

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет електроніки та інформаційних технологій

Кафедра електроніки,
загальної та прикладної фізики

Кваліфікаційна робота бакалавра
ГРАФЕН ЯК ПЕРСПЕКТИВНИЙ МАТЕРІАЛ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ

Студент гр ЕП-61



А.В.Ярмоленко

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 бакалавра є графен як перспективний матеріал електронної техніки.

Мета кваліфікаційної роботи бакалавра полягає у проведенні аналітичного огляду літературних даних стосовно методики синтезу, вивчення властивостей, можливого застосування графену як перспективного матеріалу.

В першому розділі розповідається про загальну інформацію та історія відкриття графену. В другому розділі описано методику одержання графену та оксиду графену. В третьому розділі ідеться в яких сферах застосовується графен.

У результаті були виявлено, що є безліч методів отримання графену, але ми виділили основні. Та не менше методів його застосування в сучасній електроніці і не тільки.

Робота викладена на 31 сторінках, зокрема, містить 13 рисунків, список використаних джерел із 15 найменувань.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: ГРАФЕН, ОКСИД ГРАФЕНУ, НАНОТРУБКА, ГРАФІТ, ОГ(ОКСИД ГРАФЕНУ), ВВПГ(ВИСОКО ВПОРЯДКОВАНИЙ ПІРОЛІТИЧНИЙ ГРАФІТ)

ЗМІСТ

	с.
ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. ГРАФЕН ЯК ПЕРСПЕКТИВНИЙ МАТЕРІАЛ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ	6
1.1. Загальна інформація.....	6
1.2. Історія відкриття.....	8
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ГРАФЕНУ	10
2.1. Отримання графену розвертанням великих нанотрубок.....	10
2.2. Отримання графену методом клейкої стрічки.....	11
2.3. Отримання графену із терморозширеного графіту.....	12
2.4. Отримання графену відновленням оксиду графіту.....	13
РОЗДІЛ 3. ЗАСТОСУВАННЯ ГРАФЕНУ	21
3.1 Застосування графену в електроніці.....	21
3.2 Застосування графену в медицині та у військових цілях	26
ВИСНОВКИ	30
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	31

ВСТУП

Графен був отриманий зовсім не так давно лише зовсім декілька років тому і вже зайняв провідне місце серед нових супер матеріалів, які за оцінками експертів, можуть в край радикально перетворити сучасну електроніку і нанотехнології. Цей двомірний матеріал з гексагональної кристалічної структурою відрізняється незвичайними механічними і електричними властивостями.

По міцності на розрив він перевершує сталь в понад 200 раз, а маса плівки графена товщиною в один атомний шар сягає розмірів з футбольний майданчик і становить менше одного грама.

Питомий електричний опір цього матеріалу при кімнатній температурі дорівнює приблизно 1 мкОм·см, що на 35% менше, ніж у міді, рухливість при кімнатній температурі становить 20 м²/В·с проти 0,15 м²/В·с для кремнію і 0,77·10³ м²/В·с для антімоніда індію, що характеризується найвищою рухливістю носіїв заряду серед сучасних напівпровідникових матеріалів.

Графен має безліч унікальних і корисних властивостей, що дозволяє йому ефективно використовуватися в багатьох сферах, а особливо в області електроніки.

Графен починає потихеньку витісняти матеріали, які використовувалися в електроніці для створення транзисторів, польових транзисторів, та витісняє кремній.

Все це робить графен дуже перспективним для реалізації на його основі мікросхем, вимірювальних пристроїв, біодатчиків, ультраконденсаторів, гнучких дисплеїв і інших інноваційних пристроїв, що перевершують за своїми характеристиками сучасні прилади.

Мета кваліфікаційної роботи бакалавра полягає у проведенні аналітичного огляду літературних даних стосовно методики синтезу, вивчення властивостей, можливого застосування графену як перспективного матеріалу.

РОЗДІЛ 1. ГРАФЕН ЯК ПЕРСПЕКТИВНИЙ МАТЕРІАЛ ЕЛЕКТРОНІКИ

1.1. Загальна інформація

Графен (англ. Graphene) - це двовимірний алотропний модифікація вуглецю, яка була утворена шаром атомів вуглецю товщиною в один шар атомів, що знаходяться в sp^2 - гібридизації і з'єднаних між собою за допомогою σ - і π - зв'язками з гексагональною двовимірною кристалічною решіткою. Атоми зв'язані з трьома сусідніми атомами графену. Це все показано на рисунку 1.1.

Двовимірну алотропну структуру вуглецю, що отримала назву графен, описану теоретично більше понад 70 років тому і широко використовується для опису властивостей різних матеріалів на основі вуглецю, дуже довго не вдавалося отримати практичними шляхами, тому що через свою нестабільність двовимірні кристалики не можуть існувати [1].

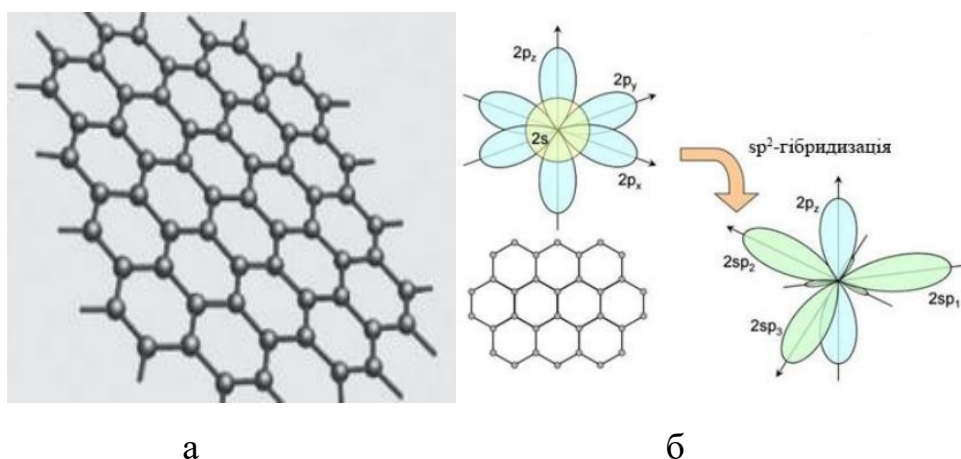


Рисунок 1.1 – Зображення ідеальної моно атомної кристалічної решітки графену (а) та sp^2 - гібридизації атомів вуглецю (б) [1]

