

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

МАГИСТЕРСКАЯ РАБОТА

**«ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ЛАЗЕРНО-
ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА»**

Выполнил студент
205М группы
Кузнецов Лев Георгиевич

Научный руководитель
Свяховский Сергей Евгеньевич

Допущен к защите «_____» _____ 2022 г.

Заведующий кафедрой общей физики
д.ф.-м.н., профессор А.М. Салецкий

Москва
2022

Содержание

Введение	3
Глава 1	5
Исследуемый материал	5
1.1 Получение оксида графена	5
1.2 Методы восстановления GO. Механизм лазерного восстановления.....	6
1.3 Исследования rGO и его применение	7
Глава 2	10
Газовые сенсоры на основе графена.....	10
Типы сенсоров на основе графена и механизм их работы	10
Газовые сенсоры на основе графена, легированного металлами.....	12
Газовые сенсоры на основе графена, легированного полимерами.....	15
Газовые сенсоры на основе графена, легированного оксидами металлов.....	17
Глава 3	24
Математическая модель распределения температуры в плёнках при лазерном восстановлении	24
Измерение температуры лазерного восстановления.....	26
Глава 4	28
Экспериментальная часть.....	28
Анализ распределения размеров частиц при помощи динамического рассеяния света	28
Заключение	34
Список литературы	35

Введение

Графен благодаря своей структуре, высокой проводимости, большой удельной поверхности, стабильности при комнатной температуре является превосходной платформой для газовых сенсоров. Существует два типа подхода для синтеза графена: «снизу-вверх» и «сверху вниз». Так называемый «метод скотча», при котором графен получается механическим отслоением монослоёв графита, с помощью которого он был впервые получен группой Новосёлова [1] прост и не требует специальных приспособлений, однако малоприменим в производстве и ограничен лабораторными исследованиями. Довольно широко в производстве используется метод химического осаждения из паровой фазы. Ко второму типу относится получение графеноподобного материала путём восстановления оксида графена – мономолекулярного слоя атомов углерода с присоединёнными на поверхности различными кислородными группами. Оксид графена можно довольно просто и экономично синтезировать из графита путём расслоения последнего методом Хаммерса [2], после чего его можно различными способами восстановить удалив с его поверхности оксидные группы. Существует множество методов восстановления оксида графена, таких как термический [3], химический [4], микроволновый [5], лазерный [6], из которых нами был выбран метод лазерного восстановления, потому как он является быстрым, эффективным и гибким в регулировке параметров восстановления.

В атмосфере различных газов на поверхности восстановленного оксида графена могут адсорбироваться молекулы газа. В результате этого процесса изменяются его проводящие свойства, что позволяет использовать его в качестве газового сенсора. Отклик датчика на основе оксида графена зависит от состава и концентрации кислородных групп на его поверхности. Поскольку разные группы на его поверхности имеют различные энергии связи, регулируя параметры лазерного восстановления, можно получать датчики с различными параметрами. Также для лучшего отклика на конкретные газы rGO можно легировать другими различными металлами, оксидами металлов и полимерами [7,8].

Целью данной работы является исследование различных температурных режимов на восстановление оксида графена в атмосфере воздуха при комнатной температуре 20-28 градусов Цельсия при помощи наносекундного импульсного инфракрасного лазерного излучения.

Для достижения этой цели необходимо выполнить следующие задачи:

- 1) Построить математическую модель нагрева плёнок GO в ходе лазерного восстановления и с её помощью оценить температуру при которой происходит восстановление.
- 2) Экспериментально оценить температуру лазерного восстановления измерив спектр излучения вспышки при лазерном восстановлении и аппроксимировав его спектром АЧТ.
- 3) Восстановить плёнки оксида графена при различных параметрах, получить растворы наночастиц графена.
- 4) Проанализировать размеры получаемых кристаллитов методом корреляционной спектроскопии.

Для определения влияния условий лазерного облучения варьируются следующие параметры: частота лазерных импульсов, скорость сканирования лазерного луча. Полученные образцы диспергируются при помощи ультразвуковой обработки в водном растворе.

Для оценки температуры восстановления моделируется распределение тепла в плёнках при прохождении через них лазерных импульсов, численно решается уравнение теплопроводности.

Глава 1

Исследуемый материал

Оксид графена (GO) – мономолекулярный материал на основе углерода с присоединенными кислородсодержащими группами на его поверхности. Название «оксид» исторически сложившееся, но не корректное имя. Помимо эпоксидных групп, оксид графена может содержать карбонильные ($C=O$), гидроксильные ($-OH$), фенольные группы.

Оксид графена представляет собой мономолекулярный слой оксида графита, который был получен ещё в 1859 году химиком Бенджаменом С. Броуди [9] при обработке графита смесью хлората калия с азотной кислотой. Спустя век в 1958 году Вильям Хаммерс и Ричард Офферман предложили [2] более быстрый и эффективный процесс с использованием серной кислоты, нитрата натрия и перманганата калия, который в различных модификациях используется до сих пор. Оксид графита имеет слоистую структуру сходную с графитом, но плоскости атомов углерода в нём отделяет большое количество кислородсодержащих групп, которое увеличивает расстояние между слоями и обеспечивает их гидрофильность. Благодаря этому возможно расслоение оксида графита в воде при ультразвуковом воздействии.

Структура оксида графена представляет собой графеноподобный слой атомов углерода, находящихся в sp^2 гибридизации и соединенных посредством σ - и π -связей в гексагональную кристаллическую решётку с множественными оксидными группами на поверхности. Благодаря своим кислородсодержащим группам, он обладает высокой гидрофильностью и может образовывать стабильные водные коллоиды, что обеспечивает удобные процессы на основе растворов для промышленного производства. [3,4] В отличие от графена оксид графена может быть легко функционализирован различными группами на поверхности.

1.1 Получение оксида графена

Существует ряд методов получения оксида графена, среди которых наиболее популярен метод Хаммерса [2] и его модификации [10].

Сырьем для синтеза модифицированным методом Хаммерса является графит, состоящий из тесно уложенных отдельных слоев графена. В этом методе графит смешивают с концентрированной серной кислотой (H_2SO_4), нитратом натрия ($NaNO_3$) и перманганатом калия ($KMnO_4$), после чего его графеновые слои окисляются активным окислителем, обычно гептоксидом димарганца (Mn_2O_7), который является результатом реакции $KMnO_4$ с H_2SO_4 . Добавление $NaNO_3$ еще больше увеличивает межслойное расстояние между графеновыми листами и усиливает окисление. Таким образом можно выделить три основных этапа синтеза GO: проникновение H_2SO_4 , окисление графита и расслоение в воде для последующей обработки ультразвуком. [11]

1.2 Методы восстановления GO. Механизм лазерного восстановления

Для получения материала, схожего по свойствам с графеном, GO требуется восстановить.

Существуют различные методы термического восстановления GO. Чжонцин Вей с соавторами сообщили о способе локальном термическом восстановлении оксида графена с наноскопическим разрешением с помощью нагреваемого наконечника атомно-силового микроскопа. [3]. Восстановление при этом начинается с температуры 100 °С.

Ранее было показано, что химическое восстановление оксида графена наиболее эффективно проводить при помощи гидрозин-гидрата ($\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [12]. В этой процедуре диспергированные растворы GO смешивают с гидразин-гидратом и нагревают при температуре 100 °С в течении 24 часов. При этом восстановленный оксид графена выпадает в осадок.

Дэмиен Вуари и соавторы сообщили о восстановлении оксида графена при помощи микроволновых импульсов длительностью 1-2 секунды в обычной микроволновой печи, работающей при 1000 Вт [5]. Восстановленный оксид графена при этом, согласно измерениям рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) содержал около 4% его начальных оксидных групп.

Лазерное восстановление GO может проводиться как в инертной атмосфере (вакуумная камера), так и в атмосфере воздуха. Этот процесс позволяет добиться локального восстановления GO на масштабах порядка микрон, что делает лазерное восстановление подходящим для изготовления микроустройств[11]. Процесс лазерного восстановления GO занимает порядка нескольких минут, что повышает эффективность производства.

Механизм лазерного восстановления обсуждался в литературе[11]. Ранее было предложено три основных механизма: фототермический эффект, фотохимический эффект и их комбинация. Заявляется, что порог редукции GO составляет около 390 нм, и восстановление GO только посредством фотохимического процесса возможно лишь при длине волны лазерного излучения меньше 390 нм. Для лазеров с большей длиной волны процесс вызывается фототермическими эффектами лазерного излучения. Для лазеров с большой длиной волны (10,6 мкм) и большой шириной импульса (14мкс) лазерное восстановление проходит при высокой температуре (>2500°С), которая может легко разорвать связи, включая C – O, C = O, C – N. Показано, что характер восстановления оксида графена зависит от энергетического потока поглощаемого веществом, который в наших режимах равен[13]

$$EF \approx \frac{f E_{pulse}}{vD} \quad (1)$$

где f – частота импульсов, E_{pulse} – энергия одиночного импульса, v – скорость сканирования лазерного луча и D – диаметр пучка.

Размеры кристаллитов лазерно восстановленного оксида графена (rGO) могут быть оценены методами рамановской спектроскопии. На рисунке 1 представлены примеры спектров комбинационного рассеяния GO и rGO, полученного при помощи наносекундного лазерного излучения инфракрасного диапазона, полученные в работе Станислава Евлашина и соавторов [13]. Пик G спектра комбинационного рассеяния соответствует кристаллическому графену, а D – свидетельствует о наличии в образце различных структурных беспорядков, примесей, в частности оксидных групп. Было установлено, что соотношение интенсивностей пиков $\frac{I_D}{I_G}$ обратно пропорционально размерам кристаллитов графена L_a [14]

$$L_a(\text{нм}) = (2.4 \times 10^{-10}) \lambda_l^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (2)$$

где λ_l – длина волны лазера в нанометрах.

В описанной работе [13], как видно из графиков (Рис. 1), размеры кристаллитов образцов после воздействия наносекундных лазерных импульсов ощутимо увеличились. Оценённый размер кристаллитов графена GO составлял около 18 нм, когда для rGO 88 нм.

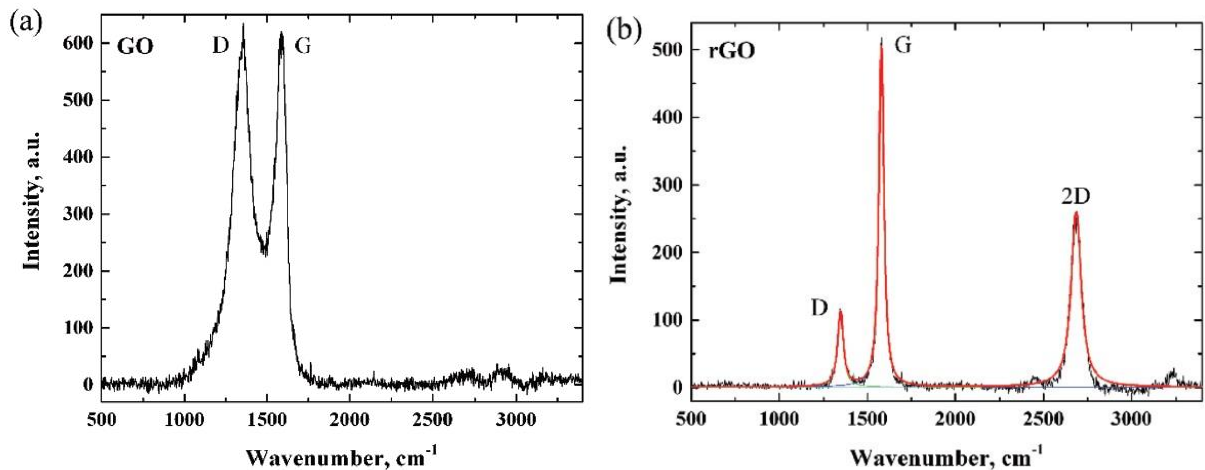


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния GO (a) и rGO (b), полученного при помощи облучения наносекундными лазерными импульсами ИК-диапазона. Изображение из статьи [1].

