

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Центр заочної, дистанційної та вечірньої форм навчання

Кафедра електроніки,
загальної та прикладної фізики

Кваліфікаційна робота магістра
ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГРАФЕНУ ЯК МАТЕРІАЛУ ЕЛЕКТРОНІКИ

студента гр. ЕП-мдн.91к



Ю.О. Ганжара

Науковий керівник
канд.фіз.-мат. наук, доцент



Н.І.Шумакова

Завідувач кафедри ЕЗПФ
д-р фіз.-мат. наук, професор



І. Ю. Проценко

Суми 2020

РЕФЕРАТ

Об'єктом дослідження кваліфікованої роботи магістра є графен та його фізичні властивості.

Мета кваліфікаційної роботи магістра полягає у проведенні аналітичного огляду літературних даних стосовно вивчення фізичних властивостей, можливостей нових методів отримання та застосування графену як перспективного матеріалу електроніки.

У першому розділі розглянуто загальну інформацію про графен та його фізичні властивості.

У другому розділі були описані основні методи отримання графену.

В третьому розділі описано сфери, де можливе застосування графену.

Потреби у зниженні вартості технології, а також перспективи використання графену у багатьох галузях науки і техніки спонукають до пошуку простих методів синтезу та отримання якісного матеріалу. Завдяки своїм властивостям графен не поступається іншим типовим матеріалам.

Робота викладена на 37 сторінках, зокрема, містить 18 рисунків, список використаних джерел із 15 найменувань.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: ГРАФІТ, ГРАФЕН, НАНОТРУБКА, 2D-КРИСТАЛ, ТЕРМОРОЗШИРЕНИЙ ГРАФІТ (ТРГ), ОКСИД ГРАФЕНУ (ОГ).

ЗМІСТ

	С.
ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ГРАФЕНУ	6
1.1. Історія відкриття графену.....	6
1.2. Переваги та недоліки графену.....	8
1.3. Фізичні властивості графену.....	10
1.3.1. Зонна структура графену.....	10
1.3.2. Квантовий ефект Хола.....	13
1.3.3. Електронні властивості.....	14
1.3.4. Транспортні властивості графену.....	14
1.3.5. Оптичні властивості графену.....	15
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ГРАФЕНУ	16
2.1. Отримання графена методом клейкої стрічки.....	16
2.2. Отримання графена при «розрізуванні» нанотрубок.....	17
2.3. Отримання графену із терморозширеного графіту.....	19
2.4. Отримання графену відновленням оксиду графіту.....	20
2.5. Альтернативні методи отримання графену.....	25
РОЗДІЛ 3 ЗАСТОСУВАННЯ ГРАФЕНУ	27
3.1. Застосування графену в медицині.....	27
3.2. Застосування графену в електроніці.....	32
ВИСНОВКИ	35
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	36

ВСТУП

Завдяки роботам Андрія Гейма та Константина Новоселова, їх експериментальному відкриттю та вивченню графена було відкрито нові напрямлення в фізиці твердого тіла, які дали поштовх до вивчення графену в усьому світі.

Графену властиві рекордна теплопровідність і висока провідність електричного струму, хімічна і термічна стабільність, а також досить висока міцність. Графен являється матеріалом, що складається з одного шару атомів вуглецю. Він може стати основою для майбутніх оптичних квантових комп'ютерів.

На сьогодні властивості одношарового графену вже досить добре вивчені, хоча в цій області все ще є питання, які потребують детальнішого дослідження. Зараз же все більше зростає інтерес до двошарового графену, у якого шари повернені один відносно іншого, а також різні наноструктури з графена [1].

Однією з основних переваг графену є його здатність покращувати властивості інших матеріалів. Невелика кількість графену (менше відсотка, часто близько десятої його частини) здатна значно впливати на механічні властивості композитів, підвищуючи опір удару і утворення тріщин. Також така добавка збільшує тепло- і електропровідність. Таке покращення властивостей через добавки легко пояснити: матеріали взаємодіють між собою за рахунок поверхні, а у графена тільки вона і є, ніякого об'єму. Для порівняння, при «посиленні» матеріалів вуглецевими волокнами їх необхідно додавати в розмірі 15-30%. Це робить графен цікавим для дослідження практично у всіх сферах науки та техніки, особливо в наноелектроніці [2], сенсориці [3], сонячній енергетиці [4], в якості [5], фільтрів та сховищ водню, в медицині та військовій техніці.

РОЗДІЛ 1

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ГРАФЕНУ

1.1. Історія відкриття графену

Графен – це двовимірна алотропна модифікація вуглецю, яка утворена шаром атомів вуглецю, завдовжки один атом. Здатність вуглецю утворювати складні ланцюги є фундаментальною для органічної хімії і основою для всіх форм життя на Землі, це в свою чергу дозволяє вважати його унікальним матеріалом на Землі. Науковці багато років придивлялися до графену. Він вироблявся в невеликих кількостях протягом століть завдяки застосуванню його як стержня в олівцях. Графен спочатку був виявлений в електронних мікроскопах в 1962 році, але вивчався тільки при нанесенні на металеві поверхні. У 1986 році Бем з колегами запропонував термін графен для позначення багатошарового графіту. Перші графенові шари, вирощені на металевих підкладках Ru, Rb, Ni, були отримані в 1970 році Джоном Грантом і Блеклі [1]. До 2004 року були відомі тривимірні (3D, алмаз, графіт), одномірні (1D, нанотрубки) і нульмірні (0D, фулерени) аллотропні форми вуглецю. Двовірні ж форми вуглецю (або 2D - графіт) довго не вдавалося отримати експериментальним шляхом згідно доводам Ландау і Пайерлса про те, що строго 2D-кристали термодинамічно нестійкі (рис.1.1) [2].

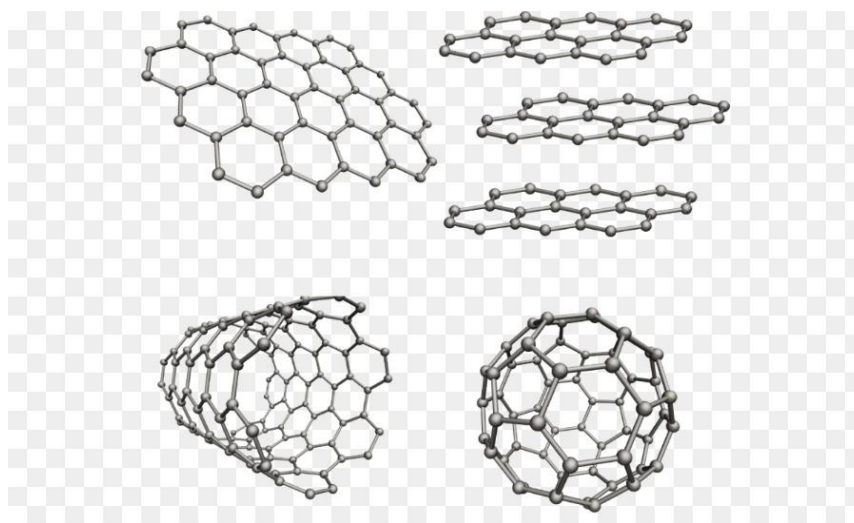


Рисунок 1.1 - Графен, графіт, вуглецева нанотрубка, фулерен (рисунок з [2])

Донедавна спроби виростити графен або ж виділити його робилися за допомогою методу хімічного відшарування, і тільки в 2004 році завдяки

вдосконаленій техніці мікромеханічного сколювання отримали графен спільними зусиллями фізиків з Манчестерського університету (Великобританія) під керівництвом Андрія Гейма і Константина Новоселова, використовуючи звичайну стрічку - скотч для послідовного відділення шарів від звичайного кристалічного графіту (рис.1.2). Вони першими в світі відокремили атомарний шар від кристалу графіту і за це отримали в 2010 році Нобелівську премію.

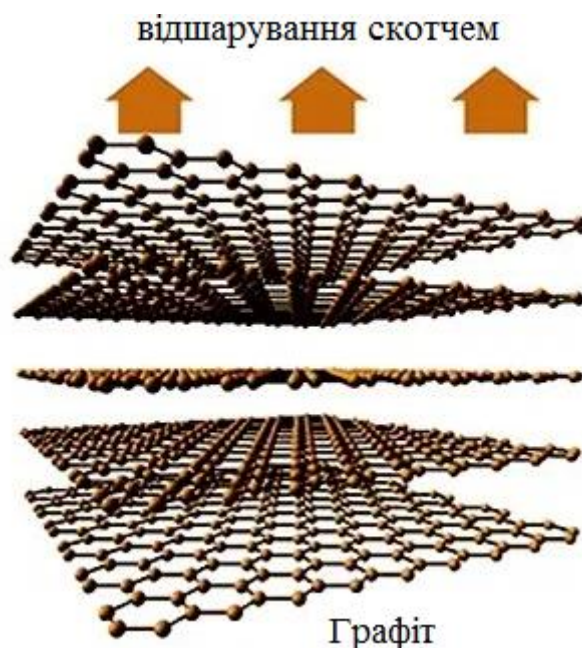


Рисунок 1.2 – Отримання шарів графіту методом відшарування з липкої стрічки [3]

Вчені припустили, що графен стає видимим в оптичний мікроскоп, якщо його помістити на поверхні кремнієвої підкладки з певною товщиною шару SiO_2 , і цей простий, але ефективний спосіб сканувати підкладку в пошуках кристалів графена став визначальним фактором їх успіху [3].

