

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Сумський державний університет

Класичний фаховий коледж

(повна назва інституту/факультету)

(повна назва кафедри)

«До захисту допущено»

(підпис)

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

20__ р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

на здобуття освітнього ступеня бакалавр

(бакалавр / магістр)

зі спеціальності 171Електроніка

(код та назва)

освітньо-професійної програми Електронні інформаційні системи

(освітньо-професійної / освітньо-наукової)

(назва програми)

на тему: Структура та фазовий склад плівок максенів

Здобувача групи ЕІЗ-91к Вакуленко Антона Сергійович

(шифр групи)

(прізвище, ім'я, по батькові)

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

(підпис)

Вакуленко Антон

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ здобувача)

Керівник викладач, к.ф.-м.н., доцент, Іван Бурик

(посада, науковий ступінь, вчене звання, ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

(підпис)

Консультант¹⁾

(посада, науковий ступінь, вчене звання ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

(підпис)

АНОТАЦІЯ

Обґрунтуванням актуальності теми є великий потенціал для застосування плівок максенів в електроніці, оптиці, енергетиці, медицині та інших галузях.

Мета роботи полягає в аналітичному огляді сучасних літературних джерел про особливості синтезу максенів, їх склад, характеристики та застосування.

В роботі проведений систематичний аналіз літератури, що стосується максенів, їх властивостей та потенційних застосувань в електроніці. Детально розглянуті різні методи синтезу плівок максенів, такі як хімічне осадження, високотемпературне осадження, молекулярний синтез та інші. Описані параметри синтезу, які впливають на структуру та фазовий склад плівок.

Об'єктом дослідження є властивості плівок максенів, які є тонкими шарами матеріалу, що складаються з перехідних металів та оксидів або нітридів.

Предметом дослідження є структура та склад плівок максенів, які відображають типи та співвідношення фаз в них.

У даній роботі розглядається структура та фазовий складу плівок максенів, а також застосування цих матеріалів в електроніці та інших галузях.

Робота викладена на 43 сторінках, у тому числі включає 9 рисунків, список цитованої літератури із 35 джерел.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: плівки максенів, двовимірні наноструктури, фазовий склад, структура

ЗМІСТ

ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1. СТРУКТУРА ФАЗОВИЙ СКЛАД ПОНЯТТЯ СИНТЕЗУ	5
1.1 Аналіз структурних характеристик	5
1.2 Дослідження фізико-хімічних властивостей	8
1.3 Основні поняття синтезу плівок максенів.....	13
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ І ТЕХНІКА	18
2.1 Хімічне травлення плівок максенів	18
2.2 Молекулярний синтез плівок максенів.....	23
2.3 Електрохімічний синтез плівок максенів.....	24
РОЗДІЛ 3. ОБГОВОРЕННЯ ЗАСТОСУВАНЬ В ЕЛЕКТРОНІЦІ	27
3.1 Застосування в гнучкій електроніці та енергетиці.....	27
3.2 Сенсори та польові транзистори на основі плівок максенів.....	31
3.3 Використання у кристалографії та наномедицині	34
ВИСНОВКИ	38
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	39
ДОДАТОК А. СЛАЙДИ ПРЕЗЕНТАЦІЇ ДО РОБОТИ	43

ВСТУП

Максени клас двовимірних сполук, складаються з декілька-атомних шарів карбідів перехідних матеріалів нітридів або карбонітридів. Вони були описані в 2011 році дослідниками Дрексельського університету Мішелем В. Барсумом і Юрієм Гогоци із інституту наноматеріалів університету імені А. Дж. Загальна формула максенів — $M_{n+1}X_nT_x$, де М означає перехідний метал (Ti, Mo, W, Nb, Zr, Hf, V, Cr, Ta, Sc), X означає вуглець та / або азот (C, N), а T_x означає поверхневі групи (переважно = O, -OH або -F). MXenes мають високу електропровідність (10000-1500 $S\text{cm}^{-1}$) у поєднанні з гідрофільними поверхнями. Були виявлені мільйони передбачуваних твердих розчинів цих матеріалів, і було синтезовано 30+ MXenes.

За десятиліття з моменту відкриття спектр використання матеріалів збільшився в геометричній прогресії. Ключові особливості плівок максенів, таких як $Ti_3C_2T_x$, включають їх високу провідність, гідрофільність та високий від'ємний заряд поверхні, дозволяє диспергувати їх у воді, утворюючи стабільні колоїдні розчини з одношарових пластівців або рідкокристалічні суспензії з реологічною поведінкою глини без поверхнево-активних речовин або добавок [1-5].

Дослідження структури та фазового складу плівок максенів має велике значення для розуміння їхніх властивостей та можливостей застосування в різних галузях, таких як електроніка, оптика, фотовольтаїка та каталіз. Вивчення цих параметрів дозволяє встановити зв'язок між структурою-фазовим складом та функціональними властивостями плівок максенів, що може сприяти подальшому вдосконаленню синтезу та оптимізації їхніх властивостей для конкретних застосувань.

РОЗДІЛ 1

СТРУКТУРА ФАЗОВИЙ СКЛАД ПОНЯТТЯ СИНТЕЗУ

1.1. Аналіз структурних характеристик

Цей матеріал був створений Мішелем В. Барсумом та Юрієм Гогоці з Інституту наноматеріалів Університету Дрекслея. Він отримав назву "Максени" через процес його виготовлення - травлення та відокремлення атомно-тонких шарів алюмінію зі шаруватих карбідів, відомих як "MAX-фази". Незважаючи на те, що матеріал не отримав широкого визнання після свого відкриття в 2010 році, протягом останнього десятиліття властивості та можливості застосування плівок максенів значно зросли, зробивши його ключовим компонентом серед 2D-матеріалів [1-3].

Максени - це родина 2D-матеріалів, які складаються з карбідів та нітридів перехідних металів. У пластівці максенів $n + 1$ ($n = 1-4$) шарів перехідних металів (M) чергуються з n шарами вуглецю або азоту (X), з загальною формулою $M_{n+1}X_nT_x$. У формулі T_x позначає поверхневі закінчення, такі як O, OH, F або Cl, які зв'язані з зовнішніми шарами M. Плівки максенів отримують шляхом селективного хімічного травлення шарів алюміній-кремнію, галію або карбиду алюмінію з шаруватої кераміки, такої як фази MAX і пов'язані з ними структури. До ключових особливостей архетипних плівок максенів, наприклад $Ti_3C_2T_x$, відносяться висока металева провідність, гідрофільність та високий негативний поверхневий заряд, що дозволяє диспергувати їх у воді та утворювати стабільні колоїдні розчини одношарових пластівців або рідкокристалічні суспензії з реологічною поведінкою глини без поверхнево-активних речовин або добавок. Плівки максенів поєднують найкращі властивості оксиду графену (GO) та відновленого оксиду графену (rGO) та доводять їх до екстремуму, маючи в 5-10 разів вищу провідність порівняно з плівками rGO [3,12]. Через багату різноманітність структур та композицій

плівок максенів, їх оптичні, каталітичні, електрохімічні та інші властивості можна налаштовувати в дуже широкому діапазоні (рис.1.1).

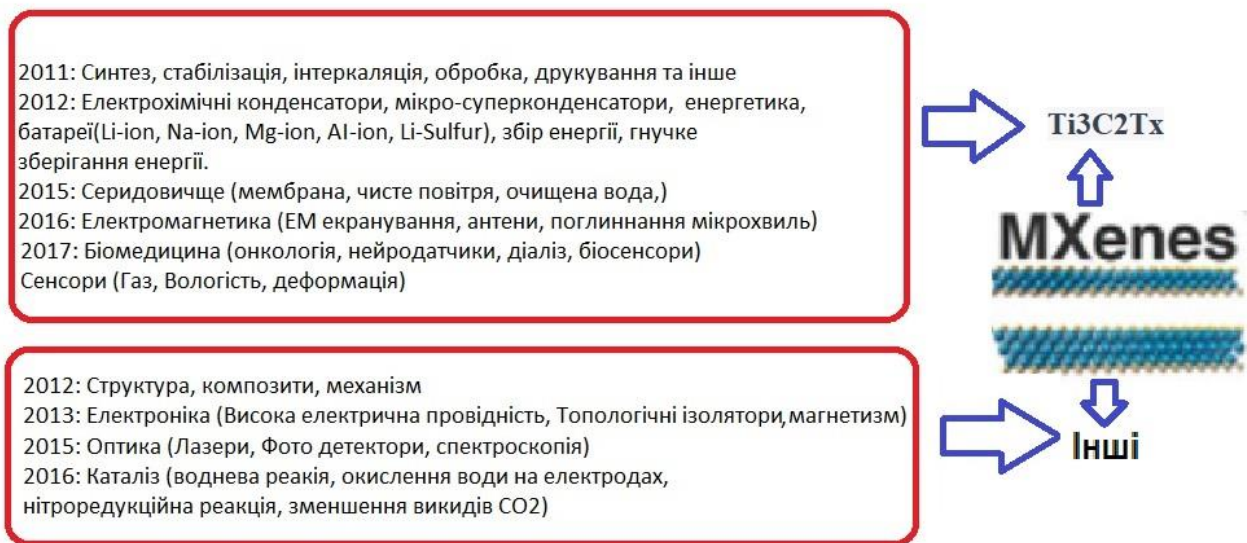


Рис.1.1. Історія дослідження максенів [3]

rGO - це скорочення від reduced grapheneoxide (зменшений оксид графену), що є одним з типів графену. rGO виникає при зменшенні оксидованого графену за допомогою хімічних або термічних методів. Оксидований графен (GO) зазвичай має високу гідрофільність до води та інших полярних розчинників, що зменшує його електропровідність. Процес зменшення видаляє оксигеновмісні групи з поверхні графену, що поліпшує його електричні властивості, такі як провідність і польова емісія електронів. rGO використовують у різних областях, таких як каталіз, сенсори, електроніка та енергетика. В контексті вивчення плівок максенів, rGO може використовуватись як стійкий матеріал для захисту поверхні плівок максенів від окислення та інших процесів [3,12,9].

Мішель Нагіб, колишній аспірант і тепер професор Тулейнського університету, під керівництвом професора Мішеля Барсума і Юрія Гогоці, синтезував перший максен, Ti₃C₂, у 2010 році і опублікував його в 2011 році.

