

# Příprava a aplikace grafenu

**Petr Macháč, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6  
petr.machac@vscht.cz**

## Souhrn

*Grafen je jednou z forem uhlíku. Jedná se o 2D materiál, který je tvořen v limitním případě jednovrstvého grafenu šesterečnou sítí uhlíkových atomů vázaných  $sp_2$  vazbami. Tento materiál má řadu zajímavých a mnohdy jedinečných vlastností, pro které nachází v technické praxi množství aplikací. Přednáška bude zaměřena na popis vlastností grafenu a přehled základních používaných metod přípravy grafenu. Druhá část přednášky bude věnována využití grafenu především v elektronice, ale i v dalších oblastech techniky.*

*Graphene is one from many forms of carbon. Graphene is a two-dimensional sheet of  $sp_2$  bonded carbon atoms arranged in a honeycomb lattice. The material is endowed with many extraordinary intrinsic properties. Based on these parameters, graphene is considered for numerous applications in various technological areas. The contribution is oriented on the description of basic methods for graphene preparation and on the application of graphene mainly in electronic and in other areas of technique.*

**Klíčová slova:** grafen, vlastnosti, metody přípravy

*graphene, parameters, preparation methods*

## Úvod

Grafen je 2D materiál, který je tvořen v limitním případě jednovrstvého grafenu šesterečnou sítí uhlíkových atomů vázaných  $sp_2$  vazbami, jedná se o tzv. jednovrstvý grafen (MLG). Tento materiál má řadu zajímavých a mnohdy jedinečných parametrů [1], mezi které patří: vysoká pohyblivost elektronů při pokojové teplotě, vysoká elektrická vodivost, velmi vysoká tepelná vodivost, velmi nízká absorpce bílého světla, vysoká mechanická pevnost, chemická odolnost a další. Vzhledem k uvedené řadě vyjímečných parametrů nachází grafen využití v řadě různých aplikací v nejrůznějších oblastech techniky [2]. Jedná se především o oblast mikroelektroniky, kde se předpokládá, že grafen bude klíčovým materiálem v tzv. post-křemíkové éře elektroniky, kdy se vyčerpají možnosti dalšího rozvoje klasické elektroniky založené na strukturách obsahujících křemík. V současné době křemík dominuje jako základní polovodičový materiál v mikroelektronice, ale je nutné hledat jeho možné nástupce, tak aby byl umožněn další rozvoj této techniky. Právě grafen by mohl být tím pravým favoritem. Podobné vlastnosti jako grafen vykazují i jednovrstvé uhlíkové nanotrubičky (CNT), základní výhodou grafenu je však jeho planarita a tedy kompatibilita se zavedenými výrobními procesy mikroelektroniky, kde zatím stále dominuje technologie CMOS [3].

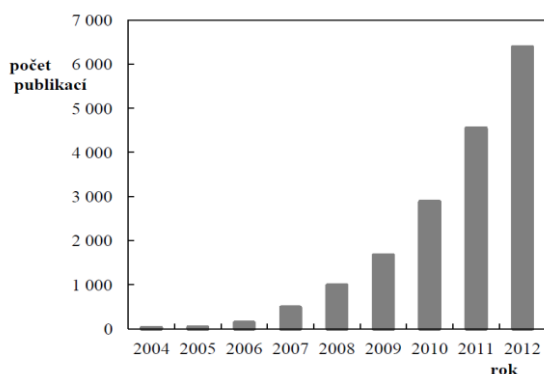
Předložený příspěvek pojednává o grafenu. Nejprve je stručně zmíněna historie výzkumu a vývoje grafenu. V další části příspěvku jsou popsány základní vlastnosti grafenu. Následuje kapitola, která pojednává o některých nejvýznamnějších metodách přípravy grafenových vrstev. Poslední kapitola se pak zabývá popisem některých vybraných aplikací grafenu v technické praxi.