Графен насамперед орудує дуже багатьма неймовірними особливостями. Графен є найтоншим і найміцнішим матеріалом, що відомий людству. Це найгарніший тепло і електропровідник, навіть кращий за діаманти, мідь чи

навіть срібло. Значення коефіцієнта теплопровідності досягає 5 кВ/м·К, механічна жорсткість більше чим 1 тера Паскаль. Він надлегкий, але в той же час майже в понад 200 разів міцніший за сталь і він біологічно руйнівний, отже зовсім не несе ніякої загрози для природи, та нашого навколишнього середовища. Можна подумати, що з такими особливостями графен повинен бути дуже складним і дуже специфічним матеріалом. Але це досить частково. Графен достатньо важко виробити у великих масштабах і він вже є у твоєму будинку чи квартирі [1].

З назви ви напевно здогадалися, що графен видобувається з графіту, який знаходиться в звичайнісінькому олівці для креслення. При кресленні ним, лусочки графіту в декілька шарів прилипають до бумага, але справжній графен ще тонший. Якої товщини найтонший матеріал у світі? Це дин атом! І це настільки тонко, що можна вважати графен двовимірним на увазі того що він практично не має зовсім товщини, тільки ширину і довжину. Тому він виробляється в тонесеньких аркушах. Графен являє собою гексагональну решітку атомів вуглецю товщиною в один атомний шар [1].

Але графен достатньо прозорий, його можна бачити, коли графен лежить на поверхні кремнієвих підкладок. Це пов'язано з тим, що на поверхнях цих підкладок є шар оксиду (SiO_2) – близько 300 нм, у ньому між графеном та неоксидованим кремнієм виникає інтерференція світла. Отже графен можна бачити навіть у звичайнісінький мікроскоп [1].

Графен може витримувати навантаження до 5 тонн і навіть без жодних руйнувань. Він міцніший за алмаз, хоча алмаз і графен не далекі один від одного, вони схожі. Обидва ці матеріали складаються з вуглеця, який може існувати лише двома природніми кристалами - це графітом або алмазом. Але графен стабільний, а алмаз ні [1].

Також є шаруватий нітрид бору, в якого дуже схожа структура, в ньому лише половина його атомів замінена на атоми бору, а інша на азот. Властивості при цьому будуть 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 [1].

Електронні особливості графену відрізняються від тримірного графіту. Графен можна охарактеризувати як напівметал, або ж навіть як надпровідник в якого заборонена зона рівна нулю. Зона провідності та валентна зона графену змикається в особливих точках на її краях. Цих точок шість, вони по-парно еквівалентні, вони називаються точками Дірака. І зона не параболічна, а ефективна маса носіїв заряду дорівнює нулю. Основні електричні властивості графену це:

- квантовий ефект Холла;
- клейновське тунелювання, надкритичний заряд;
- мінімум питомої провідності;
- універсальність фото-поглинання [1].

1.2. Історія відкриття

Існування двовимірної форми вуглецю була висунута ще в XIX столітті, але її не вдалося нікому підтвердити довгий період часу. У 1859 році Бенджамін Броуді синтезував оксид графену, але тільки в 1948 році вдалося за допомогою електронного мікроскопу довести надзвичайно малу товщину цього матеріалу. Але пізніше вчені вияснили, що серед кристалів оксиду графену частково трапляються часточки товщиною в один атом. У 70-ті роки одношаровий вуглець намагалися створити на різних металевих підложках [2].

В 2004 році, спільними зусиллями вчених Манчестерського університету під керівництвом професора Андре Гейм і російського Інституту проблем технології мікроелектроніки і особливо чистих металів в Чорноголовке під керівництвом доктора Костянтина Новосьолова вдалося здобути і відтворити структуру графена .

Вони використовували самі прості підручні матеріали - це був шматок графіту, звичайну клейку стрічку ну і звичайно ж свою кмітливість. Вони наносили на клейку стрічку невелику кількість графіту, після чого її багато разів склеювали і розклеювали, кожного разу розділяючи речовину навпіл. Після відлущування скотч з численними тонкими плівками графіту і графена притискали до підкладки кремнію з шаром SiO_2 ретельно обраної товщини. При цьому важко отримати плівку, або скоріше кажучи "лист" графена певного розміру і форми з фіксованими областями цієї підкладки [3].

Коли пляма ставала зовсім прозорою, то отриманий графен переносили на підкладку. Пізніше цей спосіб назвали «методом відлущування».

У 2010 році Гейм і Новосьолов отримали Нобелівську премію. Вони отримали достатньо образливу кличку від журналістів - «сміттєві фізики».

Вчені всього світу нарешті змогли дослідити графен, бо липкої стрічки вистачало в будь-якій лабораторії. Це стало справжнім проривом відкриття: за словами спеціалістів, які займаються вивченням графену, в останні роки ми дізналися про двовимірні матеріали в рази більше, ніж за попередні роки [3].