Таким ручним способом одержані плівкові шматочки зі скінченим і достатньо малим числом шарів і були потрібними зразками графену, які тепер так і зветься: одно-, дво-, тришарові (або кількашарові) тощо (включаючи багатошарові) графенові плівки.

А. Гейм і К. Новоселов у своїх роботах пішли проти основоположних принципів таких відомих наукових авторитетів як теоретики Лев Ландау та Рудольф

Паєрлс, які математично строго довели, що двовимірні кристали не можуть бути термодинамічно стабільними, що повністю забороняє їх існування у вільному стані. Таке твердження вже кілька десятиліть вважалося абсолютно непорушним. Проведений ними розрахунок, переконливо демонстрував, що теплові флуктуації кристалічної ґратки швидко призводять до таких зміщень атомів з положень їхньої рівноваги, які за порядком величини збігаються з міжатомною відстанню у вихідній решітці. Між тим графен, отриманий, методом «скотча» існував як суто двовимірне фізичне середовище, а тому, перед дослідниками стало питання — чому так вийшло? Відповідь на дане питання виявилася у тому, що 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 випадково розташованими пагорбами і долинами, які отримали назву риплів. Останні через результат спонтанних зміщень атомів вуглецю у третій вимір та які створюють ефективну "товщину" одноатомних шарів, яка, в свою чергу, породжує їх поперечну відносно площини механічну жорсткість, і тим самим забезпечує уникнення обмеження Ландау-Паєрлса, що залишається справедливим для строго двовимірних систем. В той же час, велика кількість експериментів стверджувала, що одношаровий графен, незважаючи на 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 вуглеці та мають хімічні зв'язки, близький до sp^2 [1].

1.2. Переваги та недоліки графену

Графен – за своїми властивостями унікальний матеріал.

Він відноситься до найміцніших (майже у 200 разів міцніше сталі) та найтонших з відомих (майже до 100 тисяч разів тонше волосини) матеріалів. Перш ніж він порветься його можна розтягнути майже на 20%. Графен

являється гарним провідником електрики, в ньому найбільш висока рухливість електронів при кімнатній температурі, що в свою чергу може зацікавити виробників електроніки. Крім всього графен досить прозорий, гнучкий і хімічно інертний матеріал[3].

Цікаві властивості даного матеріалу відкривають широкі можливості для його використання в нашому житті – в сенсорах, медицині, електроніці, військовій галузі, композитних матеріалах, іще в багатьох сферах.

Графен є першим відкритим 2D-кристалом. У цьому матеріалі слабкі зв'язки між шарами, які легко зруйнувати. На сьогоднішній день це не єдиний двомірний матеріал, даний клас налічує вже близько 30, але почалося все з графена. Так як цей матеріал – перспективний кандидат на заміну кремнію в інтегральних схемах за результатами досліджень стежать більшість вчених по всьому світі[2].

Графен перспективний сам по собі як матеріал, але ще більш цікавим є його сполуки з іншими матеріалами, у тому ж числі з двомірними, коли матеріали накладаються один на одного. В таких випадках можна отримати нові матеріали, з іншими властивостями, що може значно розширити сфери для розробок.

Наданий момент створені різні методи синтезу графена, але всі вони по різному впливають на чистоту отриманого матеріалу. Найскладніше одержати, так званий «Чистий графен», який використовують в дослідженнях і це є однією з серйозних проблем для масового виробництва графену. Його можна отримати за допомогою липкої стрічки, взявши її і приклеївши до графіту. Але в результаті буде отриманий "брудний" матеріал, який не зовсім підходить вченим.

Графен на ринку доступний, але ціна його залежить від якості отриманого матеріалу. «Чистий графен» є одним з найдорожчих матеріалів. Зразок розмірами 20x20 мкм завтовшки в один атом можна купити за декілька сотень фунтів. Чим "брудніший" матеріал, тим нижча ціна і більше можливостей на ринку.

До недоліків можна віднести те, що у графену є деякі небезпечні властивості. Це те, що він може негативно впливати на навколишнє середовище та на здоров'я людини. Так науковцями з Каліфорнійського університету було встановлено, при потраплянні речовини у ґрунтові води, його гексагональна структура починає

руйнуватись [4], при чому мікрочастки починають втрачати свою стабільність. Проте великої шкоди завдати не можуть. Забруднення ж графеном стічних вод може мати негативні ознаки, зважаючи на їх невелику жорсткість. У графені проявляться токсичні властивості тому, що гострі виступи наночасток матеріалу можуть проривати мембрани клітин живих організмів[5]. Вчені вважають, що графен може підвищити рівень токсичності та спричинити загострення проблеми з достатньою кількістю води на Землі.

1.3. Фізичні властивості графену

1.3.1. Зонна структура

Графен має унікальну зонну структуру завдяки своїй кристалічній будові. Атоми вуглецю утворюють плоску гексагональну ґратку.

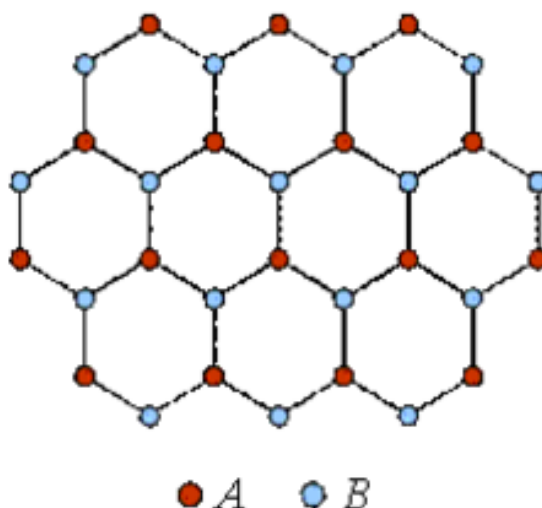


Рисунок 1.3- Трикутні підґратки графену. Кожен атом підґратки А має трьох найближчих сусідів з підґратки В і навпаки[6]

Кожен атом вуглецю знаходиться на відстані $\delta = 1,42 \text{ \AA}$ від трьох своїх найближчих сусідів і зв'язаний з ними σ -зв'язками. Четвертий зв'язок π -зв'язок, орієнтований по осі z (перпендикулярно площині ґратки). Всі π - зв'язки в графені гібридизуються та утворюють K - зону і K^* – зону[6,7].

Ці зони відповідають за найбільш специфічні електронні властивості графену. Гексагональну гратку графену можна розглядати як дві трикутні підгратки (рис.1.3). Саме такий підхід був успішно використаний у 1947 році Уоллесом [4].

Зонну структуру, найчастіше, починають вивчати з виведення співвідношення між енергією та імпульсом електронів в речовині. Дисперсійне співвідношення для графену в імпульсному просторі (рис. 1.4), можна отримати з наближення сильного зв'язку.

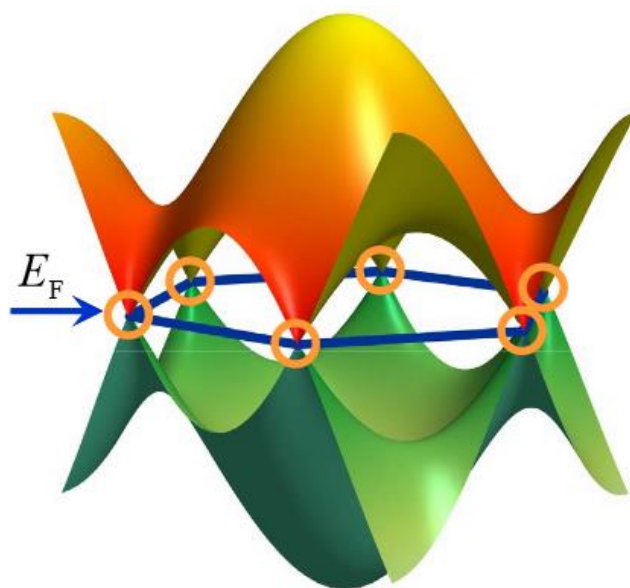


Рисунок 1.4- Перша зона Бріллюена (шестикутник, що з'єднує точки К і К') і зонна структура графену. Точки К і К' (позначають два нееквівалентні кути зони), відомі як точки Дірака, – переходи між зоною провідності та валентною зоною[8].

З точки зору зонної теорії провідності, графен – є напівпровідником із нульовою шириною забороненої зони (напівметал), зона провідності і валентна зона зустрічаються в точках Дірака. Точки Дірака, в імпульсному просторі, розташовуються у вершинах першої зони Бріллюена. Існує два не еквівалентних набори, по три точки Дірака у кожному (К і К', рис. 1.4). Два набори точок Дірака дають значення долинного виродження для графену: $g_v = 2$ [6].

Графен може витримувати навантаження до 5 тонн без жодних руйнувань. Він міцніший за алмаз, хоча алмаз і графен подібні між собою. Вони обоє складаються з

вуглеця, який може існувати лише двома природними кристалами - це графітом або алмазом. Але графен стабільний, а алмаз ні [3].

