.
- передбачається, що всі молекули в другому і більш далеких шарах мають таку ж суму статистичних станів, що й у кожному стані (у цілому, що відрізняється від суми станів першого шару).
- адсорбована фаза – сукупність полімерних ланцюжків, що починаються молекулами першого шару, причому ці ланцюжки енергетично не взаємодіють один з одним.

Всі ці передумови достатньо умовні. Зокрема, згідно з теорією БЕТ, допускається, що кожна молекула рідини має тільки два ближні сусіди (тобто зверху і знизу в ланцюжку), тоді як у молекули реальної рідини набагато більше найближчих сусідів.

Методи і засоби видалення радіоактивних речовин з тіла людини або тварини, з одягу або домашніх речей, побутових предметів, обладнання, різних споруд або місцевості (землі, рослинності), води, молока або інших харчових продуктів і сировини, транспортних засобів або пакувальної тари, що потрапляють на них в результаті технологічних процесів, пов'язаних з отриманням і застосуванням природних і штучних радіоактивних речовин, в результаті недбалості, аварій або внаслідок застосування ядерної зброї називається дезактивацією[34].

Ефективність дезактивації залежить від щільності забруднення об'єкта (або його частини), характеру матеріалу (метал, дерево, скло, тканина і т. д.), Стану поверхні (гладка, жорстка, пориста, липка), величини часток радіоактивного пилу, розчинності радіонуклідів, часу, що пройшов з моменту забруднення, засобів і способу дезактивації.

Слід враховувати, що чим раніше розпочато дезактивація, тим вона буде ефективніше, так як тривала затримка радіоактивних забруднень практично на будь-якому об'єкті призводить до більшої фіксації їх і утруднить, ускладнить очистку.

Радіоактивні речовини не можна знищити, прискорити їх розпад або нейтралізувати будь-якою хімічною речовиною. Їх можна тільки видалити, застосовуючи фізичні (механічні), хімічні або фізико-хімічні методи, як уже було сказано в розділі 3.2.

3.5 Фізичне моделювання адсорбційних властивостей графену

В ході вивчення та отримання властивостей графену стало основою чисельних наукових досліджень. Графен після цих досліджень став більш перспективним.

Графен дуже цікавий своїми унікальними фізико-хімічними властивостями і перспективами його використання. Головні особливості графену відкривають великі перспективи для подальшого його прикладного використання, як більш нових наноматеріалів з унікальними механічними, електричними і теплофізичними характеристиками. Вивчення графену ставить перед фізиками безліч питань, які стимулюють дослідження в різних напрямках.

Також потрібно зазначити те, що використання графену можливе лише в результаті простих та недорогих методів для отримання матеріалів у будь-яких кількостях та заданими їх характеристиками. Зусилля багатьох лабораторій привели до розробки ряду нових технологічних підходів по виділенню і очищенню графену. Та слід зазначити, що розробка в цьому напрямі стимулює створенню вимірювальних методик, що дозволяють контролювати синтез цієї речовини та стежити за його параметрами в процесі отримання. Істотно спрямовані зусилля на пояснення структури графена. Одним з основних питань після відкриття способів отримання ізольованого графена стало питання про можливість існування впорядкованих двовимірних кристалічних структур. Річ у тому, що плоскі двовимірні кристалічні структури нестійкі відносно поперечних коливань. Термодинамічний аналіз та розрахунки, виконані методом молекулярної динаміки, не дозволяють обґрунтувати існування графена, як стійкої двовимірної планарної фази. Результати експерименту і розрахунки, виконані методом молекулярної динаміки, вказують на специфічну модульовану (хвилясту) структуру поверхні графенового шару[33].

Поверхня графену містить структурні дефекти, які можуть впливати на його властивості. Більш суттєвими є вакансионний, адсорбатний дефекти, дефект Стоуна-Уельса. Всі ці дефекти призводять до зміни відстаней між атомами в гексоганальному осередку графена, які викликають створення його плоскої структури.