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ГРАФЕНУ

2.1 Отримання графену розвертанням вуглецевих нанотрубок

Існує невелика кількість методів отримання графену, але ми виділимо більш поширені, це:

- отримання графену розвертанням ВНТ(Вуглецевих нанотрубок) ;
- отримання графена із графіту;
- отримання графена із терморозширеного графіту (ТРГ);
- отримання графену відновленням оксиду графіту.

Найбільш важливим питанням при отриманні графена залишається можливість контролю та тонкого регулювання властивостей синтезованих графенів – це контроль їхньої дефектності, розмірів та вмісту функціональних груп. Актуальною задачею так і остається розробка нових та вдосконалення існуючих методів отримання графену.

Також можна отримати графен методом розгортання вуглецевих нанотрубок, що показано на рисунку 2.1.

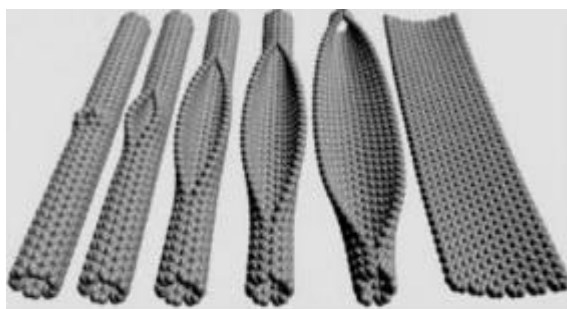


Рисунок 2.1 – Отримання графенових нанострічок із ВНТ, поступове розгортання стінки ВНТ із утворенням нанострічки [4]

Метод являє собою розрізання трубки в подовж трубки, так як це набагато важче зробити ніж згорнути, оскільки трубки можуть згортатися під дією різних факторів.

2.2 Отримання графена методом клейкої стрічки

Попрацювавши з графітовими зразками товщиною близько 1 мм і добре знаючи, що в графіті дуже слабка між шарова взаємодія. Для цього зразки наносили на клейку стрічку і від неї механічно відривали ще тонші пласти, які в деякій кількості утворювались на ній, як показано на рисунку 2.2. Потім клейку стрічку обережно видаляли з налипаючими тонкими фрагментами графіту, які були досить різношарові.

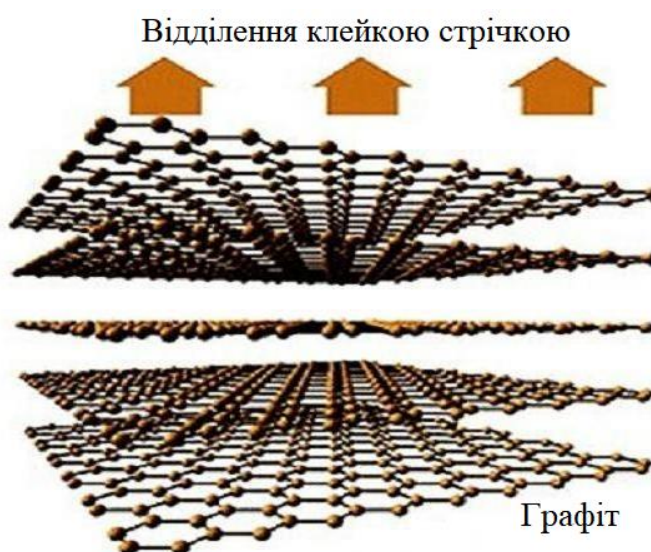


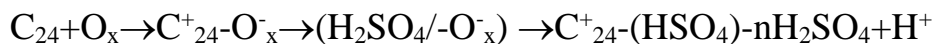
Рисунок 2.2 – Отримання графену метом клейкої стрічки [4]

Після кількох повторень цієї операції окремі шари графіту були настільки тонькими, що вміщували всього кілька атомних шарів, а інколи навіть один, і це була справжня несподіванка. Одержані плівкові шматочки графена зі скінченням, і достатньо малим числом шарів, і були бажаними зразками графену, які тепер так і називають одно-, дво-, тришарові графенові плівки. Для подальшого дослідження — зокрема встановлення істинної товщини, їх розміщали на підкладці з кремнію, верхній шар якої був ізолятором з оксиду кремнію SiO_2 . 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 [4].

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 [5].

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



Друга стадія – термоудар – це різке нагрівання до $873 - 1473 \text{ К}$ протягом декількох секунд чи хвилин відбувається дуже швидке газоутворення за рахунок інтеркаланту (в даному випадку молекул H_2SO_4), що приводить до розшарування щільності структури графіту в місцях розташування інтеркаланту та утворення деяких окремих графенових наноблоків:



Макрохарактеристики ТРГ як насипна вага та питома поверхня напрямку залежать від розмірності графенових наноблоків. Головною характеристикою це є розмір окремих графенових наноблоків ТРГ, це є кількість графенових шарів у них, а також їх гідрофобно-гідрофільні характеристика [5].

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

нанолистів оксида графіту з полі(4-стирол сульфонатом натрію) та одночасним відновленням гідразингідратом в гідротермальних умовах [5].

Графенові органофільні нанолісти, які були синтезовані також шляхом реакції нанолистів оксида графіту з октадециламіном та відновленням гідрохіноном. В патентній заявці США 20080025898 (2008) в якій частково її було описано гідрофілізації поверхні графіту нанесенням шару TiO_2 , SiO_2 , чи ZrO_2 . З метою гідрофілізації порошку графіту його кип'ятили спочатку в водному розчині $NaOH$, а потім HNO_3 . Метою цієї роботи була розробка простого методу гідрофілізації поверхні ТРГ з метою його подальшого застосування в водних композиціях для синтезу функціональних покриттів [5].