Також є шаруватий нітрид бору, в якого дуже схожа структура, в ньому лише половина його атомів замінена на атоми бору, а інша на азот, отже при такому розміщенні властивості вже будуть зовсім іншими. Графен – це напівметал з електронною провідністю, а нітрид бору є широкозонним ізолятором. Також перспективу має дисульфід молібдену, або шарувата комбінована структура – це шар графену, шар нітриду бору і знову шар графену. Електрони при цьому будуть «тунелювати» через нітрид бору з графена в графен, і виникає комбінація, якої в природі зовсім не існує, з новими технічними можливостями і ефектами [2].

Завдяки вдалій «конструкції», плівки графену напрочуд міцні та пружні [6]. Модуль Юнга складає – порядку 1 ТПа, границя міцності ж 130 ГПа [7]. Незважаючи на свою малу товщину ($<0,5$ нм), вони настільки щільні, що не пропускають крізь себе навіть атоми гелію, які здатні проникати, наприклад, через фольгу з металу. Про легкість плівок графену точно може описати те, що лише один грам графену, будучи цілісною плівкою, накрив би площу 2600 м^2 – ціле футбольне поле [8, 9]. Графен має дуже високу теплопровідність – порядку $5 \times 10^3 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ [6], що в поєднанні з високою електропровідністю зумовлює можливість проходження в ньому електричного струму в мільйон разів більшого, ніж максимально можливий струм у плівках міді.

Графен майже не поглинає видиме світло, коефіцієнт його пропускання перевищує 97%. Комплексний показник заломлення його складає для видимої частини спектра приблизно $n=2,0-1,1i$. Властивості графену, особливо електричні, можуть суттєво змінитися при хімічній модифікації графену. Наприклад, при обробці плівки графену в холодній плазмі водню до атомів карбону приєднуються атоми гідрогену. Структура плівки значно змінюється. [9].

У даних випадках показане лише одне 6-членне кільце з атомів карбону.

Атоми карбону вже не розташовуються в одній площині. Зникає «покривало» з π - електронів, бо ці електрони утворюють ковалентні зв'язки з атомами гідрогену. Плівка у даному випадку становиться товстішою, а отже, і змінюється енергетичний

спектр електронів. Утворена в результаті гідрування плівка, яку називають «графаном», є вже діелектриком. Під час обробки плазмою водню частину плівки графену можна захистити резистом, і тоді гідрування графену буде відбуватись відповідно по наперед заданій топології. Тобто не захищена частина плівки перетворюється на діелектрик графан, а захищена залишається графеном з високою електропровідністю[3].

При відпалюванні плівок графану в атмосфері аргону при 425°C атоми гідрогену відщеплюються, й таким чином можна знову отримати графен. Більш стійким до нагрівання і хімічно стійким є фторграфен (флуорографен) – плівка графену після приєднання атомів фтору (флуору) [7]. Він є напівізолятором з шириною забороненої зони приблизно 3 eV і питомим опором порядку 10^{12} Ом на квадрат. Як і гідрування, фторування графену може бути проведене крізь маску з резиста відповідно до наперед заданої топології.

1.3.2. Квантовий ефект Хола

У ряді проведених експериментальних дослідів головною ознакою різниці між графеном та звичайними напівпровідниками стала саме незвичайна картина ефекту Холла, який спостерігали у графені[5].

Якщо подати напругу на шматочок графена при звичайних умовах, по ньому потече струм. Але як тільки прикладається магнітне поле, силові лінії якого перпендикулярні площині графена, його поведінка змінюється: струм протікає тільки по краю такого шматочка, а центральна частина стає діелектриком (рис.1.6.). Більш того, струм тече тільки в одному напрямку, що залежить від напрямку силових ліній магнітного поля. Цей ефект відомий як квантовий ефект Холла.

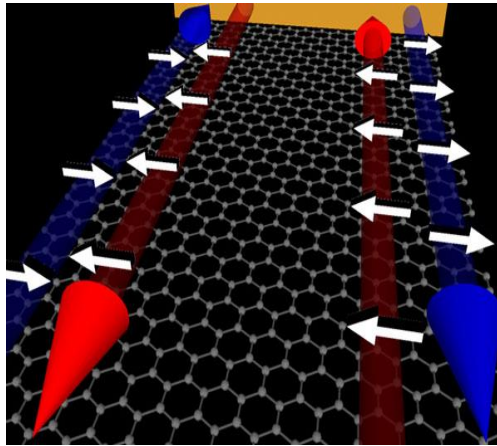


Рисунок 1.5 – Приклад ефекту Холла для плівки графена [9]

Якщо ж прикласти ще одне магнітне поле паралельно шматочку графена, то електрони отримають можливість рухатися в обох напрямках, причому електрони з позитивним спіном будуть рухатися в одному напрямку, а з негативним - в протилежному. На такому принципі можна сконструювати транзистори і більш складні ланцюги, які поки що не вдавалося створити засобами існуючих матеріалів.

Іншою цікавою властивістю графену є наявність у його спектрі рівня з нульовою енергією, який належить одночасно обом зонам (валентній і провідній), саме існування такого рівня й зумовлює нетиповий КЕХ (Квантовий Ефект Холла) у графені.

1.3.3. Електронні властивості

За своїми електронними властивостями графен відрізняється від тривимірного графіту. Його можна охарактеризувати як напівметал, або як надпровідник із нульовою шириною забороненої зони. Зона провідності та валентна зона графену зникаються, 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 масових носіїв 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 (1.1):

$$E = vF\sqrt{k_x^2 + k_y^2} \quad (1.1)$$

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 [5,6].

1.3.4. Транспортні властивості графену

Теоретично графен має нульову густину станів в точках Дірака, які відповідають рівню Фермі при нульовій температурі, отже він не повинен проводити електричний струм. Однак на практиці він має провідність. Причина провідності досі остаточно не виявлена. 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 [8].

1.3.5. Оптичні властивості графену

Незважаючи на 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.

Коли графен знаходиться на поверхні кремнієвих підкладок його все ж можна побачити. Це пов'язано з тим, що на поверхні даних підкладок є тонкий шар оксиду кремнію SiO_2 — близько 300 нм, у цьому шарі між графеном та неоксидованим кремнієм виникає інтерференція світла, і внаслідок цього графен можна бачити навіть у звичайний мікроскоп. Саме так графен було вперше виявлено. Пізніше було доведено, що кремнієві підкладки з оксидованим шаром завтовшки 90 нм дають набагато кращий контраст. Незвичайні оптичні властивості графену можна пояснити його зонною структурою — ширина забороненої зони дорівнює нулю і зона провідності та валентна зона не параболічні, як для електронів у більшості твердотілих матеріалів, а являються конічними [10].

Що стосується оптичних властивостей графену, то класичний графен прозорий в усьому діапазоні довжин хвиль видимого світла і ближньої частини інфрачервоного випромінювання, показник заломлення якого змінюється в інтервалі від 1,6 (при $\lambda = 405$ нм) до 2,5 (при $\lambda = 1060$ нм). Вищі графени мають вузькі зони непрозорості в оптичному діапазоні. Ще одна їх цікава особливість полягає в тому, що на деяких довжинах хвиль ці графени мають показник заломлення, близький до одиниці. Наприклад, при $\lambda = 405$ нм все sp^2 -наноалотропи вуглецю типу вищих графенів мають $n \sim 1$. Це означає, що світло такої довжини хвилі поширюється уздовж графенового листа зі швидкістю рівної швидкості світла у вакуумі.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ГРАФЕНУ

2.1. Отримання графена методом клейкої стрічки

Самий простий та дешевий спосіб отримання графену заснований на механічному вішаруванні шарів графіту [7]. Такий спосіб дозволяє отримати гарні зразки з високою рухливістю носіїв заряду. В такий спосіб досягається найбільша рухливість електронів із всіх матеріалів, що робить графен досить унікальним матеріалом для використання в різноманітних приладах, в тому числі і 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 одержання індивідуальних графенових шарів. Найпростіший спосіб розшарування графіту на окремі графенові листи заснований на використанні поверхневоактивних органічних рідин.

Для цього методу беруться графітові зразки з товщиною близько 1 мм. Потім дані зразки наносяться на клейку стрічку і від неї механічно відриваються ще тонші шари, які в деякій кількості утворювались на ній, як показано на рисунку 2.1.

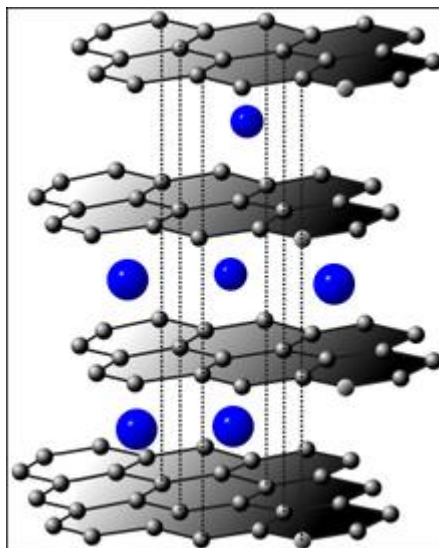


Рисунок 2.1 – Відокремлені шари графіту [3]

Потім клейку стрічку обережно видаляють з налипаючими тонкими фрагментами графіту, які були досить різношарові. Після кількох повторень таких операцій окремі шари графіту стають настільки тоненькими, що вміщують всього кілька атомних шарів, а інколи навіть один (рис.2.2).