Тому з перерахованими дефектами, в зразках графена можуть існувати дефекти, які утворилися в результаті ізотопічного або хімічного заміщення атомів вуглецю в структурі [29-29]. Моделювання неоднорідних поверхонь, у тому числі і ступінчастих поверхонь, значно складніше, ніж моделювання однорідних систем [31].

ВИСНОВКИ

1. Розглянута двухфазна система, перша фаза гомогенна(може бути розчином або гомогенно газоподібна фаза). Друга фаза тверда поверхня(графен).
2. Механізм дезактивації графену полягає в адсорбції поверхнею графена атомів радіоактивного ізотопу.
3. Ефект дезактивації графену пов'язаний з надлишковою концентрацією активних центрів та їх підвищеною енергією.
4. Модель двохвимірному кристала з дефектами та детерміновано змінним хімічним потенціалом, яка застосовується для опису фізичних властивостей графену, описує механізм більш високої адсорбційної активності графену навідміну з вугле-графітовими матеріалами, які використовуються для процесів адсорбції у відомих технологічних обладнаннях та дозволяє зробити термодинамічний аналіз та розрахунки методом молекулярної динаміки.
5. Відмінність графена навідміну від графіту - це те, що графен можна згортати, чого не можна сказати про графіт з його багат шаровістю і поганим скріплення шарів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Абанин А. Д., Левітів Л. С. Квантований транспорт в Графені р-N-переходів у магнітному полі науки 3 2007,. 641р.
2. Булнс Ф., Рамірес-Пастор А. Дж., Зграблїч Г. Фіз. Rev. E. 65 (2002) 31603.
3. В. П. Gusynin, С. Р. Шарапов Нетрадиційні Цілочисельного Квантового Ефект холла в Графені //Уфн. Преподобний Летт.-2005.Вип. П. 146801.
4. Вільямс Дж. Аль. Квантовий ефект Холла в ворота, контрольовані р-N-переходу графена Наука 317 2007,. 638 с.
5. Вейко В. П., Шахно Є. А. та ін Лазерна дезактивація металевих поверхонь //Оптичний журнал. - 2007. - Т. 74. - № 8. - С. 33.
6. Гейм А. К. , С. В. Морозова, В. О. Хїлл , С. Блейк , М.В. Кацнельсон, С. К. Новоселів. Виявлення окремих молекул газуадсорбованих на графені. // Природи Матеріалів. 2007.Вип. 6. С. 652.
7. Графен [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://www.material.osngrad.info/node/60>.
8. Графен: методи отримання та теплофізичні властивості [Електронний ресурс]. - Режим доступу:http://ufn.ru/ufn11/ufn11_3/Russian/r113a.pdf.
9. Графен/Наукове обґрунтування на Нобелівську премію з фізики 2010. Шведська Королівська Академія Наук.
10. Драган, Г. С.Зуй, О. М.Калінчак, В. В.Курятников, В. В.Фізика аеродисперсних систем. Киев-Одесса. Вища школа Сублимація шпаристих частинок вуглецю у високотемпературній плазмовій течії. 2004;Вип. 41. - С. 311 - 321.
11. Дерягин Б.В. Рост алмаза и графита из газовой фазы М.: «Наука», 1977. 116 с.
12. Зангвілл А. Фізика на поверхні, Кембриджський університет Прес, 1998