1.3 Исследования rGO и его применение

Лазерно восстановленный оксид графена имеет широкое применение. Гу Мин с соавторами в своей работе исследовали нелинейные оптические эффекты в плёнках оксида графена и их изменение при непрерывном увеличении потока энергии лазерного излучения [15]. В их работе величина

плотности потока восстанавливающего лазерного излучения увеличивалась с 0,03 до 57,3 мкДж/см². Изменение нелинейных свойств при этом можно разделить на четыре стадии. При потоке энергии до 15,9 мкДж/см² (стадия I) происходит насыщаемое поглощение, на что указывает кривая безапертурного Z-сканирования (рис. 2b). При дальнейшем увеличении плотности потока до 32 мкДж/см² (стадия II) наблюдается оптическое ограничение, и кривая Z-сканирования представляет собой яму (рис. 2c). С увеличением плотности потока энергии от 32 до 50 мкДж/см² (стадия III) наблюдаются нелинейные отклики. Кривая Z-сканирования расширяется (рис. 2d), что свидетельствует о начале восстановления оксида графена. Таким образом, можно говорить о пороговом значении плотности потока энергии для начала восстановления. При значении плотности потока больше 50 мкДж/см² (стадия IV) образуется rGO, на что указывает появление полосы 2D в рамановском спектре (черная полоса на рис. 2f). Кривая безапертурного Z-сканирования при этом продолжает расширяться (рис. 2e).

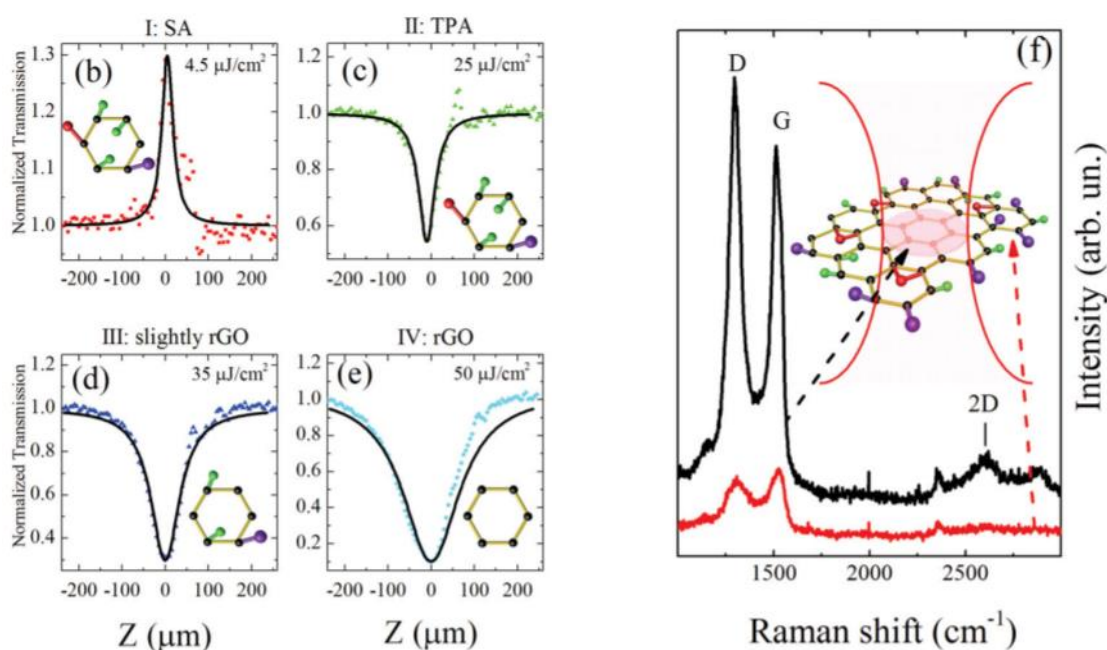


Рис. 2 (b-e) Графики безапертурного Z-сканирования на стадиях (I-IV), (f) рамановский спектр rGO (стадия IV) [15]

Также в ходе восстановления GO происходит смена знака нелинейной части показателя преломления n_2 , что видно из графиков апертурного Z-сканирования (рис. 3 a-d). На первых двух стадиях пик следует за долиной, что свидетельствует о положительном n_2 , затем после переходной третьей стадии на четвертой n_2 становится отрицательным (долина следует за пиком).

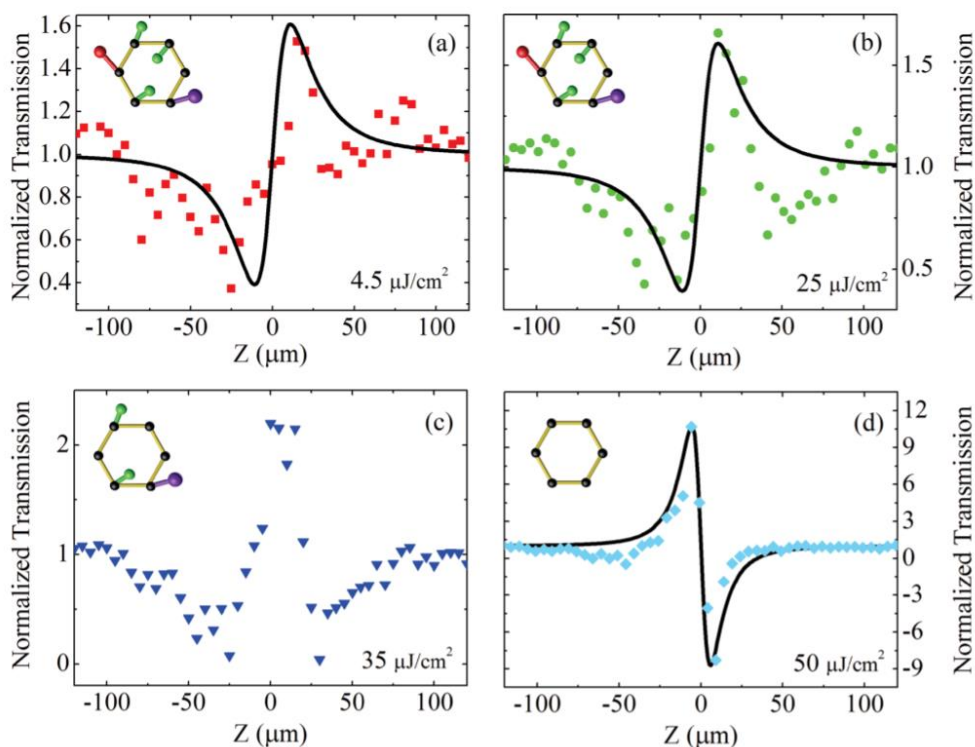


Рис. 3 Графики апертурного Z-сканирования на стадиях (I-IV) [12]

В результате во время перехода от GO к rGO нелинейную часть показателя преломления можно настраивать путем регулировки входной плотности лазерного излучения.

Эта группа также представила тонкую (около 200 нм) плоскую линзу GO, произведённую при помощи лазерного восстановления.[16] Плоская линза была изготовлена в пленке GO путем записи субмикрометровых концентрических колец лазером, преобразуя пленку GO в rGO. Поскольку толщина пленки, показатель преломления и коэффициент пропускания rGO настраиваются путем регулировки мощности лазера, плоская линза может быть рассчитана на модуляцию как амплитуды, так и фазы. Плоская линза демонстрирует эффективность фокусировки 32% для диапазона длин волн от 400 до 1500 нм.

Глава 2

Газовые сенсоры на основе графена

Типы сенсоров на основе графена и механизм их работы

Газовые сенсоры – устройства предназначенные для обнаружения в исследуемой газовой смеси молекул определённых газов. Общий принцип любых газовых сенсоров состоит в том, что регистрируя некое воздействие со стороны молекул детектируемого газа, они выдают соответствующие выходные данные в виде электрических или оптических сигналов. Наиболее широко распространены хемирезистивные сенсоры, благодаря длительным исследованиям, удобству реализации, работе при комнатной температуре [8].

Благодаря своей высокой удельной поверхности графеновые материалы обладают способностью адсорбировать молекулы газов. Адсорбируясь на поверхности графена, молекулы газа, как доноры так и акцепторы, могут вызывать изменение концентрации носителей заряда у поверхности графена. Изменение числа носителей влечёт за собой изменение проводимости материала, что может служить сигналом для детектирования.

В настоящее время большинство газовых сенсоров основано на металлах [17], полимерах [18] и оксидах металлов [19].

В литературе сообщалось о различных благородных металлах, используемых для обнаружения газов [20-22], датчики на основе этих металлов демонстрируют отличные характеристики обнаружения. Некоторые металлы проявляют хорошую адсорбцию газов, например палладий Pd, при обнаружении водорода. Pd выступает в таких датчиках в роли катализатора диссоциации молекул водорода на атомы. Производительность таких устройств можно дополнительно улучшить за счёт введения в их структуру графена. Некоторые металлы могут выступать в роли катализаторов в реакциях разложения газов на активные радикалы и усиливать их соединение с кислородсодержащими функциональными группами на поверхности оксида графена [23], проявляя хороший отклик на такие газы. Графен имеет большую удельную поверхность и высокую механическую прочность, что обеспечивает идеальный опорный слой для Pd в процессах индукции H_2 [22]. Основным механизмом является прямой процесс переноса заряда между молекулами газа и поверхностью графена [23]. Различные металлы проявляют каталитический эффект при контакте с различными газами. В сочетании с графеном сенсорные характеристики композитов из двух материалов значительно повышаются.

Полимеры представляют собой тип пористых макромолекулярных материалов с большой удельной поверхностью, которые можно использовать в области газовых сенсоров. В последние годы многие группы изготовили датчики газа на основе графена, модифицированные полимерами. Такие вещества как полианилин, полипиррол и политиофен, не только обладают высокой удельной поверхностью, но и обладают особыми проводящими свойствами. После соединения с графеном они образуют π - π -сопряжение [24], что придает устройству хорошие газочувствительные свойства. Благодаря такому взаимодействию между полимерами и графеном чувствительность полученного сенсора намного выше, чем у сенсора из чистого полимера или графена.