Наразі відомо щонайменше 30 стехіометричних плівок максенів (з понад 100 передбачених) та десятків твердих розчинів. Більшість з них було вперше синтезовано в Дрексельському університеті, проте дослідники з усього світу,

включаючи китайських та шведських, активно внесли свій внесок у створення нових максен-структур. Будучи можливими на X-сайті (карбонітриди) та M-сайті, тверді розчини дозволяють створити безліч композицій. Це надзвичайно важливо, оскільки дозволяє тонко налаштовувати властивості, так само, як це робиться зі сплавами металів. Крім того, різні методи синтезу призводять до різних поверхневих закінчень, які додатково дозволяють контролювати властивості. Світ очікує, що в майбутньому буде відкрито багато інших споріднених 2D-структур, які відрізняються від плівок максенів за своєю стехіометрією (2D-бориди, дикарбіди, шаруваті карбідні/нітридні структури, оксикарбіди, оксинітриди і т.д.) [3,12,9].

На сьогоднішній день на практиці використовують високочастотне травлення сумішшю фтористих солей і HCl для створення плівок максенів. Крім того, травлення розплавленими солями також є ефективним методом синтезу MXenes. Кілька оглядів було опубліковано з описом цих методів. Здійснюється класифікація деяких найсучасніших методів травлення, які мають велике технологічне значення для виготовлення плівок максенів з фізичними властивостями, що викликають інтерес.

Одним із важливих факторів для успішного використання плівок максенів в чутливих до води застосуваннях є їхня механічна та хімічна стабільність. Наразі, високочастотне травлення з використанням фтористих солей і HCl є одним з найбільш поширених методів отримання плівок максенів. Однак, воно може призвести до структурної нестабільності та присутності інтеркалюючої води, що може бути шкідливим для їхнього використання. Тому розвиток методів безводного травлення є надзвичайно важливим для отримання стійких плівок максенів. Наприклад, використання полярних органічних розчинників у присутності NH_4HF_2 дає змогу отримати $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ з високофтористою структурою та покращеною водостійкістю, але вимагає проведення всієї синтетичної процедури в боксі з рукавичками. Для розуміння механізму безводного травлення потрібно провести детальні дослідження, оскільки наразі

ця робота базується на припущенні, що NH_4HF_2 розпадається на NH_4F та HF , коли прекурсори розчиняються в полярних розчинниках.

Видатні хімічні та фізичні властивості 2D-матеріалів разом з їхньою атомно-тонкою природою роблять їх ідеальними кандидатами для інтеграції та конструювання метафотонних пристроїв, які потребують глибокої субхвильової взаємодії світла з речовиною для досягнення оптичних функцій, що виходять за межі звичайних оптичних явищ, які спостерігаються в природних матеріалах. На додаток до їхніх внутрішніх властивостей, можливість подальшого маніпулювання властивостями 2D матеріалів за допомогою хімічної або фізичної інженерії значно розширює їхні можливості, винаходячи нову науку про взаємодію світла і матерії, що призводить до стрибкоподібного підвищення продуктивності існуючих функціональних пристроїв і народження нових метафотонних пристроїв, які раніше були недосяжними. У цьому огляді представлено всебічне розуміння внутрішніх властивостей двомірних матеріалів, підходів і можливостей хімічних і фізико-технічних методів, модифікацій властивостей і нових функціональних можливостей, а також застосувань метафотонних пристроїв [3,12,9].

1.2. Дослідження фізико-хімічних властивостей

Властивості плівок максенів значно відрізняються між собою. Наприклад, провідність плівок максенів може бути різною на кілька порядків, плазмовий резонанс може відрізнятися відносно всього видимого та інфрачервоного діапазону, а хімічні властивості залежать від хімії конкретного перехідного металу в поверхневому шарі. плівок максенів можуть мати різні кольори, які охоплюють весь видимий спектр, що дає можливість для використання у багатьох оптоелектронних, плазмонних та фотонних застосуваннях. Дуже ефективно перетворення світла в тепло вже використовується для фотодинамічної терапії раку. Робоча функція може бути хімічно регульованою, що робить її цінною для сонячних елементів, світлодіодів та інших

оптоелектронних пристроїв. Деякі з плівок максенів мають широкий діапазон електрохімічної стабільності, що дозволяє їх використовувати у електродах суперконденсаторів, а деякі інші розщеплюють воду при дуже низькому надлишковому потенціалі, що робить їх перспективними для електрокаталітичного розщеплення води. Все це можливо завдяки композиційній та структурній різноманітності плівок максенів.

Початкові дослідження плівок максенів були спрямовані на їх використання в акумуляторах, оскільки робота і відкриття були фінансовані Міністерством енергетики США. Велика компанія придбала ексклюзивну ліцензію на використання плівок максенів у суперконденсаторах, що також є перспективним застосуванням. Перевагами плівок максенів у цих застосуваннях є їх висока провідність, що перевищує всі інші електрохімічні матеріали для зберігання енергії, а також окислювально-відновні реакції перехідних металів. Однак, ці застосування є складними і вимагають великих обсягів матеріалу. Тому, великомасштабне комерційне виробництво пристроїв зберігання енергії, ймовірно, стане економічно виправданим через кілька років. Однак, початкове зростання можливе завдяки застосуванням в електропровідних плівках, чорнилах, оптоелектроніці та медицині, що дозволить підвищити доступність матеріалу і знизити його ціну. Це також дозволить використовувати плівки максенів в накопичувачах енергії та композитних матеріалах [18,14].

Плівки максенів є унікальними матеріалами, які мають потенціал для застосування в різних сферах. Одна з їхніх ключових переваг, яка була вивчена, - це їх висока металева електронна провідність і здатність до створення прозорих провідних плівок. Такі плівки є ідеальними для екранування електромагнітних перешкод або друкованих антен, включаючи ті, які використовуються в мережах 5G. Окрім того, металева провідність плівок максенів може бути поєднана з напівпровідниковими властивостями дихалькогенідів перехідних металів, діелектричними властивостями нітриду бору або стійкістю до окислення rGO. Це дає можливість використовувати

плівки максенів як активні матеріали, наприклад, як електроди в батареях і суперконденсаторах, або як газові сенсори. Крім того, їх можна використовувати як струмоприймачі, з'єднувачі або опори для каталізаторів. В цілому, плівки максенів є багатофункціональними матеріалами з великим потенціалом для застосування в різних галузях технології [19].

Графен є матеріалом з широким спектром застосувань в композитних матеріалах. Його провідні та міцні багат шарові листи можуть бути виготовлені шляхом механічного зсуву природного графіту, що дозволяє використовувати похідні графену як добавки до фарб, струмопровідні матеріали, теплорозподільники для мобільних телефонів та інше. Застосування графену в промисловості продовжуватиме розширюватися, зокрема в композитах, сорбентах, захисних покриттях та струмопровідних добавках. Унікальні властивості графену дозволяють йому замінити інші матеріали в багатьох застосуваннях, включаючи композити з полімерною матрицею, а також знайти застосування в гнучких натільних пристроях та електроніці, що друкується. Мембрани на основі GO і rGO можуть знайти застосування в багатьох сферах, включаючи розділення. Незважаючи на успіх графену, застосування одношарового графену, отриманого методом хімічного осадження з газової фази (CVD), поки не вирішено. Однак, є надія, що ця технологія зможе знайти застосування в майбутньому [3].

Газова фаза (CVD) - це метод отримання тонких плівок або інших матеріалів, в якому газова суміш розкладається на поверхні підкладки з формуванням відкладень матеріалу. Процес відбувається при підвищених температурах та тиску в контрольованому газовому середовищі. У випадку графену, метод CVD дозволяє отримувати одношаровий графен з високою чистотою та якістю, що робить його привабливим для застосування в електроніці [3].

TMD (transition metal dichalcogenides) - це двошарові матеріали, що складаються з перехідних металів і дихалькогенідів, таких як MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 , WSe_2 , і т.д. Вони мають структуру графену, тобто є двовимірними

матеріалами, і мають потенціал для використання в електроніці та фотоніці. У порівнянні з графеном, TMD має більшу ефективну масу електрона, що дозволяє зменшити розсіювання в електронних пристроях, таких як транзистори. TMD також мають унікальні фотоелектричні властивості, що дозволяє їх використовувати в сонячних елементах та оптоелектронних пристроях. У контексті вивчення плівок максенів, TMD часто порівнюють з плівками максенів за їхніми фізичними та хімічними властивостями [3].

TMD - матеріали, які вивчаються досить широко, але, окрім застосування в електроніці, вони не завжди можуть бути практично корисними, оскільки існують інші матеріали, які можуть їх перевершити. Наприклад, графен є міцнішим і дешевшим, оксиди - стійкішими, Ti_3C_2 - більш провідним, Mo_2C - кращим каталізатором HER тощо. Незважаючи на це, TMD та інші двовимірні матеріали можуть знайти своє застосування у комп'ютерній електроніці, мобільних телефонах, пристроях Інтернету речей, сенсорах та переносній електроніці. У цих випадках продуктивність та технологічність стають ключовими факторами. Можливість переробки плівок максенів з водних розчинів є великим плюсом, оскільки вони можуть бути безпечно друкувані, наноситись на поверхні, не вимагають поверхнево-активних речовин. Крім того, виготовлення струменевих друкованих зразків з провідністю удесятеро більшою, ніж у надрукованого графену, і які не потребують термічної обробки, що відкриває багато можливостей. Отже, наука повинна з'ясувати, які матеріали можуть працювати краще в конкретному застосуванні, роблячи пристрої меншими, додаючи нові функції і можуть бути виготовлені у вигляді бажаних компонентів.

Також 2D-матеріали можна порівняти з будівельними блоками, що можуть бути укладені у певному порядку, щоб створити більш складні структури. Це можливо завдяки простій обробці розчинів, наприклад, розпиленню. Наприклад, для виготовлення друкованих батарей і суперконденсаторів послідовно напілюють шари різних 2D-матеріалів, що утворюють струмоприймач, анод, сепаратор, катод, струмоприймач та ущільнювач. Це

означає, що в майбутньому 2D-матеріали будуть широко використовуватись в промисловості для створення складних пристроїв [3].

Сучасні дослідження в області плівок максенів є в основному експериментальними, і хоча за останні 10 років було опубліковано багато робіт щодо синтезу плівок максенів, більшість нових матеріалів все ще знаходиться на етапі розробки. Це може призвести до недооцінки їхніх властивостей через неоптимальні умови синтезу. Наприклад, $\text{Mo}_{1.33}\text{C}$ і $\text{W}_{1.33}\text{C}$ відзначаються видатними електрохімічними характеристиками і активністю реакції виділення водню відповідно. Деякі ненав'язливі плівки максенів, такі як Ta_3C_2 , Ti_2N і $\text{Cr}_2\text{Ti}_2\text{C}_3$, можуть мати потенціал у магнітному полі, хоча цей аспект досліджується досить мало. Розширення методів синтезу плівок максенів відкриває нові можливості для створення гнучких пристроїв на їх основі.

