

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Сумський державний університет
Факультет електроніки та інформаційних технологій
Кафедра електроніки, загальної та прикладної фізики

«До захисту допущено»

Завідувачка кафедри

_____ Лариса ОДНОДВОРЕЦЬ

_____ 2024 р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
на здобуття освітнього ступеня «магістр»

за спеціальністю 171 «Електроніка»

освітньо-професійної програми «Електронні інформаційні системи»

на тему «**Графенові наноструктурні матеріали для сенсорної електроніки та елементів енергонезалежної пам'яті**»

Здобувача групи ЕП.м-32 Колчина Євгенія Володимировича

Кваліфікаційна робота містить аналіз існуючих досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ Євгеній КОЛЧИН

Керівник к.ф.-м.н., доцент Наталія ШУМАКОВА

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет електроніки та інформаційних технологій
Кафедра електроніки, загальної та прикладної фізики
Спеціальність 171 «Електроніка», освітньо-професійна програма
«Електронні інформаційні системи»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувачка кафедри

_____ Лариса ОДНОДВОРЕЦЬ

«04» листопада 2024 р.

**ІНДИВІДУАЛЬНЕ ЗАВДАННЯ
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ МАГІСТРА**

Колчина Євгенія Володимировича

1. Тема роботи **« Графенові наноструктурні матеріали для сенсорної електроніки та елементів енергонезалежної пам'яті»**

затверджена наказом СумДУ від «01» листопада 2024 р., № 1130-VI

2. Термін здачі здобувачем закінченої роботи: 11 грудня 2024 р.

3. Вихідні дані до роботи (актуальність, мета):

Актуальність: вивчення властивостей графенових наноструктурованих матеріалів має велике значення, оскільки надає нові можливості для створення ефективних і чутливих сенсорних пристроїв та елементів пам'яті в сучасній електроніці.

Мета: дослідження властивостей графенових наноструктурованих матеріалів та оцінка їх потенціалу для використання в сенсорній електроніці та системах пам'яті.

4. Зміст текстової частини роботи (перелік питань, які необхідно розробити):

- 1) Розглянути сучасні підходи до використання графену в сенсорних системах та елементах пам'яті.
- 2) Описати теоретичні основи по графеновим матеріалам.
- 3) Дослідити методи дослідження графену.
- 4) Провести аналіз літературних даних по дослідженню хімічних зв'язків, вольт-ампермерних характеристик, механізму провідності та залежності провідності від частоти.

5. Перелік графічного матеріалу для презентації:

Слайд № 1-2: Актуальність та мета роботи.

Слайд № 3-4: Історія відкриття графену та його властивості.

Слайд № 5: Застосування графену в сенсорах.

Слайд № 6: Графен у елементах пам'яті.

Слайд № 7-8: Стрибки на ближні центри.

Слайд № 9: Механізми електричної провідності. Закон Мотта.

Слайд № 10-12: Аналіз експериментальних даних.

Слайд № 13-14: Висновки по роботі та список використаних джерел.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ пор.	Назва етапів виконання кваліфікаційної роботи	Термін виконання етапів роботи	Примітка про стан виконання роботи
1	Дослідження сучасних підходів до використання графену в сенсорних системах та елементах пам'яті	02.11.2024 р.	Виконано
2	Дослідження графену в елементах пам'яті	13.11.2024 р.	Виконано
3	Дослідження наявних експериментів та результатів щодо дослідження графену в елементах пам'яті	27.11.2024 р.	Виконано
4	Підготовка тексту магістерської роботи	01.12.2024 р.	Виконано
5	Підготовка презентації до захисту кваліфікаційної роботи	07.12.2024 р.	Виконано
6	Попередній захист роботи	12.12.2024 р., 10 ⁰⁵ (онлайн)	Виконано
	Захист кваліфікаційної роботи	18.12.2024 р., 11 ⁴⁰	

6. Дата видачі індивідуального завдання: 01.11.2024 р.

Здобувач

Євгеній КОЛЧИН

Керівник

Наталія ШУМАКОВА

АНОТАЦІЯ

Кваліфікаційна робота викладена на 34 сторінках, зокрема, містить 11 рисунків, 5 таблиць, список використаних джерел складається з 20 найменувань.

Актуальність теми:

Розвиток сучасної електроніки значною мірою базується на використанні сучасних матеріалів з унікальними фізичними та хімічними властивостями. Одним з найбільш перспективних матеріалів є графен. Вивчення властивостей графенових наноструктурованих матеріалів має велике значення, оскільки надає нові можливості для створення ефективних і чутливих сенсорних пристроїв та елементів пам'яті в сучасній електроніці.

Мета кваліфікаційної роботи магістра полягає в дослідженні властивостей графенових наноструктурованих матеріалів та оцінка їх потенціалу для використання в сенсорній електроніці та системах пам'яті

Під час виконання роботи використовували методи літературного аналізу, експериментальних досліджень, а також сучасні методи матеріалознавства.

У результаті проведених наукових досліджень встановлено, що оксид графену має унікальні електричні та хімічні властивості, які роблять його перспективним для використання в сенсорах і елементах пам'яті. Виявлено, що взаємодія графену з зовнішніми факторами змінює його електричні характеристики, що дозволяє створювати високочутливі сенсори.

Ключові слова: ГРАФЕН, НАНОМАТЕРІАЛИ, ОКСИД ГРАФЕНУ, СЕНСОРИ, ЕЛЕМЕНТИ ПАМ'ЯТІ.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1 СУЧАСНІ ПІДХОДИ ДО ВИКОРИСТАННЯ ГРАФЕНУ В СЕНСОРНИХ СИСТЕМАХ ТА ЕЛЕМЕНТАХ ПАМ'ЯТІ.....	8
1.1 Історія відкриття графену та його властивості.....	8
1.2 Застосування графену в сенсорах	11
1.2.1 Газові сенсори.....	11
1.2.2 Біосенсори	11
1.2.3 Сенсори на основі графену для IoT	12
1.2.4 Мультисенсорні системи	13
1.3 Графен у елементах пам'яті.....	14
1.3.1 Моделі для збереження інформації у графенових елементах пам'яті..	14
1.3.2 Переваги графену в пам'яті.....	15
1.3.3 Потенціал графену в нових концепціях пам'яті	16
РОЗДІЛ 2 ДОСЛІДЖЕННЯ ОКСИДУ ГРАФЕНУ В ЕЛЕМЕНТАХ ПАМ'ЯТІ.....	17
2.1 Механізми електричної провідності	17
2.1.1 Стрибки на ближні центри	17
2.1.2 Закон Мотта в тривимірній та двовимірній системах	20
РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ	25
3.1 Зразки, що досліджувались і методи обробки	25
3.2 Вольт-ампермерні характеристики.....	26
3.3 Механізм провідності.....	28
3.4 Залежність провідності від частоти	30
ВИСНОВКИ.....	32
ДЖЕРЕЛА	33

ВСТУП

Розвиток сучасної електроніки значною мірою базується на використанні сучасних матеріалів з унікальними фізичними та хімічними властивостями. Одним з найбільш перспективних матеріалів є графен. Графен – це двовимірна вуглецева структура з винятковою електропровідністю, високою міцністю та гнучкістю. Завдяки цим властивостям графен інтенсивно вивчається для застосування в різних галузях, таких як сенсорна електроніка та енергонезалежна пам'ять. Вивчення властивостей графенових наноструктурованих матеріалів має велике значення, оскільки надає нові можливості для створення ефективних і чутливих сенсорних пристроїв та елементів пам'яті в сучасній електроніці.