В результаті гідрофілізації терморозширеного графіту відбувається диспергування його наноблоків із відповідним зменшенням кількості шарів з 102 до 15, на що вказує зменшення розмір зони когерентного розсієння з 34,26 нм до 5,17 нм по результатам рентген-дифрактометричного дослідження [5].

2.4 Отримання графену відновленням оксиду графіту

Для синтезу окисненого графену можна використовувати багат шарові вуглецеві нанотрубки, чи графіт з дисперсними частинками. Хімічне перетворення графіту в оксид графену його можна реалізувати в промисловому масштабі. Окиснювачі досить гарно 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. У окисненого графіту, процес розшарування в рідкій фазі виконується з утворенням оксиду графену з поперечним розміром порядку декількох сотень мікрометрів. Ступінь окиснення і хімічний склад оксиду графіту визначається умовами процесу окиснення, типом вихідного графіту та якістю реагентів. Синтез оксиду графену вдосконалювався 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 2.3.

На самому початку – 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.

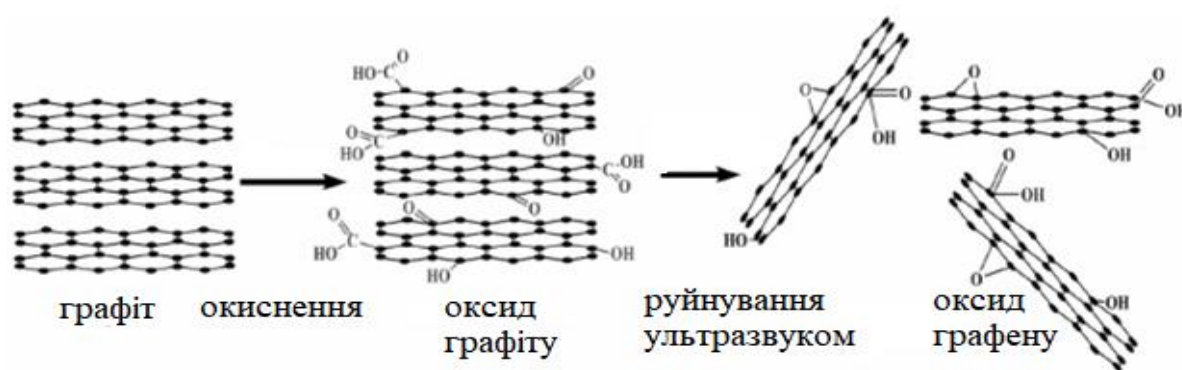


Рисунок 2.3 – Синтез оксиду графену [6]

Частинки оксиду графіту можна розшарувати, в різних розчинниках, обробкою ультразвуком до утворення колоїдної суміші одно-, дво- або декількашарових пластів ОГ [6].

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 змішував графіт з KClO_3 в співвідношенні 1/3 і піддавали взаємодії з HNO_3 приблизно при температурі $60\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 4 днів.

Близько біля 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 4 днів.

Метод Хаммерс і Офман. Близько за 60 років після Штуденмайє, 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. Поперше 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.

Метод Тура. У 2010 році групою професора Тура в Університеті Райса винайшли новий рецепт, 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. Порівняння між цими методами показано на рисунку 2.4 [6].

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.

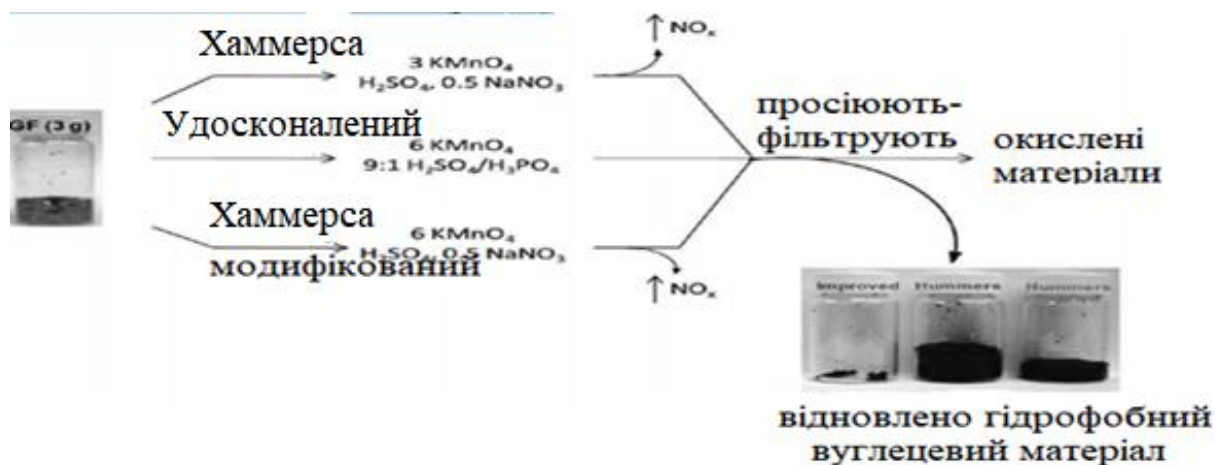


Рисунок 2.4 – Порівняння різних методів приготування ОГ і їх продуктивності [6]

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. 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 ефективне 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. Але існують інші варіанти, децю змінені, ці

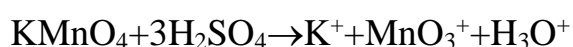
три варіанти включають первинні маршрути для формування ОГ і в них мало що змінилося [6].