Оксиды металлов также представляют собой материалы с большой удельной поверхностью, которые могут легко адсорбировать молекулы газа на своей поверхности, поэтому многие исследования были нацелены на использование этих материалов для газовых сенсоров. Комбинация оксидов металлов и графена демонстрирует большую удельную площадь поверхности, которая располагает множеством активных центров и позволяет газу адсорбироваться на поверхности сенсора. Кислород, присутствующий в воздухе, приобретает электроны из зоны проводимости оксидов и образует несколько адсорбированных форм кислорода, таких как O_2^- , O^- и O^{2-} . В этот момент на поверхности оксидов металлов формируется обедненный слой с низкой концентрацией свободных электронов, и удельное сопротивление увеличивается. Как только датчик подвергается воздействию измеряемого газа, тот захватывает электроны из зоны проводимости и вступает в реакцию с молекулами кислорода на поверхности материала датчика. Это приводит к уменьшению проводимости всего датчика. Кроме того, большинство оксидов металлов являются полупроводниками n-типа, тогда как графен в условиях окружающей среды является полупроводником p-типа. P-n-переход, образованный в процессе интеграции двух материалов, может повысить проводимость. Это явление можно объяснить с помощью теории рп-гетероструктуры [25, 26]. Энергетический уровень Ферми оксидов металлов обычно ниже, чем у графена; например, для SnO_2 она составляет 4,8 эВ, а для rGO — 5,4 эВ. Поэтому графен, являясь акцептором электронов, забирает электроны с поверхности оксида металла, выталкивая энергию Ферми обоих материалов на один уровень. Таким образом, уменьшается количество электронов на поверхности и на границе раздела оксида металла, увеличивается потенциальный барьер, уширяется обедненный слой и существенно изменяется сопротивление всего сенсора. Таким образом,

композиты, состоящие из оксида металла и графена, являются отличными устройствами для обнаружения газов. Далее рассматриваются конкретные примеры датчиков этих типов для обнаружения различных газов.

Газовые сенсоры на основе графена, легированного металлами

Сенсоры водорода H_2

Платина и палладий часто используются для изготовления датчиков водорода, поскольку являются эффективными катализаторами его диссоциации. Однако, когда металлы действуют как катализаторы, поглощение водорода может привести к увеличению объема сенсора, что влияет на его стабильность, и привести к появлению гистерезиса. Пористая же структура графена допускает такое расширение, уменьшая эффект гистерезиса. Дуй-Тач Фан с соавторами [20] сообщили о создании датчика на основе графена, легированного платиной, для обнаружения водорода. Для того, чтобы улучшить чувствительность сенсора к водороду, они с помощью гидротермального метода упаковали Pd/G в трёхмерную структуру. Им удалось получить отклик сенсора порядка ($S=15,1\%$) для концентрации водорода 1 %, при том, что восстановление датчика в исходное состояние происходило в течение 10 секунд. Процесс зондирования газа этого датчика требует высокой температуры порядка 200 °C, что ограничивает его применение. Достоинством эксперимента является уменьшение гистерезиса измерения газа в результате легирования композитного датчика Pd-G никелем (рис 4). Оригинальный датчик Pd-G демонстрировал явление гистерезиса, при котором в результате релаксации после детектирования газа датчик не возвращается в исходное состояние. Добавка Ni предотвращает глубокое проникновение молекул водорода в решетку Pd. Это приводит к уменьшению эффекта гистерезиса, что повышает стабильность датчика.

Водород хорошо растворяется в палладии, диссоциируя на атомы и диффундируя внутрь него, что ускоряет передачу электронов графену [21]. Поэтому палладий часто используется для изготовления датчиков газообразного водорода. Дж. Л. Джонсон с соавторами [21] изготовили датчик на основе многослойных графеновых нанолент, легированных палладием. При комнатной температуре эти датчики достигают отклика 72 % в течение 8 с при концентрации водорода 0,2 %, возвращаясь в исходное состояние через 35 с. При той же концентрации водорода, значение отклика 113% может быть достигнуто через 3 с при 100 °C, а время восстановления устройства составляет 7 с.

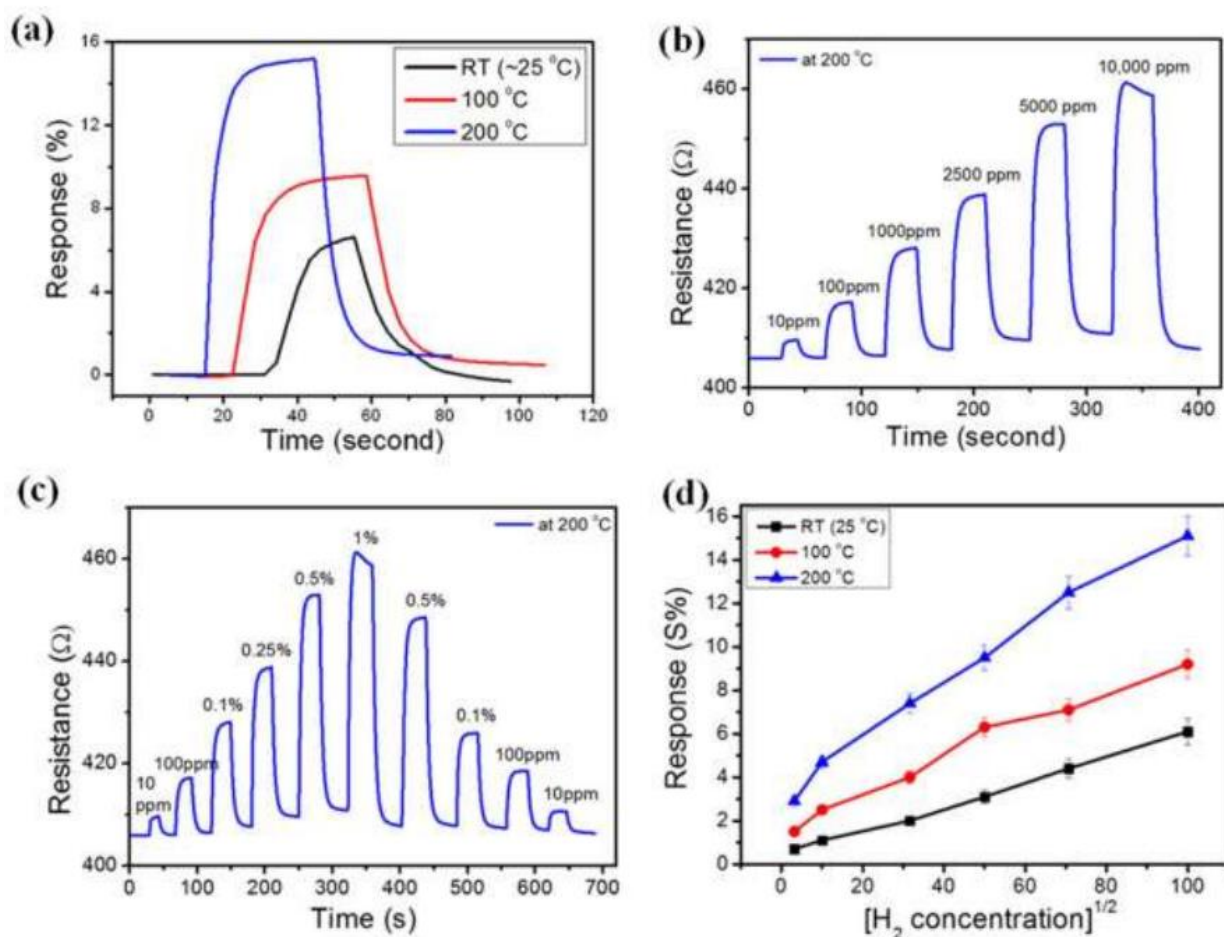


Рис.4 Характеристики датчика водорода на основе Pt/G: (a) влияние рабочей температуры на величину отклика, (b) переходный отклик на различные концентрации H_2 , (c) гистерезис (d) линейная зависимость отклика от квадратного корня концентрации. [20]

Р. Кумар с соавторами [22] также решили модифицировать графен двумя металлами. Уединённые наночастицы палладия являются отличными наноструктурами для измерения низких концентраций водорода, несмотря на то, что их проводимость снижается из-за таких прерывистых структур. Введение металлических частиц в исходный металлографеновый композитный датчик позволяет значительно улучшить его проводимость. Р. Кумар с соавторами использовали два металла (Pd–Pt) для повышения чувствительности к газообразному водороду. Оба металла обладают хорошей чувствительностью к водороду, проявляют хороший эффект поглощения водорода и образуют свободные гидриды. Комбинация этих двух металлов увеличивает площадь поверхности и эффект усадки решетки, что дополнительно повышает чувствительность сенсоров к водороду и улучшает их отклик и время восстановления. Экспериментальные результаты этой группы демонстрируют, что максимальное значение отклика датчиков

($S=5,1\%$) достигается при концентрации водорода 2 % при температуре немного выше комнатной (40 °C). При этом время отклика составляет менее 2 с, а время восстановления — 18 с.

Сенсоры аммиака NH_3

Аммиак представляет собой восстановительный газ с сильной способностью генерировать электроны. На поверхности rGO содержится множество кислородсодержащих функциональных групп. И. Карадуман с соавторами [23] легировали графен серебром, золотом и платиной и провели серию экспериментов по обнаружению газа. Ag может катализировать реакцию аммиака в активные радикалы и усиливать взаимодействие между ионами кислорода и молекулами аммиака на поверхности rGO. Добавление Au и Pt улучшает электронную пропускную способность графена, что приводит к повышению чувствительности сенсоров на основе графена к некоторым газам. Их экспериментальные результаты показывают, что три сенсора обладают хорошей селективностью, воспроизводимостью и чувствительностью к аммиаку. Датчики с самым высоким откликом измеряют изменения на 1%, 0,25% и 0,8% при воздействии аммиака низкой концентрации (0,1 ppm) при комнатной температуре. Более того, их время отклика и восстановления колеблется от нескольких секунд до десятков секунд. Пределы обнаружения для датчиков легированных серебром, золотом и палладием составляют соответственно 1,2, 16 и 1,6 частей на миллиард. Эти характеристики превосходят многие используемые в настоящее время датчики аммиака, и вполне вероятно, что в будущем эти датчики будут иметь более важное применение.

Сенсоры сероводорода H_2S

Овсяницкий О. с соавторами использовали простой и умный метод легирования графена ионами серебра и железа в растворе и успешно изготовили датчик для обнаружения сероводорода. Свойства таких сенсоров газа на основе легированного графена были значительно улучшены. В условиях окружающей среды адсорбция кислорода и паров воды на поверхности графена приводит к его легированию p-типа из-за захвата свободных электронов. В присутствии же Ag и Fe H_2S диссоциирует и высвобождает электроны, что ведёт к уменьшению количества дырок и приводит к изменению проводимости. По этой причине этот метод легирования повышает чувствительность устройства. Авторы сообщают, что при испытаниях в низкой концентрации сероводорода отклик сенсора был близок к 37%. Кроме того, он восстанавливается менее чем за шесть минут и

может быть повторно использован в течение короткого времени. В то же время предел обнаружения этого типа датчика был снижен до уровня ниже 100 ppb.