Об'єктом дослідження є графенові наноструктурні матеріали, а предметом – їх використання в сенсорних системах та енергонезалежних запам'ятовуючих пристроях.

Метою роботи є дослідження властивостей графенових наноструктурованих матеріалів та оцінка їх потенціалу для використання в сенсорній електроніці та системах пам'яті. Для досягнення поставленої мети були поставлені наступні завдання:

- Проаналізувати сучасний стан синтезу графену та його застосування в сенсорах і комірках пам'яті.
- Дослідити фізико-хімічні властивості графену та їх вплив на ефективність сенсорів і пристроїв пам'яті.
- Розробити та експериментально перевірити зразки сенсорів та пристроїв пам'яті на основі графену.
- Порівняти ефективність сенсорів на основі графену з іншими сучасними технологіями.

Для вирішення цих завдань було застосовано комплексний підхід до дослідження. На початкових етапах використовувалися аналітичні методи для аналізу наукових джерел та сучасного стану розвитку графенових матеріалів. Експериментальні дослідження включали синтез графенових наноструктур та їх

характеристику за допомогою спектроскопічних та мікроскопічних методів. Для аналізу отриманих результатів було проведено моделювання та тестування розроблених зразків сенсорів та запам'ятовуючих пристроїв.

Наукова новизна роботи полягає в розробці нового підходу до використання графенових наноструктур в сенсорних системах та пристроях пам'яті. Вперше проведено комплексне дослідження впливу графенових структур на сенсорні та запам'ятовуючі властивості розроблених пристроїв. Це дозволило отримати нові дані, які можуть бути використані як основа для подальшого розвитку цих технологій.

Практичне значення одержаних результатів полягає в можливості використання графенових наноструктур для створення чутливих сенсорів, які можуть бути використані для виявлення газів, біомолекул та інших речовин. Крім того, розроблені рішення щодо застосування графену в енергонезалежних пристроях пам'яті можуть бути використані для створення нових високоефективних пристроїв зберігання інформації.

РОЗДІЛ 1 СУЧАСНІ ПІДХОДИ ДО ВИКОРИСТАННЯ ГРАФЕНУ В СЕНСОРНИХ СИСТЕМАХ ТА ЕЛЕМЕНТАХ ПАМ'ЯТІ

1.1 Історія відкриття графену та його властивості

Графен — це двовимірна форма вуглецю, що складається з одного шару атомів, розташованих у гексагональній структурі. Його унікальні хімічні властивості роблять графен ключовим матеріалом у сучасних дослідженнях. Хоча він є основою багатьох алотропних форм вуглецю (графіт, нанотрубки, фулерени), довгий час отримати його в чистому вигляді вважалося неможливим через теоретичні обмеження, описані Ландау і Пайерлсом, які стверджували, що строго двовимірні кристали є нестабільними. [1]

У 1962 році вперше вдалося виявити графен за допомогою електронного мікроскопа. У 1986 році Бем та його колеги ввели термін "графен" для опису одного та багат шарових структур графіту. У 1970 році Грант і Блеклі отримали перші шари графену, вирощені на металевих підкладках, таких як Ru, Rb і Ni. Проте до 2004 року цей матеріал залишався предметом теоретичних досліджень через складність його експериментального отримання. [2]

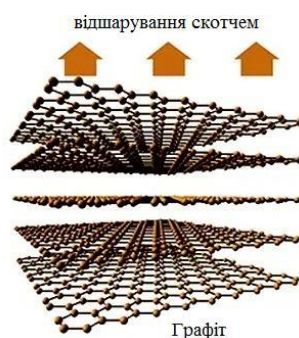


Рисунок 1.2 – Отримання шарів графену методом відшарування з липкої стрічки [4]

У 2004 році Андрій Гейм та Костянтин Новосьолов із Манчестерського університету вперше отримали одношаровий графен, використовуючи метод

мікромеханічного сколювання графіту за допомогою клейкої стрічки (рис. 1.2). Вони показали, що графен стає помітним в оптичний мікроскоп при нанесенні на кремнієву підкладку з шаром SiO_2 певної товщини, що спростило його дослідження. За це відкриття вони отримали Нобелівську премію з фізики у 2010 році.

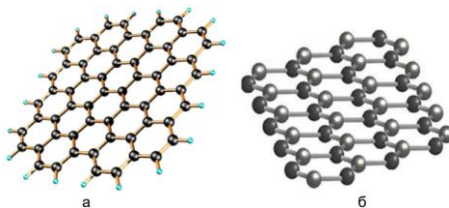


Рисунок 1.3 – Атомна структура графену (а) і графен у вигляді гексагональної плоскої мережі (б) [5]

Графен, завдяки своїй унікальній гексагональній структурі, в якій атоми вуглецю зв'язані sp^2 -зв'язками (рис. 1.3), демонструє низку вражаючих характеристик, які роблять його одним із найперспективніших матеріалів сучасності. [4]

Однією з ключових особливостей графену є його надзвичайна електропровідність. Висока рухливість електронів, яка може досягати $200\,000\text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, забезпечує ефективну передачу електричного струму з мінімальними енергетичними втратами. Ця властивість відкриває широкі перспективи для його застосування в наноелектроніці, де потрібні матеріали з високою провідністю та низьким рівнем шуму.

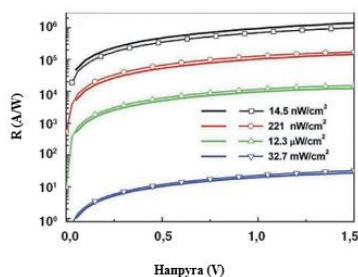


Рисунок 1.4 – Залежність чутливості фотопровідника R на основі PbS QD та графену на гнучкій підкладці до та після 1000 згинань від напруги V. [6]

Графен також вражає своєю механічною міцністю. Він у 200 разів міцніший за сталь, але при цьому надзвичайно легкий і гнучкий (рис. 1.4). Його еластичність дозволяє витримувати значні навантаження без пошкодження структури, що робить графен ідеальним для використання в композитних матеріалах, які поєднують легкість і високу міцність. [6]

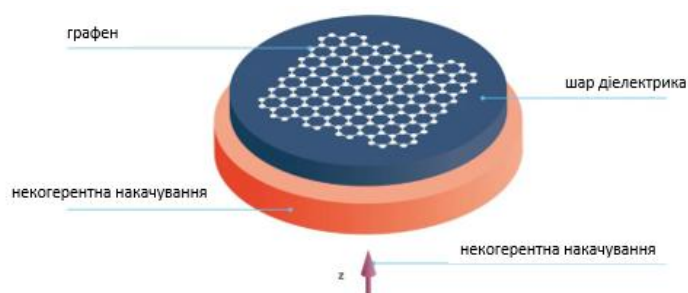


Рисунок 1.5 – Приклад використання графена в сенсорі для виявлення вибухових речовин [7]

Завдяки високій площі поверхні (близько $2630 \text{ м}^2/\text{г}$) графен можна використовувати в сенсорах (рис. 1.5) для значного підвищення чутливості до змін навколишнього середовища. Завдяки своїй структурі графен може адсорбувати молекули в навколишньому середовищі і таким чином змінювати свої електричні властивості. Така чутливість має вирішальне значення для розробки нових сенсорних технологій, таких як газові сенсори та біосенсори, які можуть виявляти навіть невеликі зміни концентрації цільових сполук [3]. Дослідження показали, що графенові сенсори можуть з високою точністю виявляти низькі концентрації таких газів, як аміак і вуглекислий газ, і відкривають нові можливості для використання в екологічному моніторингу та медичній діагностиці.