Важливим є те, що продукти цих реакцій істотно відрізняються в залежності не лише використовуваних окиснювачів, але і від джерел графіту і умов реакції. Саме через відсутність розуміння процесів, добре буде розглянути реакційну можливість цих хімічних речовин в других системах [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 [6].

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: [6]



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 хлорводневої 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 300–600 об/хв протягом 2 год, усунення продуктів відновлення окисника водою або водним розчином неорганічних кислот, сушіння одержаного наноструктурованого оксиду графіту при 100 °С, ультразвуковому диспергуванні сухого наноструктурованого оксиду графіту у воді протягом 30–60 хв. та видаленні досить крупних твердих частинок з отриманої дисперсії оксиду графену шляхом центрифугування. 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. Мікророзмірні шари оксиду графіту в колоїдній суспензії, одержані в роботах Ковтюхова з співавторами, показано на рисунку 2.5.[6].



Рисунок 2.5 – ТЕМ колоїдної частинки оксиду графіту [6]

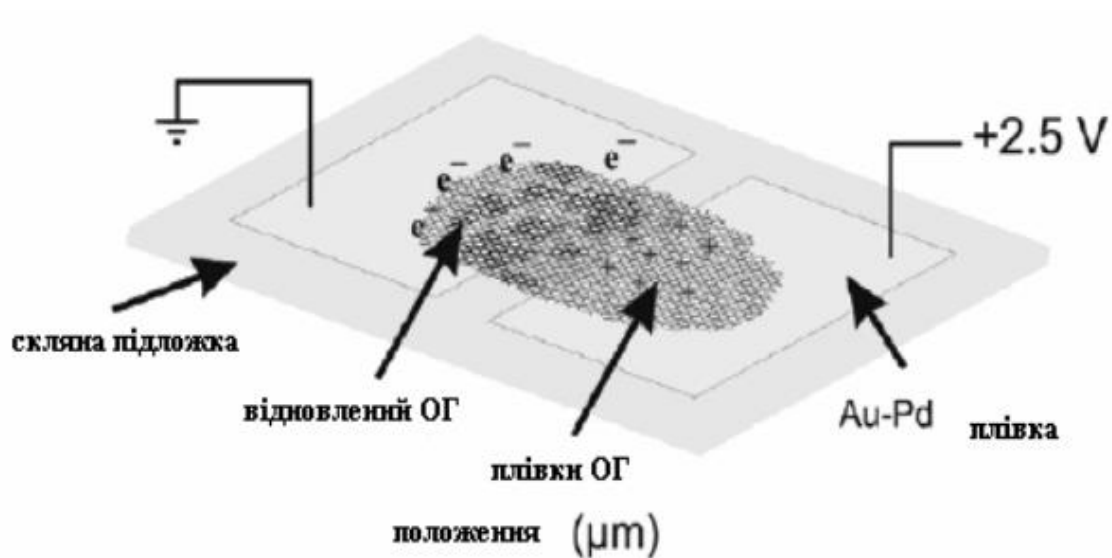


Рисунок 2.6 – Тонкі багат шарові плівки оксиду графену (товщина 30–60 нм) можуть бути електрично відновлені та окиснені. Двохполюсний пристрій схематично показано на рисунку [6]

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 (рисунок 2.6), виготовлених з багат шарових плівок оксиду графену, корелює з електрохромними ефектами відновлення та окислення [6].

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 [6].

РОЗДІЛ 3. ЗАСТОСУВАННЯ ГРАФЕНУ

3.1 Застосування графену в електроніці

Графен та графеноподібні наноматеріали - це матеріали з дуже високою електро і теплопровідністю, що робить його просто ідеальним для застосування в різних електронних пристроях, особливо якщо враховувати його гнучкість і повну оптичну прозорість. Отже графен є дуже перспективним матеріалом, особливо для реалізації на його основі мікросхем, вимірювальних пристроїв, біодатчиків, ультраконденсаторів, гнучких дисплеїв і інших інноваційних пристроїв, що перевершують за своїми характеристиками сучасні прилади [7].

Використання графена в сонячних елементах. На даний час уже є виготовлені експериментальні сонячні батареї, в яких графен був заміником досить дорогому селеніду індію. При цьому «графенові» сонячні батареї демонструють набагато вищу продуктивність. Компанія Samsung з південної корей проводять дослідження, що пов'язані з тонкою прозорою електронікою в основі якої графену. Їх ціль є мініатюризація електроніки, що дасть можливість виготовити автономні електронні прилади з обчислювальними можливостями, як у сучасних ПК при цьому їх товщина буде складати приблизно 2-3 мм [7].

Команда вчених з МІТ створила графенові сонячні елементи, які можуть бути прозорими та гнучкими одночасно. Їм вдалося досягти цього завдяки новій методиці кріплення графену - це розпилення етилен-вінілацетату на верхню частину графіту. В сонячних батареях органічні сонячні елементи не такі ефективні, як їх кремнієві побратими, але вони мають свої переваги: їх легше та дешевше виготовляти, вони більш гнучкі та потенційно прозорі.

Але ситуацію може змінити наш графен, який є досить гарним електропровідником!

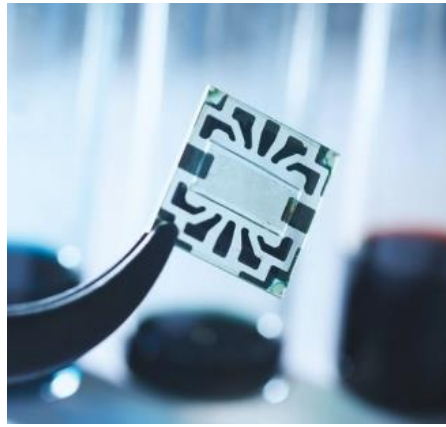


Рисунок 3.1 – Графеновий сонячний елемент [8]

Але при виробництві сонячних панелей графен викликає ряд проблем пов'язаних із його закріпленням на поверхні. При кріпленні графена на клей чи нагріванням то він досить сильно пошкоджується і втрачає свої властивості [8].