Поскольку разные металлы оказывают разное каталитическое воздействие на разные газы, композитные датчики, состоящие из графена, легированного металлом, можно использовать для обнаружения большого количества газов. Например, Pt и Pd могут катализировать водород, Ag могут катализировать аммиак, а Fe и Ag могут катализировать H₂S. Когда эти устройства сравниваются с датчиком из чистого металла или чистого графена, производительность датчика из двух материалов значительно выше. Кроме того, это устройство обладает лучшей селективностью. Превосходный каталитический эффект металла на газ вместе с большой удельной площадью поверхности графена обеспечивает протекание каталитической реакции и повышает характеристики обнаружения такого устройства. Для обнаружения различных газов необходимо найти металл с высоким каталитическим действием на целевой газ. С целью улучшения сенсорных характеристик можно спроектировать и улучшить форму и размер металлических нанокристаллов [27], а также модифицировать дефектные структуры поверхности металла для повышения каталитической активности металлов. Это, в свою очередь, повышает чувствительность датчиков. Принцип работы этого типа сенсоров основан на переносе электронов между молекулами газа и графеном. Оптимизация структуры графена, а также легирование несколькими функциональными группами с высокой адсорбционной способностью по отношению к целевому газу приводит к улучшению скорости переноса электронов и проводимости сенсора, тем самым повышая его чувствительность к газу.

Газовые сенсоры на основе графена, легированного полимерами

Сенсоры аммиака NH₃

Хуан Сяолу [28] изготовили газовый сенсор для обнаружения аммиака с использованием полианилина (PANI) и rGO. Их экспериментальные результаты показывают, что композитный датчик газа более чувствителен и избирателен, чем датчик из чистого графена или полианилина. Действительно, его реакция на 50 ppm аммиака при комнатной температуре достигает 59,2%. Экспериментальные данные показывают, что это значение значительно лучше, чем в случае сенсора газа из чистого графена (5,2 %) и полианилина (13,4 %). С одной стороны, полианилин является кислотно-щелочным сенсором с отличными характеристиками, который имеет хорошие характеристики обнаружения щелочных газов, таких как аммиак. С другой

стороны, rGO в условиях окружающей среды ведёт себя как полупроводник р-типа, а аммиак обладает сильной электронной ёмкостью. Как только аммиак, выступающий в роли донора электронов, прикрепляется к его поверхности, количество дырок уменьшается, а удельное сопротивление значительно изменяется. Кроме того, сравнивая отклик датчика на разные типы газов, таких как метанол и дихлорметан, было обнаружено, что отклик датчика на газообразный аммиак намного выше, чем на другие газы, что говорит о хорошей селективности сенсора к аммиаку. Недостаток этих датчиков заключается в том, что аммиак является щелочным газом, а полианилин - кислотным веществом. Хотя полианилин как сенсор обладает высокой чувствительностью и селективностью к аммиаку, после воздействия аммиака трудно восстановить исходное состояние. Экспериментальные результаты показывают, что сопротивление может быть восстановлено до 80% от исходного значения, что указывает на то, что этот тип датчика не имеет хорошей воспроизводимости, что ограничивает его практическое применение. Для решения этой проблемы могут быть добавлены агенты разложения для разложения продуктов реакции полианилина и аммиака после эксперимента.

Сенсоры сероводорода H_2S

Сунгхун Чо с соавторами [29] синтезировали газовый сенсор на основе графена, легированного полианилином, легированного поли(4-стиролсульфоновой кислотой) (PSS-легирование). Возможный механизм его чувствительности показан на рис.5: H_2S диссоциирует на ионы H^+ и HS^- под действием PANI. В этот момент PANI соединяется с H^+ . Легирование PSS вызывает образование более крупных и гладких частиц PANI, что увеличивает скорость переноса носителей. Кроме того, сульфонат-анионы ($-SO_3^-$) на PSS поглощают оставшийся H_2S . Следовательно, легирование PSS дополнительно увеличивает проводимость сенсора и адсорбцию H_2S . Они изготовили серию сенсоров с разным соотношением графена и полианилина и обнаружили, наилучшие характеристики демонстрирует сенсор с 30% массовым содержанием графена. Его отклик на 50 ppm сероводорода при комнатной температуре составляет 78%, и он по-прежнему сохраняет значительно высокий отклик при предельной концентрации 1 ppm. Кроме того, этот тип датчика имеет очень быстрое время отклика (90 с) и время восстановления (150 с), что намного меньше, чем у других датчиков на основе сероводорода. При длительном воздействии сероводорода значение отклика датчика почти не меняется, что свидетельствует о возможности его повторного использования. Эксперименты показали, что он демонстрирует

гораздо более высокую реакцию на сероводород, чем аммиак и этанол, что говорит о его хорошей селективности по отношению к сероводороду.

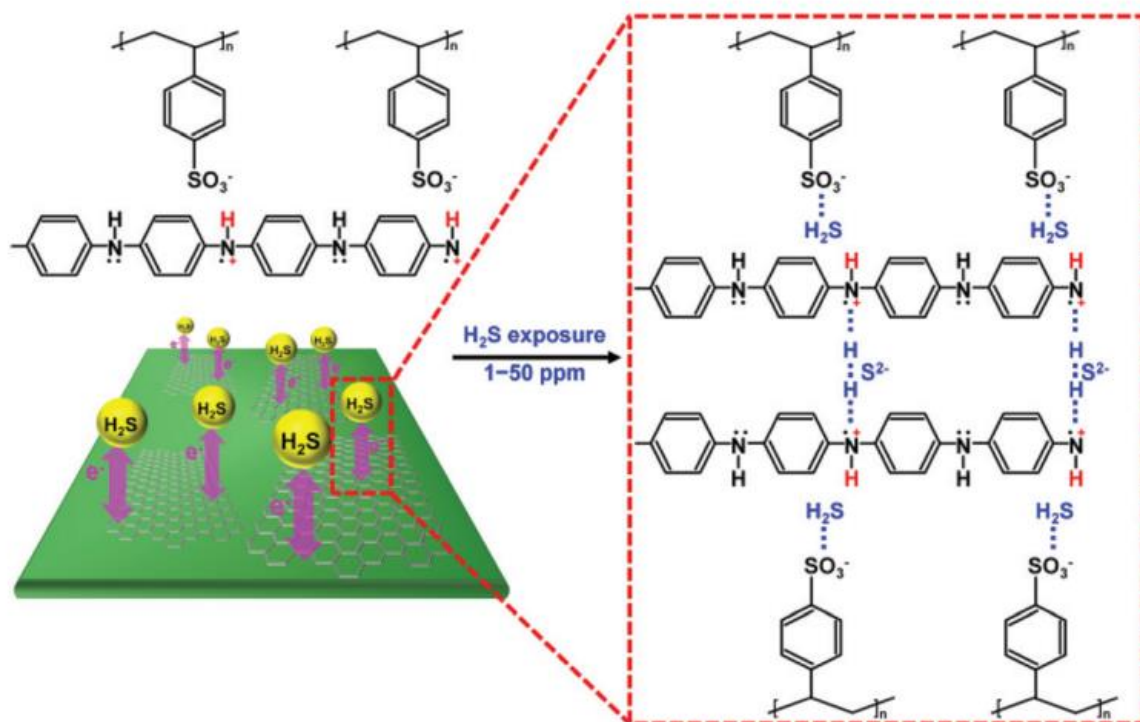


Рис. 5. Возможный механизм молекулярного взаимодействия PSS-легированного нанокompозита G/PANI и молекулами сероводорода. [29]

Сенсоры метана CH_4

Зекун Ву с соавторами [30] изготовили серию полианилин/графеновых сенсоров с различным соотношением масс для обнаружения метана. По сравнению с датчиками метана на основе чистого полианилина датчики газа PANI-G имеют более высокую чувствительность и более широкий диапазон измерений благодаря большей удельной поверхности. Значение отклика для этих датчиков составляет 300 % на 100 ppm газообразного метана при комнатной температуре, а время отклика и восстановления составляют 85 с и 45 с соответственно.

Газовые сенсоры на основе графена, легированного оксидами металлов

Сенсоры оксида азота NO_2

3. Юнг Ван с соавторами [31] использовали усовершенствованный гидротермальный метод для получения высокочувствительного сенсора на основе графена, легированного SnO_2 , для обнаружения диоксида азота. Их экспериментальные результаты показывают, что датчик может достичь значения отклика в $S=227,6$ менее чем за шесть минут (405 с) при воздействии

газообразного диоксида азота с концентрацией 350 частей на миллиард при 75 °С. Более того, он может восстановиться за 52 с. По сравнению с датчиком, содержащим чистый SnO₂, значение отклика в шесть раз выше, а время отклика и восстановления меньше. Кроме того, этот датчик имеет предел обнаружения 50 ppb. По сравнению с другими газами, такими как ацетон и этанол, чувствительность сенсора к NO₂ в 200 раз выше. Этот датчик обладает хорошей селективностью к диоксиду азота. На Рис.6. показана зонная модель SnO₂/rGO, раскрывающая механизм восприятия NO₂. Потенциальный барьер гетероперехода, образованного присутствием двух полупроводников, изменяется из-за модуляции адсорбции-десорбции молекул газа, что вызывает изменение удельного сопротивления.

Когда датчик находится на воздухе (Рис. 6а), молекулы кислорода адсорбируются на поверхности SnO₂/rGO и ионизируются в O₂⁻, O⁻ и O²⁻ путем захвата свободных электронов с поверхности материалов. После запуска NO₂, (рис. 6б), молекулы NO₂ будут взаимодействовать с адсорбированными формами кислорода и хемосорбироваться в виде ионов NO²⁻, что будет способствовать дальнейшему извлечению электронов из материала, что приведет к большей высоте потенциального барьера и расширению обоих видов истощенных слоев. В результате электронам будет намного труднее проходить через наночастицы SnO₂, а сопротивление датчика существенно возрастет.

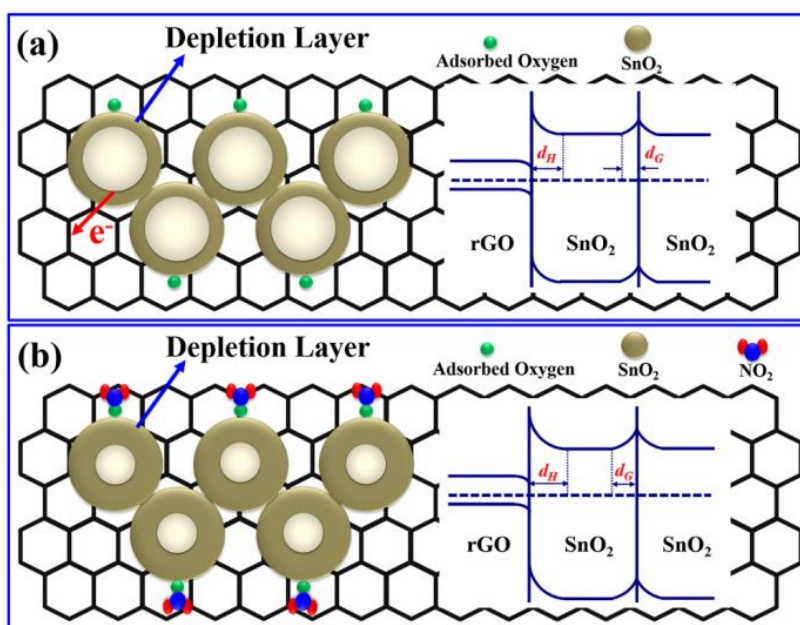


Рис.6. Схематическая зонная модель чувствительного механизма датчика NO₂ на основе композита SnO₂/rGO в условиях воздуха (а) и в атмосфере NO₂ (б). [31]

Дж. Лю с соавторами [32] сообщили о графеновом датчике NO_2 , модифицированном цветкообразным оксидом цинка. Сенсор показывает отличную чувствительность и высокий отклик при $100\text{ }^\circ\text{C}$. Значение отклика $S = 12$ при воздействии газа с концентрацией 50 ppb в семь раз выше, чем у датчика из чистого ZnO при тех же условиях. Кроме того, было обнаружено, что предел обнаружения составляет 5 ppb при массовой доле графена $1,7\%$. Реакция сенсора на NO_2 намного выше, чем на другие газы, что свидетельствует о его высокой селективности. На рис.7 показано, что его исходное значение может быть восстановлено после каждого обнаружения, демонстрируя превосходную стабильность и воспроизводимость.