## Historie výzkumu a vývoje grafenu

První zmínka o grafenu pochází z roku 1924, kdy byla identifikována struktura grafenu v grafitu [4]. Teoreticky byla struktura grafenu studována již v roce 1931 [5], kdy byl vysvětlen princip vazby  $sp^2$  v grafenu, ukázáno, proč je tato vazba tak pevná a proč jsou grafitické molekuly ploché a stabilní. Až v roce 1962 bylo však pozorováno makroskopické množství grafenu v suspenzi [6]. Stopové množství grafenu bylo přeneseno na pevný substrát a charakterizováno. Podařilo se tak dokázat existenci grafenu

jako termodynamicky stabilního materiálu. Kvalita tohoto materiálu byla však velmi špatná. V roce 1986 dostal grafen své současné jméno [7]. V dalších letech byl grafen připraven na mnoha různých substrátech [8]. Tyto práce však byly nasměrovány pouze na studium vlastností grafitu jako formy uhlíku a nekladly si za cíl připravit grafenové vrstvy pro nějakou konkrétní aplikaci.

V roce 2001 se podařilo připravit grafen epitaxním růstem na karbidu křemíku [9]. Takto připravený materiál vykazoval již možnost využití v elektronice pro přípravu elektronických struktur. Za dva roky nato byla dne 12. 6. 2003 podána přihláška patentu týkající se aplikace tenkých grafitových vrstev v elektronice [10]. Uvedené datum se dá pokládat za zlomový okamžik pro rozvoj aplikací grafenu jak v elektronice, tak i v jiných oblastech techniky. V dalším desetiletí se grafen dostal do popředí zájmu vědců řady pracovišť. O tom svědčí graf na Obr. 1, který znázorňuje počet publikací v odborné literatuře, které se týkají grafenu v závislosti na letech uvedeného období. Trend počtu prací si zachoval tuto dynamiku až do současnosti, kdy jsou o grafenu a jeho aplikacích publikovány ročně tisíce prací. Zde je možné uvést práce K.S. Novoselova a A.K. Geima, kteří se přípravě a vlastnostem grafenu věnovali a podařilo se jim připravit plátky velmi kvalitního grafenu metodou mechanické exfoliace za použití speciální lepicí pásky a vysoce orientovaného grafitu (HOPG) [11, 12]. Uvedení vědci byli po zásluze oceněni v roce 2010 Nobelovou cenou za fyziku.



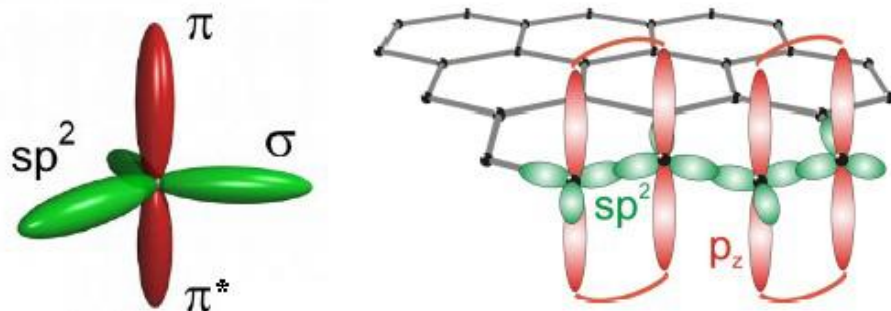
**Obr. 1. Počet publikací týkajících se grafenu publikovaných v letech 2004 – 2012.**