Вчені із МІТ розробили нову свою методику кріплення графену, за допомогою розпилення етиленвінілацетату на верхню частину графіту. Такий спосіб дозволяє надійно закріплювати графен і вирішує проблему з тепло і електропровідністю.

Після отримання першого сонячного елемента команда порівняла його ефективність з усіма іншими зразками стандартних матеріалів, таких як: алюміній і оксид індію-олова, на жорстких скляних та гнучких основах [8].

Ефективність перетворення сягла 4,1%, результат гірше, ніж у всіх сучасних батарей, але краще ніж у прозорих панелей. За розрахунками групи дослідників, графенові сонячні панелі можуть стати на 10% ефективніше без втрат прозорості [8].

Графенові мембрани для очищення та опріснення води. У Австралії вчені винайшли свій спосіб опріснення та фільтрації води лише в один етап за допомогою нашого графена. Це далеко не нова ідея - використання листів графена в якості фільтруючих мембран вже пропонувалося ще ранше, але проблема полягала у великій дорожнечі технології. Об'єднання наукових і прикладних досліджень полягає у виготовленні графена з соєвого масла, що значно зменшує вартість масового виготовлення [9].

В наш час є величезна маса технологій очищення води, але більшість з них є або недостатньо якісними, або дуже дорогими. Насамперед стоїть питання і якості очищення, це стосується не побутових фільтрів, а фільтрів які можуть використовуватися на рівні цілого міста або навіть країни. Навідміну від нового графенового фільтра, велика кількість методів по очищенні води включає багаторазові етапи по очищенні, що позначаються як на часу фільтрації, так і на ціні [9].

До конструкції фільтра Graphair входить графенова плівка з наноканалами, яка дозволяє йому пропускати воду, затримуючи при цьому забруднюючі елементи і солі, вона зображена на рисунку 3.2. 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 [9].

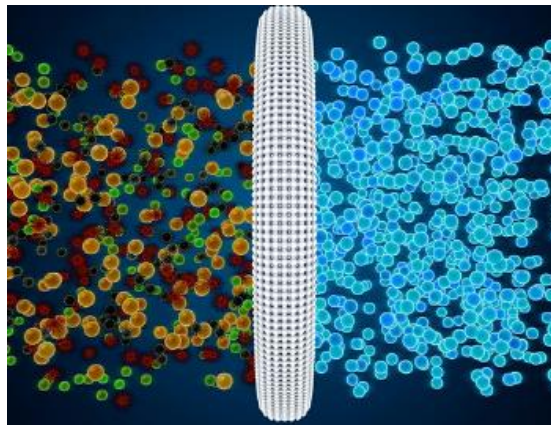


Рисунок 3.2 – Зображення наноканала, що пропускає воду [9]

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.

- Вода проходить через графенові мембрани з великою швидкістю, що особливо є актуально при очищенні і опрісненні великої кількості води.

В країнах з проблемою нестачі води вчені хочуть провести ряд випробувань, а також хочуть налагодити співпрацю з компаніями, що можуть масово випускати фільтри належної якості [9].

Використання графену в транзисторах та польових транзисторах.

Високочастотні транзистори. Рухливість електронів в графені набагато вище, ніж в кремнії, тому цифрові елементи з графена забезпечують набагато вищу частоту роботи. Деякі компанії вже оголошували про успіхи в цій галузі.

Транзистори компанії ІВМ працюють на частоті близько 26 ГГц і мають розмір близько 240 нм. Оскільки між розмірами транзистора і його продуктивністю існує зворотна залежність, збільшення робочої частоти досягається за рахунок зменшення його розмірів. Будову транзистора показано на рисунку 3.3 [10].

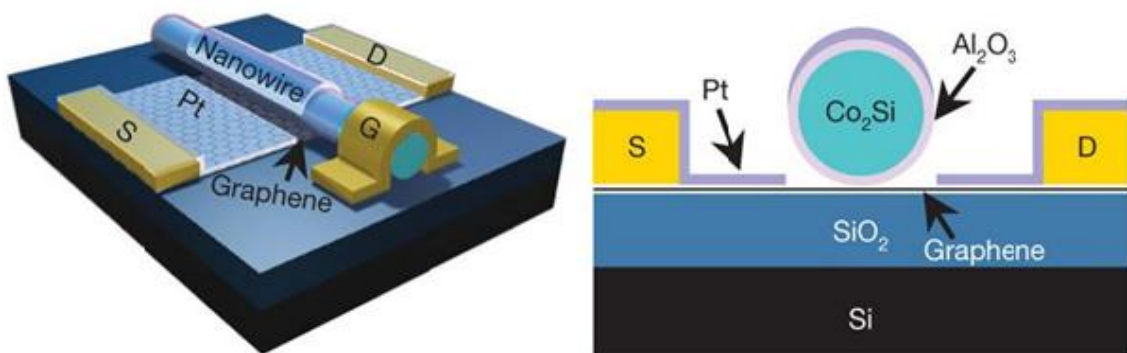


Рисунок 3.3 – Будова графенового транзистора [10]

В кінці 2008 року така компанія як ІВМ оголосила про розробку графенового польового транзистора, який працюватиме в гігагерцевому діапазон, польовий транзистор показаний на рисунку 3.4. Цим було зроблено важливий крок на шляху виконання програми створення вуглецевої електроніки для ВЧ-застосувань, спонсорується DARPA і виконуваної під керівництвом Центру космічних і військово-морських сил Сполучених Штат Америки [11].

