

А.М. ЗИАТДИНОВ

## Физика и химия атомно-гладких краев графена

*Реальный графен имеет конечные латеральные размеры, поэтому его свойства зависят от формы и химического состояния краев. Вблизи зигзагообразных краев графена стабилизируется специфическая  $\pi$ -электронная зона с острым максимумом плотности состояний на уровне Ферми, совпадающем по энергии с точкой Дирака (так называемая топологическая нулевая мода). Электроны этой зоны обладают особыми квантово-механическими свойствами, потенциально способными инициировать нетривиальные физические явления (магнитное упорядочение, сверхпроводимость, высокотемпературная дробно-квантованная проводимость, спин-зависимый транспорт и др.). На седлообразных краях графена подобная зона не существует, однако графеновые наноленты с такими краями являются полупроводниками, величина энергетической щели которых изменяется обратно пропорционально ширине ленты. Химическая функционализация краев графена может радикально изменить его свойства. В частности, при определенной химической модификации креслообразных краев графена около них также стабилизируется краевая  $\pi$ -электронная зона с нетривиальными квантовыми свойствами.*

*В статье представлен краткий обзор собственных и литературных данных по физике и химии краев графена, в том числе о способах придания им атомно-гладких форм и химической функционализации, а также о методах характеристики краев. Сделан вывод о перспективности производных графена с атомно-гладкими и химически функционализированными краями в качестве материалов для новой техники и технологий.*

*Ключевые слова: графен, нанографен, атомно-гладкие края, функционализация, краевые  $\pi$ -электронные состояния, методы характеристики краев графена.*

**Physics and chemistry of atomically smooth graphene edges.** A.M. ZIATDINOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

*Real graphene has a finite lateral dimensions, therefore its properties depend on the shape and the chemical state of the edges. Near zigzag edges of graphene the specific  $\pi$ -electronic band stabilizes with the sharp maximum of the density of states on the Fermi level coinciding in energy with the Dirac point (so-called topological zero mode). The electrons of mentioned band possess special quantum-mechanical properties being potentially capable of initiating non-trivial physical phenomena (magnetic ordering, superconductivity, high-temperature fractional quantized conductivity, spin-dependent transport, etc.). Such a band does not exist on armchair edges of graphene; however, graphene nanoribbons with armchair edges are semiconductors whose energy gap varies inversely with their width. The chemical functionalization of graphene edges can radically change its properties. In particular, with a certain chemical modification of the armchair edges of graphene, an edge  $\pi$ -electron band with non-trivial quantum properties can also be stabilized near them. This article provides a brief overview of our own and literature data on the physics and chemistry of graphene edges, including methods of giving them atomically smooth forms and chemical functionalization, as well as methods for characterizing the edges. It is concluded that graphene derivatives with atomically smooth and chemically functionalized edges are promising materials for new technique and technologies.*

*Key words: graphene, nanographene, atomically smooth edges, functionalization, edge  $\pi$ -electronic states, methods for characterization of graphene edges.*

---

ЗИАТДИНОВ Альберт Муктасимович – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). E-mail: ziatdinov@ich.dvo.ru

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России (государственное задание № 0265-2019-0001).

Графен – аллотроп углерода с двумерной атомно-тонкой сотовидной структурой [13]. В решетке графена  $2s$ -,  $2p_x$ - и  $2p_y$ -орбитали от каждого атома углерода гибридизуются в три  $sp^2$ -орбитали, каждая из которых образует  $\sigma$ -связь со смежным атомом (рис. 1). Оставшиеся негибридизованные  $p_z$ -орбитали, перпендикулярные решетке графена, образуют сопряженную сеть  $\pi$ -связей (рис. 1), делокализованные электроны которой ответственны за уникальные электронные свойства графена, в частности за скорость переноса, которая всего в 300 раз меньше скорости света [24].

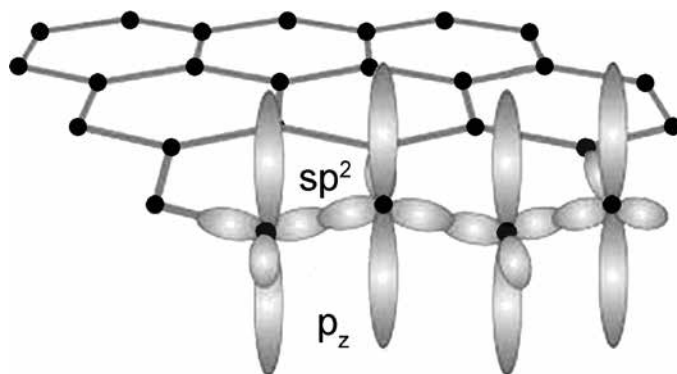


Рис. 1. Схематическое изображение структуры графеновой плоскости и типов С-С связей:  $sp^2$ -орбитали образуют  $\sigma$ -связи,  $p_z$ -орбитали –  $\pi$ -связи

Нарушение ароматичности решетки графена, например путем создания краев, радикально изменяет его свойства [27]. Край в графене формируется в результате разрыва  $\sigma$ -связей между смежными атомами углерода  $\pi$ -сопряженной сетки. В зависимости от ориентации края относительно сотовой структуры возможны две его основные конфигурации: зигзагообразная или креслообразная (рис. 2, а). Однако край может развиваться не только вдоль особого кристаллографического направления и потому может иметь более сложную геометрию, с чередующимися зигзагообразными и креслообразными сегментами, которую в литературе называют «хиральной» [24].

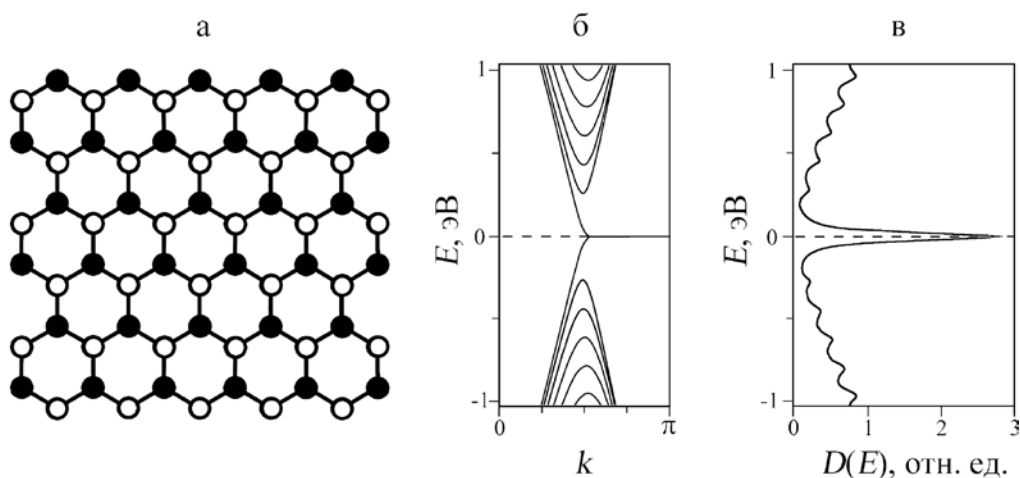


Рис. 2. Сотовидная углеродная структура (нанографен) с креслообразными и зигзагообразными краями (а), зонная структура энергетического спектра графеновой наноленты с шестью зигзагообразными рядами в зависимости от волнового вектора  $k$  (б) и соответствующая ей диаграмма плотности электронных состояний  $D$  от энергии  $E$  (в). Горизонтальная пунктирная линия обозначает положение уровня Ферми. Темными и светлыми точками обозначены атомы углерода разных подрешеток графена. Диаграммы начерчены с учетом литературных данных [12, 38, 39, 58]