В другой статье Дж. Лю с соавторами [33] сообщают о сенсоре с высоким откликом на NO_2 , изготовленным путём модифицирования графена цветкообразным оксидом индия. Экспериментальные данные показывают, что датчик с массовой долей графена 3% демонстрирует наилучшие характеристики. Его отклик на 1 ppm газа при $74\text{ }^\circ\text{C}$ составляет $S=1337$: это значение в семь раз выше, чем у датчика с чистым In_2O_3 . Его предел обнаружения NO_2 составляет 10 ppb , что намного ниже, чем у датчика чистого газа In_2O_3 (40 ppb). Времена отклика и восстановления этого датчика составляют 208 c и 39 c соответственно. Из-за большой удельной поверхности оксида индия в виде цветка датчик очень чувствителен к этому газу.

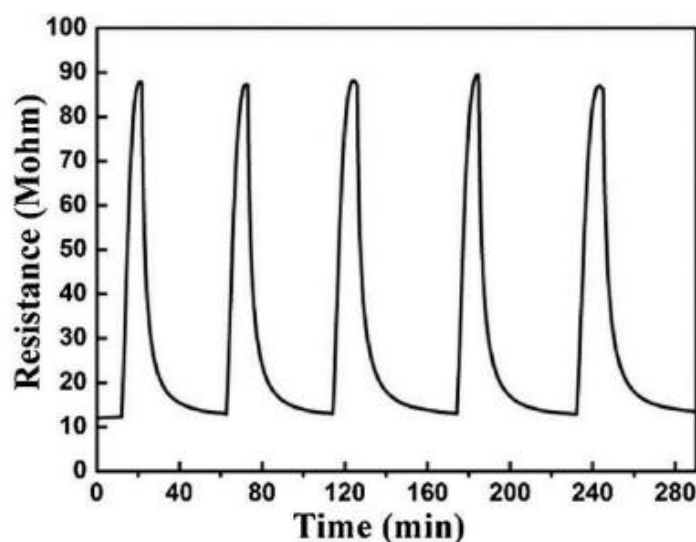


Рис.7. Воспроизводимость временного отклика $1,7\%$ rGO/ZnO на 10 ppb NO_2 при $100\text{ }^\circ\text{C}$. [32].

Фубо Гу с соавторами [34] также провели аналогичные эксперименты: их результаты показывают, что датчик обладает высокой эффективностью

обнаружения газообразного NO_2 . Реакция сенсора на NO_2 намного выше, чем на другие газы, что указывает на хорошую селективность по NO_2 .

Сенсоры этанола

Ч. Чжао с соавторами [35] изготовили датчик на основе графена для обнаружения газообразного этанола. Устройство было модифицировано добавлением наночастиц SnO_2 . Его производительность была значительно улучшена по сравнению с сенсором из чистого графена. Для концентрации этанола 100 ppm этому составному датчику требуется более низкая температура ($250\text{ }^\circ\text{C}$), чтобы показать более высокий отклик ($S = 17,7$).

С. М. Лян и соавт. [36] изготовили сенсор этанола на основе графена легированного коконообразным оксидом цинка. Их экспериментальные результаты показывают, что отклик ($S = 513$) этого сенсора примерно в четыре раза выше, чем у сенсора из чистого ZnO для концентрации газообразного этанола 1000 частей на миллион при $400\text{ }^\circ\text{C}$. Кроме того, они также проверили его реакцию на другие газы, такие как метанол и ацетон, и обнаружили, что его реакция на этанол особенно высока, что указывает на то, что этот датчик демонстрирует хорошую селективность в отношении газообразного этанола.

М. Х. Тиан с соавторами [37] сообщили о датчике газа этанола на основе графена, легированного Co_3O_4 . Они обнаружили, что графен с 15% массовой долей Co_3O_4 проявляет наилучшие сенсорные свойства. Значение отклика этого датчика при воздействии на него газа этанола с концентрацией 100 ppm при $200\text{ }^\circ\text{C}$ составляет 21, что примерно в три раза выше, чем у датчика чистого этанола Co_3O_4 . Более того, датчик демонстрирует превосходную селективность к этанолу.

Сенсоры аммиака NH_3

Ч. Ч. Линь с соавторами [38] изготовили датчик для обнаружения газообразного аммиака на основе графена легированного цветкообразным SnO_2 . Этот датчик состоял из трехмерной структуры, изготовленной гидротермальным методом. Главным преимуществом этого датчика является быстрое время отклика, менее одной минуты в присутствии относительно низкой концентрации аммиака при комнатной температуре. Однако авторы замечают, что для таких датчиков необходимо исключить влияние влажности, поскольку молекулы воды могут конкурировать с молекулами целевого газа, оказывая влияние на сопротивление датчика.

Г. Сингх с соавторами [39] сообщили о газовом сенсоре на основе GO, легированном ZnO. Их исследование показывает, что устройство имеет хороший отклик (24%) на очень низкие концентрации (1 ppm) аммиака при комнатной температуре. Кроме того возврат к первоначальному состоянию датчика занимает несколько минут.

Сенсоры ацетона

Несколько групп сообщили о создании датчиков ацетона на основе графеновых материалов легированных оксидами различных металлов. Так Пеньпан Ван [40] изготовили датчик ацетона на основе GO, легированного ZnO. Точно так же Ланьлань Гуо с соавторами в работе [41] использовали rGO, легированный $\alpha - Fe_2O_3$. Джинью Чжан с соавторами [42] сообщили, что также газовый сенсор на основе GO, легированный WO_3 , может быть использован для обнаружения ацетона. Хотя они использовали разные материалы для легирования графена, их датчики демонстрируют схожие результаты. Три этих устройства способны обнаруживать 100 ppm газообразного ацетона с очень высокой скоростью восстановления, от нескольких секунд до десятков секунд. Однако экспериментальные результаты Гуо с соавторами [41] демонстрируют значительно более низкое значение отклика ($S = 8,9$), чем сообщаемое группами Вана [40] ($S = 35,8$) и Чжана [42] ($S = 35,9$). Операционная температура всех этих датчиков довольно высокая ($>200\text{ }^\circ\text{C}$), что ограничивает возможности практического применения сенсоров данного типа.

Сенсоры сероводорода H_2S

Джинджин Ши с соавторами [43] изготовили трехмерную структуру для детектирования сероводородного газа, представляющую собой композит гексагонального WO_3 и rGO. Полученный датчик имеет очень низкий предел обнаружения сероводорода (10 ppb) и поддерживает высокое значение отклика (168,58) даже при концентрации до 40 ppm. Значение отклика датчика примерно в три раза выше, чем у датчика чистого WO_3 при тех же условиях. Эти результаты были получены для массовой доли графена 3,8%. После повторного сравнения с другими датчиками для обнаружения других газов было установлено, что прибор показывает хорошую селективность и стабильность в отношении сероводородного газа. Однако такие эксперименты проводились при высокой температуре (330 $^\circ\text{C}$). Если удастся разработать новый метод получения этих результатов при комнатной температуре, у этого датчика почти не будет конкурентов в обнаружении газообразного сероводорода.

Тран. В. Куонг с соавторами [44] сообщили о датчике с высоким откликом на 2 ppm газообразного сероводорода при комнатной температуре. Этот детектор был изготовлен из ZnO и химически восстановленного оксида графена. Измерения проводились в среде газообразного кислорода и азота по отдельности. При комнатной температуре в среде азота чувствительность датчика по отношению к H_2S была значительно ниже, чем в кислородной среде. Однако чувствительность увеличивалась при нагреве до 270 °C. Поскольку воздух в основном состоит из азота, поддержание высокой чувствительности в течение длительного времени в азотной среде является еще не решённой проблемой.

Сенсоры оксида серы SO_2

П. Тайаги с соавторами [45] получили композитный датчик с использованием SnO_2 и rGO для обнаружения газообразного диоксида серы. Оба материала имеют большую удельную поверхность, что уже давно используется при разработке газовых сенсоров. Экспериментальные результаты, полученные с этими устройствами, впечатляют: был получен как хороший отклик на SO_2 при низких концентрациях, так и высокая скорость отклика/восстановления (2,4 мин. и 3,5 мин. соответственно). Датчик работает при относительно низкой рабочей температуре 60 °C. Таким образом, этот датчик обнаружения газа диоксида серы, вероятно, найдет больше применений в будущем.

Сенсоры формальдегида

Шаофень Шао с соавторами [46] изготовили простой трехмерный датчик газа с использованием TiO_2 и графена. Значение отклика этого датчика может достигать $S=9,1$, когда концентрация формальдегида составляет всего 100 ppb, а время отклика и восстановления составляет всего 20 с. Единственный недостаток этого сенсора в том, что он должен работать при высокой температуре 150 °C. В то же время Сяньфень Чу с соавторами [47] сообщили о датчике с хорошим значением отклика (до $S=3,9$) при более низких концентрациях формальдегида (1 ppb). Времена отклика и восстановления этого сенсора составляют 24 с. и 12 с. соответственно. Однако этот датчик также требует работы при высокой температуре (133 °C).

Сенсоры углекислого газа CO_2

М. Амарнат с соавторами [48] изготовили датчик углекислого газа путем добавления индия в композит NiO-rGO. Отклик сенсора составляет 40% при концентрации CO_2 50 ppm при комнатной температуре, а предел обнаружения

может достигать 5 ppm. Время отклика и восстановления для этого датчика также очень быстрое, всего 6 и 18 с соответственно.

Сенсоры метана CH_4

Д. Чжан с соавторами [49] сообщили о высокопроизводительном сенсоре, состоящем из NiO и rGO. В их работе было установлено, что отклик датчика составляет 15,2% для 1000 ppm CH_4 при 260 °C.

Хотя графеновые сенсоры с композитами из оксида металла могут работать при комнатной температуре, их отклики относительно низки. Только при более высоких температурах они проявляют действительно высокий отклик. Доля графена в процессе изготовления композита существенно влияет на газочувствительные свойства. Если доля графена слишком велика, активные центры закрываются, что ограничивает адсорбцию газа [32]. Для дальнейшего улучшения характеристик восприятия этого типа сенсора необходимо исследовать и оптимизировать его структуру и коэффициент легирования, чтобы определить расширение удельной площади поверхности и активные центры обнаружения газа. Наконец, чтобы улучшить селективность сенсора к различным газам, уровень энергии Ферми чувствительного материала следует контролировать, регулируя адсорбционную способность кислорода, чтобы она соответствовала окислительной способности различных газов [37].