Крім того, дослідження механізму взаємодії плівок максенів з різними газами та рідинами є необхідним для розробки нових матеріалів для застосування у сфері каталізу та енергетики, основні властивості:

- висока провідність – плівки максенів володіє високою електрохімічною провідністю, що робить їх корисними в електрохімічних застосуваннях, таких як батареї та суперконденсатори;
- гнучкість – плівки максенів є тонкими, гнучкими листами, що дозволяє їх використання в гнучких електронних пристроях;
- тонкостінність – плівки максенів може бути синтезована у вигляді тонких шарів, що робить їх корисними для таких застосувань, як сенсори або електроніка в масштабі нанометрів;
- тунельний ефект – Між шарами плівок максенів може відбуватися квантовий тунельний ефект, що робить їх привабливими для розробки квантових комп'ютерів або високопрохідних транзисторів;
- гідрофільність – плівки максенів, що означає, що вони можуть взаємодіяти з водою і іншими полярними розчинниками, що може бути корисним для створення пристроїв, включаючи водонепроникні електронні компоненти;

- термостійкість – плівок максенів відзначаються високою термічною стабільністю, що робить їх придатними для використання в умовах високих температур; - електромагнітне екранування – плівок максенів показують відмінні властивості щодо електромагнітного екранування, що робить їх корисними для застосування в області захисту від електромагнітних полів.

1.3. Основні поняття синтезу плівок максенів

Стратегії синтезу двовимірних максенів. Удосконалення шляхів синтезу максенів мало величезний вплив на їхні електричні властивості, фізико-хімічну функціональність і різноманітні застосування. Загалом, синтез плівок максенів можна розділити на дві категорії: низхідний і висхідний підходи. По суті, перший метод в основному витравлює А-елементи з вихідних тривимірних (3D) шаруватих MAX-фаз, що призводить до утворення шаруватої структури плівок максенів. На сьогоднішній день метод "зверху-вниз" є основним підходом до синтезу плівок максенів. На відміну від низхідних методів виробництва, які зазвичай вимагають великої кількості прекурсорів, висхідний синтез починається з ретельного конструювання структури з використанням невеликих органічних або неорганічних молекул/атомів. Наприклад, метод вирощування кристалів дозволяє зібрати прекурсори в чітко визначену двомірну впорядковану структуру плівок максенів. У цьому висхідному синтезі переваги маршруту дають можливість точно контролювати розподіл за розмірами, морфологію і поверхневе завершення плівок максенів у добре впорядкований спосіб [9]:

- селективне хімічне витравлювання: це найпоширеніший метод синтезу плівок максенів, який включає видалення атомів А за допомогою сильних кислот, зазвичай HF або розчину LiF/HCl. Після хімічного витравлювання залишаються шари MNX, з'єднані ван-дер-Ваальсовими зв'язками, формуючи плівки максенів;

- синтез високотемпературний – використовується для синтезу плівок максенів, які важко отримати за допомогою кислотного витравлювання. Він включає нагрівання МАХ фази в аргонівій атмосфері, що призводить до видалення атомів А;
- молекулярний синтез – цей метод включає використання молекулярних предшественників для синтезу плівок максенів. Металеві хлориди обробляються з воднем для отримання плівок максенів.
- синтезування за допомогою водневого витравлювання – цей метод включає використання водню для витравлювання атомів А. Він був використаний для синтезу Ti_3C_2 ;
- електрохімічний синтез – цей метод використовує електрохімічне витравлювання для видалення атомів А з МАХ фази. Цей метод був використаний для виготовлення Ti_3C_2 і V_2C

Усі ці методи можуть бути використані для синтезу плівок максенів.

Хімічне витравлювання - це процес, який використовується в матеріалознавстві, який зазвичай включає корозію або видалення деяких частин матеріалу, що призводить до викриття або формування нової структури. В контексті плівок максенів, витравлювання використовується для видалення "А" шару з МАХ фаз, що дозволяє отримати бажаний максен [9,7].

Процес витравлювання зазвичай виконується за допомогою хімічних реагентів. Наприклад, використовується фтороводень (HF) або розчин LiF/HCl для видалення "А" елемента (зазвичай група алюмінієвих або кремнієвих елементів) з МАХ фази при синтезі плівок максенів (рис.1.2). Процес включає пропускання цих реагентів через матеріал, що призводить до видалення або корозії "А" шару [9,7].

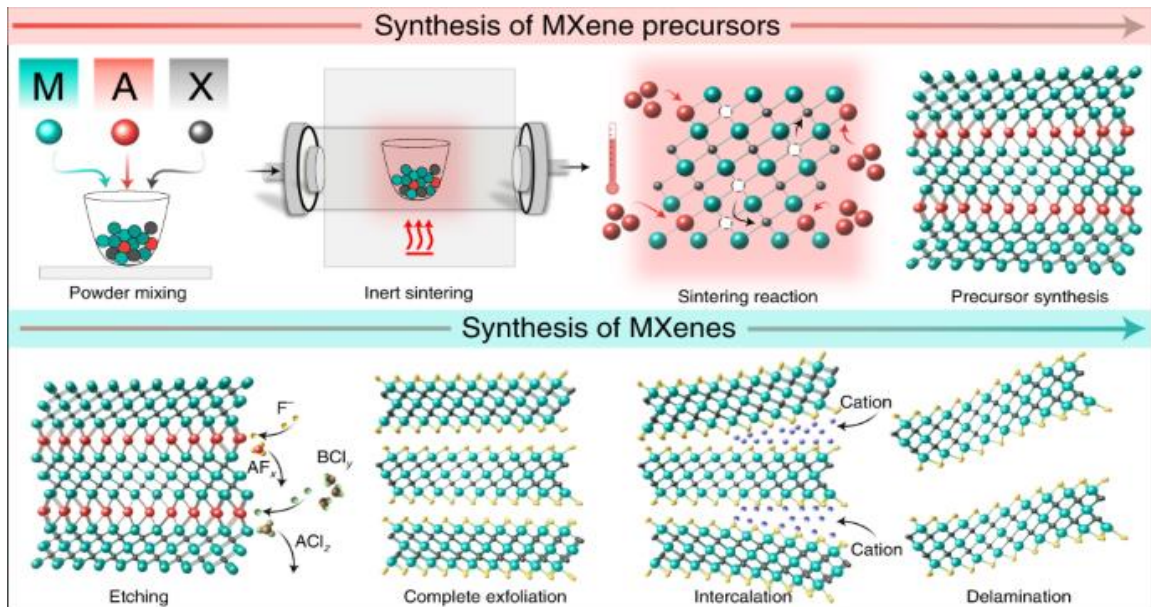


Рис.1.2. Схема синтезу плівок максенів [7]

Поміж більшості наноматеріалів, які доступні у незначних кількостях, дослідницька група під керівництвом професора Юрія Гогоці з Інституту наноматеріалів університету Дрекслея (США) розробила спеціальний реактор, який дозволяє виготовляти до 100 грамів максену за один раз у їхній лабораторії (рис.1.3). Цей реактор був розроблений у співпраці з Українським науково-дослідним центром матеріалознавства [8].

Реактор з регульованою швидкістю подачі і температурою дозволяє швидко оптимізувати процес під конкретні потреби [8].

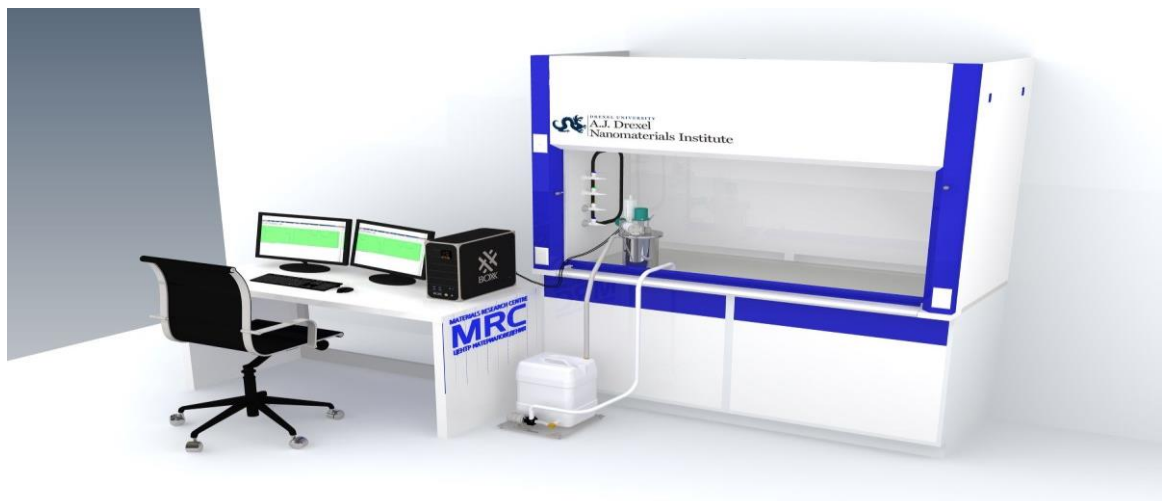


Рис.1.3. Реактор для синтезу плівок максенів [8]

Травильний реактор з комп'ютерною системою управління має наступні переваги:

- автоматично керована система охолодження для підтримки стабільної температури;
- додатковий комп'ютерний запис і відображення температурних кривих процесу травлення;
- комп'ютерна система управління для регулювання швидкості подачі та перемішування матеріалу;
- можливість підключення подачі нейтральних газів по ходу процесу;
- можливість підключення двох моніторів для управління і відображення параметрів процесу;
- можливість підключення блоку управління до лабораторної/інституційної комп'ютерної мережі, моніторингу та управління параметрами процесу через інтернет віддалений доступ до комп'ютера