Ненасыщенность  $p_z$ -орбиталей и разрыв  $\pi$ -сопряжения увеличивают энергию электронов в любой краевой позиции графена, что является причиной их повышенной химической активности и специфических физических свойств [19, 42]. В отсутствие реагентов (т.е. в идеальном вакууме) все атомы на краях графена являются двойными радикалами, поскольку они имеют ненасыщенные  $sp^2$ - и  $p_z$ -орбитали. Однако системы  $\pi$ -сопряжения на краях графена зигзагообразной, креслообразной и хиральной конфигураций существенно отличаются друг от друга, что приводит к различиям их реакционной активности и электронных характеристик. Свойства графена зависят также от природы химических групп, присоединенных к краевым атомам углерода. В частности, химическая функционализация краев может повысить  $p$ - или  $n$ -легирование, приводя к изменению электропроводящих свойств графена.

Согласно расчетам [17], на креслообразном краю графена энергия  $p_z$ -электронов может понизиться за счет образования тройных связей между внешними атомами углерода. На зигзагообразном краю графена  $p_z$ -электроны стабилизированы на каждом краевом атоме, что обеспечивает устойчивую синглетную радикальную конфигурацию краевых атомов, ответственную за так называемую краевую  $\pi$ -электронную зону [39]. При некоторых условиях энергия этих электронов также может понизиться за счет плоской реконструкции шестиугольных бензольных колец в пятиугольные и семиугольные структуры [28]. Краевая  $\pi$ -электронная зона может стабилизироваться и на креслообразных краях, если их определенным образом химически модифицировать [67].

Влияние краев сотовидной углеродной структуры на ее электронное строение и свойства ожидаемо растет по мере уменьшения ее латеральных размеров [39]. При заданных нанометрических латеральных размерах частицы (нанографена\* или нанографеновой ленты) наличие и степень проявления ее особых квантовых свойств всецело определяются формой и химическим состоянием ее краев. Поэтому эксперименты и расчеты, нацеленные на получение новых знаний о физико-химических свойствах краев сотовидных углеродных структур, о характере и степени влияния формы краев и видов их химической функционализации на свойства графена и его производных с нанометрическими латеральными размерами, принципиально важны как для фундаментальной науки об этих структурах, так и для решения задач их практического применения.

В настоящей работе представлен краткий обзор методов физической и химической функционализации краев сотовидных углеродных структур (графена и нанографенов), специфических квантовых свойств электронов краевых состояний, данных о влиянии краев на электронное строение и свойства рассматриваемых углеродных структур, а также эффективных методов характеристики их краев.

## Физика краев графена

Края графена стали объектом повышенного внимания исследователей после публикации теоретических работ К. Накада и др. [39] и М. Фуджиты и др. [12], в которых авторы сообщили об обнаружении критической зависимости энергетического спектра на уровне Ферми сотовидной углеродной структуры от конфигурации ее краев и латеральных размеров. Согласно результатам этих расчетов, которые позже были подтверждены в других работах [45, 51, 58], вблизи зигзагообразных краев сотовидной углеродной сетки стабилизируется специфическая краевая  $\pi$ -электронная зона с острым максимумом плотности состояний на уровне Ферми, совпадающим по энергии с точкой Дирака (рис. 2, б, в). Практически вся плотность заряда в краевом состоянии (~90 %) локализована в пределах

---

\*Термин «нанографен», используемый для наименования кусочка плоской сотовидной углеродной сетки, хотя бы один латеральный размер которой является нанометрическим, общепринят и соответствует рекомендованной редколлегией журнала «Carbon» номенклатуре для двумерных углеродных систем [6]. Очевидно, приведенное определение нанографена охватывает и так называемые графеновые наноленты.

всего нескольких зигзагообразных рядов атомов [12, 39, 45, 51, 58]. Влияние краевой зоны на электронное строение и свойства нанографенов определяется их латеральными размерами и является доминирующим фактором при размерах частиц  $\sim 3$  нм [12]. Электроны краевой зоны обладают особыми квантово-механическими свойствами и могут не только существенно изменить известные характеристики графена, но и инициировать в них новые физические явления, такие как краевой магнетизм [12, 39, 45, 51, 58], краевая сверхпроводимость [48], краевой спин-зависимый транспорт [51], спин-поляризованное полуметаллическое (*half-metallic*) поведение [51] и другие нетривиальные качества [2, 38, 59]. Расчеты [16] и эксперименты [69] показывают, что специфические  $\pi$ -электронные состояния стабилизируются также на зигзагообразных краях несколькослойных нанографенов (нанографитов). При выполнении некоторых условий возможна их стабилизация и на хиральных краях графена [66].

Вблизи креслообразных краев сотовидных углеродных структур нет дисбаланса между двумя  $\pi$ -электронными подрешетками графена (рис. 2, *a*), по этой причине около них не существует и краевая  $\pi$ -электронная зона. Однако нанографенам с креслообразными краями также присущи перспективные качества. В частности, они являются полупроводниками [51]. Причем ширина их энергетической щели, порожденной квантовым размерным эффектом, изменяется обратно пропорционально латеральным размерам частицы [51]. Кроме того, при низких температурах в них можно инициировать гигантскую спин-орбитальную связь Рашба, благодаря которой в образцах формируются спиральные моды, позволяющие фильтровать спины [26].