## Základní vlastnosti grafenu

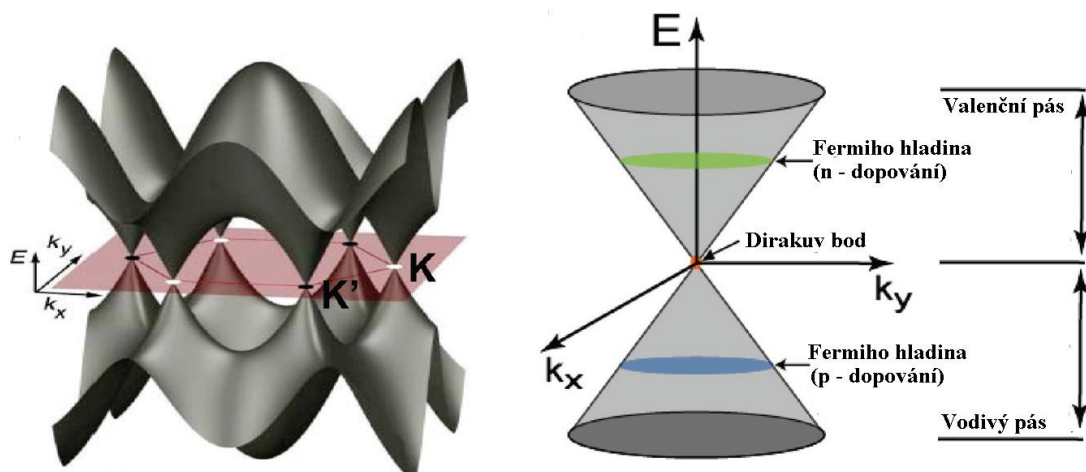
Jak už bylo uvedeno v úvodu, grafen vykazuje řadu jedinečných vlastností, které vyplývají z jeho struktury [13]. Dva elektrony z orbitalu 2s a dva elektrony z orbitalu 2p v základním stavu uhlíkového atomu, jsou přerozděleny do tří hybridních orbitalů  $2(sp^2)$ .  $2(sp^2)$  orbital je kombinace „s“ orbitalu se dvěma ze tří „p“ orbitalů. Tři elektronové oblaky reprezentované  $2(sp^2)$  orbitaly se vyskytují kolem uhlíkového atomu a vytváří  $\sigma$ -vazby, které jsou vzájemně vázány na nejbližší sousední uhlíkový atom. Orbitaly tvořící  $\sigma$ -vazbu jsou vůči sobě natočené o  $120^\circ$  - viz. Obr. 2. Tato vazba je velmi pevná a zajišťuje celkovou mechanickou pevnost grafenu. Čtvrtý elektron, z původních čtyř v 2s orbitalu a 2p orbitalu, jenž se nepodílí na vazbách mezi atomy v hybridizovaných orbitalech  $2(sp^2)$ , se nachází v 2p orbitalu. Ten je kolmý k rovině definované třemi  $2(sp^2)$  orbitaly a vytváří  $\pi$ -pásky a  $\pi^*$ -pásky. Tyto pásky jsou odpovědné za vazbu mezi jednotlivými vrstvami ve vícevrstevném grafenu a dále za vazbu mezi grafenem a podložkou. Lze je využít též pro navázání dalších atomů či struktur na grafen.

Pro konstrukci pásové energetické struktury grafenu je možné použít Schrödingerovu rovnici. Výsledek je zobrazen na Obr. 3. Grafen je považován za polokov bez překryvu energetických pásové a částečně za polovodič s nulovou šířkou zakázaného pásu  $E_g$ . Valenční a vodivostní pásky se dotýkají v Diracových bodech, které se nacházejí ve vrcholech Brillouinových zon, rozdělené do dvou neekvivalentních sad tří bodů. Obě sady jsou označeny K a K'. V okolí Diracových bodů energie závisí lineárně na vlnovém vektoru. Na Obr. 4 je pro porovnání zobrazena pásová struktura klasického polovodiče a grafenu. Klasické polovodiče mají zakázaný pás, který odděluje vodivostní pás od valenčního, a tyto pásky mají parabolickou závislost na vlnovém vektoru. Grafen má nulovou šířku zakázaného pásu a závislost energie na vlnovém vektoru je lineární. Tato vlastnost výrazně omezuje použití grafenu v polovodičových komponentech. Intenzivně jsou hledány postupy, prostřednictvím kterých by bylo možné modifikovat šířku zakázaného pásu grafenu. Možnost připravit grafen

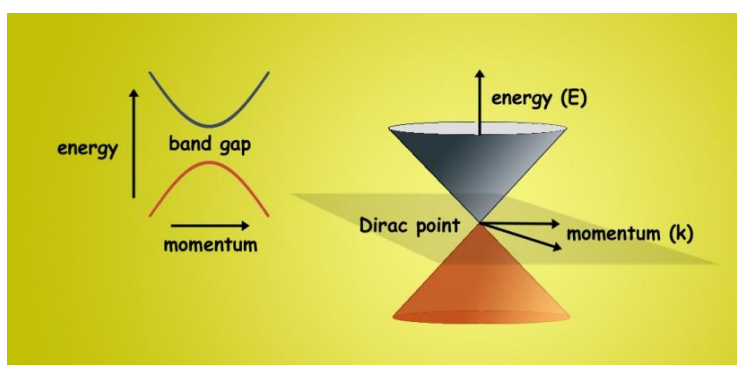
s nenulovou šířkou zakázaného pásu bude diskutována v kapitole týkající se využití grafenu v elektronice.