Таким чином, унікальні властивості графену, такі як висока електропровідність, міцність, гнучкість і чутливість до навколишнього середовища, роблять його перспективним матеріалом для розробки нових технологій в сенсорній електроніці та інших галузях. [7]

1.2 Застосування графену в сенсорах

Графен, один з найперспективніших матеріалів у нанотехнологіях, набув великої популярності в розробці чутливих елементів для сенсорної техніки. Його унікальні фізичні, електронні та механічні властивості роблять графен ідеальним кандидатом для розробки сенсорів наступного покоління з високою чутливістю, точністю та швидким відгуком.

1.2.1 Газові сенсори

Графенові газові сенсори демонструють виняткову чутливість до широкого спектру газів завдяки великій площі поверхні та здатності змінювати свої електронні властивості при контакті з адсорбованими молекулами газу. Однією з головних переваг газових сенсорів на основі графену є їх здатність виявляти навіть низькі концентрації газів у повітрі. Наприклад, згідно з дослідженням [6], графенові сенсори можуть виявляти аміак у концентрації нижче 1 ppm, що робить їх корисними для моніторингу забруднення повітря та захисту навколишнього середовища в промислових умовах.

Прикладом такого сенсора є система, в якій графенові наноплівки діють як активні елементи. Коли газ адсорбується на поверхні графену, відбувається зміна електропровідності, яку можна виміряти та проаналізувати. Це дозволяє розробляти датчики, які реагують на цілий ряд газів, важливих для здоров'я і безпеки, таких як вуглекислий газ, бензол і леткі органічні сполуки (ЛОС).

1.2.2 Біосенсори

Графенові біосенсори є ще однією важливою сферою застосування графену, особливо в медичній діагностиці. Завдяки своїй біосумісності та функціональним можливостям графен може бути модифікований для створення датчиків, які

можуть виявляти біомолекули, такі як ДНК, білки та антигени. Це відкриває нові можливості для ранньої діагностики та моніторингу захворювання.

Стаття [7] детально описує використання графена для створення гнучких носячих біосенсорів, які можуть виявляти різні маркери захворювань у режимі реального часу. Наприклад, графенові біосенсори використовуються для виявлення таких захворювань, як діабет або рак, шляхом моніторингу певних біомаркерів в сечі або крові, що дозволяє лікарям отримувати швидкі і точні результати аналізів, що сприяє підвищенню якості медичної допомоги.

1.2.3 Сенсори на основі графену для IoT

Графен пропонує нові можливості для розвитку сенсорних технологій в Інтернеті речей (IoT) завдяки своїм унікальним електричним і механічним властивостям. Його висока електропровідність, легка вага і гнучкість дозволяють розробляти сенсори, які можна вбудовувати в різні пристрої, що носяться, такі як одяг, аксесуари і медичні прилади. Ці датчики можуть забезпечувати безперервний моніторинг стану здоров'я, вимірюючи частоту серцевих скорочень, рівень глюкози та інші життєво важливі показники, значно підвищуючи ефективність моніторингу та відкриваючи нові можливості для дистанційного спостереження за пацієнтами.

Використання графенових сенсорів в IoT також означає потенціал для розумного текстилю, який зараз активно досліджується. Ці продукти можуть бути інтегровані в повсякденне життя і збирати дані про фізичний стан користувача в режимі реального часу. Наприклад, графенові сенсори можна використовувати в спортивному одязі для моніторингу фізичної активності або в медичних пристроях для безперервного вимірювання показників здоров'я. [8]

Таким чином, інтеграція графенових сенсорів у технологію Інтернету речей не тільки сприяє більш ефективному моніторингу здоров'я, але й дозволяє інтегрувати новітні технології в повсякденне життя і відкриває нові можливості в галузі охорони здоров'я та спорту.

1.2.4 Мультисенсорні системи

Завдяки своїй структурі та властивостям графен дає унікальну можливість створювати мультисенсорні системи, здатні виявляти кілька газів і біомолекул одночасно. Це особливо важливо в галузях екологічного моніторингу та медицини, де швидкість і точність вимірювань є критично важливими.

Мультисенсорні системи на основі графену можуть бути інтегровані в обладнання для моніторингу повітря і можуть виявляти токсичні гази, такі як вуглекислий газ, оксиди азоту та леткі органічні сполуки. Завдяки своїй високій чутливості графенові сенсори можуть виявляти ці гази в дуже низьких концентраціях.

У медицині мультисенсорні системи на основі графену можна використовувати для безперервного моніторингу біомаркерів, таких як глюкоза, що особливо важливо для діабетиків. Поєднуючи графенові сенсори з іншими наноматеріалами, дослідники можуть створити платформу для одночасного вимірювання різних параметрів і надавати більш повну інформацію про стан здоров'я пацієнтів. Наприклад, графенові сенсори, модифіковані біомолекулами, можуть виявляти як глюкозу, так і інші метаболіти, надаючи таким чином більш точну картину стану організму.

Крім того, мультисенсорні системи на основі графену можуть бути інтегровані в «розумний» текстиль для моніторингу фізичного стану користувача в режимі реального часу. Це особливо корисно у спорті, де дані про фізичну активність можна отримувати безпосередньо під час тренування. [9]

Таким чином, графен є перспективним матеріалом для розробки мультисенсорних систем, які завдяки своїм унікальним властивостям можуть значно покращити моніторинг навколишнього середовища і здоров'я людини та забезпечити високоточні, точні і швидкі вимірювання.

1.3 Графен у елементах пам'яті

Графен є предметом активних досліджень в галузі енергонезалежної пам'яті завдяки своїм унікальним фізичним, електронним та механічним властивостям. Цей двовимірний матеріал має надзвичайно високу електропровідність, міцність, гнучкість і малу масу, що робить його ідеальним кандидатом для пристроїв пам'яті наступного покоління.

Важливою сферою, де графен продемонстрував свій потенціал, є розробка мемристорів – пристроїв пам'яті, які зберігають інформацію, використовуючи зміни електропровідності. Мемристори на основі графену досягають не лише високої швидкості, але й високої щільності зберігання даних. Зокрема, графенові мемристори можуть досягати часу доступу менше 100 наносекунд, що значно швидше, ніж звичайна флеш-пам'ять [2]. Це дуже важливо для сучасних технологій, де швидкість обробки даних має велике значення. [10]

1.3.1 Моделі для збереження інформації у графенових елементах пам'яті

Графен має значний потенціал для створення інноваційних елементів пам'яті завдяки своїм унікальним властивостям [1].