К сегодняшнему дню положительные результаты ряда экспериментов [40, 43, 68], нацеленных на обнаружение вблизи зигзагообразных краев сотовидных углеродных структур специфических краевых  $\pi$ -электронных состояний с нулевой энергией (так называемых топологических нулевых мод), перевели вопрос об их существовании из дискуссионной плоскости в разряд общепризнанных знаний (см., например, рис. 3). Поэтому нынешние экспериментальные исследования физических свойств нанографенов в основном ориентированы на поиск и изучение их теоретически предсказанных качеств, обусловленных атомно-гладкими краями, а также на определение зависимостей этих качеств от латеральных размеров частиц. Важным результатом исследований в указанном направлении

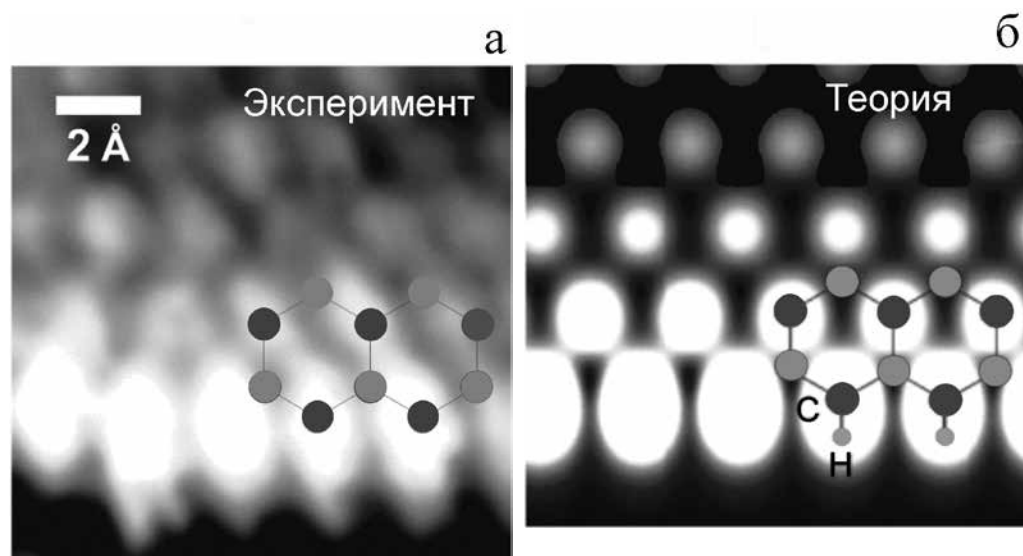
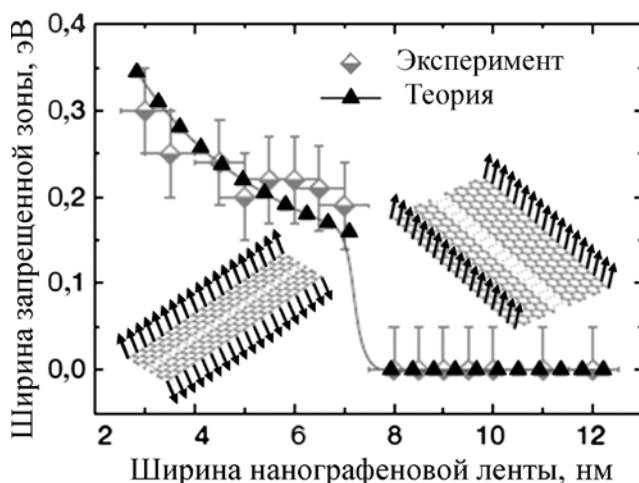


Рис. 3. СТМ-изображение (*a*) и ТФП-моделирование (*б*) зигзагообразного края графена. Решетка графена схематично показана в фрагментах *a* и *б*; в фрагменте *б* показаны также атомы водорода, образующие связи с краевыми атомами графена [68]

Рис. 4. Величина энергетической щели графеновой наноленты с зигзагообразными краями в зависимости от ее ширины. Зонная структура ленты контролируется краевым магнетизмом и имеет отчетливый переход из полупроводникового (антиферромагнитного) в металлическое (ферромагнитное) состояние. Теоретические значения ширины запрещенной зоны были получены в рамках модели среднего поля Хаббарда; сплошные линии проведены только для удобства восприятия [36]



стало обнаружение стабильного при комнатной температуре *s-p*-электронного магнетизма на зигзагообразных краях нанографена, а также эффекта переключения магнитной связи между противоположными краями частицы из антиферромагнитной в ферромагнитную конфигурацию – по достижении ее латеральным размером некоторого критического значения (рис. 4) [36]. Другой значимый результат был получен при изучении неравновесной электропроводности и магнитопроводимости вдоль зигзагообразных краев методами зондовой микроскопии и спектроскопии в широком температурном интервале [25]. Согласно данным этих исследований, зигзагообразные края нанографена даже при комнатной температуре являются идеальными одномерными дробно-квантованными проводниками (рис. 5), бесщелевые состояния которых топологически защищены от обратного рассеяния, а сама проводимость вдоль них осуществляется посредством спин-поляризованных состояний. В числе прорывных результатов исследований физических свойств нанографенов с атомно-гладкими краями также следует отметить экспериментальные подтверждения полупроводниковой природы нанографенов с креслообразными краями и предсказанной теорией характера зависимости величины их энергетической щели от ширины графеновой наноленты [32]. Относительно недавно в нанографенах с креслообразными краями был обнаружен и изучен эффект фотолюминесценции [50].

### Химия краев графена

Очевидно, результативность экспериментальных исследований свойств плоских сотовидных углеродных структур и их производных с физически

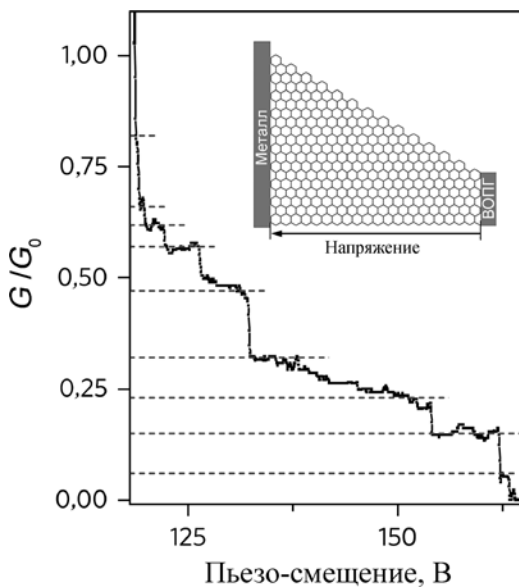


Рис. 5. Дробно-квантованная электропроводность ( $G/G_0$ ) вдоль зигзагообразного края графена в зависимости от пьезо-смещения ( $G_0 = 2e^2/h$ , где  $e$  – заряд электрона,  $h$  – постоянная Планка;  $T = 100$  К). Вычисленные дробно-квантованные проводящие состояния этого же края указаны штриховыми линиями. На врезке представлена схема эксперимента; стрелка указывает направление приложенного напряжения; ВОПГ – высокоориентированный пиролитический графит [25]

и/или химически функционализированными краями, как и шансы последующего использования этих объектов в практике, во многом определяются умением синтезировать (получать) частицы, имеющие края определенной конфигурации в их желаемом химическом состоянии. Понимание этой связи ориентировало исследователей на поиск эффективных методов синтеза (получения) сотовидных углеродных структур с атомно-гладкими краями. Впервые эта задача была решена путем использования в опытах разницы в термической стабильности и химической активности креслообразных и зигзагообразных краев графена [19]. Сегодня апробированы и многие другие методы получения таких структур, в том числе: путем раскрытия углеродных нанотрубок [29], посредством обработки ультразвуком интеркалированного графита [32], с использованием химических подходов «снизу вверх» («bottom up») [47, 57], путем анизотропного травления графеновых листов 1) наночастицами никеля [8], 2) в процессе газохимического осаждения [15, 66], 3) при карботермической обработке [5, 41], 4) в плазме различных газов и их смесей [18, 61]. Следует особо отметить, что относительно недавно с помощью химического подхода «снизу вверх» были получены граммовые количества графеновых нанолент с креслообразными краями [57]. В то же время в литературе пока отсутствуют сведения о способах получения аналогичного количества нанографенов с зигзагообразными краями. В известных методах синтеза таких структур образуются только их отдельные экземпляры и счетные множества на различных подложках [5, 8, 15, 18, 19, 29, 41, 47, 57, 61].