Obr. 2. Orbitály grafenu a překryv orbitalů vytvářející vazby v grafenových vrstvách.



Obr. 3. Pásová struktura grafenu.



Obr. 4. Porovnání pásové struktury grafenu s klasickým polovodičem.

Pro vlastnosti grafenu je důležitý počet jeho vrstev [1]. Základní vlastnosti grafenu jsou obvykle uváděny pro MLG (pro tento případ platí i údaje v předchozím odstavci). V praxi se však můžeme setkat s vícevrstevným grafenem (FLG) a jeho speciálním případem – dvouvrstevným grafenem (BLG).

Mezi základní vlastnosti grafenu patří především pohyblivost nosičů náboje. Ta vychází z předpokladu, že MLG představuje dvojdimenzionální strukturu (2D strukturu). K pohybu nosičů náboje v těchto strukturách dochází balistickým (bezesrážkovým) transportem. Tomu odpovídá extrémní pohyblivost – až  $200.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Takto vysokých hodnot bylo však dosaženo pouze u MLG připraveného mechanickou exfoliací z HOPG. V běžně připravených grafenových vrstvách dosahuje pohyblivost hodnot o jeden až dva řády nižších. Více uhlíkových vrstev v grafenu obvykle znamená pokles pohyblivosti. Vysoké hodnoty pohyblivosti souvisejí s velmi nízkou elektrickou rezistivitou grafenu. Běžně je dosahovaná hodnota  $10^{-6} \Omega\text{cm}$ , což je hodnota nižší než u stříbra. Grafen vykazuje velmi dobré mechanické vlastnosti vzhledem k tomu, že uhlíkové atomy v jednotlivých vrstvách jsou vázány pevnými  $sp^2$  vazbami. Pro grafen se uvádí hodnota Youngova modulu 1,0 TPa, což ho řadí mezi nejpevnější materiály na světě. U kvalitních ocelí dosahuje Youngův modul hodnot 0,2 TPa. Grafen vykazuje též vysokou tepelnou vodivost, která dosahuje hodnot 3000 – 5000 W/mK a vysokou propustnost pro bílé světlo (97,7 % pro MLG). Podobně, jako u všech uhlíkových materiálů, je grafen chemicky stabilní. Nejjednodušší způsob leptání grafenových vrstev je v kyslíkové plazmě.

## Metody přípravy grafenu

Světovými laboratořemi byla vypracována celá řada metod přípravy grafenových vrstev. Každá metoda má své výhody i nevýhody a poskytuje grafen s různými vlastnostmi. V této kapitole uvádím stručný přehled nejčastěji používaných metod, které jsou používány v technické praxi. Jde především o komerčně využívané metody pro přípravu grafenu.

V předchozím textu již byla zmíněna metoda mechanické exfoliace, která byla použita Novoselovem a Geimem pro přípravu kvalitních grafenových vrstev. Metoda je založena na opakovaném mechanickém odtrhávání tenkých plátek uhlíku z grafitu za použití lepicí pásky. Základní nevýhoda této metody spočívá v přípravě velmi malých plátek grafenu, které se hodí pouze pro účely studijní, ale ne pro tvorbu grafenových vrstev pro praktické aplikace. Na podobném principu je založena metoda chemické exfoliace, kdy se v grafitu přerušují slabé vazby mezi vrstvičkami chemickou cestou [14]. Tato metoda poskytuje grafenové plátky vhodné například pro různé kompozitní materiály a další aplikace (viz. následující kapitola). Čistě chemickou metodou přípravy grafenu je chemická redukce grafen oxidu [15], která opět umožňuje přípravu grafenu v malých plátcích. Grafen oxid (GO) je materiál s vysokým obsahem kyslíku, kde se atomární poměr C/O pohybuje v rozsahu 2 – 3.