Цей польовий транзистор був виготовлений на основі нанострічки графена шириною 20 нм за допомогою методу механічного відшаровування лусочок графіту і розміщення їх на шарі термічного оксиду кремнію товщиною 300 нм, нанесеного на високоомну кремнієву підкладку. Електродами стоку і витоку служили 10 нм / 50 нм шари Pd / Au, що наносилися поверх шару титану товщиною в 1 нм, що виконує важливу роль адгезиву. Ізолятором затвора служила плівка оксиду алюмінію, яка завтовшки 12 нм, обложена методом атомно-шарової епітаксії при температурі 250 °С. Електроди робилися за допомогою електронно-променевої літографії та вибухового травлення [11].

Електроди витоку перекривали всю графенову лусочку, щоб мінімізувати невизначеність при її отриманні для вимірювання S-параметрів транзистора. Довжина що між електродами витоку і стоку становило приблизно 500 нм, верхній затвор повністю не перекривав цю відстань. Ширина затвора становила ~ 40 мкм [11].

У виявленні проблем, що впливають на остаточні параметри цього приладу, після кожної операції вимірювалися електричні показання характеристики транзистора по постійному струму. Виявлено, що рухливість носіїв до осадження діелектрика затвора становила приблизно 400 см²/В·с, після осадження діелектрика істотно зменшилася [11].

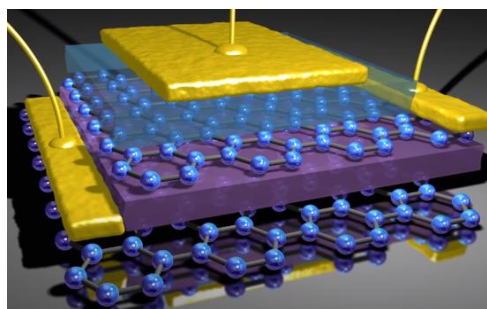


Рисунок 3.4 – Графеновий польовий транзистор [12]

У створених компанією ІВМ графенових польових транзисторах заряд переносять електрони і дірки при позитивних і негативних значеннях напруги відповідно. Мінімальна провідність дорівнює точці Дірака, де перенесення

електронів і дірок в перенос заряду однаковий. Напруга верхнього затвора транзистора дуже слабо впливає на мінімальне значення провідності або струм, що металізація електродів верхнього затвора не змінює свої властивості графенового каналу. Виявлено, що в польових транзисторах з верхніми затворами залежність струму стоку від напруги майже прямолінійна до напруги в 1,6 В. Також відсутність насиченого струму – це поперше наслідок нульовою забороненою зони графена. Це ймовірно, що насичення струму в графенових транзисторах можливе при більш високих значеннях напруги зміщення [12].

3.2 Застосування графену в медицині та у військових цілях

Застосування графену в медицині. Однак для амбулаторних моніторингових застосувань для отримання ЕКГ-сигналу може використовуватися лише три електроди. У цій роботі були виготовлені два типи текстильних надітних ЕКГ-датчиків як демонстраторів інтелектуального медичного одягу у вигляді напульсника та пов'язки на шию, які легко кріпляться на тіло. Щодо стосується зап'ястя, то вимірювання ЕКГ досягається розміщенням по одному на кожне зап'ястя, що показано на (рисунку 3.5,а).

На кожній стрічці один чутливий електрод, причому одна з пов'язок, яка містить додатковий електрод – це опорний вузол. З іншого боку, пов'язка на шию, як проілюстровано на (рисунку 3.5,б), побудована шляхом додавання 3-х частин струмопровідного текстилю, з яких два служать електродами, що сприймають, а один - як електрод відліку [13].

Сухі електроди на основі текстилю готували шляхом занурення звичайного шматка нейлонового текстилю в суспензію оксиду графену, яка була влаштована заздалегідь, дотримуючись протоколу модифікованого методу Хаммерса. Потім термічно обробляють текстиль, щоб забезпечити краще покриття пластівців оксиду графену на окремих волокнах текстилю.

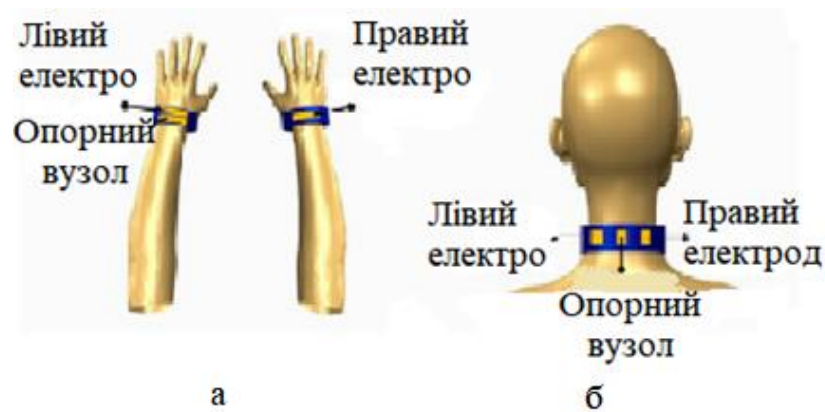


Рисунок 3.5 – Розміщення електродів на текстильній основі для формування носимого, інтелектуального медичного одягу для ЕКГ-зондування: а)– зап'ястя ; б) – шиї [13]

Одягнений в текстиль оксид графену був утоплений у йодид водню для зменшення та перетворення оксиду графена в графен, що в кінцевому підсумку призводить до вбрання в графен текстилю з більшою провідністю. Нейлон був обраний текстильним матеріалом через цю низьку шорсткість поверхні, що в свою чергу, сприяє підвищенню провідності при нанесенні графену [14].