В нанографенах из-за их малых латеральных размеров изменение химического состояния краевых атомов углерода приводит к изменению электронной плотности и около других атомов частицы, что вызывает трансформацию их энергетического спектра и свойств [1–4, 69]. В то же время первые пробные расчеты [54] и эксперименты [3, 69] продемонстрировали устойчивость краевых  $\pi$ -электронных состояний нанографенов к выбранным формам химической функционализации атомов в краевых зигзагообразных позициях и к присутствию некоторых адсорбатов. Обнаруженное обратимое изменение плотности краевых  $\pi$ -электронных состояний на уровне Ферми несколькихслойных нанографенов под влиянием адсорбированных акцепторных молекул [3, 69] было объяснено их спиновым расщеплением, инициированным переносом малой доли электронной плотности с нанографита на адсорбат (рис. 6).

Согласно расчетам [21] и экспериментам [32], некоторые виды химической функционализации креслообразных краев нанографена заметно изменяют ширину его запрещенной зоны, что открывает новые перспективы управления электронными свойствами таких структур и последующего использования полученных знаний для разработки на их основе активных элементов полупроводниковой техники. Как отмечено выше, краевые  $\pi$ -электронные состояния можно инициировать и на «пассивных» креслообразных участках краев, если их определенным образом химически модифицировать [67].

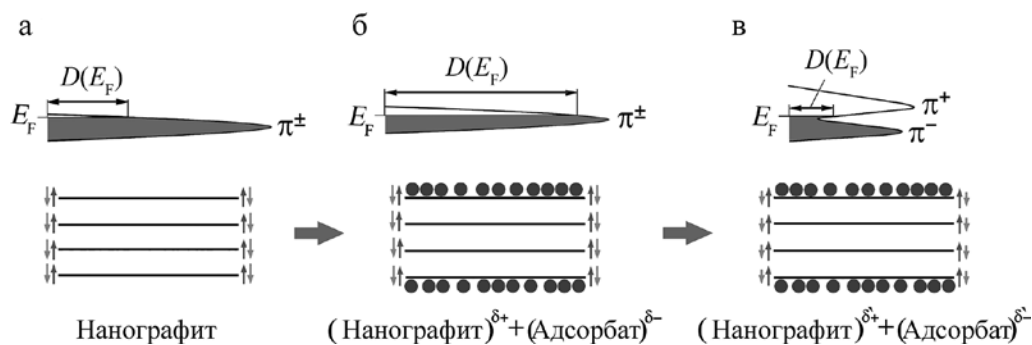


Рис. 6. Схематическое изображение плотности краевых  $\pi$ -электронных состояний вблизи уровня Ферми  $D(E_F)$  до (а) и после (б) адсорбции акцепторных молекул на нанографен, а также после спинового расщепления краевых состояний (в) [69]

К настоящему времени разработаны различные методы синтеза (получения) сотовидных углеродных структур как с физически, так и с химически функционализированными краями. Причем в некоторых методах физической функционализации краев (посредством придания им определенной геометрической конфигурации) одновременно происходит и их химическая функционализация (формирование химических связей между краевыми атомами углерода и молекулами выбранного реагента). Далее рассмотрим более подробно некоторые наиболее распространенные методы функционализации краев сотовидных углеродных структур.

В методе **прямой лучевой литографии** физическая функционализация краев графена путем придания им атомно-гладких форм осуществляется посредством выбивания атомов из решетки или разрыва связей С–С пучком сильно сфокусированных электронов или ионов [14]. Эти эксперименты проводятся без литографических резистов, что предохраняет края частиц от загрязнений и делает метод особенно подходящим для получения чистых краев, пригодных для их последующей химической функционализации [64]. В режиме сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ) пучок электронов фокусируется на пятно с диаметром  $\sim 1 \text{ \AA}$  (что меньше размера атома), а его положение контролируется с субнанометрической точностью. Эта уникальная техника литографии позволяет получать по желанию края как зигзагообразной, так и креслообразной формы. Отсутствие аморфизации и новых структурных дефектов при высокотемпературной лучевой литографии графена свидетельствует о наличии механизма его самовосстановления, при котором адатомы углерода (выбитые из решетки или возникающие из-за богатых углеродом загрязнений) мигрируют по поверхности графена и «залечивают» его дефектные участки. Для создания атомно-гладких краев графена используют также пучки ионов гелия [62]. Слабое взаимодействие ионов гелия с графеном позволяет создавать их пучки с диаметром  $\sim 2,5 \text{ \AA}$  [62], что уже сравнимо с диаметром пучка электронов в технике СПЭМ [64].

Нанографены с атомно-гладкими краями можно получить также **методом анизотропного плазменного травления** сотовидных углеродных структур. По сути, такое травление – это химическая реакция между частицами плазмы и атомами углерода, которая начинается преимущественно с химически активных участков углеродной структуры, таких как ее края и дефекты. Оно является анизотропным, поскольку зигзагообразные края химически более активны, чем креслообразные [19].

Травление графена в присутствии водородной плазмы показало, что его гидрирование происходит преимущественно на краях и завершается формированием протяженных зигзагообразных участков, состоящих из цепочечных структур чередующихся моно- и дигидрогенизированных атомов углерода [20]. При этом целостность базальной плоскости графена не нарушается. Отношение числа моно- и дигидрогенизированных атомов углерода на краях зависит от парциального давления и температуры плазмы. При данной температуре плазмы количество краев с дигидрогенизированными атомами углерода (с  $\text{CH}_2$ -концами) растет пропорционально парциальному давлению водорода [35].

При анизотропном травлении графена в присутствии кислорода ( $\text{O}_2$ ) формируются окисленные зигзагообразные края. Теория предсказывает [31], что наиболее стабильными конфигурациями таких краев являются кетоны и эфиры. Принципиальное различие между ними заключается в структуре связи кислорода с атомами углерода. В кетонах  $\text{sp}^2$ -гибридизация краевых атомов углерода сохраняется, а эфирные группы связывают два смежных краевых атома углерода и формируют плоскую конфигурацию графена [31]. Как и в случае гидрирования краев, движущими причинами их окисления являются химическая активность элементов плазмы и избыточная энергия краевых атомов. Зигзагообразные края графена склонны к образованию сложных циклических эфиров путем этерификации карбоксильных групп [49]. Этот процесс имеет отрицательную энергию образования, и его можно использовать для электрохимической функционализации краев [49].