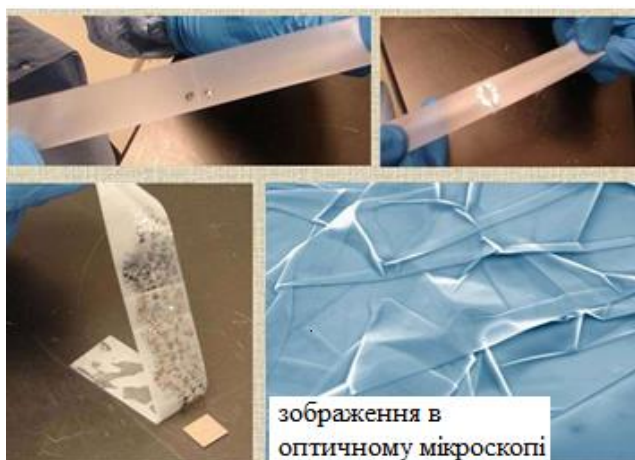


Рисунок 2.2 – Метод клейкої стрічки

Для подальшого дослідження — зокрема встановлення істинної товщини, їх розміщують на підкладці з кремнію, верхній шар якої є ізолятором з оксиду кремнію SiO_2 . Товсті плівки з графіту видно навіть неозброєним оком, а справжній графен, розмір плівки якого не перевищують більше 10 мк, можна побачити лише за допомогою оптичного електронного мікроскопа [7].

Недоліки даного методу:

- неможливість отримання високоякісних зразків в відчутних кількостях;

- регулюванням числа шарів і якості кристалічної решітки зразка.

Даний метод не дає ні високої якості, ні високого виходу продукту; потрібно подолати енергію ван-дерваальсових взаємодій між шарами без порушення структури першого, другого і наступних шарів, що на практиці дуже важко виконати.

2.2.Отримання графена при «розрізуванні» нанотрубок

Одним з важливих питань при отриманні графену залишається можливість контролю та тонкого регулювання властивостей синтезованих графенів – це контроль їхньої дефектності, розмірів та вмісту функціональних груп. Актуальною задачею так і зостається розробка нових та вдосконалення існуючих методів отримання графену.

Одним з таких методів є методом розгортання вуглецевих нанотрубок, як показано на рисунку 2.3.

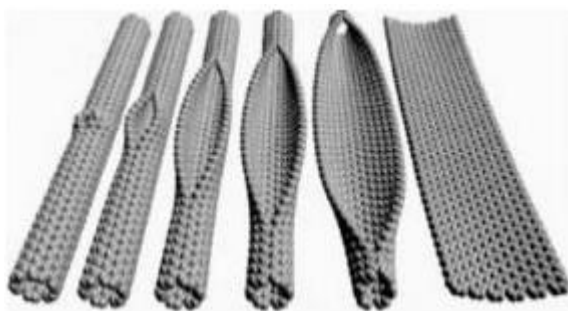


Рисунок 2.3 – Отримання графенових нанострічок із ВНТ, поступове розгортання стінки ВНТ із утворенням нанострічки [8]

Вуглецеві нанотрубки виробляються тоннами (але все-ж в основному у вигляді так званої «вуглецевої вати», навряд чи придатною для виробництва графена); вважається, що якщо буде розроблено метод розкриття, то питання про виробництво графенових багат шарових нанострічок було б вирішено.

Що стосується одношарового графена, або власне графена, то його отримання пов'язано з доступністю одношарових вуглецевих нанотрубок. Запропоновано два шляхи розкриття нанотрубок - хімічний та фізичний. В першому випадку вуглецеві

нанотрубки обробляють в розчині CH_3COOH або H_3PO_4 в присутності KMnO_4 і H_2SO_4 при 65°C (рис.2.4). При цьому виходить суміш продуктів, з якої можна виділити багат шарові графенові лусочки.

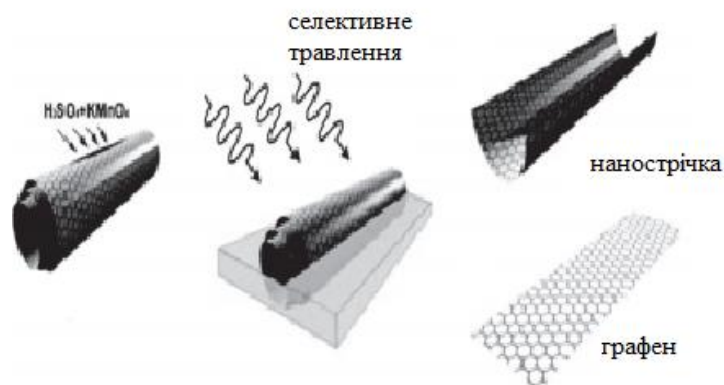


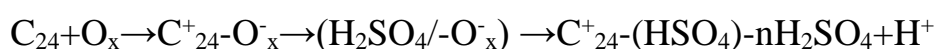
Рисунок 2.4—Схема отримання графену з вуглецевих нанотрубок

Метод являє собою розрізання вздовж трубки, але це складніше зробити ніж згорнути, оскільки трубки можуть згортатися під дією різних факторів.

2.3.Отримання графену із терморозширеного графіту

Терморозширений графіт(ТРГ) - це наноматеріал з досить унікальними фізико-хімічними властивостями. На відміну від природнього графіту, насипна вага якого складає 1 г/м^3 , а питома поверхня лише $1 \text{ м}^2/\text{г}$, відповідні показники для ТРГ сягають $0,001 - 0,1 \text{ г/м}^3$ та $10 - 100 \text{ м}^2/\text{г}$. Якщо природній графіт існує лише у формі послідовних графенових шарів, які розташовані на відстані $0,335 \text{ нм}$ один від одного і зв'язаних між собою досить слабкими ван-дер-вальсовими силами, то терморозширений графіт складається з окремих графенових наноблоків [9].

До першої стадії синтезу включають інтеркалювання, в результаті чого молекули інтеркаланта проходять між графеновими шарами. На прикладі утворення бісульфату графіту, схема в спрощеному вигляді може бути зпоказана наступним чином [8]:



Друга стадія – термоудар – це різке нагрівання до $873 - 1473 \text{ К}$ протягом декількох секунд чи хвилин, при якому відбувається дуже швидке газоутворення за рахунок інтеркаланта (в даному випадку молекул H_2SO_4), що приводить до

розшарування щільності структури графіту в місцях розташування інтеркаланту та утворення деяких окремих графенових наноблоків (2.1):



Макрохарактеристики ТРГ такі як: насипна вага та питома поверхня напрямку залежать від розмірності графенових наноблоків. Головною характеристикою є розмір окремих графенових наноблоків ТРГ та кількість графенових шарів у них, а також їх гідрофобно-гідрофільні характеристики. Поверхня природнього графіту та ТРГ є гідрофобною, тобто вона перешкоджає можливості використання в водних дисперсіях. Гідрофільні графенові нанолісти, або наноблоки можуть бути синтезовані по реакції нанолістів оксида графіту з полі(4-стирол сульфонатом натрію) та одночасним відновленням гідразингідратом в гідротермальних умовах [9]. Графенові органофільні нанолісти, які були синтезовані також шляхом реакції нанолістів оксида графіту з октадециламіном та відновленням гідрохіноном. З метою гідрофілізації порошку графіту його кип'ятять спочатку в водному розчині NaOH, а потім HNO₃. В результаті гідрофілізації терморозширеного графіту відбувається диспергування його наноблоків із відповідним зменшенням кількості шарів з 102 до 15, на що вказує зменшення розміру зони когерентного розсіювання з 34,26 нм до 5,17 нм за результатами рентгенодифрактометричного дослідження [10].

2.4. Отримання графену відновленням оксиду графіту

Для синтезу окисненого графену можна використовувати багат шарові вуглецеві нанотрубки або графіт з дисперсними частинками. Хімічне перетворення графіту в оксид графену можна реалізувати в промисловому масштабі. Окиснювачі досить добре впливають на розщеплення графіту на окремі шари. При дії на графіт сильними газоподібними окисниками, проходить окиснення його внутрішніх шарів, які супроводжуються збільшенням відстані і відповідно зменшенням сил взаємодії між шарами у кристалі [9].

Во окисненого графіту, процес розшарування в рідкій фазі проходить з утворенням оксиду графену з поперечним розміром порядку декількох сотень мікрометрів. Ступінь окиснення і хімічний склад

оксида графіту визначається умовами процесу окиснення, типом вихідного графіту та якістю реагентів.