Глава 3

Математическая модель распределения температуры в плёнках при лазерном восстановлении

Лазерное восстановление оксида графена, удаление кислородных групп с его поверхности, зависит от поглощенной веществом энергии, а соответственно и от температуры нагрева плёнки. Для оценки температуры плёнки GO, во время восстановления воспользуемся следующей моделью.

Хотя теплопроводность в чистом графене зависит от направления, в силу его анизотропной природы, в многослойном оксиде графена из-за его многослойности, большого размера и случайного однородного распределения кислородных групп тепловые свойства можно считать изотропными. В нашей модели рассматривалась квадратная однородная пленка размерами $5 \times 5 \text{ см}^2$ и толщиной 40 мкм с плотностью $\rho = 1,8 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$, коэффициентом теплопроводности $\kappa = 0,02 \frac{\text{Вт}}{\text{см} \cdot \text{К}}$ и удельной теплоёмкостью $c_v = 0,71 \frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{К}}$.

Тогда распределение тепла в таком слое может быть описано уравнением теплопроводности:

$$a^2 \Delta T(x, y, z, t) + Q(x, y, z, t) = \frac{\partial T(x, y, z, t)}{\partial t} \quad (3)$$

$$\text{где } a = \sqrt{\frac{\kappa}{\rho c_v}}$$

Плотность потока тепла $Q(x, y, z, t)$ задаёт тепло передаваемое материалу от лазерных импульсов. Длительность лазерных импульсов здесь рассматривалась, как равная 120 нс , а частота следования 80 кГц . Энергия одного импульса равнялась 1 мДж , что соответствует пиковой плотности мощности равной $w = 139 \frac{\text{Вт}}{\text{см}^2}$. Лазерное излучение фокусировалось на образец в виде пучка радиусом $R = 40,8 \text{ мкм}$ имеющего в поперечном направлении гауссову форму. Лазерный луч перемещался вдоль поверхности образца со скоростью сканирования $400 \frac{\text{мм}}{\text{с}}$. Поскольку при такой длительности импульса его протяженность значительно превышает толщину образца его значение в продольном направлении принималось неизменным, не считая поглощения.

Распределение интенсивности лазерного излучения в продольном направлении подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера. Показатель поглощения оксида графена для рассматриваемой длины волн лазерного

излучения равен $\gamma = 3000 \text{ см}^{-1}$. Таким образом плотность потока тепла от единичного импульса задавалась, как

$$Q(x, y, z, t) = \frac{w}{\rho * C_v} * e^{-2 \frac{x^2+y^2}{R^2}} * e^{-\frac{t^2}{2\tau_0^2}} * \gamma * e^{-\gamma z} \quad (4)$$

Эту задача решалась численно с помощью двухцикличной схемы расщепления

$$T_{k,l,m}^{n-\frac{2}{3}} = T_{k,l,m}^{n-1} + 0.5 * \Delta_t * \Lambda_x \left(T_{k,l,m}^{n-\frac{2}{3}} + T_{k,l,m}^{n-1} \right) \quad (5)$$

$$T_{k,l,m}^{n-\frac{1}{3}} = T_{k,l,m}^{n-\frac{2}{3}} + 0.5 * \Delta_t * \Lambda_y \left(T_{k,l,m}^{n-\frac{1}{3}} + T_{k,l,m}^{n-\frac{2}{3}} \right)$$

$$T_{k,l,m}^n = T_{k,l,m}^{n-\frac{1}{3}} + 0.5 * \Delta_t * \Lambda_z \left(T_{k,l,m}^n + T_{k,l,m}^{n-\frac{1}{3}} \right) + 2\Delta_t Q_{k,l,m}^n$$

$$T_{k,l,m}^{n+\frac{1}{3}} = T_{k,l,m}^n + 0.5 * \Delta_t * \Lambda_z \left(T_{k,l,m}^{n+\frac{1}{3}} + T_{k,l,m}^n \right)$$

$$T_{k,l,m}^{n+\frac{2}{3}} = T_{k,l,m}^{n+\frac{1}{3}} + 0.5 * \Delta_t * \Lambda_y \left(T_{k,l,m}^{n+\frac{2}{3}} + T_{k,l,m}^{n+\frac{1}{3}} \right)$$

$$T_{k,l,m}^{n+1} = T_{k,l,m}^{n+\frac{2}{3}} + 0.5 * \Delta_t * \Lambda_x \left(T_{k,l,m}^{n+1} + T_{k,l,m}^{n+\frac{2}{3}} \right)$$

Где Λ_i оператор второй производной по i , равный

$$\Lambda_i T = \frac{T_{k+1} - 2T_k + T_{k-1}}{h_i^2} \quad (6)$$

Численное решение задачи проводилось в рабочей среде MATLAB.

Рассчитанное значение температуры в максимуме составило 2157 К.

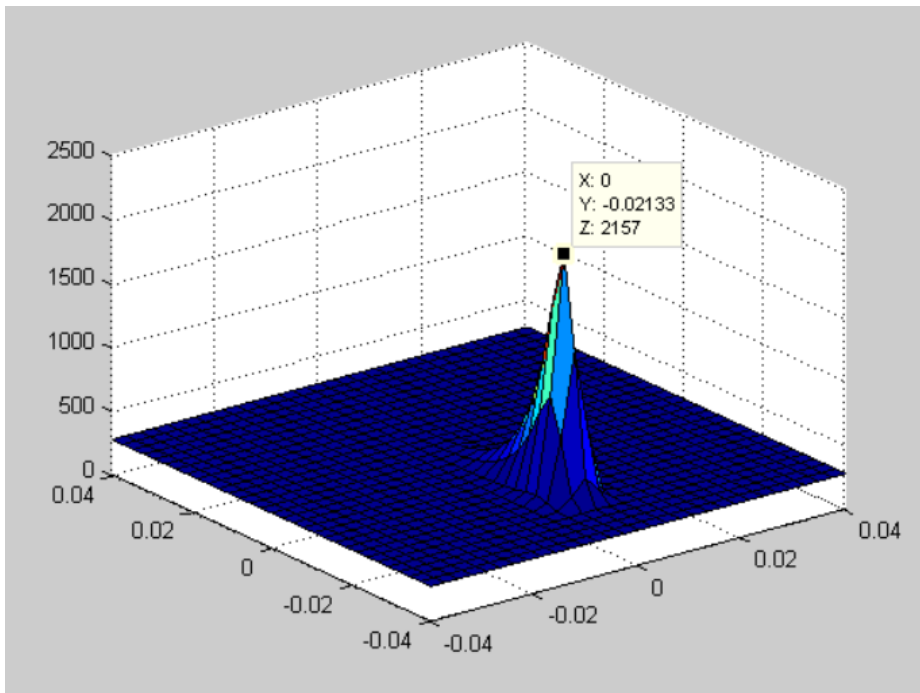


Рис. 8. Результат численного решения уравнения теплопроводности

Измерение температуры лазерного восстановления

Для того, чтобы оценить температуру плёнок в момент лазерного восстановления был измерен спектр теплового излучения и аппроксимирован спектром абсолютно чёрного тела.

$$u_{\lambda}(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} a + b \quad (7)$$

Где h – постоянная Планка, c – скорость света, k – постоянная Больцмана, λ – длина волны измеряемого излучения, T – температура. Коэффициенты a и b экспериментальные константы.

В результате аппроксимации было получено значение температуры восстановления $T=3357\pm 4$ К.

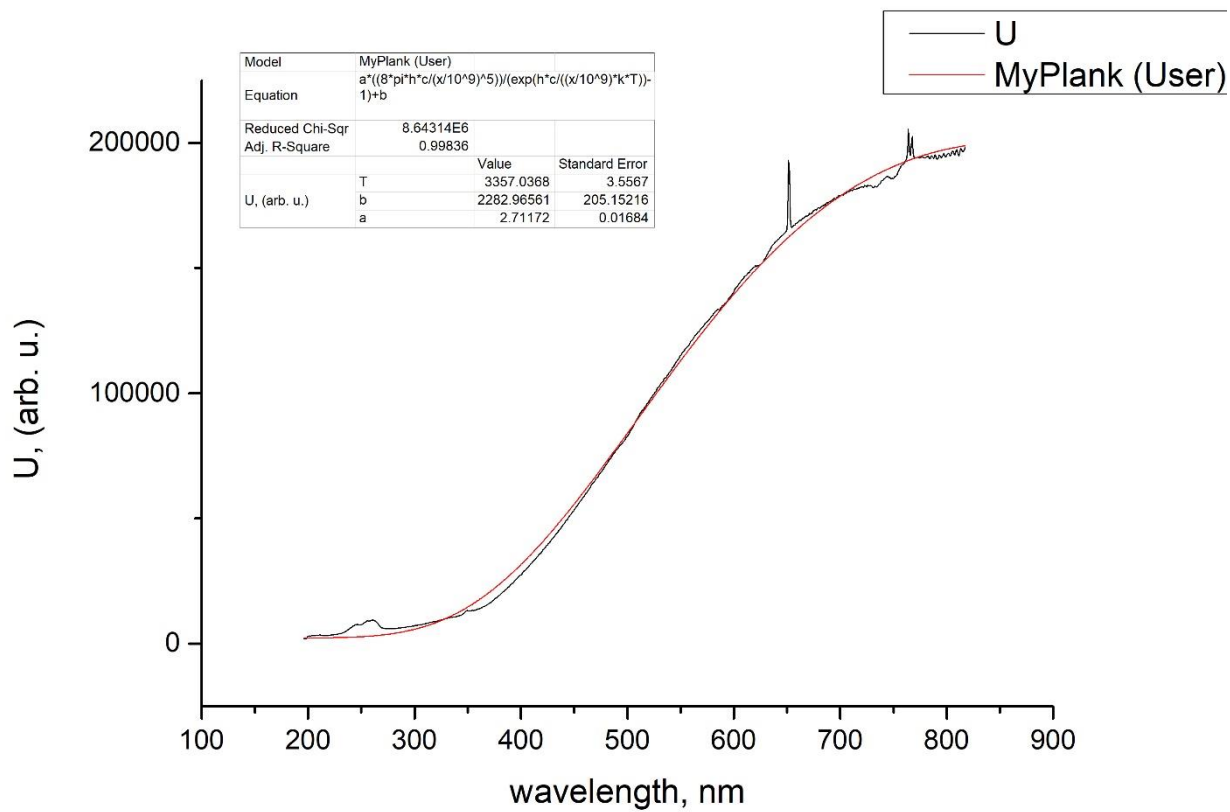


Рис. 9 Экспериментальный спектр теплового излучения лазерного восстановления (чёрный) и его аппроксимация планковским спектром (красный).

Глава 4

Экспериментальная часть

В качестве образцов использовался оксид графена, полученный по методу Хаммерса окислением графита Timcal Timrex KS 15. В качестве подложек использовалось предметное стекло 26x76x1 мм.