Другим важным механизмом пассивации краев графена является его аминирование. В простейшей теоретической модели аминирования зигзагообразные края графена, при их экспонировании в плазме аммиака, преобразуются в цепочечные структуры, состоящие из групп NH через каждые два моногидрированных атома углерода [49]. При этом на креслообразных краях графена более вероятным является чередование моногидрогенизированных атомов углерода и групп NH<sub>2</sub> [49]. Эксперимент частично подтвердил выводы вышеуказанных квантово-химических расчетов и показал, что травление графена в разреженной плазме NH<sub>3</sub> приводит к функционализации его краев атомами азота [23]. Аминирование краев графена было реализовано и в экспериментах, в которых графен в атмосфере NH<sub>3</sub> саморазогревался под воздействием электронного пучка [60]. Саморазогрев графена обеспечивает краевые атомы графена энергией, необходимой для реакций функционализации.

В общем случае химические реакции краев графена с плазмой определяются составом газовой смеси, парциальным давлением и температурой [63], которые регулируют реакционную способность как частиц плазмы, так и самого графена. Например, низкие температуры в опытах стимулируют рекомбинацию реакционноспособных частиц в молекулы до достижения ими поверхности графена, уменьшая таким образом количество реагентов. Высокие температуры, наоборот, провоцируют сильное увеличение реакционной способности атомов в базальной плоскости, приводя к неконтролируемым скоростям реакции и к потере селективности по краям [63]. Точно так же давление и мощность плазмы влияют на энергию ионов и радикалов, достигающих графена, способствуя или ограничивая скорость реакции и ее избирательность на краях.

**Органический синтез функциональных краев графена** посредством полимеризации исходных блоков ароматических молекул (также известный как метод «снизу вверх») на сегодняшний день является наиболее перспективным способом получения производных графена с функционализированными краями [65]. К примеру, он осуществляется посредством реакции 1,4-тетрафенилбензола с бромфенилбороновой кислотой с получением производного гексафенилбензола. На второй стадии синтеза производный гексафенилбензола взаимодействует с *n*-бутиллитием и 2-изопропоксид-4,4,5,5-тетраметилдиоксабороланом с образованием соединения, которое впоследствии полимеризуется с образованием полифенилена [65]. Далее полученный полифенилен подвергается реакции графенизации путем дегидрирования с образованием соединения, которое является предшественником графена. Графеновые наноленты, образующиеся после удаления водорода из этого прекурсора, имеют длину до 100 нм [57]. Их топология полностью определяется химической структурой прекурсора, что позволяет получать атомарно точные структуры, в частности ленты с перестраиваемой конфигурацией и химией краев. Это уникальное преимущество данного метода перед другими способами синтеза (получения) графеновых нанолент с функционализированными краями. Его недостатком является то, что размеры синтезированных частиц пока значительно меньше размеров графенов, получаемых методами механического расщепления графита [13] или химического осаждения углеводородов из газовой фазы [33].

**Функционализация краев графена посредством анодного окисления (анодно-окислительная литография)** производится с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) или атомно-силового микроскопа (АСМ). В обоих методах зонд (или наконечник) движется над графеном в непосредственной близости от его поверхности. Адсорбаты на поверхности графена образуют мениск, который соединяет поверхность с зондом (наконечником), обеспечивая анодное окисление реагентами. Разность потенциалов, приложенная между поверхностью и зондом (наконечником), запускает реакцию окисления, вытравливая атомы углерода графена и создавая функциональные края [44]. Анодное окисление является электрохимически управляемым процессом и контролируется приложенным напряжением смещения, скоростью перемещения наконечника, расстоянием между зондом (наконечником) и графеном, а также относительной влажностью воздуха.



В СТМ-литографии функционализированные (окисленные) края графена создаются посредством туннельного тока. На поверхности графена туннельный ток избирательно протекает через атомы в верхней части пробы, что ограничивает окисление проводящим каналом нанометрической ширины [7].

АСМ-литография работает без туннельного тока. При этом методе приложенное напряжение смещения распределяется от кончика иглы к графену через мениск [30]. Размер проводящего канала сопоставим с размером мениска. Разрешение АСМ-литографии на краях достигает 10–15 нм [30].

Анодное окисление графена приводит к образованию оксидов углерода на фигурных кромках, что обычно считается недостатком этого метода, тогда как его можно рассматривать и как ценный инструмент для контроля химического состава краев, особенно с точки зрения их постфункционализации.

**Функционализация краев графена в растворе** осуществляется двумя путями. При первом чешуйки графена с функционализированными краями образуются при расщеплении графита в процессе органической реакции. Например, при ацилировании графита с использованием поли- (фосфорной кислоты) и пентоксида фосфора в присутствии 4-аминобензойной кислоты от него отщепляются чешуйки, представляющие собой 4-аминобензоил-функционализированный графен [34]. В этих опытах выход реакции и степень функционализации графена можно существенно повысить путем предварительного создания/активации в графите новых краев, например с помощью шаровой мельницы (т.е. бомбардировкой графита стальными шариками). Второй подход заключается в повторной химической функционализации в растворе краев графеновых хлопьев, уже отслоившихся от графита в растворе [46]. Селективная функционализация краев в растворе была осуществлена также на нанографенах, синтезированных методом «снизу вверх» [55]. В этих опытах полициклические ароматические углеводороды различного размера и топографии хлорировались в  $CCl_4$  при 808 °С в присутствии  $AlCl_3$  в качестве катализатора. Селективность хлорирования по краям нанографенов была достигнута с помощью реакций электрофильного замещения, происходящих только с электронами  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода краевых С–Н групп.

## Методы характеристики краев графена

Для характеристики конфигурации, химической функциональности, электронных и магнитных свойств краев графена используют набор взаимодополняющих физических методов. Тем не менее в связи с тем, что атомы на краях представляют лишь малую часть от общего числа атомов графена, существует проблема выявления различий структуры и химического состава его краев и базальной плоскости. В настоящее время только несколько физических методов позволяют проводить прямое дифференцированное исследование атомов углерода на краях и в базальной плоскости графена.

**СТМ-микроскопия** с атомным разрешением в состоянии эффективно отличить атомы на краях и в базальной плоскости графена. СТМ-измерения позволяют определить конфигурацию краев графена (рис. 3, а), а в сочетании с квантовохимическими расчетами идентифицировать их химический состав (рис. 3, б) и установить характер влияния тонкой химии краев на электронные свойства графена [27, 38, 40, 43, 59, 67, 68].

**Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)**, называемая также электронной спектроскопией для химического анализа, широко используется для изучения химического состава и функциональности поверхности [56]. Однако в этом методе диаметр пучка рентгеновских фотонов достигает нескольких микрометров, что не позволяет исследовать порознь атомы на краях и в базальной плоскости графена. Тем не менее в ряде случаев удается разделить вклады этих атомов в РФЭС-спектр путем разложения его остовных линий на компоненты. Например, указанным способом был выявлен и успешно

проанализирован вклад галогенизированных краевых атомов углерода в РФЭС-спектр C1s-фотоэлектронов несколькихслойных нанографенов [1, 4, 69].

**Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР)** широко используется для характеристики как атомной структуры, так и электронных свойств графена [37]. КР-спектроскопия позволяет определить количество графеновых слоев в несколькихслойных системах [9], она чувствительна к дефектам, в том числе к наличию краев и к их конфигурации [10]. Метод КР дает информацию и о типах дефектов, образующихся при функционализации графена, но не способен прямо идентифицировать состав химических групп, прикрепленных к краям. В некоторых случаях по изменению положения и интенсивности пиков КР-спектра удается определить знак и даже степень легирования, вызванного химической функционализацией краев графена [22].

**Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ)** изучает характеристические потери энергии электронного пучка при прохождении через пленку или отражении от поверхности [11]. Имея атомное разрешение, метод СХПЭЭ позволяет определить химический состав в конкретном месте образца [53], например на краях графена. Этот метод позволяет также идентифицировать одноатомное замещение в графене. Изучение неупругого рассеяния при взаимодействии электронного пучка и графена выявило снижение энергии некоторых пиков СХПЭЭ при переходе от базальной плоскости графена к его креслообразным краям и далее к краям зигзагообразной формы [52]. Измерения характеристических потерь энергии электронов обычно осуществляются на просвечивающем электронном микроскопе при различных режимах визуализации этого прибора. Как правило, опыты проводятся на взвешенных образцах, чтобы избежать влияния на результаты измерений подложки. Последнее актуально для графена, поскольку его толщина на порядок меньше расстояния проникновения электронов в вещество.

## Заключение

В настоящее время работы по синтезу (получению) функционализированных краев сотовидных углеродных структур и изучению их специфических физических и химических свойств находятся в восходящей фазе и образуют новый перспективный раздел науки об углеродных материалах. В то же время в литературе пока отсутствуют сведения о работах, нацеленных на получение и исследование свойств пространственно протяженных ансамблей нанографенов с атомно-гладкими краями, в том числе их перколяционных структур и композитов. Отсутствуют также сведения об опытах по сглаживанию краев нанографенов, входящих в состав или являющихся основными структурными блоками наноструктурированных углеродных материалов, с целью иницирования у них новых перспективных качеств, в том числе путем объединения нанографенов со атомно-гладкими краями в различные перколяционные структуры. Имеются только единичные (несистематизированные) сведения о влиянии внешних физических факторов и химических реагентов на свойства нанографенов со сглаженными краями и их пространственно протяженных структур. Все вышесказанное ориентирует исследователей на решение новых важных задач. Среди них: 1) синтез нанографенов с атомно-гладкими краями и их краевых ковалентных соединений в количествах, необходимых для формирования пространственно протяженных ансамблей этих наноструктур, 2) выращивание пространственно протяженных ансамблей, в том числе перколяционных структур нанографитов с атомно-гладкими краями и их краевых ковалентных соединений на различных поверхностях и в матрицах, 3) комплексное сравнительное исследование свойств нанографитов с атомно-гладкими краями, их краевых ковалентных соединений и наноструктурированных материалов с акцентом на выявление и изучение макроскопических свойств последних, иницированных специфическими квантовыми качествами наноуглеродов, а также порожденных взаимодействием наноуглеродов друг с другом и/или с веществом матрицы,

а также 4) накопление и систематизация знаний о влиянии различных физических факторов и химических реагентов на свойства нанографенов с атомно-гладкими краями и наноструктурированных углеродных материалов на их основе. Успешное решение перечисленных задач будет способствовать разработке новых методов синтеза (получения) нанографенов с функционализированными краями, получению новых знаний об их физических и химических свойствах и ориентирует специалистов на потенциально перспективные направления разработки новых функциональных материалов на основе наноразмерных соотвидных углеродных структур с атомно-гладкими краями.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зиятдинов А.М., Николенко Ю.М. Изменение электронного строения нанографена и нанографита путем химической модификации их краев с целью получения новых функциональных материалов // Вестн. ДВО РАН. 2009. № 2. С. 23–29.
2. Зиятдинов А.М. Нанографиты, их соединения и пленочные структуры // Изв. АН. Серия хим. 2015. Т. 64, № 1. С. 1–14.
3. Зиятдинов А.М., Саенко Н.С., Скрыльнич П.Г. Структура, электронное строение и магнитные свойства мультислойных графеновых нанокластеров и их изменения под влиянием адсорбированных молекул // Изв. АН. Серия хим. 2017. Т. 66, № 5. С. 837–848.
4. Николенко Ю.М., Зиятдинов А.М. Синтез и исследование нанографитов с химически модифицированными краями // ЖНХ. 2012. Т. 57, № 11. С. 1528–1534.
5. Arnold M.S., Copalan P., Safron N.S., Kim M. Nanostructured graphene with atomically-smooth edges // US Pat. 20130108839 (02/05/2013); Chem. Abstr. 2013. Vol. 158. P. 623038.
6. Bianco A., Cheng H.-M., Enoki T., Gogotsi Y., Hurt R.H., Koratkar N., Kyotani T., Monthieux M., Park C.R., Tascón J.M.D., Zhang J. All in the graphene family – a recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials // Carbon. 2013. Vol. 65, N 1. P. 1–6.
7. Biro L.P., Lambin P. Nanopatterning of graphene with crystallographic orientation control // Carbon. 2010. Vol. 48. P. 2677–2689.
8. Campos L.C., Manfrinato V.R., Sanchez-Yamagishi J.D., Kong J., Jarillo-Herrero P. Anisotropic etching and nanoribbon formation in single-layer graphene // Nano Lett. 2009. Vol. 9. P. 2600–2604.
9. Cancado L., Reina A., Kong J., Dresselhaus M.S., Cancado L. Geometrical approach for the study of G' band in the Raman spectrum of monolayer graphene, bilayer graphene, and bulk graphite // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77. Article number: 245408.
10. Casiraghi C., Hartschuh A., Qian H., Piscanec S., Georgi C., Fasoli A., Novoselov K.S., Basko D.M., Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene edges // Nano Lett. 2009. Vol. 9. P. 1433–1441.
11. Egerton R.F. Electron energy-loss spectroscopy in the TEM // Rep. Prog. Phys. 2009. Vol. 72. Article number: 016502.
12. Fujita M., Fujita M., Wakabayashi K., Nakada K., Kusakabe K. Peculiar localized states at zigzag graphite edge // J. Phys. Soc. Jpn. 1996. Vol. 65. P. 1920–1926.
13. Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene // Nat. Mater. 2007. Vol. 6. P. 183–191.
14. Girit C.O., Jannik C., Erni R., Rossel M.D., Kisielowski C., Yang L., Park C.-H., Crommie M.F., Cohen M.L., Louie S.G., Zettl A. Graphene at the edge: stability and dynamics // Science. 2009. Vol. 323. P. 1705–1708.
15. Guo W., Wu B., Li Y., Wang L., Chen J., Chen B., Zhang Z., Peng L., Wang S., Liu Y. Governing rule for dynamic formation of grain boundaries in grown graphene // ACS Nano. 2015. Vol. 9. P. 5792–5798.
16. Harigaya K., Enoki T. Mechanism of magnetism in stacked nanographite with open shell electrons // Chem. Phys. Lett. 2002. Vol. 351, N 2. P. 129–134.
17. He K., Lee G.-D., Robertson A.W., Yoon E., Warner J.H. Hydrogen-free graphene edges // Nat. Commun. 2014. Vol. 5. Article number: 3040.
18. Hug D., Zihlmann S., Rehm M.K., Kalyoncu Y.B., Camenzind T.N., Marot L., Watanabe K., Taniguchi T., Zumbühl D.M. Anisotropic etching of graphite and graphene in a remote hydrogen plasma // npj: 2D Materials and Application. 2017. Vol. 1. Article number: 21.
19. Jia X., Hofmann M., Meunier V., Sumpter B.G., Campos-Delgado J., Romo-Herrera J.M., Son H., Hsieh Y.P., Reina A., Kong J., Terrones M., Dresselhaus M.S. Controlled formation of sharp zigzag and armchair edges in graphitic nanoribbons // Science. 2009. Vol. 323. P. 1701–1705.
20. Jia X., Campos-Delgado J., Terrones M., Meunier V., Dresselhaus M.S. Graphene edges A review of their fabrication and characterization // Nanoscale. 2011. Vol. 3. P. 86–95.
21. Jippo H., Ohfuchi M. First-principles study of edge-modified armchair graphene nanoribbons // J. Appl. Phys. 2013. Vol. 113. Article number: 183715.
22. Kalbac M., Reina-Cecco A., Farhat H., Kong J., Kavan L., Dresselhaus M.S. The influence of strong electron and hole doping on the raman intensity of chemical vapor-deposition graphene // ACS Nano. 2010. Vol. 4. P. 6055–6063.