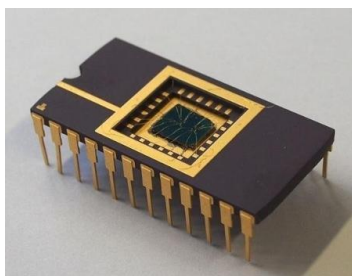


Рисунок 1.6 – Мемристор [11]

Серед перспективних технологій виділяються графенові мемристори, що працюють за принципом зміни провідності під впливом електричного поля (рис. 1.6). Мемристори забезпечують енергонезалежне збереження даних, де інформація

кодується зміною електричного опору через формування локалізованих провідних шляхів [11].

Механізми роботи графенових мемристорів базуються на кількох ключових принципах. Один із них – ефект локалізації електронів, що виникає під впливом електричного поля. Цей ефект змінює провідність графенової плівки через формування або руйнування локалізованих провідних шляхів, що дозволяє записувати й зчитувати інформацію. Завдяки високій чутливості графену навіть незначна зміна напруги може суттєво впливати на його електричний опір.

Інший механізм – міграція дефектів, таких як вакансії або домішки, які створюють додаткові енергетичні рівні й впливають на поведінку електронів. Ці дефекти можна використовувати для кодування даних, а їхнє контрольоване введення значно покращує чутливість матеріалу.

Застосування гібридних структур із графену та двовимірних матеріалів, таких як оксид графену чи гексагональний нітрид бору, дозволяє підвищити швидкість запису, чутливість і надійність. Завдяки цим властивостям графенові мемристори мають значний потенціал для створення енергоефективних і високопродуктивних систем пам'яті.

1.3.2 Переваги графену в пам'яті

Однією з головних переваг використання графену в комірках пам'яті є те, що він може зберігати інформацію в енергоефективний спосіб. Мемристори на основі графену ідеально підходять для мобільних і портативних пристроїв, оскільки вони можуть зберігати дані, не залежачи від джерела живлення. Крім того, графенові структури демонструють високу зносостійкість, що підвищує довгострокову надійність пам'яті [12].

Ще однією важливою властивістю графену є його здатність взаємодіяти з різними молекулами, що робить його ідеальним для молекулярної пам'яті. Наприклад, дослідження показали, що графен добре працює в гібридних плівках,

де він поєднується з наночастинками, такими як оксиди металів, забезпечуючи кращі електронні характеристики. Така інтеграція відкриває нові можливості для створення пам'яті з покращеною продуктивністю та щільністю зберігання даних [13].

1.3.3 Потенціал графену в нових концепціях пам'яті

Крім традиційних мемристорів, графен активно досліджується для використання в нових концепціях пам'яті, таких як 2D-місткі пам'яті. Ці нові технології дозволяють досягати високої щільності зберігання даних, перевершуючи традиційні флеш-елементи. Наприклад, в рамках досліджень графенові елементи пам'яті показали можливість досягнення щільності зберігання даних до 1 Тб/дюйм², що є значним досягненням у галузі мікроелектроніки [14].

Графен також може бути використаний у складі багат шарових структур, що дозволяє створювати складніші архітектури пам'яті. Ці архітектури можуть включати різні матеріали, що підвищують загальні характеристики пристрою, такі як швидкість доступу і енергоефективність. Дослідження в цій області вказують на те, що комбінування графену з іншими двовимірними матеріалами, такими як дисульфід молібдену (MoS₂) або фосфорен, може призвести до нових гібридних систем, які забезпечують ще вищу продуктивність і надійність [16].

РОЗДІЛ 2 ДОСЛІДЖЕННЯ ОКСИДУ ГРАФЕНУ В ЕЛЕМЕНТАХ ПАМ'ЯТІ

2.1 Механізми електричної провідності

Хімічно синтезований графен привернув значну увагу дослідників завдяки його здатності розчинятися у різноманітних розчинниках та великим перспективам у сфері електроніки. На відміну від добре вивчених методів механічного відлущення графену, його хімічно-електронні транспортні властивості вивчалися менше, оскільки вони мають певні обмеження. Проте, з точки зору фундаментальної науки, транспортні процеси в окисленому графені викликають інтерес через електронні порушення, що виникають внаслідок змін у зв'язках типу sp^2 та sp^3 . У зв'язках sp^3 , характерних для вуглецево-кисневих зв'язків в окисленому графені, порушується розширена sp^2 -сітка графену. Процес окиснення створює різні типи дефектів у структурі графену, які ускладнюють транспортні властивості. Велика частка sp^3 -зв'язків ($\sim 0,6$) надає матеріалу ізолюючих властивостей, але поступове видалення кисневих груп може перетворити його на напівпровідник, а зрештою і на напівметалевий графен. [17]

2.1.1 Стрибки на ближні центри

Найімовірніше, що початкова та кінцева точки стрибка, якщо вони є найближчими сусідами, мають енергії, близькі до максимуму щільності станів. Для того щоб стрибок відбувся, кінцева точка повинна бути вільною. Ймовірність цього процесу залежить від відстані до фермі-рівня μ і пропорційна виразу:

$$\exp\left(-\frac{|\mu - E_D|}{T}\right) \quad (3.1)$$

Цей множник є найменшим у функції F у відповідному рівнянні. При цьому фактор $\exp\left(-\Delta_{ij}/T\right)$, що визначає участь фононів у переходах, набагато більший, оскільки $\Delta_{ij} \gg |\mu - E_D|$. Отже, величина u_{ij} для всіх стрибків визначається відстанню між максимумом щільності станів і фермі-рівнем:

$$\varepsilon_{ij} = |\mu - E_D|$$

Оскільки множник (3.1) є у всіх u_{ij} , він не впливає на розподіл R_{ij} і може бути винесений за дужки, тобто не враховується при аналізі властивостей сітки:

$$R_{ij} = R_0 \exp\left(\frac{2r_{ij}}{a_B}\right)$$

Це означає, що чим ближче розташовані вузли, тим менший опір між ними в моделі сітки.

Задача зводиться до визначення перколяційного радіуса r_c у системі випадково розташованих вузлів із концентрацією N . Відповідно до теорії перколяції:

$$\frac{4\pi}{3} r_c^3 N = B_c = 2.7 \quad (3.2)$$

Звідси $r_c = 0.865N^{-1/3}$.