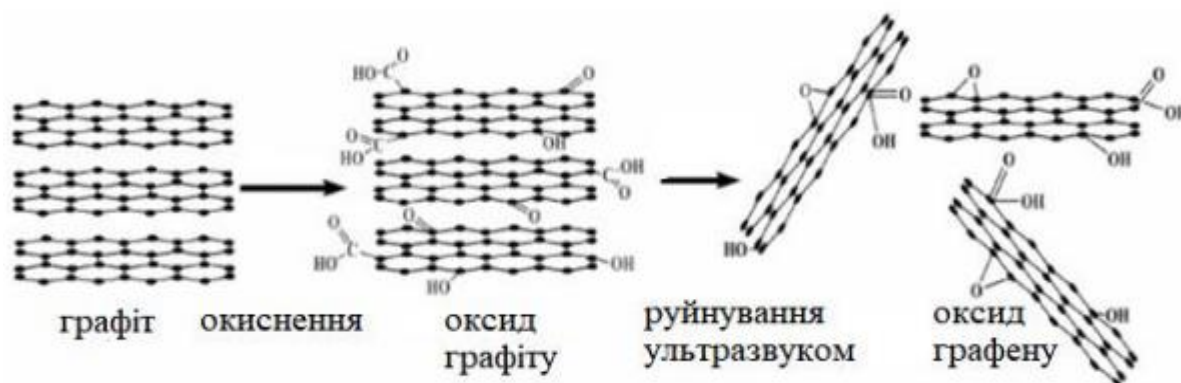


Рис.2.5 – Синтез оксиду графену

Методи отримання оксиду графену вдосконалювалися і був змінений декілька разів. Окиснення проводили різними хімічними речовинами, такими як перманганат калію, концентрована сірчана кислота і навіть фосфорна кислота. Синтез ОГ (Оксид Графену) включає в себе два етапи, що показані на рисунку 2.5.

Спочатку йде окиснення графітового порошку з утворенням оксиду графіту, який можна дуже легко диспергувати у воді чи іншому полярному розчиннику завдяки наявності гідроксильних і епоксидних груп біля базисних площин оксиду графіту та карбонільних і карбоксильних груп, розташованих біля країв цих площин.

Частинки оксиду графіту можна розшарувати, в різних розчинниках, обробкою ультразвуком до утворення колоїдної суміші одно-, дво- або декількашарових пластів ОГ [8].

На сьогоднішній день існує три основних методи одержання оксиду графіту.

Метод Броді та Штуденмайє. Роботи із синтезу ОГ провів Броді в 1859 році. Цей метод включає змішування графіту з KClO_3 в співвідношенні 1/3 і подальшій його взаємодії з HNO_3 приблизно при температурі 60°C протягом 4 днів. Близько 50 років потому, Штуденмайє удосконалив метод Броді, замінивши дві третини HNO_3 концентрованою H_2SO_4 із додаванням кількох частин KClO_3 , повільно і обережно протягом тижня. Вдосконалення дозволяє проводити загальні реакції не змінюючи посудину. Але ця реакція вимагає дуже багато часу, більше ніж 4 днів.

Метод Хаммерс і Офман. В 1958 році Хаммерс і Офман винайшли досить альтернативний метод окиснення взаємодії графіту з сумішшю перманганату калію (KMnO_4), та концентрованої сірчаної кислоти (H_2SO_4), досягши точно такого ж ступеня окиснення. У цьому випадку, окиснення графіту було досягнуто дією на графітовий порошок розчину концентрованої H_2SO_4 , що містить KMnO_4 і NaNO_3 у співвідношенні 6/1.

Метод Хаммерс має три важливі переваги порівняно з попередніми методами. По-перше це реакція виконується протягом декількох годин. По-друге це KClO_3 був замінений KMnO_4 для зменшення небезпеки, запобігаючи утворенню ClO_2 , який вибухонебезпечний. По-третє це використання NaNO_3 замість HNO_3 , яка досить сильно димить, виключає утворення кислотного туману[9].

Метод Тура. У 2010 році групою професора Тура в Університеті Райса винайшли новий метод, без нітрату натрію та збільшенням перманганату калію і додаванням фосфорної кислоти. ОГ отриманий з більш високим ступенем окиснення шляхом взаємодії графіту з 6-ма еквівалентами KMnO_4 в суміші 9/1 концентрованих кислот $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$. Виділяли оксид графіту шляхом фільтрації, багаторазової промивки з використанням послідовно води, 30-35 %, HCl та етанолу, сушіння під вакуумом. Але він потребує великої кількості агресивних концентрованих кислот. Одна з найбільших його переваг – це відсутність NaNO_3 і, звичайно, токсичних газів, таких як NO_2 , N_2O_4 або ClO_2 , в реакції, що і робить його більш екологічним [10].

Метод Хаммерс вивчався найбільш досконало завдяки його дуже високій ефективності та задовільній безпечності реакції. Але він має деякі недоліки:

- 1) в процесі окиснення виділяються досить токсичні гази, такі як NO_2 , N_2O_4 ;
- 2) залишкові іони Na^+ і NO_3^- – важко видалити з утворених в процесі синтезування та очищення ОГ стічних вод. Наприклад, шляхом виключення NaNO_3 та підвищенням кількості KMnO_4 .

Цей варіант достатньо збільшує вихід реакції, але зменшує утворення токсичних газів, при використанні в два рази більше KMnO_4 і у 5,2 рази більше H_2SO_4 , ніж у методі Хаммерса, а також вводить у реакційну систему новий компонент H_3PO_4 .

Група Баек вивчала травлення базисних площин високо впорядкованого піролітичного графіту (ВВПГ) з гарячої суміші H_2SO_4 і HNO_3 . Шари графену з ВВПГ були фактично відрізані у цьому випадку і відшаровувались після досить тривалої обробки [9].

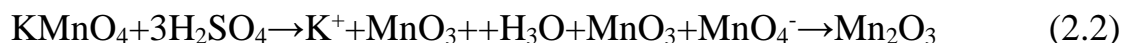
З цього випливає, що суміш $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$, що використовується в методі Хаммерса, діє як хімічні «ножиці» і хімічні «свердла» для графенових площин. KMnO_4 є одним з найсильніших окиснювачів, особливо в кислому середовищі. За допомогою KMnO_4 з концентрованою H_2SO_4 можна добути інтеркаляції графіту, при цьому утворюючи бісульфат графіту, в якому кожен шар графену буде притиснутий між шарами іонів бісульфату.

Ця повна інтеркаляція забезпечує досить ефективно проникнення розчину KMnO_4 в графенові шари для окиснення графіту. Відповідно, KMnO_4 також може взяти на себе роль NaNO_3 , і тоді він взагалі не є необхідним для синтезу ОГ за допомогою методу Хаммерса. Цей метод є більш дешевшим та є більш екологічним для виробництва ОГ.

Існують також інші варіанти, дещо змінені, ці три варіанти включають первинні маршрути для формування ОГ і в них мало що змінилося [9]. Важливим є те, що продукти цих реакцій істотно відрізняються в залежності не лише використовуваних окиснювачів, але і від джерел графіту і умов реакції [6]. У методі Броді та Штуденмайє використовують KClO_3 та азотна кислота і вони розглядатимуться разом. Азотна кислота є окиснювачем і активно реагує з ароматичними вуглецевими поверхнями, в тому числі з вуглецевими нанотрубками. В результаті окиснення вивільняються газоподібні N_2 або N_2O_4 відповідно, хлорат калію є дуже сильним окиснювачем, який часто використовують в капсулі або інших вибухових речовинах.

KClO_3 – це місцеве джерело молекулярного кисню, яке діє як активна форма. KClO_3 є одним з найсильніших використовуваних окиснювачів [8]. У цьому методі Хаммерс використовують комбінацію перманганату калію і сірчаної кислоти. Хотя перманганат є достатньо широкозастосовується, і є досить активним компонентом

двокомпонентний семиоксид. Формування (Mn_2O_7)-двомарганцевого семиоксиду з $KMnO_4$ та використанням сильної кислоти виконується за схемою(2.2):



Саме ця темно-червона олія, що утворюється в результаті реакції перманганату калію із сірчаною кислотою. Відомо, що детонує при нагріванні до температури вище $55\text{ }^\circ\text{C}$, або при контакті з органічними сполуками. Тромель і Рось продемонстрували здатність Mn_2O_7 вибірково окиснювати ненасичені аліфатичні подвійні зв'язки в присутності ароматичних зв'язків, що може мати важливий наслідок для структури графіту і шляху реакцій, що відбуваються в процесі окиснення.

Войтонішак і Мійовська запропонували свій спосіб хімічного розшарування графіту, в якому застосовувалися окиснювачі це: суміш хлороводневої та азотної кислот та біхромату калію, дослідили вплив тривалості окиснення, температури окиснення і ультразвуку на ступінь розшарування графіту. Цей принцип дає можливість створення графену, та контролювати число шарів графену: одно-, дво-, і 5-шарові графени в об'ємному.

Запатентований в Україні метод одержання оксиду графену складається з наступних стадій: механо-хімічної обробки суміші мікролусочок графіту та твердого окисника у кульовому млині при кімнатній температурі при швидкості обертання $300\text{--}600$ об/хв протягом 2 год, усунення продуктів відновлення окисника водою або водним розчином неорганічних кислот, сушіння одержаного наноструктурованого оксиду графіту при $100\text{ }^\circ\text{C}$, ультразвуковому диспергуванні сухого наноструктурованого оксиду графіту у воді протягом $30\text{--}60$ хв. та видаленні досить крупних твердих частинок з отриманої дисперсії оксиду графену шляхом центрифугування [11].

Завдяки шаруватій структури графіту, зв'язки між шарами яких забезпечують лише сили Ван дер Ваальса, процес дроблення суміші графіту з твердим окисником призводить до окиснення графіту та механічного розшарування мікролусочок оксиду графіту під дією напружень зсуву та адсорбції його нанорозмірних частинок на поверхні частинок твердого субстрату чи продуктів його відновлення. Порошки

оксидів графену з досить різним ступенем окиснення, синтезовані з застосуванням варіацій методу Хаммерса, описано в роботі[8].