23. Kato T., Jiao L., Wang X., Wang H., Li X., Zhang L., Hatakeyama R., Dai H. Room-temperature edge functionalization and doping of graphene by mild plasma // *Small*. 2011. Vol. 7. P. 574–577.
24. Katsnelson M.I. Graphene: carbon in two dimensions // *Mater. Today*. 2007. Vol. 10. P. 20–27.
25. Kinikar A., Sai T.P., Bhattacharyya S., Agarwala A., Biswas T., Sarker S.K., Krishnamurthy H.R., Jain M., Shenoy V.B., Ghosh A. Quantized edge modes in atomic-scale point contacts in graphene // *Nat. Nanotechnol.* 2017. Vol. 12, N 6. P. 564–568.
26. Klinovaja J., Loss D. Giant spin-orbit interaction due to rotating magnetic fields in graphene nanoribbons // *Phys. Rev. X*. 2013. Vol. 3. Article number: 011008.
27. Kobayashi Y., Fukui K., Enoki T., Kusakabe K. Edge state on hydrogen-terminated graphite edges investigated by scanning tunneling microscopy // *Phys. Rev. B*. 2006. Vol. 73. Article number: 125415.
28. Koskinen P., Malola S., Hakkinen H. Self-passivating edge reconstructions of graphene // *Phys. Rev. B*. 2009. Vol. 80. Article number: 073401.
29. Kosynkin D.V., Higginbotham A.L., Sinitskii A., Lomeda J.R., Dimiev A., Price B.K., Tour J.M. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons // *Nature*. 2009. Vol. 458. P. 872–876.
30. Kurra N., Prakash G., Basavaraja S., Fisher T.S., Kulkarni G.U., Reifengerger R.G. Charge storage in mesoscopic graphitic islands fabricated using AFM bias lithography // *Nanotechnol.* 2011. Vol. 22. Article number: 245302.
31. Lee G., Cho K. Electronic structures of zigzag graphene nanoribbons with edge hydrogenation and oxidation // *Phys. Rev. B*. 2009. Vol. 79. Article number: 165440.
32. Li X., Wang X., Zhang L., Lee S., Dai H. Chemically derived, ultrasoft graphene nanoribbon semiconductors // *Science*. 2008. Vol. 319. P. 1229–1232.
33. Li X., Cai W., An J., Kim S., Nah J., Yang D., Piner R., Velamakanni A., Jung I., Tutuc E., Banjeree S.K., Colombo L., Ruoff R.S. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils // *Science*. 2009. Vol. 324. P. 1312–1314.
34. Liu K., Chen S., Luo Y., Jia D., Gao H., Hu G., Liu L. Edge-functionalized graphene as reinforcement of epoxy-based conductive composite for electrical interconnects // *Compos. Sci. Technol.* 2013. Vol. 88. P. 84–91.
35. Lu Y.H., Wu R.Q., Shen L., Yang M., Sha Z.D., Cai Y.Q., He P.M., Feng Y.P. Effects of edge passivation by hydrogen on electronic structure of armchair graphene nanoribbon and band gap engineering // *Appl. Phys. Lett.* 2009. Vol. 94. Article number: 122111.
36. Magda G., Jin X., Hagymasi I., Vancso P., Osvath Z., Nemes-Incze P., Hwang C., Biro L.P., Tapasztó L. Room-temperature magnetic order on zigzag edges of narrow graphene nanoribbons // *Nature*. 2014. Vol. 514, N 7524. P. 608–611.
37. Malard L.M., Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Raman spectroscopy in graphene // *Phys. Rep.* 2009. Vol. 473. P. 51–87.
38. Meunier V., Souza Filho A.G., Barros E.B., Dresselhaus M.S. Physical properties of low-dimensional  $sp^2$ -based carbon nanostructures // *Rev. Mod. Phys.* 2016. Vol. 88. Article number: 025005.
39. Nakada K., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Edge state in graphene ribbons: nanometer size effect and edge shape dependence // *Phys. Rev. B*. 1996. Vol. 54. P. 17954–17961.
40. Niimi Y., Matsui T., Kambara H., Tagami K., Tsukada M., Fukuyama H. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of the electronic local density of states of graphite surfaces near monoatomic step edges // *Phys. Rev. B*. 2006. Vol. 73, N 8. Article number: 085421.
41. Oberhuber F., Blien S., Schupp F., Weiss D., Eroms J. Anisotropic etching of graphene // *Phys. Status Solidi A*. 2017. Vol. 214. Article number: 160045.
42. Okada S. Energetics of nanoscale graphene ribbons: Edge geometries and electronic structures // *Phys. Rev. B*. 2008. Vol. 77, N 4. Article number: 041408(R).
43. Pan M., Girão E.C., Jia X., Bhaviripudi S., Li Q., Kong J., Meunier V., Dresselhaus M.S. Topographic and spectroscopic characterization of electronic edge states in CVD grown graphene nanoribbons // *Nano Lett.* 2012. Vol. 12. P. 1928–1933.
44. Park J., Kim K.B., Park J.-Y., Choi T., Seo Y. Graphite patterning in a controlled gas environment // *Nanotechnol.* 2011. Vol. 22. Article number: 335304.
45. Pisani L., Chan J.A., Montanari B., Harrison N.M. Electronic structure and magnetic properties of graphitic ribbons // *Phys. Rev. B*. 2007. Vol. 75. Article number: 064418.
46. Quintana M., Montellano A., del Rio Castillo A.E., Van Tendeloo G., Bittencourt C., Prato M. Positive graphene by chemical design: tuning supramolecular strategies for functional surfaces // *Chem. Commun. (Camb)*. 2011. Vol. 47. P. 9330–9332.
47. Ruffieux P., Wang S., Yang B., Sánchez-Sánchez C., Liu J., Dienel T., Talirz L., Shinde P., Pignedoli C.A., Passerone D., Dumslaff T., Feng X., Müllen K., Fasel R. On-surface synthesis of graphene nanoribbons with zigzag edge topology // *Nature*. 2016. Vol. 531. P. 489–492.
48. Sasaki K., Jiang J., Saito R., Onari S., Tanaka Y. Theory of superconductivity of carbon nanotubes and graphene // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2007. Vol. 76. Article number: 033702.
49. Seitsonen A.P., Saitta A.M., Wassmann T., Lazzeri M., Mauri F. Structure and stability of graphene nanoribbons in oxygen, carbon dioxide, water, and ammonia // *Phys. Rev. B*. 2010. Vol. 82. Article number: 115425.