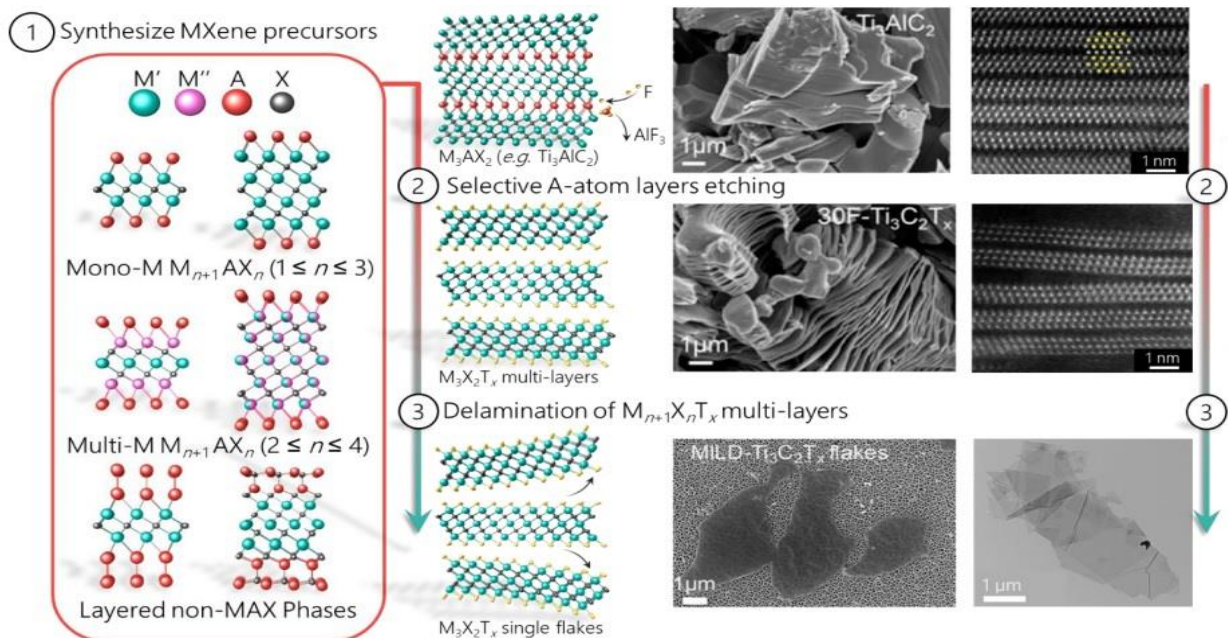


Рис.1.4. Синтез плівок максенів [9]

Розчин для МАХ-фази травлення заливається в реактор і герметично закривається кришкою, що забезпечує контрольоване і безпечне видалення водню (рис.1.4). Подача МАХ-фази здійснюється з постійною швидкістю. Щоб запобігти осадженню матеріалу, розчин постійно перемішують. Хімічна реакція МАХ-фазного травлення є екзотермічною. Для контролю температури призначена оболонка з водяним охолодженням і живильник для подачі матеріалу.

Травлення в МАХ-фазі відбувається, наприклад, за такою реакцією:
$$\text{Ti}_3\text{AlC}_2 + 3\text{HF} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{AlF}_3 + 5/2\text{H}_2 + \text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$$
 [9,8]

Водень, який утворюється в процесі травлення, надходить в систему відведення для подальшої утилізації або скидається. Після травлення розчин зливається для очищення виробу від продуктів реакції та інших домішок.

РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ І ТЕХНІКА

2.1. Хімічне травлення плівок максенів

Селективне травлення - це ключовий процес при виготовленні плівок максенів, що використовується для видалення певних атомів з тривимірних кристалічних структур, зокрема МАХ фаз.

МАХ фази - це трьохшарові кристали з формулою $MN+1AX_n$, де М - перехідний метал, А - елемент групи IIIA або IVA, Х - вуглець або азот, а n = 1, 2 або 3.

Селективне витравлювання МАХ фази полягає в тому, що кислота (найчастіше HF або розчин LiF/HCl) атакує шар 'А', викликаючи його видалення та залишаючи за собою двовимірну структуру шарів 'М' та 'Х', з'єднаних ван-дер-Ваальсовими зв'язками. Ці шари формують плівки максенів.

Процес селективного витравлювання може проходити при кімнатній температурі або при підвищеній температурі, в залежності від конкретного методу. Оптимальний час витравлювання та концентрація кислоти залежать від конкретної МАХ фази.

Після витравлювання матеріал часто змивають водою та центрифугують для видалення залишків кислоти та продуктів витравлювання. Потім матеріал може бути далі оброблений, наприклад, шляхом міжшарового збільшення для підвищення доступності поверхні.

Після завершення процесу селективного витравлювання, плівки максенів зазвичай мають форму тонких шарів, подібних до графену, але з термінальними групами на поверхні, такими як -ОН, -О або -F, в залежності від використовуваної кислоти.

Однак, ці тонкі шари зазвичай є тісно стиснутими разом через ван-дер-Ваальсові взаємодії, що обмежує їхні поверхневі властивості. Щоб поліпшити це, можна провести міжшарове збільшення (інтеркаляцію), яке включає в себе

внесення невеликих молекул або іонів між шарами плівок максенів для збільшення міжшарового простору.

Методи міжшарового збільшення можуть включати в себе електрохімічну інтеркаляцію, термальне оброблення або використання молекул, таких як диметилсульфоксид. Це може допомогти збільшити доступ до активних місць на поверхні плівок максенів, покращуючи їхні властивості для різних застосувань.

Однак важливо зауважити, що при цьому процесі можуть виникнути деякі проблеми. Наприклад, процес селективного витравлювання може бути неідеальним, що призводить до часткового видалення шару 'A', створюючи дефекти в структурі плівок максенів. Також, інтеркаляція може викликати своєрідне "набрякання" шарів, що може пошкодити їхню структуру.

Останні дослідження зосереджуються на розробці нових методів синтезу плівок максенів, що дозволяють краще контролювати їхню структуру та властивості, включаючи використання альтернативних методів витравлювання, оптимізацію процесів міжшарового збільшення, а також дослідження нових МАХ фаз-попередників.

Високотемпературне травлення є одним з найбільш розповсюджених методів для виготовлення МАХ фаз, які є попередниками плівок максенів. Цей метод включає нагрівання суміші елементів або сполук до високої температури, щоб спричинити їхню реакцію і формування кристалічної структури МАХ фази.

Процес зазвичай виконується в печі під атмосферою інертного газу, такого як аргон, щоб запобігти окисленню. Суміш реагентів (зазвичай порошоків) розміщують в графітовому кюветі або іншому контейнері, що витримує високі температури.

Температура нагрівання може варіюватися залежно від конкретної МАХ фази, але зазвичай вона складає декілька тисяч градусів Цельсія. Тривалість процесу також може варіюватися, але зазвичай він триває декілька годин.

Після завершення реакції, продукт охолоджують і збирають. Зазвичай це порошок, що складається з кристалів МАХ фази.

Цей метод дозволяє синтезувати широкий спектр МАХ фаз з різними елементами 'М', 'А' і 'Х'. Однак, він має деякі обмеження, включаючи необхідність високих температур та потребу в інертному газі. Крім того, можливо, не всі МАХ фази можуть бути синтезовані цим методом через обмеження термодинаміки або кінетики реакцій.

Щоб детальніше розглянути процес високотемпературного синтезу, давайте розглянемо приклад виготовлення Ti_3AlC_2 , однієї з найпоширеніших МАХ фаз:

- приготування суміші реагентів - суміш порошоків титану (Ti), алюмінію (Al) і графіту (C) у відповідних стехіометричних пропорціях змішують разом;
- нагрівання - суміш поміщають в графітовий кювет або інший контейнер, що витримує високі температури, і розташовують у печі. Середовище у печі заповнюється інертним газом (наприклад, аргоном) для запобігання окиснення. Після цього суміш нагрівається до високої температури, зазвичай до 1300-1600°C, протягом кількох годин;
- витримка - після досягнення потрібної температури, суміш утримують при цій температурі протягом певного періоду часу, щоб дозволити реакції відбутися повністю;
- охолодження - після завершення реакції, піч охолоджують до кімнатної температури;
- збір продукту - після охолодження продукт, який складається з кристалів Ti_3AlC_2 , збирають. Він може бути подалі очищений або оброблений, наприклад, шляхом перемелювання до більш тонкого порошку, якщо це необхідно

При використанні цього методу важливо контролювати параметри процесу, такі як температура, тривалість та склад газового середовища, щоб оптимізувати якість та вихід продукту. Крім того, можливість використання цього методу для синтезу певних МАХ фаз може залежати від їхніх термодинамічних та кінетичних властивостей.

Синтез за допомогою водневого травлення є одним із способів виробництва плівок максенів. У цьому методі використовують газ водень (H_2) як витравний агент для видалення атомів "А" з МАХ фази, залишаючи плівку максенів. В цьому контексті, "М" відноситься до перехідного металу, "А" до групи 13 або 14 елемента, а "Х" до вуглецю або азоту. Основні кроки процесу є такими:

- обробка МАХ фази - МАХ фаза, яка буде оброблена, розміщується в печі, яка може бути заповнена газом водню;
- витравлювання - після розміщення матеріалу в печі, вона нагрівається до високої температури (наприклад, до $800-1200^{\circ}C$) у присутності газу водню. Водень взаємодіє з атомами "А" в МАХ фазі, створюючи стабільну сполуку, яка потім може бути видалена;
- охолодження та вилучення продукту - після завершення витравлювання, печка охолоджується до кімнатної температури, і плівка максенів може бути вилучений для подальшої обробки або дослідження.

Основні переваги цього методу включають його простоту, а також те, що він може бути легко масштабований для виробництва великої кількості плівок максенів. Однак, його ефективність може залежати від конкретної МАХ фази, яка використовується, а також від умов витравлювання, таких як температура та тиск. Крім того, не всі МАХ фази можуть бути ефективно оброблені цим методом, і деякі можуть вимагати використання інших методів витравлювання

Крім того, синтез за допомогою водневої витравлювання має декілька особливостей та обмежень, на які слід звернути увагу:

- відбір матеріалу - певні МАХ фази можуть бути більш відповідними для водневого витравлювання, залежно від хімічної стабільності елемента 'А' у водневому оточенні. Наприклад, якщо елемент 'А' стабільно взаємодіє з воднем за високої температури, він може бути видалений з МАХ фази більш ефективно.