Лазерное восстановление плёнок проводилось при помощи иттербиевого импульсно-волоконного лазера Raucus P20QB с длиной волны 1.06-1.085 мкм. Частота импульсов изменялась в диапазоне 20-80 кГц при скоростях сканирования 400-1200 мм/с. Энергия одиночного импульса равнялась 1 мДж при длительности импульса 120 нс. Диаметр пучка в фокусе составлял 81.7 мкм. Плёнки GO были микроструктурированы лазерным лучом, и таким образом обработанные участки были восстановлены до rGO.

Полученные образцы диспергировались при помощи ультразвуковой обработки в водном растворе на протяжении 5, 10, 20 и 50 минут.

Анализ распределения размеров частиц при помощи динамического рассеяния света

Для оценки размеров наночастиц использовался метод динамического рассеяния света в приближении сферических частиц.

Суть метода состоит в следующем. Диспергированные в растворе частицы осуществляют броуновское движение, которое приводит к локальным флуктуациям концентрации частиц, а следовательно и локальным неоднородностям показателя преломления. В результате интенсивность рассеянного света при прохождении лазерного луча через такую среду также претерпевает флуктуации. Коэффициент диффузии частиц обратно пропорционален характерному времени релаксации флуктуаций рассеянного света. Это время есть время затухания экспоненциальной временной корреляционной функции рассеяния частиц, которую можно измерить. Гидродинамический радиус частиц через формулу Стокса-Эйнштейна связан с коэффициентом диффузии частиц. Таким образом измеряя корреляционную функцию рассеяния света на частицах мы можем оценить их характерные размеры.

Рассмотрим подробнее диффузию монодисперсных частиц, диспергированных в жидкости. Хаотическое броуновское движение дисперсных частиц приводит к микроскопическим флуктуациям их локальной концентрации и соответствующим локальным неоднородностям показателя преломления среды. При прохождении лазерного луча через такую среду часть света рассеивается на этих неоднородностях. Флуктуации интенсивности рассеянного света при этом будут соответствовать флуктуациям локальной

концентрации частиц. Информация о коэффициенте диффузии частиц содержится в зависящей от времени корреляционной функции флуктуаций интенсивности. Временная автокорреляционная функция по определению:

$$G(\tau) = \langle I(0)I(t - \tau) \rangle = \lim_{t_m \rightarrow \infty} \int_0^{t_m} I(t)I(t - \tau) dt \quad (8)$$

где t_m – время накопления корреляционной функции.

Релаксация микроскопических флуктуаций концентрации к равновесному состоянию, в соответствии с гипотезой Онзаггера, может быть описана первым законом Фика (уравнением диффузии)

$$\frac{\partial c(\vec{r}, t)}{\partial t} = -D \nabla^2 c(\vec{r}, t) \quad (9)$$

где $c(\vec{r}, t)$ – концентрация, а D - коэффициент диффузии частиц. Можно показать, что в такой системе автокорреляционная функция интенсивности рассеяния света экспоненциально затухает во времени, и характерное время релаксации однозначно связано с D .

Корреляционная функция интенсивности рассеянного света (для случая квадратичного детектирования) имеет вид:

$$G(\tau) = a * \exp\left(-\frac{2\tau}{t_c}\right) + b \quad (10)$$

Где из решения уравнения диффузии обратное время корреляции равно

$$\frac{1}{t_c} = D_t q^2 \quad (11)$$

а волновой вектор флуктуаций концентрации описывается выражением

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (12)$$

Здесь a и b - экспериментальные константы, n – показатель преломления жидкости, в которой взвешены дисперсные частицы, λ - длина волны лазерного света и θ – угол рассеяния (рис.10).

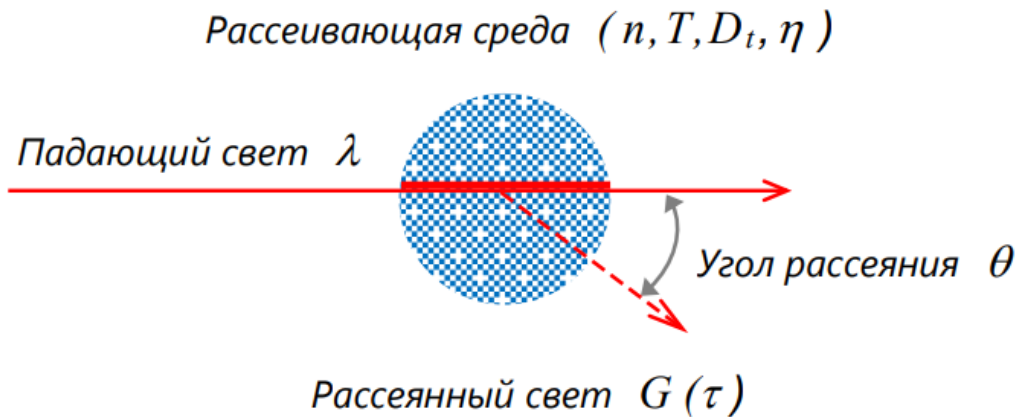


Рис. 10. Схема процесса рассеивания света

Значения t_c , a и b могут быть найдены путем аппроксимации измеренной экспериментальной корреляционной функции теоретической экспоненциальной функцией. В случае сферических невзаимодействующих между собой частиц их размер можно рассчитать с помощью формулы Стокса-Эйнштейна:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \quad (13)$$

где k_B - постоянная Больцмана, T – температура среды и η - сдвиговая вязкость среды, в которой взвешены частицы радиуса R .

Измерение корреляционной функции флуктуации интенсивности проводилось при помощи анализатора размеров частиц Photocor Complex. Принципиальная схема его работы представлена на рис.11. В ходе измерений на кювету с образцом подавалось непрерывное излучение длиной волны 654 нм, рассеяние измерялось под углом 90° температура в корреляторе поддерживалась постоянной и была равна 25°C . Фотоприёмник работал в режиме счёта фотонов.

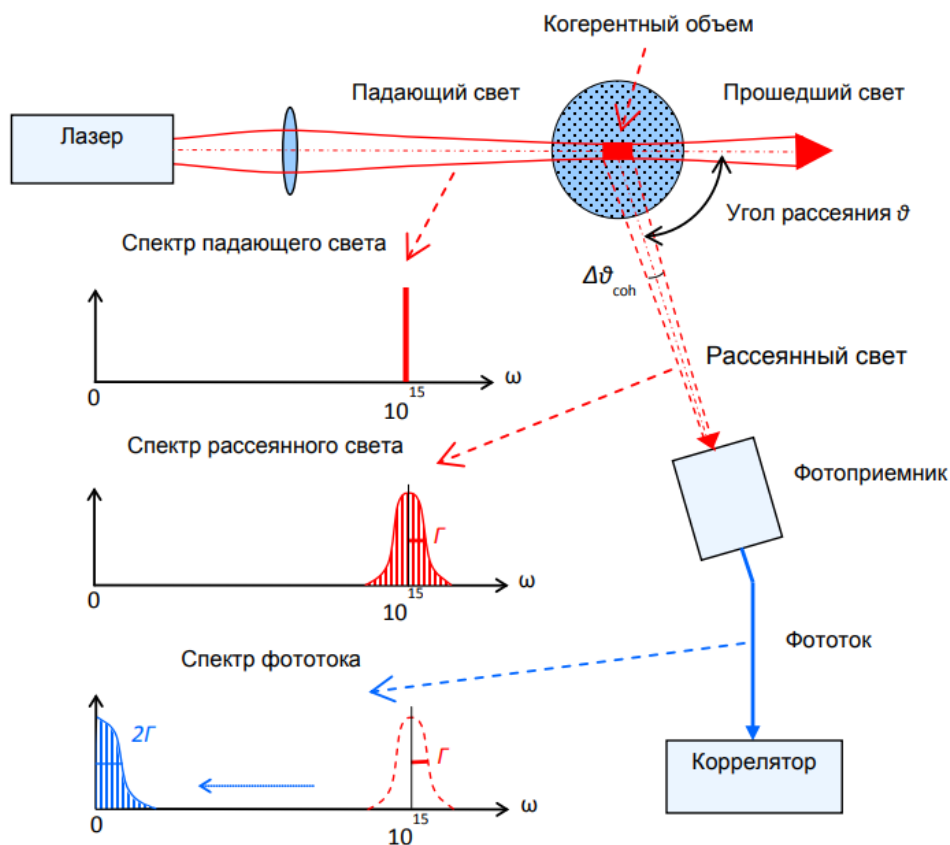


Рис. 11. Принципиальная схема работы прибора динамического рассеяния для измерения размеров частиц

В ходе работы были получены распределения размеров частиц для образцов восстановленных при разных значениях потока энергии и диспергированных разное время. На рис. 12 представлены примеры полученных распределений. Для большинства растворов в распределении можно выделить 3 пика. Один пик расположенный в районе 0.2-1 нм по видимому соответствует рассеянию на ячейках графена. Второй наиболее высокий пик, располагающийся в районе 30-250 нм, соответствует получаемым наночастицам. И третий широкий пик, расположенный в микрометровых-миллиметровых областях соответствует крупным частицам, агрегации более мелких частиц в крупные.