50. Senkovskiy B.V., Pfeiffer M., Alavi S.K., Bliesener A., Zhu J., Michel S., Fedorov A.V., German R., Hertel D., Haberer D., Petaccia L., Fischer F.R., Meerholz K., van Loosdrecht P.H.M., Lindfors K., Grüneis A. Making graphene nanoribbons photoluminescent // *Nano Lett.* 2017. Vol. 17. P. 4029–4037.
51. Son Y.-W., Cohen M.L., Louie S.G. Energy gaps in graphene nanoribbons // *Phys. Rev. Lett.* 2006. Vol. 97. Article number: 216803.
52. Suenaga K., Koshino M. Atom-by-atom spectroscopy at graphene edge // *Nature.* 2010. Vol. 468. P. 1088–1090.
53. Suenaga K., Tence M., Mory C., Colliex C., Kato H., Okazaki T., Shinohara H., Hirahara K., Bandow S., Iijima S. Element-selective single atom imaging // *Science.* 2000. Vol. 290. P. 2280–2282.
54. Taira R., Yamanaka A., Okada S. Electronic structure and electric polarity of edge-functionalized graphene nanoribbons // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2017. Vol. 56, N 8. Article number: 085103.
55. Tan Y.-Z., Yang B., Parvez K., Narita A., Osella S., Beljonne D., Feng X., Mullen K. Atomically precise edge chlorination of nanographenes and its application in graphene nanoribbons // *Nat. Commun.* 2013. Vol. 4. Article number: 2646.
56. Turner N.H. *Surface Analysis: X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Auger Electron Spectroscopy* // *Anal. Chem.* 1988. Vol. 60. P. 377–387.
57. Vo T.H., Shekhirev M., Kunkel D.A., Morton M.D., Berglund E., Kong L., Wilson P.M., Dowben P.A., Enders A., Sinitiskii A. Large-scale solution synthesis of narrow graphene nanoribbons // *Nat. Commun.* 2014. Vol. 5. Article number: 3189.
58. Wakabayashi K., Fujita M., Ajiki H., Sigrist M. Electronic and magnetic properties of nanographite ribbons // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 1999. Vol. 59, N 12. P. 8271–8282.
59. Wang S., Talirz L., Pignedoli C.A., Feng X., Müllen K., Fasel R., Ruffieux P. Giant edge state splitting at atomically precise graphene zigzag edges // *Nat. Commun.* 2016. Vol. 7. Article number: 11507.
60. Wang X., Li X., Zhang L., Yoon Y., Weber P. K., Wang H., Guo J., Dai H. N-doping of graphene through electrothermal reactions with ammonia // *Science.* 2009. Vol. 324. P. 768–771.
61. Wang G., Wu S., Zhang T., Chen P., Xiaobo W., Shuopei W., Duoming S., Shi D., Watanabe K., Taniguchi T., Zhang G. Patterning monolayer graphene with zigzag edges on hexagonal boron nitride by anisotropic etching // *Appl. Phys. Lett.* 2016. Vol. 109. Article number: 05310.
62. Ward B.W., Notte J.A., Economou N.P. Helium ion microscope: A new tool for nanoscale microscopy and metrology // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2006. Vol. 24. P. 2871–2875.
63. Xie L., Jiao L., Dai H. Selective etching of graphene edges by hydrogen plasma // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132. P. 14751–14753.
64. Xu Q., Wu M.-Y., Schneider G.F., Houben L., Malladi S.K., Dekker C., Yucelen E., Dunin-Borkowski R.E., Zandbergen H.W. Lithography-based fabrication of nanopore arrays in freestanding SiN and graphene membranes // *ACS Nano.* 2013. Vol. 7. P. 1566–1572.
65. Yang X., Dou X., Rouhanipour A., Zhi L., Rader H.J., Mullen K. Two-dimensional graphene nanoribbons // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130. P. 4216–4217.
66. Zhang X., Yazyev O.V., Feng J., Xie L., Tao C., Chen Y.-C., Jiao L., Pedramrazi Z., Zettl A., Louie S.G., Dai H., Crommie M.F. Experimentally engineering the edge termination of graphene nanoribbons // *ACS Nano.* 2013. Vol. 7. P. 198–202.
67. Ziatdinov M., Lim H., Fujii S., Kusakabe K., Kiguchi M., Enoki T., Kim Y. Chemically induced topological zero mode at graphene armchair edges // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19. P. 5145–5154.
68. Ziatdinov M., Fujii S., Kusakabe K., Kiguchi M., Mori T., Enoki T. Visualization of electronic states on atomically smooth graphitic edges with different types of hydrogen termination // *Phys. Rev. B.* 2013. Vol. 87. Article number: 115427.
69. Ziatdinov A.M., Skrylnik P.G., Saenko N.S. The influence of an adsorbate and edge covalent bonds on topological zero modes in few-layer nanographenes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19, N 39. P. 26957–26968.