- вплив на властивості плівок максенів - водневе витравлювання може впливати на фізичні та хімічні властивості плівок максенів. Зокрема, цей процес може змінювати поверхневі функціональні групи плівок максенів, що може впливати на їхні хімічні властивості та взаємодію з іншими матеріалами.
- безпека та регулятивні питання водневе витравлювання вимагає високих температур і використання газу водню, який може бути вибухонебезпечним при певних умовах. Це потребує відповідних заходів безпеки при виконанні процедури.
- оптимізація процесу - водневе витравлювання може бути оптимізований для отримання бажаних результатів. Це може включати контроль над температурою витравлювання, часом експозиції, тиском водню та іншими параметрами. Зміни в цих умовах можуть впливати на швидкість витравлювання, а також на якість отриманого плівок максенів.
- постобробка – після синтезу, плівок максенів часто потребує подальшої обробки, включаючи видалення будь-яких залишкових атомів "А", а також змивання або знешкодження водню, що залишився. Це може включати використання додаткових розчинників або реагентів, а також додаткових кроків очищення або сепарації.
- характеристика та аналіз – після виробництва плівок максенів необхідно провести їх детальну характеристику. Це може включати використання різних методів, таких як рентгенівська дифрактометрія, скануюча електронна мікроскопія, спектроскопія, для визначення структури, морфології та складу плівок максенів.

Цей метод синтезу дає можливість отримати плівки максенів з різноманітними властивостями, залежно від обраної МАХ фази та умов витравлювання.

2.2. Молекулярний синтез плівок максенів

Молекулярний синтез плівок максенів – це досить нова область, і ми досі досліджуємо можливості цього методу. Загалом, молекулярний синтез включає використання молекулярних або іонних сполук як вихідних матеріалів, іноді з використанням хімічних реагентів для запуску або керування реакцією.

Молекулярний синтез може дозволити більш точний контроль над структурою та складом плівок максенів, порівняно з традиційними методами, такими як високотемпературний синтез та витравлювання МАХ фаз. Наприклад, він може дозволити створювати плівки максенів з більш складними структурами або з незвичайними елементами, які можуть бути важкими для введення за допомогою інших методів.

Проте, молекулярний синтез також може бути складним і потребувати особливих умов або реагентів. Наприклад, деякі реакції можуть вимагати високих температур, або вони можуть відбуватися дуже повільно при кімнатній температурі. Крім того, деякі молекулярні або іонні сполуки можуть бути важкими для отримання або зберігання.

На даний момент вчені досліджують різні методи молекулярного синтезу для плівок максенів, і деякі з цих методів вже демонструють обіцяючі результати. Однак, вам потрібно слідкувати за останніми дослідженнями в цій області, оскільки вони продовжують розвиватися. Одним з можливих напрямків у молекулярному синтезі плівок максенів є використання молекулярних прекурсорів, які вже містять потрібну структуру, що пов'язує металеві й неметалеві атоми в правильному порядку. Це може допомогти забезпечити більш точний контроль над структурою та складом плівок максенів, порівняно з традиційними методами.

Можливо, це могло б дозволити виробництво плівок максенів з новими або незвичайними властивостями, наприклад, з використанням металів, які не зазвичай зустрічаються в МАХ фазах, або з використанням різних неметалів для створення більш складних чи функціональних структур.

Також можливий використання молекулярного синтезу для створення міжшарових структур або гетероструктур плівок максенів, що включає в себе чергування різних типів шарів плівок максенів або поєднання плівок максенів з іншими матеріалами на молекулярному рівні.

Однак, ці методи молекулярного синтезу все ще є на стадії дослідження, і вони можуть вимагати додаткових досліджень та розвитку, перш ніж вони стануть практично здійсненими. Молекулярний синтез також може вимагати особливих умов або реагентів, які можуть бути складними для забезпечення або можуть бути високими з точки зору вартості. Отже, поки що невідомо, наскільки широко ці методи будуть застосовуватися в майбутньому.

Ще одним цікавим напрямком в молекулярному синтезі плівок максенів може бути створення молекулярних шарів чи наноструктур через самоорганізацію або самозбірку. Це може включати використання молекулярних прекурсорів, які автоматично формують властиву шарувату структуру плівок максенів під впливом відповідних стимулів, таких як зміна температури, внесення розчинника або використання поля. Наприклад, можна використовувати молекули, які містять атоми 'M', 'X' та 'A' в правильному порядку, і які можуть взаємодіяти одна з одною через хімічні або фізичні зв'язки, щоб автоматично формувати шарувату структуру.

Цей метод може надати додатковий рівень контролю над структурою та властивостями плівок максенів а також може дозволити створення більш складних чи незвичайних структур. Проте, такі методи також можуть бути виключно складними, і вони можуть вимагати детального розуміння властивостей молекулярних прекурсорів та умов, що сприяють самоорганізації. Як і в інших випадках молекулярного синтезу, ці методи досі знаходяться на стадії дослідження, і додаткові дослідження потрібні для визначення їх потенціалу та обмежень.

2.3. Електрохімічний синтез плівок максенів.

Електрохімічний синтез - це альтернативний підхід до виробництва плівок максенів, який використовує електричний струм для видалення атомів "А" з МАХ фази. Цей метод використовує принципи електрохімії, особливо процеси окиснення та відновлення, для керування хімічними реакціями. Розглянемо основні етапи процесу:

- підготовка електроліту - електроліт, який може бути кислотою або базою, готується для занурення туди проби МАХ фази. Електроліт має бути здатний на видалення атомів "А" з МАХ фази;
- електрохімічний етчінг - проба МАХ фази підключається до джерела струму як анод або катод (в залежності від характеристик МАХ фази та електроліту). При застосуванні струму, атоми "А" окислюються і відділяються від структури МАХ фази;
- видалення плівок максенів - після завершення електрохімічного витравлювання, отриманий плівок максенів може бути відділений від електроліту, промитий та висушений для подальшої обробки або дослідження;
- оптимізація процесу - існують декілька параметрів, які можна регулювати під час електрохімічного синтезу плівок максенів для досягнення оптимальних результатів. Це включає в себе час витравлювання, напругу, що застосовується, концентрацію та тип електроліту, а також температуру процесу. Керування цими параметрами може допомогти вплинути на швидкість і глибину витравлювання, а також на кінцеві властивості отриманих плівок максенів;
- безпека та регулювання - як і в інших методах синтезу плівок максенів, безпека є важливим питанням при електрохімічному синтезі. Це включає в себе відповідне керування електричним струмом, роботу з хімічними реагентами та утилізацію відходів;
- постобробка та очищення - після процесу електрохімічного витравлювання, плівок максенів потребує додаткової обробки. Це може включати видалення будь-яких залишкових атомів "А", промивання та висушування плівок максенів, а також можливе повторне експонування до

електрохімічного витравлювання, якщо необхідно досягнути більш глибокого витравлювання;

- Характеризація – подібно до інших методів синтезу, після електрохімічного синтезу необхідно провести ретельну характеризацію плівок максенів. Такі методи, як рентгенівська дифрактометрія, спектроскопія, електронна мікроскопія та інші, використовуються для визначення структури, складу та інших властивостей плівок максенів.

Цей підхід до синтезу плівок максенів дозволяє використовувати вигоди електрохімії для ефективного контролю над процесом витравлювання. Хоча цей метод має свої власні виклики та обмеження, він може бути корисним для виробництва плівок максенів з специфічними властивостями або для дослідження нових можливостей в області.

Основні переваги електрохімічного синтезу включають його простоту, високу ефективність та можливість точного керування процесом за допомогою регулювання струму та напруги. Проте, цей метод також може бути обмежений у відношенні до деяких типів MAX фаз, і додаткові дослідження можуть бути потрібні для визначення його загального потенціалу.

РОЗДІЛ 3

ОБГОВОРЕННЯ ЗАСТОСУВАНЬ В ЕЛЕКТРОНІЦІ

3.1. Застосування в гнучкій електроніці та енергетиці

Різноманітні методи синтезу були розроблені для створення плівок максенів, включаючи безводне травлення та травлення розплавленими солями. Це надало MXenes багатofункціональну хімію поверхні, структуру та бажані властивості. Завдяки чудовим електрохімічним характеристикам, плівок максенів можуть використовуватися як перспективні матеріали для енергетичних пристроїв, зокрема для гнучких електронних приладів (рис.3.1). Для досягнення прогресу у гнучкій електроніці необхідно виготовляти чітко визначені і керовані мініатюрні гнучкі електронні пристрої. Це один із ключових аспектів побудови електронних схем у розвиваючій галузі гнучкої електроніки.

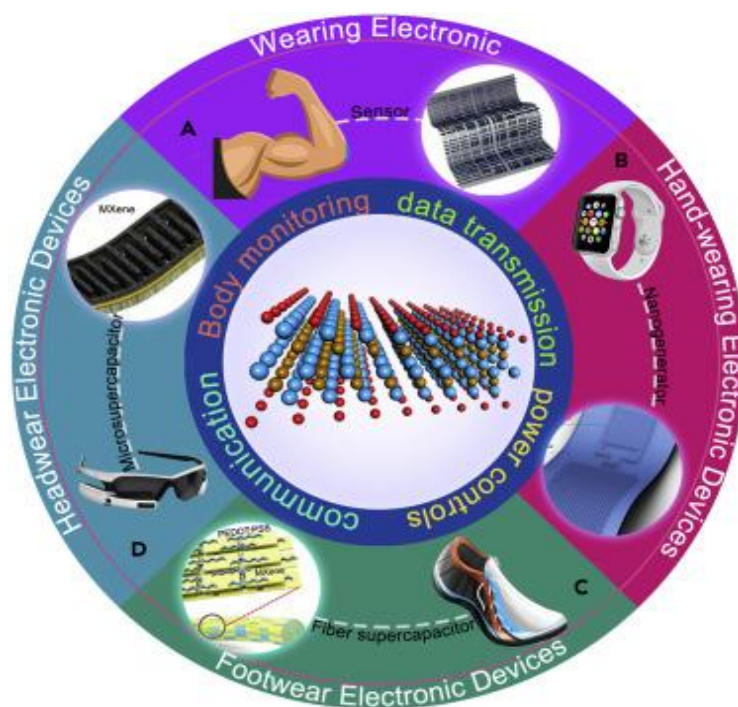


Рис.3.1. Застосування 2D-матеріалів на основі МХену в електронних пристроях, що носяться на людині [4]: а – сенсор;

b - наногенератор; c - волоконний суперконденсатор.
d - мікро-суперконденсатор

Вимоги до характеристик електронних пристроїв, таких як накопичувачі енергії, датчики, збирачі енергії та монітори стану здоров'я, змушують нас зосередитися на розробці нових гнучких електронних матеріалів з кращою продуктивністю, довговічністю та механічною стійкістю. Це можливо завдяки розвитку 2D матеріалів, таких як дихалькогеніди перехідних металів (TMD – transition metal dichalcogenides), оксиди (TMO - аббревіатура англійською), гексагональний нітрид бору (h-BN), перовскіти, металоорганічні каркаси та ін. Однак, більшість цих матеріалів мають або низьку власну електронну провідність, або механічну нестабільність, що потребує використання електродних добавок, які ускладнюють процес виготовлення та негативно впливають на роботу електронних пристроїв. Отже, розробка 2D матеріалів з надійною електронною провідністю та механічними властивостями має вирішальне значення для створення гнучких електронних пристроїв, наступного покоління [3,10,8].