Питомий опір системи:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{1.73}{N^{-1/3} a_B}\right) \quad (3.3)$$

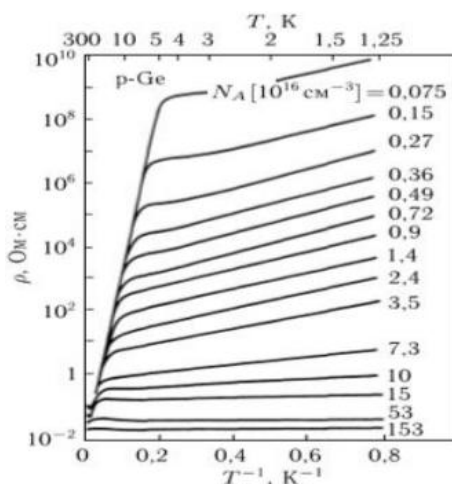


Рисунок 3.4 – Графік опору зразків p-Ge з різною концентрацією домішок [17]

Звернімося тепер до експериментальних даних. На рис. 3.4 представлені температурні залежності опору германію за різних концентрацій домішок. Цей експеримент має дві важливі особливості. По-перше, діапазон змін виміряного опору є значним (12 порядків!), як і концентрацій домішок (понад три порядки). По-друге, використаний метод введення домішок забезпечує відсутність кореляції у їх розташуванні та точне підтримання коефіцієнта компенсації.

Чистий Ge піддається опроміненню в реакторі нейтронним потоком. Унаслідок ядерних реакцій ядра деяких ізотопів Ge перетворюються на Ga (дрібні акцептори), а ядра інших – на As (дрібні донори). Співвідношення кількостей цих домішок визначається перетинами відповідних ядерних реакцій та відносними концентраціями ізотопів у початковому матеріалі. Для природного германію після опромінення формується p-Ge із коефіцієнтом компенсації $K = N_A/N_D = 0.4$. Концентрації N_A , N_D і носіїв $n = N_A - N_D$ залежать лише від тривалості опромінення. [18]

Описуючи сукупність отриманих кривих, передбачається наявність двох паралельних провідних каналів з експоненційними температурними множниками для кожного з них:

$$\sigma = \sigma_b + \sigma_h = \sigma_{b0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_b}{T}\right) + \sigma_{h0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_h}{T}\right); \varepsilon_b \gg \varepsilon_h$$

де ε_b – це енергія іонізації домішки, пов'язана з вимерзанням носіїв в зоні провідності при низьких температурах. Зростання припиняється, коли основним стає інший механізм провідності – стрибки електронів між домішками без участі зони нелокалізованих станів. Температура кросовера між механізмами провідності, коли канали σ_b стають рівними, тим вища, чим більше концентрація основних домішок N (в прикладі на рисунку 3.5 – це N_A). Особливу увагу слід звернути на велику залежність величини σ_{h0} від концентрації домішок. Екстраполюючи до $T = \infty$, отримуємо дані в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Залежність величини σ_{h0} від концентрації домішок

$10^{-15} N(\text{см}^{-3})$	0,15	1,5	3,5	35
$\sigma_{h0}(\Omega \cdot \text{см})^{-1}$	10^{-8}	10^{-6}	10^{-4}	10^{-1}

Це означає, що σ_{h0} має всередині себе ще один експонентний множник, так що експериментальні дані описуються формулою:

$$\sigma_h(T) = \sigma_{h0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_h}{T}\right) = \sigma_{h0} \exp(-f(N)) \exp\left(-\frac{\varepsilon_h}{T}\right) \quad (3.4)$$

Порівнюючи вираз (3.4) з залежностями (3.1) і (3.2), отримаємо:

$$\sigma_h(T) = \sigma_{h0} \exp\left(\frac{1.73}{N^{-1/3} a_B}\right) \exp\left(-\frac{|\mu - E_D|}{T}\right) \quad (3.5)$$

2.1.2 Закон Мотта в тривимірній та двовимірній системах

Закон Мотта для тривимірної системи описує електрон, який розсіюється фононами між локалізованими станами. Енергетичну різницю між станами позначають як W . Імовірність стрибка електрона з одного стану в інший можна описати трьома множниками:

1. Ймовірність наявності фотона з енергією W , що визначається за допомогою виразу Больцмана: $\exp(-W/kT)$.

2. Частота «спроб» $\nu_{\text{фон}}$, що не перевищує максимальну частоту фононів, яка перебуває в діапазоні від 10^{12} до 10^{13} c^{-1} ;

3. Ймовірність переходу електрона між станами, що залежить від перекриття хвильових функцій, і виражається як $\exp(-2\alpha R)$, де R – довжина стрибка, яка для високих температур рівна міжатомній відстані, а α – параметр, що визначає спад хвильової функції на відстані від вузла. Якщо перекриття хвильових функцій значне, множник $\exp(-2\alpha R)$ наближається до одиниці.

Отже, ймовірність стрибка можна записати як:

$$p = \nu_{\text{фон}} \exp\left(-2\alpha R - \frac{W}{kT}\right) \quad (3.6)$$

З урахуванням співвідношення Ейнштейна для дифузії, отримуємо вираз для провідності:

$$\sigma = \frac{1}{6} e^2 p R^2 N(E_F) \quad (3.7)$$

де $N(E_F)$ – щільність станів на рівні Фермі,

$N(E_F)kT$ – кількість електронів, що роблять внесок у провідність.

При зниженні температури зменшується кількість і енергія фотонів, тому стрибки з великою енергією стають менш вигідними. Натомість електрони починають здійснювати стрибки на більші відстані, що дозволяють їм потрапити на вузли, енергетично ближчі за найближчих сусідів. Цей механізм називається стрибковим механізмом провідності зі змінною довжиною стрибка. [19]

Мотт запропонував оптимізувати ймовірність стрибка, враховуючи щільність станів $N(W)$ на одиницю об'єму та енергії, що дає вираз для середньої енергетичної різниці W :

$$W = \frac{3}{4\pi R^3} N(E_F)$$

Тоді ймовірність стрибка електрона можна записати як:

$$p = v_{\text{фон}} \exp\left(-2\alpha R - \left(\frac{4\pi}{3} N(E_F) R^3 kT\right)^{-1}\right) \quad (3.8)$$

Мотт визначив найбільш ймовірну довжину стрибка, мінімізуючи експоненціальну функцію відстані R :

$$R = \left(\frac{9}{8\pi\alpha N(E_F) kT}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (3.9)$$

Це дає вираз для частоти стрибків:

$$p = v_{\text{фон}} \exp\left(-\frac{A}{T^{\frac{1}{4}}}\right) \quad (3.10)$$

де:

$$A = 2.1 \left(\frac{\alpha^3}{kN(E_F)}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (3.11)$$

Мотт на основі цього розрахунку отримав температурну залежність провідності, яка має вигляд:

$$(3.12)$$

$$\sigma = \frac{1}{6} e^2 p R^2 v_{\text{фон}} N(E_F) \exp\left(-\frac{A}{T^{\frac{1}{4}}}\right)$$

Або ж можна представити провідність у вигляді:

$$\sigma = \sigma_0(T) \exp\left(-\frac{A}{T^{\frac{1}{4}}}\right) \quad (3.13)$$

Незважаючи на кілька варіантів виведення формули для стрибкової провідності зі змінною довжиною стрибка, залежність провідності від температури в формі $T^{\frac{1}{4}}$ залишається незмінною. Водночас значення чисельного множника A може варіюватися в різних дослідженнях. Важливо відзначити, що висновки Мотта стосовно стрибкового механізму провідності містять низку припущень, зокрема:

- незалежність щільності станів від енергії на рівні Фермі E_F ,
- ігнорування кореляційних ефектів у процесах тунелювання,
- нехтування багатофононними процесами та електрон-фотонними взаємодіями.