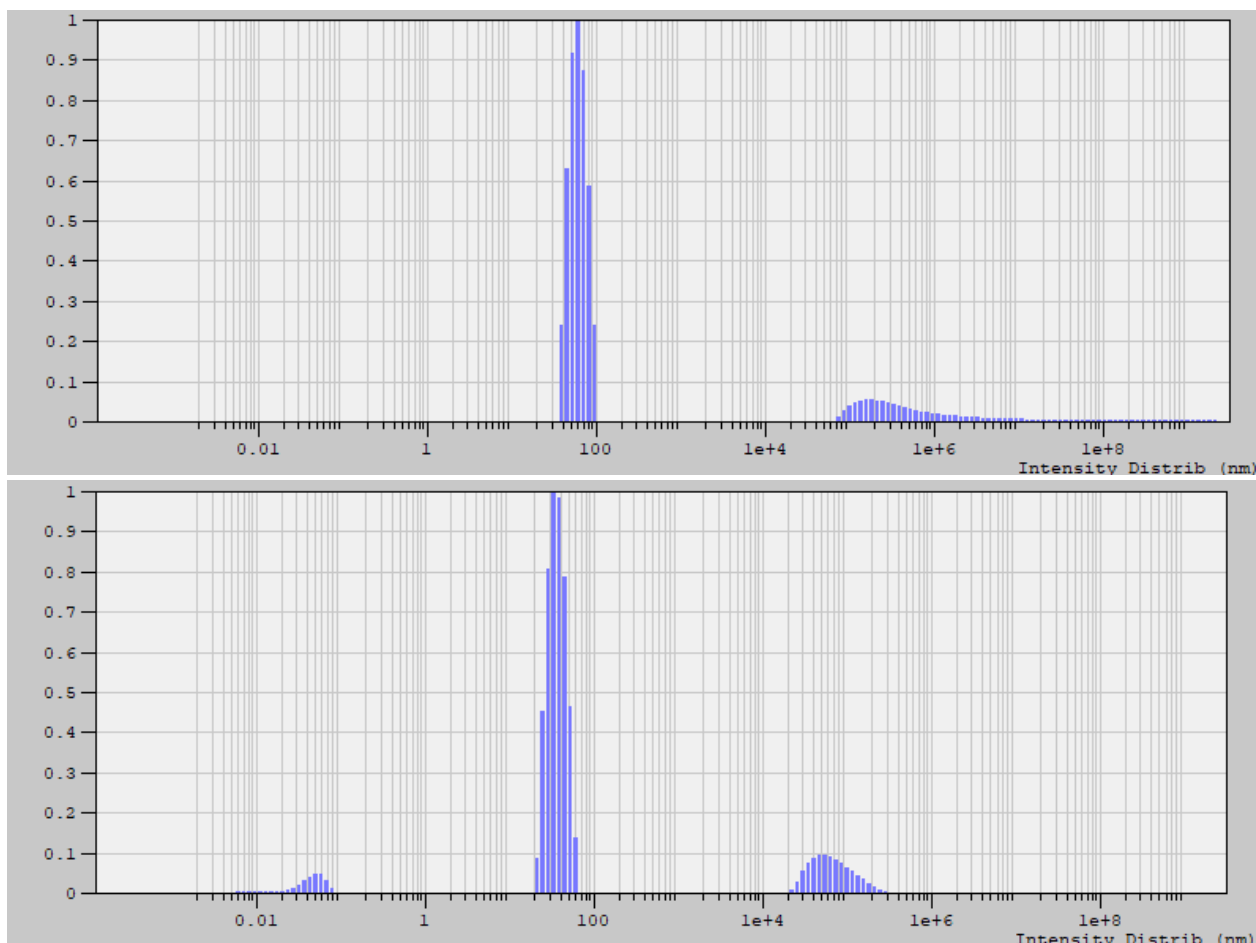


Рис.12. Распределение размеров частиц для растворов восстановленного оксида графена полученных для значений потока $1223 \frac{\text{кДж}}{\text{см}^2}$ (сверху) и $612 \frac{\text{кДж}}{\text{см}^2}$ (снизу).

В ходе работы были построены графики зависимости размеров получаемых наночастиц от значений потоков энергии лазерного излучения при восстановлении для разных времён диспергирования. (Рис. 13)

Характерных зависимостей размеров наночастиц от потока энергии выявить не удалось, что может объясняться неполной восстановленностью некоторых образцов, не моносферностью растворов и влиянием крупных агрегировавших частиц на общий спектр.

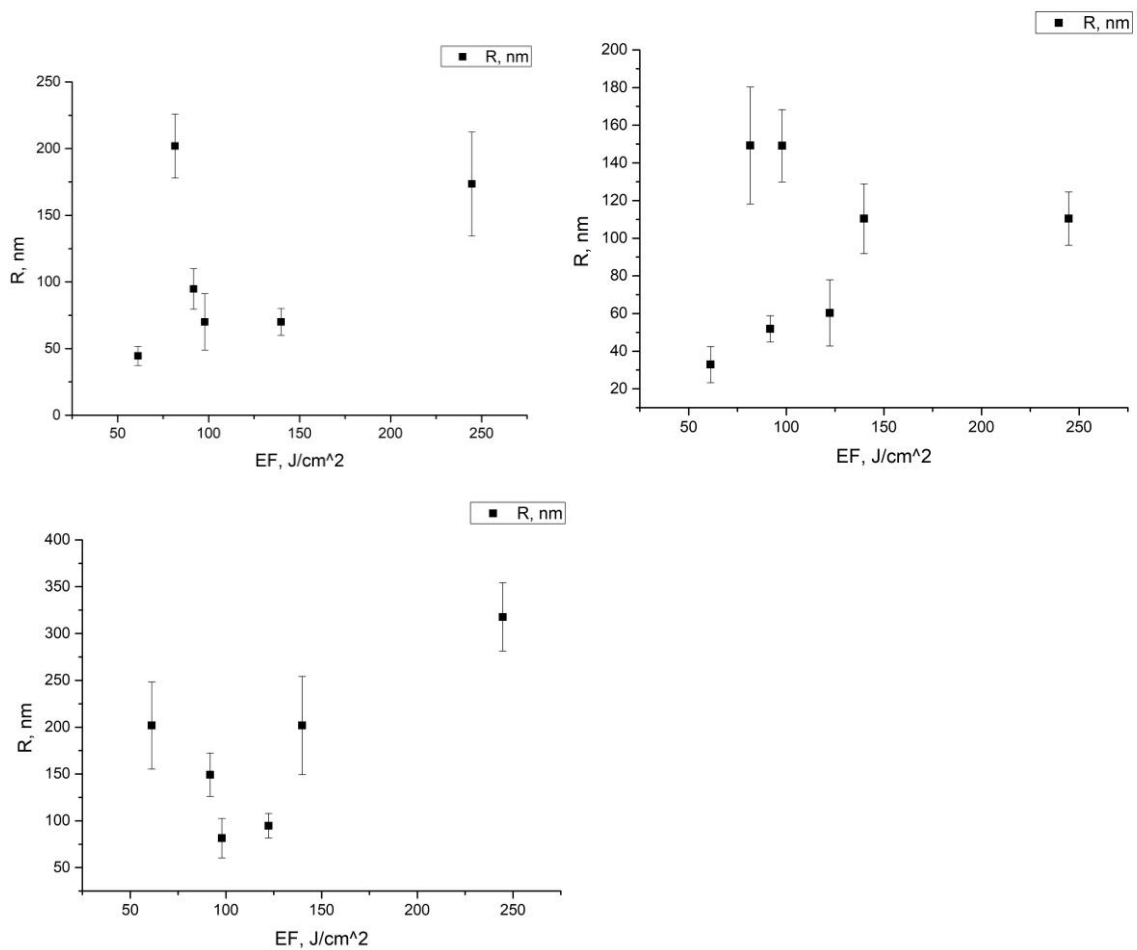


Рис. 13. Зависимости положений пиков наночастиц от потоков энергии восстанавливающего излучения для времён диспергирования а) 10 мин. б) 20 мин. в) 50 мин.

Заключение

В результате выполнения работы:

1. Была построена математическая модель нагрева плёнок оксида графена в ходе лазерного восстановления и оценена максимальная температура нагрева
2. Экспериментально измерена температура восстановления с помощью измерения спектров теплового излучения и их аппроксимации спектром АЧТ
3. Изготовлены образцы оксида графена, восстановленные при различных значениях потока энергии, которые задавались варьированием частоты следования лазерных импульсов и скорости сканирования лазерного луча. Изготовлены растворы наночастиц при различных временах диспергирования.
4. При помощи измерения корреляционной функции интенсивности динамического рассеяния оценены распределения размеров полученных дисперсионных частиц.

Список литературы

- 1) K. S. Novoselov et al. // Science 306, 666–669 (2004)
- 2) William S. Hummers Jr. and Richard E. Offerman // J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 6, 1339
- 3) Z. Wei, et al. // Science 2010, 328, 1373
- 4) S. Stankovich et al. // Carbon 45 (2007) 1558–1565
- 5) D. Voiry, et al. // Science 2016, 353, 1413
- 6) O. Lytken et al. // Adv. Mater. 2013, 25, 3583.
- 7) C. Wang et al. // Ceramics International 47 (2021) 16367–16384
- 8) T. Wang et al. // Nano-Micro Lett. (2016) 8(2):95–119
- 9) Brodie, B // Proceedings of the Royal Society of London (1854-1905). 1859-01-01. 10:11–12
- 10) Y. Zhou, et al. //, Adv. Mater. 2010, 22, 67
- 11) Z. Wan, et al. Adv. Mater. Technol. 2018, 3, 1700315
- 12) A. M. Dimiev, J. M. Tour, ACS Nano 2014, 8, 3060
- 13) Stanislav A. Evlashin, Sergey E. Svyakhovskiy et. al. // Adv. Mater. Interfaces 2018, 5, 1800737
- 14) L. G. Cançado, et al. // Appl. Phys. Lett. 2006, 88, 163106
- 15) M. Gu et al. // Adv. Mater. 2014, 26, 2699
- 16) M. Gu et al. // Nat. Commun. 2015, 6, 8433
- 17) R. Lopez et al. // Results Phys 7 (2017) 1818–1823.
- 18) S.M. Shang et al. // Sci. Technol. 69 (2009) 1156–1159.
- 19) M. Kumar et al. // Energy Rep. 6 (2020) 46–62
- 20) D.-T. Phan et al. // Renew. Energy 144 (2019) 167–171.
- 21) Jason L. Johnson et al. // Adv. Mater. 2010, 22, 4877–4880.
- 22) Rakesh Kumar et al. // Nanotechnology. 2011, 22 275719.
- 23) I. Karaduman et al. // Journal of Alloys and Compounds (2017) 569-578.
- 24) A. Husain et al. // Mater. Chem. Phys. 239 (2020) 122324.
- 25) X.Q. Jie et al. // Sens. Actuators, B 220 (2015) 201–209.
- 26) P.G. Su et al. // Talanta 132 (2015) 398–405.
- 27) D.T. Phan et al. // Sens. Actuators, B 199 (2014) 354–360.
- 28) X.L. Huang et al. // J. Mater. Chem. 22 (2012) 22488.
- 29) S. Cho et al. // Nanoscale 6 (2014) 15181.
- 30) Z.Q. Wu et al. // IEEE Sensor. J. 13 (2013) 777–782.
- 31) Z.Y. Wang et al. // J. Colloid Interface Sci. 537 (2019) 228–237.
- 32) J. Liu et al. // Sens. Actuators, B 249 (2017) 715–724.
- 33) J. Liu et al. // J. Colloid Interface Sci. 504 (2017) 206–213.
- 34) F.B. Gu et al. // Sens. Actuators, B 219 (2015) 94–99
- 35) C.H. Zhao et al. // Sens. Actuators, B 258 (2018) 492–500

- 36) S.M. Liang et al. // *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 1593–1600
- 37) M.H. Tian et al. // *Appl. Surf. Sci.* 479 (2019) 601–607
- 38) Q. Lin et al. // *Sens. Actuators, B* 173 (2012) 139–147
- 39) G. Singh et al. // *Carbon* 50 (2012) 385–394.
- 40) P.P. Wang et al. // *Sens. Actuators, B* 230 (2016) 477–484
- 41) L.L. Guo et al. // *Sens. Actuators, B* 244 (2017) 233–242
- 42) J.N. Zhang et al. // *Sens. Actuators, B* 264 (2018) 128–138
- 43) J. Shi et al. // *Sens. Actuators, B* 230 (2016) 736–745
- 44) T.V. Cuong et al. // *Mater. Lett.* 64 (2010) 2479–2482
- 45) P. Tyagi et al. // *Sens. Actuators, B* 248 (2017) 980–986.
- 46) S.F. Shao et al. // *Appl. Surf. Sci.* 516 (2020) 145932.
- 47) X.F. Chu et al. // *J. Mater. Sci. Technol.* 31 (2015) 913–917
- 48) M. Amarnath et al. // *J. Alloy. Compd.* 857 (2021) 157584
- 49) D.Z. Zhang et al. // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27 (2016) 3723–3730