Однак, з появою плівок максенів, у науковців з'явилася нова надія на досягнення цих цілей. Плівки максенів, які відносяться до класу 2D наноматеріалів, володіють багатообіцяючим потенціалом для використання в електроніці та сенсорній техніці. Методи синтезу плівок максенів стали більш розвиненими, що дозволило отримати матеріали з різними структурами і властивостями. Ці матеріали володіють високою електропровідністю, механічною стійкістю, а також добрими електрохімічними властивостями [4].

Застосування плівок максенів в гнучких електронних пристроях вже досліджувалося. Вони можуть бути використані як матеріали для накопичувачів енергії, сенсорів, дисплеїв та інших електронних пристроїв. Наприклад, плівок максенів можуть бути використані як аноди у літєвих акумуляторах, завдяки своїм високим електрохімічним властивостям, що дозволяє отримати більше енергії при зарядці. Вони також можуть бути

використані як матеріали для гнучких дисплеїв та сенсорів, завдяки своїй механічній стійкості та гнучкості.

У зв'язку з цим, можна сказати, що плівок максенів відкривають нові можливості для розвитку гнучкої електроніки та сенсорної техніки. Їхні унікальні властивості дозволяють створювати електронні пристрої, які були неможливі для створення раніше. Ці матеріали мають великий потенціал для застосування в різних галузях, від енергетики до медицини [10,8].

Плівки максенів, що мають глиноподібну структуру і виготовлені з фтористих солей і HCl, можуть бути створені у вигляді провідного твердого тіла або розкратані у тонкі листи, які є перспективними для розробки гнучких електронних пристроїв. Cl-кінцеві плівки максенів покращують електрохімічні властивості і є потенційно перспективними для зберігання енергії, оскільки цей плівок максенів є більш стабільним, ніж F-кінцеві плівки максенів. Також було виявлено, що іонно-інтеркальований $Ti_3C_2T_x$ має вищу об'ємну ємність, тому його можна синтезувати за допомогою багатьох підходів, наприклад, використовуючи LiF і HCl як травителі для травлення ОЦК-фази. Нітридні плівки максенів перехідних металів є придатними кандидатами на роль електродів в електрохімічних конденсаторах, оскільки вони мають вищу електронну провідність, ніж карбідні плівки максенів. З точки зору широкомасштабного застосування, методи травлення лужними розчинами мають численні переваги порівняно з травленням, що містить HF, включаючи вищу продуктивність, нижчу вартість та більшу безпеку і легке масштабування. Однак, наразі сучасні дослідження в галузі плівок максенів все ще знаходяться на ранній стадії, тому деякі теоретичні аспекти залишаються недослідженими, а точні властивості нових матеріалів на основі плівок максенів, що з'являються, можуть бути недооцінені через неоптимальні умови синтезу [4,18,16].



Рис.3.2. Застосування 2D-матеріалів плівок максенів в енергетиці [10]

Як приклад розглянемо застосування плівок максенів енергетиці (рис.3.2). Ковалентні органічні каркаси (КОК), особливий клас пористих матеріалів, що демонструють точну модульність і кристалічність, і двовимірні (2D) плівки максенів, високопровідні, атомно-шаруваті карбіди, нітриди або карбонітриди перехідних металів, є двома цікавими класами передових матеріалів, які останнім часом інтенсивно досліджуються для зберігання енергії. Завдяки великій площі поверхні і пористості ОЦК та високій електропровідності в поєднанні з високо окислювально-активними поверхнями.

Плівки максенів продемонстрували великий потенціал у застосуванні для зберігання енергії, таких як акумулятори і суперконденсатори. Однак їхні електрохімічні характеристики обмежуються кількома притаманними їм проблемами, такими як схильність до переукладання листів максенів і низька провідність COF при індивідуальному застосуванні. Поєднання плівок максенів і COF в гетероструктури і їх використання в якості єдиного електрода допомагає подолати проблеми, пов'язані з поліпшенням можливостей зберігання енергії [10, 19].

3.2. Сенсори та польові транзистори на основі плівок максенів

Як приклад розглянемо високоселективні сенсори газу H_2S на основі максен-органічних композитів $Ti_3C_2T_x$. Вони економічно вигідними та високоефективними, важливі для відстеження стану здоров'я людей та оцінки стану навколишнього середовища. Двовимірні карбіди і нітриди перехідних металів, відомі як плівки максенів, вважаються потенційно вигідними для використання в газових детекторах, завдяки їх високій провідності та значному обсязі поверхневих функціональних груп. Проте, в основному їх досліджували для виявлення NH_3 та ін. (рис. 3.3), і хоча результати були в цілому позитивними, вони не показали високу селективність до конкретних газів [17].

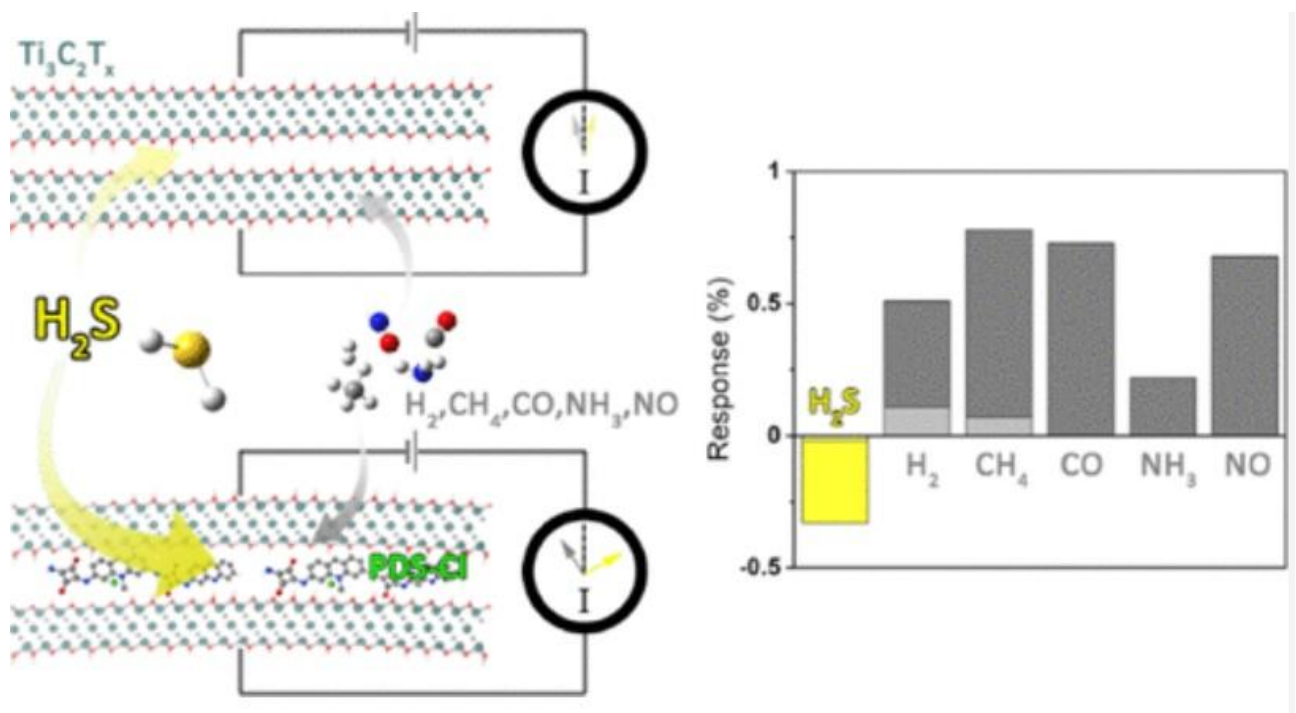


Рис.3.3. Застосування плівок максенів в сенсорах [17]

У цьому дослідженні ми вказуємо на відсутність позитивної реакції чистих тонких плівок $Ti_3C_2T_x$ на газ H_2S (на відміну від інших тестованих газів), а також на подальшу оптимізацію сенсора через створення композиту з шарів $Ti_3C_2T_x$ і кон'югованих полімерів (PDS-Cl) з полярно зарядженим азотом.

Цей композит, зберігаючи високу селективність базового $Ti_3C_2T_x$, демонструє чутливість до 2% H_2S при 5 ppm (що є покращенням чутливості в 30 разів) і має низький поріг виявлення 500 ppb. Крім того, наші обчислення, зроблені на основі теорії функціоналу густини, вказують, що для точного опису механізму зондування та селективності сенсора, що відповідає експериментальним результатам, необхідно враховувати комбінацію поверхневих функціональних груп плівок максенів.

Тому це дослідження розширює область використання композитів на основі плівок максенів для сенсорів H_2S і дає більше інформації про механізми їх газового зондування.

Альтернативно, плівок максенів можуть бути використані в сенсорах для виявлення шкідливих газів, таких як аміак або сірководень, в робочому оточенні. Завдяки високій поверхневій площі та присутності функціональних груп на поверхні, плівки максенів можуть забезпечити високу чутливість та специфічність для цих газів, допомагаючи захистити працівників від потенційно шкідливих умов. Незважаючи на значний потенціал, дослідження використання плівок максенів в газових сенсорах все ще знаходяться на початкових стадіях, і багато ще є для вивчення щодо того, як найкраще використовувати ці матеріали в цій області.

Плівки максенів карбід титану в двовимірному (2D) форматі ($Ti_3C_2T_x$) приваблює інтерес через свої унікальні властивості та обширні можливості використання. Розмір 2D листів визначає багато характеристик компільованих плівок, волокон та 3D структур, тому є важливим параметром. Збільшення поперечного розміру шарів плівок максенів може поліпшити як їхній збір, зокрема, що стосується контакту та вирівнювання між шарами, так і базові дослідження на рівні окремих шарів, що сприяє легкій формуванню візерунків та вивченню внутрішніх фізичних властивостей плівок максенів. Одним із способів збільшення розміру шарів отриманого плівок максенів є збільшення середнього розміру початкової MAX-фази [19].