13. Кастро А. Х Нето, Ф. Гвінеї, Н. М. Перес Висновків з графена // світ фізики. 2006. Вип. 19. ПП.34-38.
14. Колпаков Г. Н., Н. А. Колпакова, В. А. Кузов, В. І. Хвостов. Очищення брухту нержавіючих сталей електрохімічним методом / / Ползуновский вісник. - 2009. - № 3. - С. 112-116.
15. Курятников, В. В. Мілова, Л. Г. Сипкість вуглецевого порошкоподібного пального в системах його подачі в камерах згорання. Фізика аеродисперсних систем. Київ-Одеса. Вища школа 2003; Вип. 40. - С. 87 - 93.
16. Курятников В.В. Роль поверхневих властивостей диспергованого вугілля в процесах його займання // Фізика горіння та вибуху. - 1983. - Т. 19, № 5. - С. 18-21.
17. Курятников В.В., Вайнфельд А.И. Горение углеграфитовых материалов в условиях генератора плазмы МГД-генератора. Фізика аеродисперсних систем.. Київ-Одеса. Вища школа. Вип.28, 1986
18. Курятников В.В. и др. Фізика горения и взрыва. 1992
19. Кім Н. Ю. і співавт. виробництво рулон 30-дюймів графенові плівки для прозорих електродів // природа нанотехнологій. 2010. Вип. 5. ПП. 574-578.
20. Кацнельсон М. В., С. К. Новоселів, А. К. Гейм Хіральних тунелювання і парадокс Клейна у графені // Уфн природи. 2006. Вип. 2. ПП. 620-625.
21. Майк У.С, Рут Д. Діаманти, нанотрубки знайти спільну мову в графені. Bergquist [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://news.rice.edu/2013/05/28/diamonds-nanotubes-find-common-ground-in-graphene/>
22. Меркулов А.Ю. Графен як матеріал для тепло- відводів нового покоління [Текст] / О.Ю. Меркулов, Н.К. Юрков // Молодий вчений. - 2014. - № 3. - С. 331-333.

23. Новоселів К. С., А. К. Гейм, С. В. Морозів з спів. авт. Електричне Поле Ефект Атомарно тонких вуглецевих плівок // Наука. 2004. Вип. 306, № 5696. ПП. 666-669.
24. Новоселів К. С., А. К. Гейм, С. В. Морозів з спів.авт. Два-Розміри професійного газу Безмассовых Фермионов Дірака у Графені // природа. 2005.Вип. 438. ПП. 197-200.
25. Новоселів К. С. та ін.. При. Кімнатній температурі квантовий ефект Холла в Графені науки 315 2007,. 1379 с.
26. Перес Н. М. Р., Ф. Гвінея, А. Х. Кастро Нето. Електронні Properties Невпорядкованих два-габаритна вуглецю // фтп. Б. Ред. — 2006. Вип. 73. П. 125411.
27. Применение метода ЭПР для изучения поверхностных свойств диспергированных углеграфитовых материалов. Физика аэродисперсных систем. Вып.12. Киев-Одесса. Вища школа.1974
28. Рудзинський В., Еверетт Д. Н. Адсорбція газів на гетерогенних поверхнях Академічна преса, Лондон, 1991.
29. Рудзинський В., Стіл В. А., Зграблїч Г. (ред.). Рівновага рівноваги та динаміка адсорбції газу на гетерогенних твердих поверхнях, Elsevier, Амстердам, 1997.
30. С. Дін Р., Ф. А. Молодих, Л. Ван, Х. РенК.Ватанабе, Т. Танігучі, П. Кім, Ю. Хон, К. Л. Шепард // Мультикомпонент дробового квантового ефекту Холла в графені, матеріалів:1010.1179(2010).
31. Т. Чакраборті графену: в нанорозмірних квантових ігрове поле //Фізики в Канаді. 2006. Вип. 63. ПП. 351-354.
32. Трефілов В. І. Фулерени – основа матеріалів майбутнього [Текст] /в. І. Трефілов. Київ: Вид-во АДЕФ –Україна, 201. 148 с.
33. Тамару К. Динамічний гетерогенний каталіз, Академічна преса, Нью-Йорк, 1978.
34. Товбін Ю.К., Рабинович А.Б. Ленгмюр, 20 (2004) 6041.

35. Чжан Ю., Ю.*У. Тан, Г. Л. Стормер, П. Кім Експериментальне
Об'спостереження квантового ефекту Холла і фазу Беррі у Графені //
Природа. 2005.Вип. 438. ПП. 201-204.