Nejvýznamnější produkční metodou, která se v současné době používá pro přípravu kvalitního MLG, je metoda chemické depozice z plynné fáze (CVD) [2]. Metoda je založena na katalytických účincích vhodné zvoleného kovu (především měď a některé další kovy). Kovová fólie se vloží do reaktoru CVD aparatury, ohřeje se na teplotu kolem 1000 °C. Do reakční komory se napustí směs plynů, v níž je zastoupen především zdroj uhlíku - například metan. Tento plyn se při kontaktu s kovem rozloží a uvolněný uhlík vytvoří na povrchu kovu grafenový film. Nedostatkem metody je však nutnost připravenou grafenovou vrstvu přenést na dielektrický substrát pro další možnou aplikaci (obvykle  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) a dále práce s hořlavými a výbušnými plyny. V praxi se používají plasmatické a vysokoteplotní CVD procesy s tím, že druhý jmenovaný proces může probíhat ve vysokoteplotním reaktoru či v reaktoru se studeným pláštěm.

Další metodou přípravy grafenu je tepelný rozklad karbidu křemíku [16]. Tato metoda je známa pod názvem epitaxní růst grafenu a je založena na vysokoteplotní sublimaci (1100 – 1600 °C) několika atomových vrstev křemíku z povrchu monokrystalického SiC ve vysokém vakuu. Metoda je vhodná v průmyslové praxi v oblasti mikroelektroniky vzhledem k její kompatibilitě s přípravou elektronických struktur. Nedostatkem procesu je vysoká cena použitého substrátového materiálu. Vakuový rozklad SiC vede ke tvorbě grafenu s velmi malými zrny (30-200 nm) [17]. Ukázalo se proto, že lepších výsledků lze dosáhnout rozkladem SiC v argonové atmosféře za tlaku kolem 100 kPa. Tak je možné připravit MLG s daleko většími doménami. Další zlepšení lze dosáhnout zvýšením teploty rozkladu až na hodnotu 2000 °C (rozklad SiC nastává při 1150 °C ve vakuu a 1500 °C v argonové atmosféře).

Velmi perspektivní jsou tak zvané bezpřenosové metody přípravy grafenu [18]. Základem těchto metod je struktura kov/C/SiO<sub>2</sub>/Si. Syntéza grafenu je založena na kovem vyvolané krystalizaci amorfního uhlíku (a-C) působením tepelného žhání. Atomy uhlíku difundují během žhání do vrstvy kovu a při chlazení struktury precipitují v podobě grafenu na povrchu kovu a na rozhraní kov-SiO<sub>2</sub>. Jako zdroje uhlíku lze použít místo a-C vrstvu vhodného polymerního materiálu [19] nebo tenkou vrstvu polykrystalického SiC [20]. Ve formě bezpřenosové existují i CVD procesy, kde jako kov se používá materiál s vyšší rozpustností uhlíku (nikl nebo kobalt) [21].

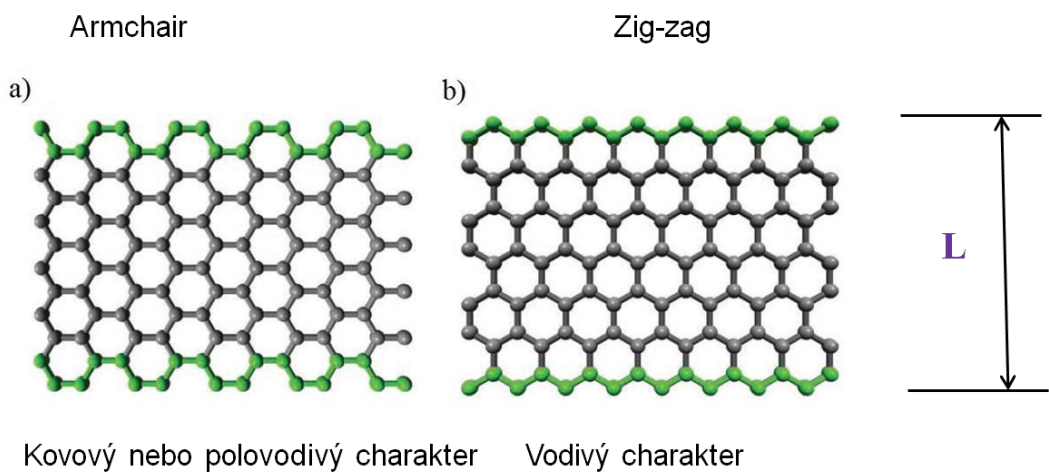
Další metodou růstu grafenu je syntéza ze struktury kov/SiC [22]. Základní princip této metody je v podstatě stejný jako v případě předchozí metody. Zdrojem uhlíku je zde reakce kovu a SiC, vytvoří se vrstva silicidu kovu a uvolněný uhlík precipituje na povrchu struktury a též na rozhraní SiC – kov. Potřebné teploty jsou v rozmezí 800 – 1000 °C, jedná se tedy o teplotu podstatně nižší než v případě epitaxního růstu.