В даному дослідженні ми демонструємо, що техніка, яка використовується для наступного кроку в процесі синтезу - відшаровування багат шарового плівок максенів на окремі нанолисти - має значний вплив на бічний розмір отриманих шарів. Був розроблений неагресивний метод відшаровування, який запобігає руйнуванню шарів і дозволяє зберегти їх розмір. Використовуючи цей метод у комбінації з грубозернистим прекурсором Ti_3AlC_2 MAX-фази, ми змогли отримати окремі шари з поперечним розміром до 40 мкм. Ці шари можуть використовуватися для створення структур з багатьма контактами та виробництва полевих транзисторів для багатозондових електричних вимірювань та інших вимірювань. Ці відкриття підкреслюють важливість контролю процесу відшаровування для отримання великих шарів плівок максенів та поліпшення характеристик матеріалів та пристроїв на їх основі [19].

Електронно-мікроскопічна характеристика фази MAX Ti_3AlC_2 (рис.3.4) і великих пластівців максенів, розподіл за розмірами частинок фази MAX, одношарових пластівців плівок максенів, виготовлених методом м'якого розшарування, оптична мікроскопія великих пластівців максенів, нанесених методом спінового напилення з різною швидкістю, оптична мікроскопія *in situ* зістареного зразка після висихання, оптична мікроскопія великих пластівців, виготовлених з фракції фази MAX розміром 20-38 мкм, протравленої впродовж 72 годин і розшарованої за допомогою методу м'якого розшарування [19].

Електронна мікроскопічна характеристика фази Ti_3AlC_2 MAX та великих пластівців максенів, осаджених на мереживну TEM-сітку з вуглецевим покриттям.

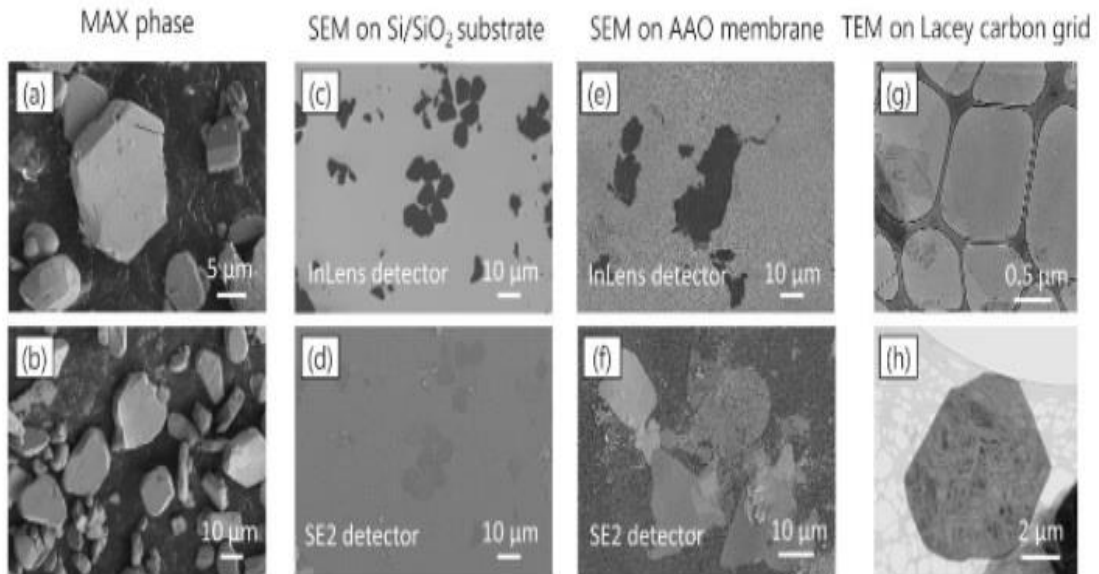


Рис. 3.4. СЕМ- зображення великих пластинок максенів [13]: a,b – СЕМ- зображення фази MAX; c,d – СЕМ-зображення великих пластинок, осаджених на підкладку Si/SiO₂ і знятих за допомогою двох різних детекторів (InLens і SE2); e,f – СЕМ-зображення великих пластинок, осаджених на анодні мембрани з оксиду алюмінію (AAO), отримані за допомогою двох різних детекторів (InLens і SE2); g,h – TEM-зображення великих пластинок

Більші плівок максенів пластівці, отримані за допомогою цього підходу, мають потенціал для розвитку в напрямку більш продуктивних та ефективних пристроїв. Вони можуть привести до збільшення енергоефективності, поліпшення ємності зберігання енергії та зміцнення механічних характеристик. Крім того, більший розмір пластівців сприяє збільшенню області поверхні для хімічного модифікування, відкриваючи нові можливості для розробки нових композитних матеріалів на основі плівок максенів.

3.3. Використання у наномедицині

Інтеграція різних двовимірних (2D) кристалів є дуже бажаною для розширення їх використання в електроніці наступного покоління. 2D карбіди,

нітриди та карбонітриди перехідних металів, як нові члени сім'ї 2D матеріалів, є перспективними кандидатами для 2D електродів завдяки їх високій провідності та стійкості. Проте, інтеграція плівок максенів з іншими 2D напівпровідниками була недостатньо розвинена через обмеження методів етапів травлення для синтезу плівок максенів. Дослідження в синтезі атомного заміщення [14] дозволили отримати ультратонкі нітриди перехідних металів зі структурами ван-дер-Вальса (TMN) шляхом перетворення дихалькогенідів перехідних металів (TMD), що відкриває можливості поєднання TMD з TMN через контрольовану часткову конверсію. У цій роботі наведено дослідження процесу атомного заміщення від напівпровідникового MoS_2 до металевого MoN та реалізували як латеральні, так і вертикальні гетероструктури MoN-MoS_2 з використанням крайової та поверхневої епітаксії відповідно. Дослідження структурної еволюції від MoS_2 до MoN за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії (рис.3.5) з високою роздільною здатністю вказують на наявність атомно-зв'язкового інтерфейсу для латеральних гетероструктур та муарового візерунка для вертикальних гетероструктур [14].

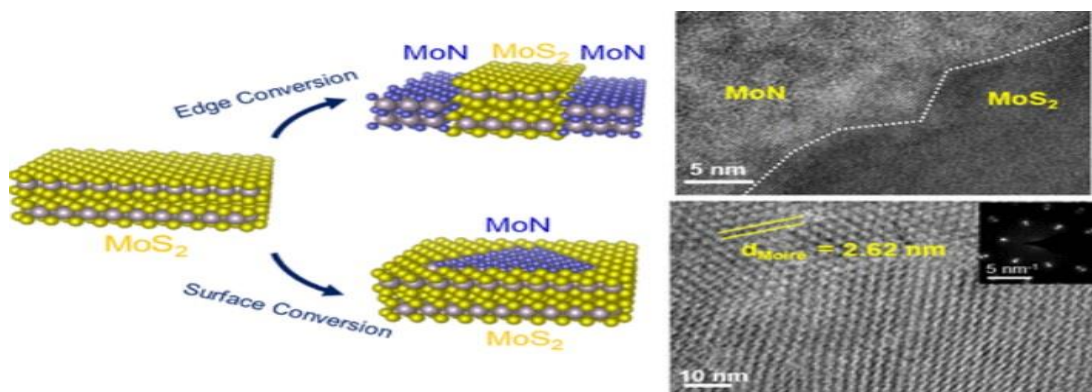


Рис.3.5. Схема структурної еволюції від MoS_2 до MoN

Поява двовимірних (2D) матеріалів викликала значний інтерес до їх потенційного застосування в наномедицині та біоматеріалах в надії, що вони зможуть подолати деякі внутрішні обмеження традиційних терапевтичних

матеріалів. Плівки максенів, нове сімейство 2D матеріалів, в основному виготовлених з карбідів/нітридів перехідних металів, привернули значний інтерес до біомедичних застосувань завдяки своїм унікальним фізико-хімічним властивостям. Чудова здатність плівок максенів перетворювати фототермічну енергію дозволяє проводити лікування фотонною гіпертермією у другому ближньому інфрачервоному біовікні з глибоким проникненням у тканини. Різноманітний вибір металевих елементів у плівках максенів наділяє їх здатністю діяти як контрастні речовини для комп'ютерної томографії та магнітно-резонансної томографії. З покращенням розуміння патологічних характеристик, бажані властивості та характеристики наномедицини та біоматеріалів стали більш комплексними, що навряд чи може бути досягнуто за допомогою одних тільки плівок максенів [20].

Різноманітний склад поверхні дозволяє налаштовувати ширину забороненої зони та ефект поверхневого плазмового резонансу, що є важливим для нанодинамічної терапії. Елементи перехідних металів у складі плівок максенів можуть надавати їм ферментативної активності для нанокаталітичної терапії. Плівки максенів також мають сприятливу біорозкладність і біосумісність, що полегшує потенційне клінічне застосування [20].

Плівки максенів, як двовимірні (2D) наноматеріали, показують великий потенціал для різноманітних застосувань в наномедицині. Ось кілька конкретних прикладів:

- плівки максенів можуть використовуватися як наноносії для цільової доставки ліків в організмі, що дозволяє точніше направляти лікарські препарати до хворобливих клітин, зменшуючи при цьому побічні ефекти;
- завдяки високому поглинанню близького інфрачервоного світла, плівки максенів можуть бути використані для фототермічної терапії, що використовує тепло для знищення ракових клітин;
- завдяки своїм електропровідним властивостям, плівки максенів можуть використовуватися в якості біосенсорів для точного виявлення біомаркерів захворювань, таких як рак або серцево-судинні захворювання;

- плівки максенів можуть бути використані для створення керованих структур, що сприяють росту та відтворенню тканин, включаючи кісткову та нервову тканини;
- плівки максенів можуть використовуватися як контрастні агенти для поліпшення якості медичного зображення в техніках, таких як магнітно-резонансна томографія (МРТ) або посилення ультразвукових сигналів

Однак, внутрішні властивості плівок максенів можуть бути недостатніми для виконання деяких специфічних вимог у передових біомедичних застосуваннях. Наприклад, терапевтична ефективність одних лише максенів може бути знижена через такі причини, як низька акумуляція наномедицини в пухлині, низька термостійкість ракових клітин і гіпоксичне мікросередовище пухлини. Крім того, біомедичне застосування плівок максенів в основному обмежується терапією раку або торакоскопією. Для вирішення цих проблем плівки максени були інтегровані з іншими функціональними компонентами. Таким чином, далі ми обговоримо стратегії виготовлення біоматеріалів на основі плівок максенів з різними розмірними структурами для широкого спектру біомедичних застосувань, починаючи від наномедицини і закінчуючи локальною терапією та регенерацією. Продемонстровано кілька методів модифікації поверхні плівок максенів для підвищення стабільності у фізіологічних середовищах. Прикрашання плівок максенів 2D наночастинками дозволяє комбінувати різні способи візуалізації та терапії. Також обговорюється інтеграція плівок максенів з іншими 2D шаруватими матеріалами для покращення терапевтичної ефективності або з 3D імплантованими матеріалами для передових застосувань [20].