Оксид графену за рахунок електричної стимуляції може бути зворотно відновлений та окиснений. Контрольоване відновлення і окиснення в двох термінальних пристроях, які мають багат шарові плівки оксиду графену, приводить до перемикання між частковим відновленим оксидом графену і графіту, процес який змінює електронні та оптичні властивості.

Тунельний струм високої роздільної здатності та електростатичної сили свідчить, що острови оксиду графену утворюються на багат шаровому графені, перетворюючи графен в гетеро структури, причому вони нанорозмірні і самоорганізовані.

Накопичення заряду і резистивні режими перемикання спостерігаються у двохполюсних пристроїв (рис.2.6), виготовлених з багат шарових плівок оксиду графену, корелює з електрохромними ефектами відновлення та окиснення [9].

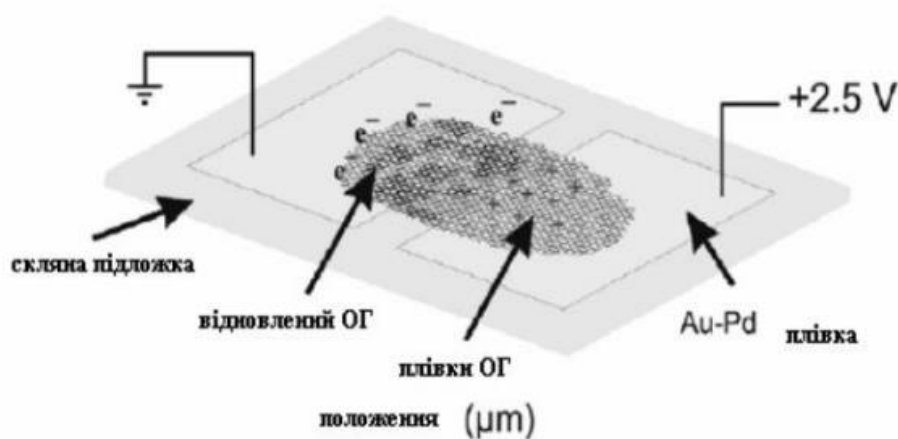


Рисунок 2.6 – Тонкі багат шарові плівки оксиду графену (товщина 30–60 нм) можуть бути електрично відновлені та окиснені. Двохполюсний пристрій схематично показано на рисунку [11]

Окиснений оксид графіту зазвичай розщеплюють ультразвуком. Але є розщеплення за рахунок хімічних речовин. Перевагою хімічного розщеплення є відсутність розривних напружень, що виникають при механічному методі і

призводять до обмеження ділянок одержуваного графену розмірами приблизно в 5–7 мкм [10].

2.5. Альтернативні методи отримання графену

Один з перспективних методів виробництва одноатомних листів графена на сьогодні є хімічне осадження з парової фази, коли джерело вуглецю (метан) закачується в камеру і починається хімічна реакція. Результатом чого є тонкий шар графена, який залишається на поверхні субстрату. Це досить важкий і дорогий процес. На ринку ціна такого графена буде складати від \$ 67 000 до \$ 200 000 за тону. В основі такого процесу стоїть нагрівання Джоулевым теплом. Такий метод можливий, коли електричний струм проходить через провідний матеріал з виділенням тепла. Так, якщо нагрівати будь-який вуглецевий матеріал до 3000 градусів Кельвіна (або 2730 °C), то такий матеріал перетворюється в графенові лусочки всього за 10 мс, в свою чергу неуглецеві компоненти перетворюються в корисні гази.

Цікавим в цьому методі є те, що матеріалом для отримання графенових лусочок може бути будь-що (від бананової шкірки та інших харчових відходів до вугілля і пластика). А витрати на виробництво в рази менше, ніж у відомих методів.

На разі команда Тура зайнята вдосконаленням технології виробництва. У найближчі два роки вони розраховують довести обсяги до 1 кг продукту в день. На початковому виробництві вчені будуть одержувати графенові лусочки з вугілля.

Розробленням ще одного схожого методу графена займається вчені з Австралії. Вони придумали використовувати екстракт кори евкаліпта для синтезу графенових листів. Така технологія може знизити вартість виробництва в 200 разів [12].

РОЗДІЛ 3 ЗАСТОСУВАННЯ ГРАФЕНУ

3.1. Застосування графену в медицині

Нейродевайси: зчитування активності нейронів. На основі графенових властивостей можна сконструювати нейродевайси, які можуть зчитувати активність нейронів. Основним елементом таких пристроїв є графеновий (амбіполярний, польовий) транзистор, через який протікає струм, якщо прикласти напругу. Вчені біоелектроніки розробляють чіпи, на яких розміщують графенові транзистори на гнучких підкладках. Поверх такого чіпа вирощують нейрональні клітини. Приблизно через три тижні, коли клітини досить підростають до потрібного розміру, вони взаємодіють між собою і спонтанно збуджуються, при таких збудженнях виникає імпульс. На поверхні ж клітини змінюється заряд - швидко і незначно, на десятки мілівольт. Такий поверхневий заряд і впливає на провідність графена за рахунок ефекту поля, тобто нейрональний імпульс змінює струм на

всьому транзисторі. Вчені можуть зчитувати його і таким чином фіксувати активність нейронів. Нейродевайсами займаються в Center for Microelectronics Research в Техаському університеті в Остіні, а також в Institute of Bioelectronics в Юліхском дослідному центрі в Німеччині. Така технологія працює вже в лабораторних умовах, зараз на її основі вчені з Техаського університету виготовляють пристрої, які можна впровадити в мозок. Кілька таких пристроїв вже створили інші дослідницькі групи, вони змогли протестувати їх *in vivo* на мишах та щурах [13-15].

Через пару років цю технологію можна буде застосовувати і на людях. Такі пристрої можуть полегшити життя людям з хворобою Паркінсона, у яких частопостерігається тремор (мимовільним скороченням м'язів). Щоб урегулювати судоми, пацієнтам імплантуються мультиелектродні масиви, які глибоко стимулюють головний мозок електричними імпульсами. При настанні тремору пацієнту потрібно буде всього лише натиснути від повідну кнопку на міні-пристрої, і через електрод надійде декілька сигналів в потрібну частину мозку, яка відповідає за захворювання.

Діагностика ракових захворювань. Унікальні оптичні, електричні та інші властивості графену та оксиду графена дають можливість створювати нові типи оптичних, електрохімічних, FET біосенсорів для виявлення біомаркерів (індикаторів ракових захворювань на ранніх стадіях). Так, наприклад, при використанні у оптичному біосенсорі графену, дозволило підвищити чутливість такого приладу. Такий прилад працює за принципом гасіння-відновлення флуоресценції та включає в себе графен і приєднаний до нього пептид з флуоресцентною міткою. Графен гасить флуоресценцію, але коли пептид зв'язується з білком-мішенню та відривається від графена, флуоресценція відновлюється. Сенсори такого типу були розроблені і на основі оксиду графену. Графен здатний значно підвищити ефективність електрохімічних імуносенсорів завдяки тому, що на ньому можна розмістити чималу кількість елементів[12].

Електрохімічні пристрої на базі графену здатні не тільки детектувати біомаркери, а й вивчати процеси утворення активних форм кисню (H_2O_2) в живих

клітинах. Зростає інтерес до сенсорів на основі графенових польових транзисторів - електричні властивості графена дуже чутливі до локального оточення.

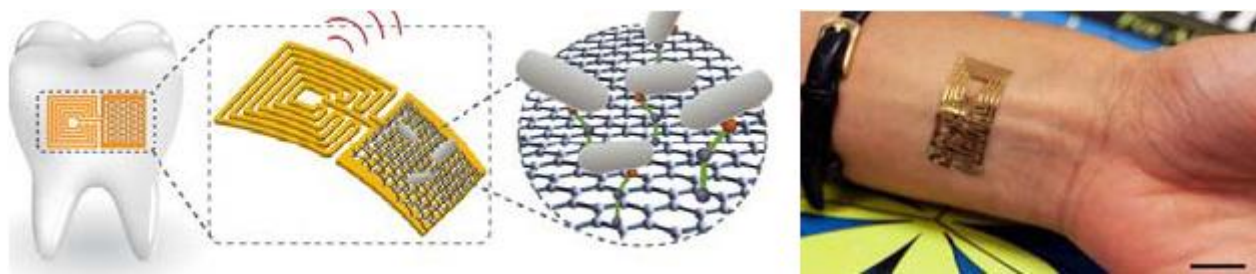


Рисунок 3.1 - Схема та фотографія графенового безпроводного наносенсора [13]

Графен і наноматеріали на його основі також застосовуються для безпосереднього детектування ракових клітин. Одна з методик використовує взаємодію антитіл, іммобілізованих на Г або ГО, з клітинами-мішенями (антигенами). Наносенсори можна навіть розмістити на живу тканину. Яскравий приклад - робота американських вчених [15]. Методом друку вони створили графенові матриці з контактами і рамковою антеною на тонку плівку водорозчинного шовку. Плівка дозволяла переносити бездротовий пристрій на зуб або шкіру руки (рис. 3.1). Після цього проводили функціонування графена (наприклад, приєднували пептиди, що зв'язують патогенні бактерії). Шовкову підкладку розчиняли у воді.