Дослідження впливу мінливості щільності станів показують, що енергетична залежність щільності станів є важливим фактором у теорії стрибкового механізму провідності зі змінною довжиною стрибка. [20]

При виведенні закону Мотта для густини станів $g(\varepsilon)$ поблизу Фермі-рівня зазвичай припускається, що величина стала є сталою. Однак це припущення не є коректним у випадку наявності кулонівської щілини, коли густина станів $g(\varepsilon)$ пропорційна

$$g(\varepsilon) \propto \left(\frac{ke^2}{\varepsilon}\right)^{d-1}, g(0) = 0,$$

де d – розмірність простору,

ε – енергія, віднесена до Фермі-рівня.

Як і в класичному випадку закону Мотта, введемо симетричне щодо Фермі-рівня коло $\mu \pm \varepsilon$. Тепер число станів в цьому колі залежить від розмірності d і виражається як:

$$N(\varepsilon) \propto \left(\frac{k\varepsilon}{e^2}\right)^d$$

Середня відстань r_{ij} між центрами, що належать цьому околу, не залежить від розмірності:

$$\tilde{r}_{ij} \approx (N(\varepsilon))^{\frac{1-d}{d}} \approx \frac{e^2}{k\varepsilon}$$

Показник експоненти для величини опору в підсистемі Абрахама-Міллера з розподілом енергій ε визначається наступним чином:

$$u_{ij} = 2\alpha\beta(N(\varepsilon))^{\frac{1-d}{d}} + \frac{\varepsilon}{T} = \frac{2e^2}{k\varepsilon\alpha\beta} + \frac{\varepsilon}{T}$$

Середня довжина стрибка в цій системі виражається як:

$$\tilde{r}_{ij} \approx \left(\frac{e^2\alpha\beta}{kT}\right)^{\frac{1}{2}} \approx \alpha\beta \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Відповідно, опір змінюється за наступним законом:

$$\rho = \rho_0 \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{2}}$$

РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

3.1 Зразки, що досліджувались і методи обробки

Для вивчення властивостей оксиду графену було підготовлено кілька партій зразків: 1) плівки на кремнієвих підкладках для вимірювання інфрачервоних спектрів; 2) плівки на скляних підкладках для визначення електрофізичних характеристик. Плівки оксиду графену були виготовлені за допомогою крапельного методу із водного розчину оксиду графену.

Для проведення досліджень із застосуванням інфрачервоної спектроскопії було підготовлено 9 зразків оксиду графену на кремнієвій основі, які піддавалися обробці плазмою формінг-газу (10% H₂ + 90% N₂) із питомою потужністю 0,5 Вт/см². Детальні режими плазмової обробки зразків наведені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Режими обробки

№ зразка	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Час обробки, сек	5	10	15	5	10	15	5	10	15
Температура обробки, °C	20	20	20	150	150	150	200	200	200

Для електрофізичних досліджень п'ять зразків були піддані відпалу при температурах 100°C, 150°C та 200°C, а також за різними умовами часу відпалу в газовій суміші H₂+N₂ з концентрацією 10% водню (H₂) та 90% азоту (N₂), при питомій потужності 0,5 Вт/см² та 0,7 Вт/см².

Таблиця 4.2 – Режими обробки

№	Температура °C	Час	Режими обробки
1	100	15 сек.	Плазмова обробка (0,7 Вт/см ²)
2	150	15 сек.	Плазмова обробка (0,7 Вт/см ²)

№	Температура °С	Час	Режими обробки
3	Контрольний зразок, осаджений за температури 50°С		
4	100	15 сек.	Плазмова обробка (0,5 Вт/см ²)
5	200	15 хв.	Термічний відпал

Вимірювання провідності в діапазоні частот від 20 Гц до 1 МГц проводились за допомогою вимірювального обладнання LCR-метра «Agilent» 4284A, а вольт-амперні характеристики (ВАХ) за кімнатної температури були отримані з використанням аналізатора параметрів напівпровідників Agilent 4156C. Шість зразків піддавали відпалу при температурах 200°С, 250°С та 350°С, при цьому кожен зразок оброблявся в різних середовищах.

Після термічної обробки на зразки було нанесено чотири контакти з використанням срібної пасти. Час висихання пасти, як правило, становить від 30 до 45 хвилин. Вимірювання проводились за допомогою системи вимірювання ефекту Холла NanoMagnetics Instruments (ezHEMS).

Система ezHEMS – це інтегрована апаратно-програмна платформа, розроблена для вимірювання та аналізу електронних властивостей матеріалів. Вона дозволяє проводити точні і прості вимірювання. Завдяки змінній температурі система здатна працювати в широкому температурному діапазоні від 80К до 770К. ezHEMS може бути налаштована для використання методів Ван дер Пау (4 контакти) або методу Холла (6 контактів) без необхідності зміни конфігурації обладнання або підключення зразків, завдяки вбудованій сканерній карті з низьким рівнем шуму. Крім того, система підтримує вимірювання таких характеристик, як вольт-амперні (I-V) та залежність електричного опору від температури (R-T).

3.2 Вольт-ампермерні характеристики

Під час проведення експерименту були виміряні вольт-амперні характеристики (ВАХ) досліджуваних зразків.

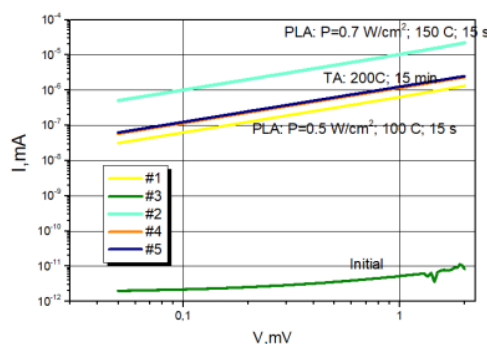


Рисунок 4.3 – ВАХ п'яти зразків відпалювались при температура 100 °С, 150 °С, 200 °С та контрольного зразку

Лінійність цих характеристик свідчить про те, що сформовані електричні контакти є омичними (рис. 4.3). Опір зразка №2 (PLA: $P=0.7$ Вт/см²; 1500°С; 15 с) зменшився на 7 порядків порівняно з контрольним зразком. Також спостерігається тенденція до зниження опору при термічному відпалі, однак зразки, що пройшли плазмову обробку з нагрівом, мають нижчий опір порівняно з зразками, відпалюваними при аналогічних температурах.

Як приклад, зразки №1, №2, №4 (плазмова обробка) порівнюються зі зразком №5 (термічний відпал). Зразки №4 (PLA: $P=0.5$ Вт/см²; 1000°С; 15 с) та №5 (термічний відпал) показують подібні результати, незважаючи на різні режими обробки та час їх тривалості. Згідно з вимірюваннями для зразків №2 (PLA: $P=0.7$ Вт/см²; 1500°С; 15 с) та №5 (200°С; 15 хв), сила струму для зразка №2 вища, ніж для зразка №5, на один порядок.