Застосування графену у військових цілях. Дослідники зі Школи морської піхоти імені генерала Альбасете Фустера спільно з вченими з Політехнічного університету Картахени приступили до випробування новітнього бронезилета, захисні елементи в якому виконані на основі графену. Стрільбові випробування бронезилетів відбулися наприкінці вересня 2018 року [15].

В дані часи суучасні армійські бронезилети виконуються з тканин на основі арамідних ниток з м'якою внутрішньою підкладкою, що гасять удари. Такі бронезилети як правило мають спеціальні відділи-кишеньки, в які при необхідності вставляються металеві або керамічні пластинки. Це робиться для підвищення захисту бронезилету [15].



Рисунок 3.6 – Зображення піхотинця в бронежилеті з графену [15]

Дослідження в області матеріалів на основі графену проводилися Політехнічним університетом Картахени протягом останніх чотирьох років. Вченим вдалося виготовити кілька пластин для бронежилета з нового матеріалу, які і проходять випробування. Під час випробувань бронежилет перевіряли стріляниною різними типами патронів з пістолетів, снайперських гвинтівок і автоматичної зброї. Результати випробувань визнані задовільними.

Графен, крім іншого, є матеріал з високою механічною жорсткістю, що досягає одного терапаскаля, і відносно невеликою масою, яка становить усього 0,77 грама на один квадратний метр. Сьогодні компанії в декількох країнах світу займаються розробкою засобів індивідуального захисту з елементами на основі графену [15].

Декілька років тому дослідники з Міського університету Нью-Йорка експериментально показали, що двошаровий графен при сильному стисненні можна утворює плівку, яку можна порівняти з алмазом поперечної жорсткістю, а також стійку до проколювання алмазом. При цьому збільшення кількості шарів графена до такого ефекту не потрібно проводити [15].

ВИСНОВКИ

1. У ході виконання кваліфікаційної роботи бакалавра зроблений літературних огляд стосовно методів отримання, властивостей та перспектив застосування графену.
2. Був проведений порівняльний аналіз отримання графену різними методами. Вияснили переваги та недоліки кожного методу. Найпростіший метод є кийкої стрічки, але він не досить якісний. Якісним є метод відновлення оксиду графіту, тим паче, що оксид графіту можна отримати декількома методами.
3. Унікальні електричні властивості роблять графен одним з найперспективніших матеріалів в області наноелектроніки та приладів спінтроніки. У даний час ведуться розробки застосування графену по таких напрямкам: високочастотні транзистори, мікросхеми пам'яті, електроди для суперконденсаторів, недорогі дисплеї для портативних пристроїв, акумулятори для автомобілів на водневому паливі, датчики для діагностики захворювань, охолодження електронних схем.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. <http://dspace.nbuiv.gov.ua/bitstream/handle/123456789/27793/07-Husynin.pdf?sequence=1> Дата доступу 07.04.2020
2. <https://medium.com/@bazanov/что-такое-графен-see9e3a20d> Дата доступу 07.04.2020
3. https://militaryarms.ru/novye-tehnologii/grafen/#h2_2 Дата доступу 12.04.2020
4. file:///C:/Users/Home/Downloads/vnanu_2010_12_7.pdf Дата доступу 13.04.2020
5. <http://dspace.nbuiv.gov.ua/bitstream/handle/123456789/149087/27-Nasiedkin.pdf?sequence=1> Дата доступу 16.04.2020
6. https://kc.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/11/2018/04/Лекц_я-8.-Оксид-графену.pdf Дата доступу 14.04.2020
7. Проценко І.Ю. Наноматеріали і нанотехнології в електроніці [Текст] : підручник / І. Ю. Проценко, Н. І. Шумакова. – Суми : СумДУ, 2017. – с.38-39
8. <https://vido.com.ua/article/18668/vidteper-sonyachni-batareyi-mozhut-butu-prozorymu-ta-hnuchkymu-odnochasno/> Дата доступу 22.04.2020
9. <https://www.promstok.com/newss/avstraliyskie-uchenye-razrabotali-effektivnyy-filtr-dlya-ochistki-vody-graphair/> Дата доступу 20.04.2020
10. Williams J. R. et. al. Quantum Hall Effect in a Gate-Controlled p-n Junction of Graphene *Science* 317, 2017; с.638
11. <http://www.electronics.ru/journal/article/269> Дата доступу 20.04.2020
12. <https://www.dailytechinfo.org/nanotech/3358-mnogosloynnyy-trehmernye-grafenovye-tranzistory-smogut-stat-zamenoy-kremnievym-tehnologiyam.html> Дата доступу 19.04.2020
13. Sörnmo, L.; Laguna, P. The electrocardiogram / A brief background. In *Bioelectrical Signal Processing in Cardiac and Neurological Applications*, 1st ed.; Sörnmo, L., Laguna, P., Eds.; Elsevier Academic Press: Burlington, MA, USA, 2005; с. 411–452
14. Yapici M.K., Alkhidir T., Samad. Y.A., Liao. K. / Graphene-clad textile electrodes for electrocardiogram monitoring. *Sens. Actuators B Chem.* 2015; с.221

15. <https://hightech.plus/2018/11/06/v-ispanii-ispitali-sverhprochnii-bronezhilet-iz-grafena> Дата доступа 22.04.2020