Проблема стандартних мультиелектродних масивів в тому, що вони зроблені з твердого кремнію. Імплантувати кремнієві пристрій в мозок - все одно що намагатися помістити цвях в м'яку цукерку. Організм реагує на кремнієву електроніку як на чужорідне тіло. Навколо таких пристроїв формуються спеціальні клітини, за допомогою яких мозок намагається захистити нейрони і виштовхнути чужорідний предмет. Тому стимулятори змінюють кожні 2-5 років. Пристрої ж на основі графену більш тонкіші, гнучкіші та м'якіші. Мозок на такі пристрої не запускає захисну реакцію. Тож такі пристрої можна буде замінити рідше - можливо в декілька десятків років [13].

Ще одна область застосування графена - системи адресної доставки діагностичних і лікарських засобів.

Новим перспективним напрямком є застосування графена в фототермічній терапії. Цей вид лікування використовує генерацію тепла в результаті поглинання світла фоточутливими агентами в хворих клітинах. Щоб уникнути пошкодження здорових клітин, поглинання має бути в ближньому ІЧ-діапазоні (700-1100 нм). Графен в даному плані має помітний фототермічний ефект завдяки сильному оптичному поглинанню в цій області спектра. Експериментально підтверджена протиракова активність нано-графену і нано-оксиду графену. Вперше нанографен був успішно використаний для фототермічного знищення пухлини *in vivo* в роботі [13].

Дослідники проводили в пухлини мишей внутрішньовенні ін'єкції нанографена (покритого поліетиленгліколем), а потім опромінювали лазером з довжиною хвилі 808 нм. Температура на поверхні пухлини різко підвищувалася, і пухлина "горіла" (рис. 3.2).

У контрольному експерименті без графена зростання температури на поверхні складо всього 2°C [13].

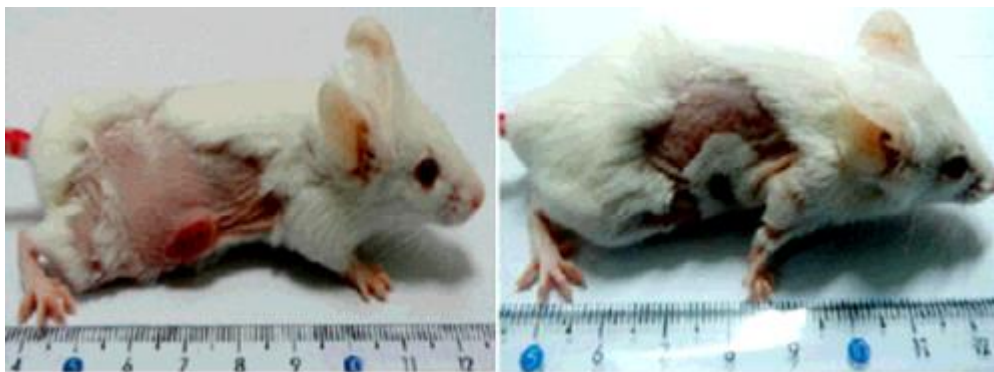


Рисунок 3.2 - Зліва знаходиться миша з пухлиною. Зправа – миша після введення нанографену та опромінення лазером [13].

Пізніше в ряді робіт було показано, що ефективність фототермічного лікування залежить від розмірів частинок графену та оксиду графена і хімії поверхні. Дослідники вважають перспективними багатофункціональні нанокompозити на основі цих матеріалів) з парамагнітними частинками і протипухлинними препаратами.

Використовуючи такі наноконкомпозити, можна поєднувати хемо і фототермічну терапію, забезпечити точну адресну доставку.

Графен надає багато можливостей. Він може бути цінним помічником і в лікуванні хвороби Альцгеймера. За деякими оцінками до 2050 року кількість людей, які захворіють на дану хворобу зросте до 100 млн осіб. У кількох лабораторіях вивчили фототермічний вплив з використанням графена і довели перспективність цього підходу для лікування хвороби Альцгеймера. Вперше було продемонстровано ефективне розкладання амілоїдних фібрил після лазерного опромінення (рис. 3.3).

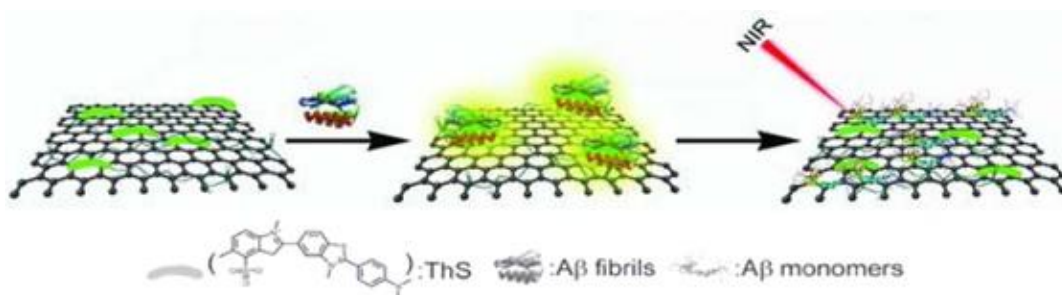


Рисунок 3.3 - Схема використання GO-ThS для лікування хвороби Альцгеймера [14]

Розробка графенових біоматеріалів і пристроїв поки на початковій стадії розвитку. Необхідно вивчити вплив структури, розмірів, хімії поверхні і навчитися синтезувати графенові матеріали з необхідними характеристиками. Важливо розробити мініатюрні і багатофункціональні пристрої, безпечні для людини.

Перед впровадженням графенових наноматеріалів в клінічну практику ще належить детально вивчити їх транспортування і розподіл в організмі, можливі хронічні і гострі ефекти [14].

Графен в якості біосенсора може бути використаний в харчовій промисловості для контролю безпеки продуктів, а також в медицині для клінічної діагностики. Так, електрохімічні біосенсори на основі наноматеріалів з електродами з композиційних матеріалів з графеном/оксидом графена (GO)/відновленим оксидом графена (rGO) можуть застосовуватися в якості біодатчиків на основі ензимів, геносенсоров, іммуносенсорів (рис. 3.4), [13]. Графен в якості електрода в іммуносенсорах застосовується для реєстрації гострої ниркової недостатності спільно з іншими методами діагностики [14], при цьому даний метод працює більш ефективно, швидше і дешевше традиційних методів.

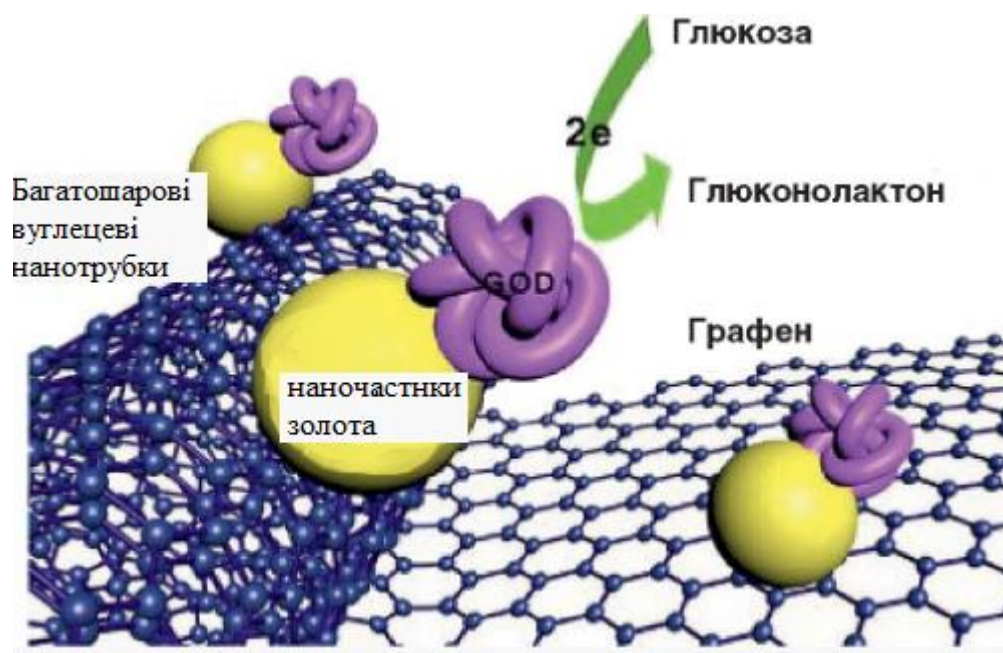


Рисунок 3.4—Приклад обміну зарядками для біосенсорів з електродами на основі графену для визначення рівня глюкози [13]

Біосенсори з графенових електродами використовують електрохімічний підхід, в основі якого лежить виборче взаємодія електрода з біомолекулами, в результаті чого змінюється електропровідність електрода, і відповідна зміна напруги фіксується приладом. На відміну від хімічних методів визначення біомолекул, біосенсори працюють швидко і відповідно до «зеленої» технологією, тобто без забруднень.

Величезна питома поверхня графена з двосторонньою активністю забезпечує граничне завантаження зразками біоматеріалів для лазерного спектрометра за визначенням і аналізом ДНК. Високі оптичні характеристики графена можна використовувати при включенні його як сенсора в оптоволоконних рефракційних системах, датчиках тиску [14], акустичних сенсорах [15], датчиках струму.

3.2. Застосування графену в електроніці

Графенові мембрани для очищення та опріснення води.