Для зразків №1 (відпалений в атмосфері 2500С) та №2(відпалений в атмосфері 3500С) ВАХ вимірювалась при різних температурах від 100-300 К.

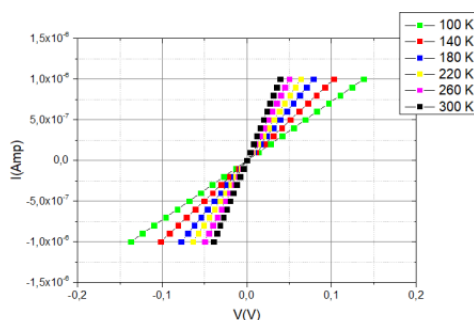


Рисунок 4.4 – ВАХ зразка відпаленого в атмосфері до 350 °С

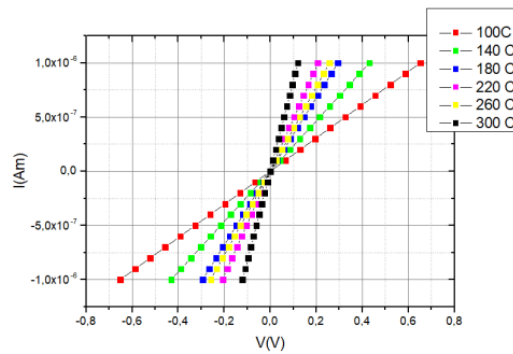


Рисунок 4.5 – ВАХ зразка відпаленого в атмосфері до 250 °С

Вольт-амперні характеристики є лінійними (рис. 4.4-4.5). З ростом температури відпалу опір плівок знижується.

3.3 Механізм провідності

Для всіх зразків спостерігаються два діапазони провідності.

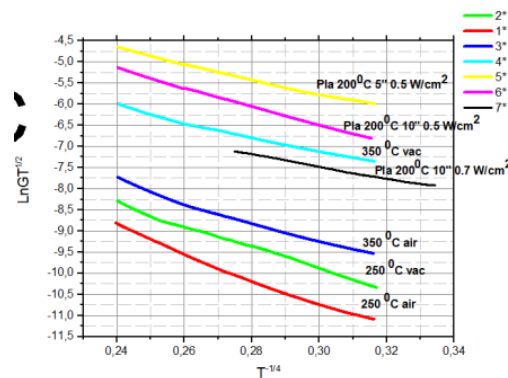


Рисунок 4.6 – Температурна залежність провідності в координатах Мотта

У першому діапазоні провідність змінюється в межах температур 100-200 К та 200-300 К, і її залежність від температури описується законом Мотта (рис. 4.6). В даному випадку рівняння для провідності має такий вигляд:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}\right)$$

де параметр T_0 визначається за формулою:

$$T_0 = \frac{\lambda \alpha^3}{k_g(E_F)}$$

З графіка залежності провідності (рис. 4.6) від температури можна визначити параметр T_0 , який є кутовим коефіцієнтом. Знаючи цей параметр, можна обчислити такі характеристики, як довжина стрибка, енергетичний бар'єр та концентрації пасток.

Середнє значення довжини стрибка між локалізованими станами поблизу рівня Фермі для заданої температури можна обчислити за такою формулою:

$$R = \frac{3}{8} a \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{4}}$$

де a – радіус локалізації, $a = 10 \text{ \AA}$ для аморфних напівпровідників.

Енергетичний бар'єр обчислюється за рівнянням

$$\Delta E = \frac{3}{2\pi R^3 g(E_F)}$$

де $g(E_F)$ – густина локалізованих станів поблизу рівня Фермі.

Концентрація пасток визначається за виразом:

$$N_t = g(E_F) \Delta E$$

Дані параметри, характеризують процес стрибкової провідності і представлені в табл. 4.3.

Таблиця 4.3 – Параметри стрибкової провідності

№ зразка	$g(E_F)$, $eB^{-1} \cdot cm^{-1}$		R , нм		ΔE , eВ		N_t , cm^{-3}	
	I	II	I	II	I	II	I	II
1	-	$1.14 \cdot 10^{20}$	-	370	-	0,041	-	$46,74 \cdot 10^{17}$
2	$8.69 \cdot 10^{20}$	$1.5 \cdot 10^{20}$	244	345	0.019	0.039	$165 \cdot 10^{17}$	$58.5 \cdot 10^{17}$
3	$3.39 \cdot 10^{20}$	$1.02 \cdot 10^{20}$	329	373	0.020	0.045	$67.8 \cdot 10^{17}$	$50 \cdot 10^{17}$
4	$2.91 \cdot 10^{21}$	$1.02 \cdot 10^{20}$	192	246	0.012	0.028	$350 \cdot 10^{17}$	$28.6 \cdot 10^{17}$
5	$1.58 \cdot 10^{21}$	$8.8 \cdot 10^{20}$	205	218	0.018	0.026	$284 \cdot 10^{17}$	$229 \cdot 10^{17}$
6	$8.22 \cdot 10^{20}$	$4.32 \cdot 10^{20}$	247	260	0.019	0.031	$156 \cdot 10^{17}$	$134 \cdot 10^{17}$
7	$3.69 \cdot 10^{21}$	-	178	-	0.012	-	$443 \cdot 10^{17}$	-

Згідно з даними таблиці 4.3, зразки з вищою провідністю (№5) також демонструють високе значення концентрації пасток зарядів, меншу довжину стрибка та середнє значення потенціального бар'єру, що можна інтерпретувати як наявність більшої кількості локальних графітових ділянок в структурі оксиду графену після проведених відпалів. Зразок №7, навпаки, зазнав значної деградації, що призвело до максимального рівня концентрації дефектів.

3.4 Залежність провідності від частоти

Частотні залежності електричної провідності були досліджені для зразків №1, №2, №4, №5 у діапазоні частот від 102 Гц до 106 Гц при кімнатній температурі (рис. 4.7). Зі збільшенням частоти прикладеного сигналу спостерігається зростання провідності зразків. Таку поведінку можна пояснити в контексті стрибкового механізму провідності, де зміна провідності пов'язана з частотою за формулою: $G = G_0 + Aw^s$, де G_0 – провідність при постійному струмі. Отримані графіки характеризуються двома окремими ділянками в частотних діапазонах 102 ÷ 104 Гц та 105 ÷ 106 Гц, з різними значеннями параметра s . Це дозволяє припустити

наявність у зразках оксиду графена двох типів стрибкової провідності, або ж стрибкової провідності з різними параметрами стрибка.