ВИСНОВКИ

Плівки максенів є важливим класом матеріалів з високим потенціалом застосування в різних галузях, включаючи електроніку, оптику, фотовольтаїку та каталіз. Максени - це сполуки, які складаються з перехідних металів та оксидів, або нітридів. Однак, щоб використовувати ці матеріали в практиці, необхідно вивчити їхню структуру та фазовий склад

Для характеристики структури та фазового складу плівок максенів розглянуті різні методи, включаючи рентгенівську дифрактометрію, електронну мікроскопію та просвітну електронну мікроскопію.

Окремий розділ присвячений впливу умов синтезу на структуру та фазовий склад плівок. Обговорені фактори, такі як температура, час синтезу, концентрація реагентів та інші, які можуть змінювати характеристики плівок.

Зроблено висновки щодо структури та фазового складу плівок максенів, визначено основні фактори, що впливають на ці характеристики. Вказано на перспективи подальших досліджень у цьому напрямку та потенційні застосування плівок максенів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Promises and prospects of two-dimensional transistors / Y. Liu, X. Duan, H.J. Shin et al. // *Nature*. – 2021. – V. 591. – P. 43–53.
2. Вакуумное испарение / Л. Майссел, Р. Глэнг // *Технология тонких пленок*, 1977. – Т1. – 750 с.
3. What are MXenes ? / Terrance Barkan // *Association MXene*, April 16, 2021.
4. Communication issues in high-density deployments of wearable wireless devices / A. Pittaev, K. Jonson, S. Anreyev, Y. Kucheryavy // *IEEE Wirel. Commun.* – 2015. – 2,11 . – P.12-18.
5. Berger M. *Nanoengineering: The Skills and Tools Making Technology Invisible*, 2019 .– 446 p.
6. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 / M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser et al. // *Adv. Mater.* . – 2011. – 23 p.
7. Improved synthesis of Ti_3C_2Tx MXenes resulting in exceptional electrical conductivity, high synthesis yield, and enhanced capacitance / S.Zeraati, S.A. Mirkhani, P. Sun et al. // *Nanoscale*. – 2021. – 6.
8. Functional two-dimensional high-entropy materials / S.K. Nemani, M. Torkamanzadeh, B.C. Wyatt et al. // *Commun Mater.* – 2023. – 4. – P.16.
9. Fundamentals of MXene synthesis / K.R.G. Lim, M. Shekhirev, B.C. Wyatt et al. // *Nat. Synth.* . – 2022. – 1. – P. 601–614.
10. Covalent Organic Frameworks (COFs)/MXenes Heterostructures for Electrochemical Energy Storage / Kallayi Nabeela, Rakesh Deka, Zahir Abbas et al. // *Cryst. Growth Des.* –2023. – 23, 5. – P. 3057–3078.
11. Polar Optical-Phonon Dominated Electrical Transport in Ti_2CO_2 MXene / Liyu Peng, Yongda Huang, Jian Zhou, Zhimei Sun // *J. Phys. Chem. C* – 2023. –127, 6. – P.3349–3354.
12. Safe Synthesis of MAX and MXene: Guidelines to Reduce Risk During Synthesis / C. E. Shuck et al. // *ACS Chem. Health Saf.* – 2021. – 28 (5). – P. 326-328.

13. High-throughput computational discovery of ternary-layered MAX phases and prediction of their exfoliation for formation of 2D MXenes / R. Khaledialidusti, M. Khazaei, S. Khazaei, K. Ohno // *Nanoscale*. – 2021. – 15. – P. 7294–7307.
14. MXenes: Synthesis, structures, and applications / U. Rahman, M. Hamayun, U. Ghani et al. // *Molecules*. – 2022. – 27(15). – P. 4909.
15. Two-dimensional MXenes and their applications / G. Shan, Z. Ding, Y. Gogotsi // *Front. Phys.* 2023. – 18. – P. 13604.
16. Layer-by-Layer Assembly-Based Heterointerfaces for Modulating the Electronic Properties of Ti_3C_2Tx MXene. / Keshab Karmakar, Prakash Sarkar, Jenifar Sultana, Narendra Kurra, K. D. M. Rao. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2021. – 49p.
17. Tunable Graphene Nitrocellulose Temperature Alarm Sensors / W. Wei, Y. Yi, J. Song et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2022. – 14, 11. – P. 13790–13800.
18. MXene-based materials for electrochemical energy storage *Energy* / X. Zhang, Z. Zhang, Z. Zhou // *J. Energ. Chem.* – 2018. – 27. – P. 73-85.
19. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors / G. Wang, L. Zhang, J. Zhang // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – 2. – P. 797-828.
20. Recent advances in flexible sensors for wearable and implantable devices / C. Pang, C. Lee, K.-Y. Suh // 2013. – P. 1429-1441.
21. Bifunctional Smart Hydrogel Dressing with Strain Sensitivity and NIR-Responsive Performance / Fan Hao, Liangyu Wang, Binling Chen, Lin Qiu, Jun Nie, Guiping Ma. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2021. – 13p
22. Theoretical Insights into MXene Termination and Surface Charge Regulation. / Xuepeng Wang, Gary M.C. Ong, Michael Naguib, Jianzhong Wu // *The Journal of Physical Chemistry*. – 2021. – 125 (39) . – P. 21771-21779.

23. Host–Guest Intercalation Chemistry in MXenes and Its Implications for Practical Applications. / Hongwu Chen, Hongyun Ma, Chun Li // ACS Nano. – 2021. – 15 (10) . – P.15502-15537.
24. Microscale Curling and Alignment of Ti₃C₂T_x MXene by Confining Aerosol Droplets for Planar Micro-Supercapacitors. / Yu Wu, Danjiao Zhao, Jidi Zhang, Aiping Lin, Yu Wang, Lei Cao, Shufen Wang, Shixian Xiong, Feng Gu. // ACS Omega. – 2021. – 6 (48) . – P. 33067-33074.
25. Emerging MXene@Metal–Organic Framework Hybrids: Design Strategies toward Versatile Applications. / Haneesh Saini, Nikitha Srinivasan, Veronika Šedajová, Mandira Majumder, Deepak P. Dubal, Michal Otyepka, Radek Zbořil, Narendra Kurra, Roland A. Fischer, Kolleboyina Jayaramulu. // ACS Nano . – 2021. – 15 (12) . – 18742-18776.
26. Self-Powered Monitoring of Ammonia Using an MXene/TiO₂/Cellulose Nanofiber Heterojunction-Based Sensor Driven by an Electrospun Triboelectric Nanogenerator. / Sagar Sardana, Harpreet Kaur, Bindiya Arora, Dinesh Kumar Aswal, Aman Mahajan // ACS Sensors. – 2022. – 7 (1) . – P.312-321.
27. Scaled Deposition of Ti₃C₂T_x MXene on Complex Surfaces: Application Assessment as Rear Electrodes for Silicon Heterojunction Solar Cells / Erkan Aydin, Jehad K. El-Demellawi, Emre Yarali, Faisal Aljamaan, Simone Sansoni, Atteq ur Rehman, George Harrison, Jingxuan Kang, Abdulrahman El Labban, Michele De Bastiani, Arsalan Razzaq, Emmanuel Van Kerschaver, Thomas G. Allen, Omar F. Mohammed, Thomas Anthopoulos, Husam N. Alshareef, Stefaan De Wolf // ACS Nano . – 2022. – 16 (2) . – P.2419-2428.
28. Straintronic Effect on Phonon-Mediated Superconductivity of Nb₂CT₂ (T = O, S, Se, or Te) MXenes. / Sheng-Yan Wang, Chen Pan, Hui Tang, Hong-Yun Wu, Guo-Yong Shi, Kun Cao, Hong Jiang, Yue-Hua Su, Chao Zhang, Kai-Ming Ho, Cai-Zhuang Wang // The Journal of Physical Chemistry C . – 2022. – 126 (7) . – P. 3727-3735.

29. Degradable $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene Nanosheets Containing a Lignin Polyurethane Photothermal Foam (LPUF) for Rapid Crude Oil Cleanup. / X. Ma, K. Chen, S. Li et al. // *ACS Applied Nano Materials*. – 2022. – 5 (2) . – P. 2848-2858.
30. Atomic-Scale Understanding of Li Storage Processes in the Ti_4C_3 and Chemically Ordered $\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{C}_3$ MXenes: A Theoretical and Experimental Assessment. / Daniel Maldonado-Lopez, Jassiel R. Rodriguez, Vilas G. Pol et al. // *ACS Applied Energy Materials* . – 2022. – 5 (2) . – P. 1801-1809.
31. Two-Dimensional Ti_3C_2 MXene for High-Resolution Neural Interfaces. / N. Driscoll, A. G. Richardson, K. Maleski et al. // *ACS Nano*. – 2018. – 12. – P. 10419– 10429.
32. Metal Carbides and Nitrides (MXenes) for Energy Storage. *Nat. Rev. Mater.* / Anasori, B.; Lukatskaya, M. R.; Gogotsi, Y. // *2D* . – 2017. – 2. – 16098.
33. *2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes) Structure, Properties and Applications*; Springer: Cham, Switzerland / B. Anasori, Y. Gogotsi // 2019.
34. Covalent Surface Modifications and Superconductivity of Two-Dimensional Metal Carbide MXenes / V. Kamysbayev, A.S. Filatov, H. Hu et al. // *Science*. – 2020. – 369. – P. 979– 983.
35. Activating the I^0/I^+ Redox Couple in an Aqueous I_2 -Zn Battery to Achieve a High Voltage Plateau / X. Li, M. Li, Z. Huang et al. // *Energy Environ. Sci.* – 2021. – 14. – P.407– 413.

ДОДАТОК А

СЛАЙДИ ПРЕЗЕНТАЦІЇ ДО РОБОТИ