Проблема нестачі прісної води гостро стоїть в багатьох регіонах планети, особливо в країнах третього світу. Для опріснення морської води використовуються

перегінні установки і фільтри зворотного осмосу, Однак ці технології вимагають значних витрат грошей та енергії.

Так вченими з Австралії був винайдений метод опріснення та фільтрації води лише в один етап за допомогою графена. Це створення нового фільтра Graphair який складається з графенової плівки з наноканалами, яка дозволяє йому пропускати воду, затримуючи при цьому забруднюючі елементи і солі, вона зображена (рис.3.5). В якості експерименту, що доводить ефективність в один етап фільтрації, вчені пропустили через Graphair воду з Сіднейської бухти, в результаті чого морська вода стала придатною для пиття [14].

У фільтра на основі графену є великий ряд важливих переваг це:

- здатність зберігати свою ефективність протягом досить тривалого часу користування без погіршення якості фільтрації води;
- можливість очищення великих обсягів води для вирішення такої проблеми як нестачі питної води в багатьох країнах;
- можливість опріснювати морську досить солону воду, що дозволяє використовувати в якості джерел навіть морську воду.

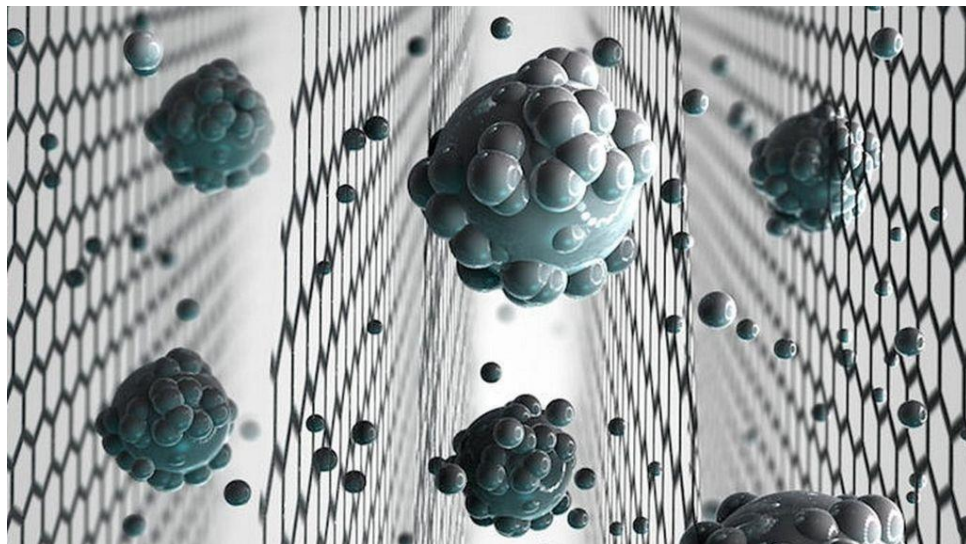


Рисунок 3.5 – Зображення графенової плівки, що пропускає воду [15]

Вода проходить через графенові мембрани з великою швидкістю, що особливо є актуально при очищенні і опріснення великої кількості води [14].

Використання графена в сонячних елементах.

Сонячні батареї в наш час зайняли своє місце, як альтернативне джерело енергії. Все більше людей користуються джерелом енергії. Покращенням таких елементів стало впровадження графену замість дорогого селеніду індію. При такій заміні сонячні батареї з графеном мають набагато вищу продуктивність.

Після кількох десятиліть роботи над органічними фотоелементами були виготовлені нові прототипи сонячних елементів, які мають легку вагу, гнучку підкладку, низьку вартість виготовлення і технологічну ефективність. В даний час дослідження проводяться саме над такими сонячними елементами.

Найбільш унікальною властивістю органічних фотоелементів є прозорі провідні електроди. Це дозволяє світлу взаємодіяти з активними речовинами всередині елемента, генеруючи при цьому електрику. Сьогодні для створення великих збірок гнучких сонячних елементів використовують полімерні листи на основі графену. Ці листи використовуються для перетворення енергії сонячного випромінювання в електрику, забезпечуючи отримання дешевої сонячної енергії.



Рисунок 3.6—Графеновий сонячний елемент [15]

Група дослідників під керівництвом ChongwuZhou, професора електротехніки з USC Viterbi School of Engineering висунула теорію, що графен як атом-лист товщиною в один атом вуглецю без праці може бути інтегрований в дуже гнучкі листи полімеру, з яких, після нанесення термо-пластичного шару захисту, можна формувати осередки органічних сонячних елементів. Традиційні кремнієві сонячні елементи поки що більш ефективні. Так, з їх допомогою 14 Вт електроенергії будуть генеруватися від 1000 Вт сонячного світла, при цьому

органічні сонячні батареї дозволяють отримати всього лише 1,3 Вт енергії від 1000 Вт сонячного світла. Але органічні сонячні батареї будуть компенсувати це за рахунок таких переваг як гнучкість і менша вартість.

За словами Gomez De Arco, в найближчому майбутньому можна буде запуснути друкарські машини для виготовлення гнучких органічних сонячних елементів і це буде схоже на друк звичайних газет. Такі органічні фотоелементи можуть бути як штори висять в будинках, з них навіть можна зробити тканину і носити як одяг. Перевагою таких сонячних елементів є гнучкість, вони будуть працювати і після багаторазових вигинів на відміну від Indium-Tin-Oxide сонячних елементів. Низька вартість, велика електропровідність, достатня стабільність, сумісність електродів з органікою і доступність поряд з гнучкістю - все це дає елементам з графена рішучі переваги перед іншими сонячними батареями [15].

ВИСНОВКИ

На даному етапі проведеної роботи можна зробити наступні висновки:

1. Графен на сьогодні являється безперечно матеріалом найближчого майбутнього. Завдяки своїм фізичним властивостям він здатен замінити матеріали такі як літій, кремній та значно покращити всі електронні пристрої.

2. Існуючі на даний час технології отримання графенових плівок можуть бути застосовані для створення систем тепловідведення. Розробки нових методів синтезу дозволять знизити витрати на виробництво графена.

3. Значний прогрес отримало використання графену в медицині (біосенсори, адресна доставка ліків). В електроніці (сонячні панелі; фільтри води, у військових цілях (бронежилети, посилення техніки графеновою бронею). Таким чином, розробки на основі графену є досить перспективними для вивчення.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. S.C. Yan, B. C. Zheng, J. H. Chen, F. Xu, Y. Q. Lu, Optical electrical current sensor utilizing a Graphene-microfiber-integrated coil resonator, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015) 053502–053504.
2. 2D Materials for Gas Sensing Applications: A Review on Graphene Oxide, MoS₂ WS₂, M. Donarelli, L. Ottaviano, *Sensors* 2018, 18 (11), 3638.
3. Графен: методи отримання та теплофізичні властивості [Електронний ресурс]. - Режим доступу:http://ufn.ru/ufn11/ufn11_3/Russian/r113a.pdf.
4. I. Matos, M. Bernardo, and I. Fonseca, “Porous carbon: A versatile material for catalysis,” *Catal. Today*, vol. 285, pp. 194–203, May 2017.
5. S.C. Yan, B. C. Zheng, J. H. Chen, F. Xu, Y. Q. Lu, Optical electrical current sensor utilizing a Graphene-microfiber-integrated coil resonator, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015) 053502–053504.
6. Experimental Convection Heat Transfer Analysis of a Nano-Enhanced Industrial Coolant E. Álvarez-Regueiro, J. Vallejo, J. Fernández-Seara, J. Fernández, L. Lugo, *Nanomaterials* 2019, 9, 267.
7. Проценко І.Ю. Наноматеріали і нанотехнології в електроніці [Текст] : підручник / І. Ю. Проценко, Н. І. Шумакова. – Суми : СумДУ, 2017. – с.38-39
8. A. M. Dimiev and S. Eigler, Eds., *Graphene Oxide*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2016.
9. Браже, Р. А. Гигантский эффект Фарадея в 2Дсупракристаллах в сравнении с графеном / Р. А. Браже, М. В. Литвиненко // *ЖТФ*. – 2015. – Т. 85. – С. 118–121.
10. Графен: методы получения и теплофизические свойства / А.В. Елецкий, И.М. Искандарова, А.А. Книжник [и др.] // *Успехи физических наук*. – 2011. – Т. 181, № 3. – С. 233 – 268.
11. M. A. Buccheri et al., “Modification of graphene oxide by laser irradiation: a new route to enhance antibacterial activity,” *Nanotechnology*, vol. 27, no. 24, p. 245704, Jun. 2016.

12. <https://www.dailytechinfo.org/nanotech/3358-mnogosloynny-trehmernyegrafenovyetransistory-smogut-stat-zamenoy-kremnievym-tehnologiyam.html> Дата доступа 18.11.2020.
13. Y. Song, et al., Recent advances in electrochemical biosensors based on Graphene two-dimensional nanomaterials, *Biosens. Bioelectron.* 76 (2016) 195–212.
14. J. Yukird, et al., Label-free immunosensor based on Graphene/polyaniline nanocomposite for neutrophil gelatinase-associated lipocalin detection. *Biosens. Bioelectron.* 87 (2017) 249–255.
15. Yapici M.K., Alkhidir T., Samad. Y.A., Liao. K. / Graphene-clad textile electrodes for electrocardiogram monitoring. *Sens. Actuators B Chem.* 2015; c.221.