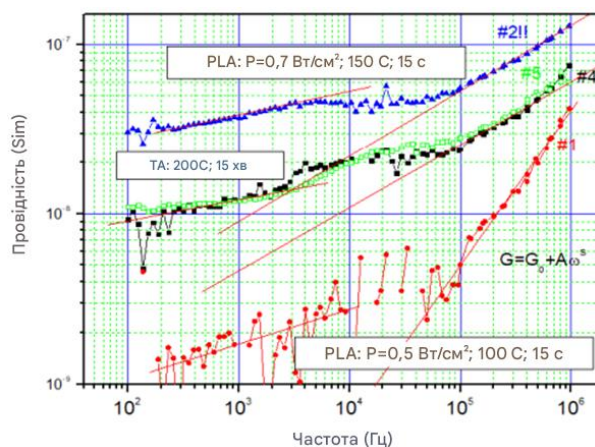


Рисунок 4.7 – Залежність провідності від частоти в діапазоні $10^2 \div 10^6$ Гц

Результати розрахунку параметра s наведені в таблиці 4.4. За отриманими даними, на першому діапазоні параметр стрибка в зразках 2, 4 та 5 виявляється схожим, тоді як у зразка 1 цей параметр більший. У другому діапазоні найбільший параметр стрибка спостерігається у зразка 1, тоді як в зразках 4 і 5 цей параметр однаковий. Це дозволяє виділити два типи провідності з різними характеристиками стрибка.

Таблиця 4.4 – Параметр s для плівок оксиду графену

№ зразка	1	2	4	5
Частотний діапазон				
$10^2 \div 10^4$ Гц	0,76	0,7	0,65	0,63
$10^5 \div 10^6$ Гц	1,14	0,9	0,9	0,9

У даних зразках спостерігається два типи провідності з різними параметрами стрибка. На це вказують також залежності провідності від температури. Зі збільшенням провідності параметр стрибка зростає.

ВИСНОВКИ

1. У данній кваліфікаційній роботі було проведено огляд сучасного стану досліджень у галузі наноструктурних матеріалів. Графенові наноструктурні матеріали завдяки своїм унікальним властивостям (високій електропровідності до $200\,000\text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, механічній міцності у 200 разів більше за сталь) є перспективними для створення сенсорів нового покоління, зокрема газових сенсорів з чутливістю до 1 ppm, що дозволяє використовувати їх для екологічного моніторингу та біомедичних застосувань.

2. Проаналізовані експериментальні дані, які свідчать, що після термічної обробки при 200°C провідність плівок оксиду графену зростає в 10^7 разів порівняно з необробленими зразками. Встановлено, що плазмова обробка дозволяє ще більше знизити опір за рахунок створення локальних графітових ділянок.

3. Показано, що механізм провідності в оксиді графену описується законом Мотта, причому середня довжина стрибка між локалізованими станами становить 200–370 нм. Це підтверджує можливість використання графену в сенсорах, чутливих до змін температури та частоти.

4. Установлено, що гібридні структури з графену та оксиду графену дозволяють створювати мультисенсорні системи, здатні одночасно виявляти кілька параметрів, таких як газові концентрації чи біомаркери, що підвищує точність вимірювань і скорочує час відгуку системи.

ДЖЕРЕЛА

1. Гусинін В. П., Локтєв В. М., Шарапов С. Г. Графен: неймовіне стало можливим. 12-те вид. Київ : Вісн. НАН України, 2010. 9 с.
2. Омеляненко Д. А. Графен, або багатообіцяючі перспективи для мікроелектроніки. Суми, 2008. С. 27.
3. Лепіх Я. І. Нобелівська премія з фізики і перспективи використання графену в сенсориці. Одеса : Одеський національний університет ім. І. І. Мечник., 2011. 5 с.
4. Ярмоленко А. В. Графен як перспективний матеріал електронної техніки. Суми : СумДУ, 2020. 30 с. URL: https://essuir.sumdu.edu.ua/bitstream-download/123456789/80341/1/Yarmolenko_bac_rob.pdf.
5. Проценко І. Ю., Шумакова Н. І. Наноматеріали і нанотехнології в електроніці : підручник. Суми : СумДУ, 2017. URL: <https://essuir.sumdu.edu.ua/bitstream-download/123456789/95197/1/Protsenko.pdf>
6. Donarelli M., Ottaviano L. 2D materials for gas sensing applications: A review on graphene oxide, MoS₂, WS₂ and phosphorene. Italy : Sensors, 2018. 45 p. URL: <https://www.mdpi.com/1424-8220/18/11/3638>.
7. Singh E., Meyyappan M., Nalwa H. S. Flexible Graphene-Based Wearable Gas and Chemical Sensors. California : American Chemical Society, 2017. 43 p. URL: <https://library.dphen1.com/documents/papers/Singh-ACSAppliedMatInter-2017.pdf>.
8. Deji A., Dmitry K. Wearable graphene sensors use ambient light to monitor health. Nature. 2019. P. 220–1021.
9. Donarelli M., Ottaviano L. 2D materials for gas sensing applications: A review on graphene oxide, MoS₂, WS₂ and phosphorene. Italy : Sensors, 2018. 45 p. URL: <https://www.mdpi.com/1424-8220/18/11/3638>.
10. Kim H., Ahn J.-H. Graphene for flexible and wearable applications | graphene flagship. Graphene research, innovation and collaboration | Graphene Flagship. URL: <https://graphene-flagship.eu/materials/news/graphene-for-flexible-and-wearable-applications/>.

11. Huang X., Yin Z., Wu S., Qi X., He Q., Liu Y., Zhang Q., Wang Z., Chen P. Graphene-based materials for energy storage and conversion: A review. *Journal of Materials Chemistry*. 2013. 1(15): 1950-1965. DOI: 10.1039/C3JM00080F.
12. Schedin F., Geim A. K., Morozov S. V., Novoselov K. S., Hill E. W. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials*. 2007. 6(9): 652-655. DOI: 10.1038/nmat1924.
13. Hwang J., Zhang Y. Graphene-based biosensors for monitoring biomolecular interactions: A review. *Biosensors and Bioelectronics*. 2017. 98: 285-293. DOI: 10.1016/j.bios.2017.05.019.
14. Zeng Z., Yin Z., Huang X., Zhang Q., Boey F., Zhang H. Graphene-based materials for biosensing. *Chemical Society Reviews*. 2015. 44(10): 3402-3411. DOI: 10.1039/C4CS00410K.
15. Lee W., Kim H. M., Kim K. Graphene-based materials for energy storage devices. *Advanced Energy Materials*. 2017. 7(21): 1700204. DOI: 10.1002/aenm.201700204.
16. Li X., Zhang L., Wang X., Chen Y., Wang J. Graphene-based nanomaterials for the development of electrochemical sensors: A review. *Materials Today*. 2019. 22(5): 136-152. DOI: 10.1016/j.mattod.2018.10.012.
17. Shulga Y. M., Luhovitsky V. G., Timchenko A. V., Hordiyenko S. I. Graphene and graphene oxide in sensor applications: A review. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. 2019. 14(1): 1-18. DOI: 10.1166/jno.2019.2584.
18. Choudhury S. R., Shalabh. Graphene-based nano-sensors for environmental monitoring: A review. *Environmental Science and Pollution Research*. 2020. 27(18): 22334-22354. DOI: 10.1007/s11356-020-08757-7.
19. Hossain M. K., Hossain M. I., Shahria A. R. Graphene-based nanocomposites for energy storage devices: A review. *Journal of Energy Storage*. 2021. 41: 102898. DOI: 10.1016/j.est.2021.102898.
20. Barone P., Resta V., Scalera F. Graphene and graphene oxide for photonic applications: A review. *Journal of Photonics for Energy*. 2019. 9(1): 1-19. DOI: 10.1117/1.JPE.9.012203.