## Vybrané aplikace pro využití grafenu

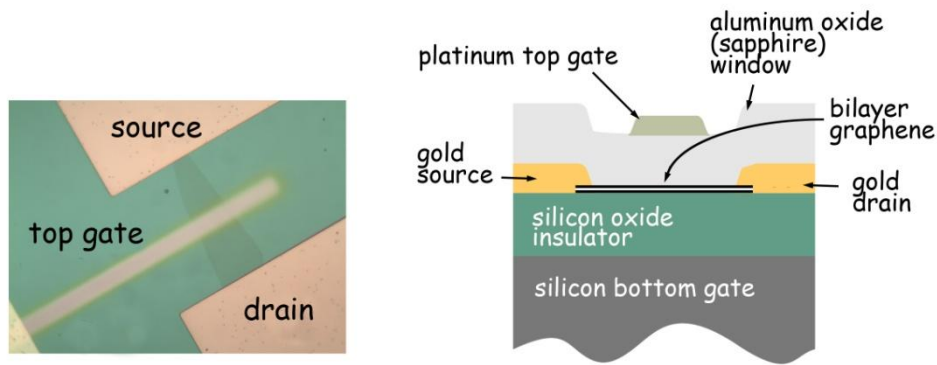
Jak už bylo řečeno v úvodu, grafen nachází pro svoje vynikající vlastnosti využití v řadě oblastí techniky [23, 24, 25]. Jako jednu z nejperspektivnějších oblastí vidím aplikaci grafenu v elektronice, konkrétně v možnosti konstruovat na základě tohoto materiálu velmi rychlé unipolární tranzistory (FET), které by nahradily klasický křemík a staly se tak základním stavebním kamenem tzv. post-křemíkové éry mikroelektroniky. V kapitole týkající se vlastností grafenu byla diskutována skutečnost, že grafen je polovodivým materiálem s nulovou šířkou zakázaného pásu, což sice umožní použít ho jako kanál unipolárního tranzistoru, ale tento tranzistor bude pracovat pouze jako zesilovač elektrických signálů. V číslicové technice potřebujeme tranzistory, které pracují jako spínače. Pro odpor jejich kanálu musí platit podmínka  $R_{on}/R_{off} \rightarrow 0$ , kde  $R_{on}$  je odpor v sepnutém stavu a  $R_{off}$  je odpor ve vypnutém stavu. Pro splnění této podmínky musíme mít k dispozici polovodivý materiál s nenulovou šířkou zakázaného pásu. Tuto podmínku splňuje pouze MLG připravený epitaxním růstem na SiC, který vykazuje hodnotu  $E_g = 0,26$  eV, zvýšíme-li počet uhlíkových monovrstev, zakázaný pás zaniká. Vyjímkou je BLG, který má parabolickou pásovou strukturu a zakázaný pás lze vyvolat přiložením elektrického pole kolmo na grafenový film. V praxi se vytváření zakázaného pásu v grafenu zajišťuje jeho formováním do podoby úzkého pásu podle Obr. 5. Používá se zde litografie nebo jiná technika. Pásky, u kterých jsou okraje v provedení „armchair“ mají v případě, kdy je jejich šířka dostatečně malá ( $L < 10$  nm),  $E_g \sim 0,5$  eV. Ve speciálních případech může šířka zakázaného pásu dosáhnout hodnot až 1,6 eV. Možná konstrukce grafenového tranzistoru je zobrazena na Obr. 6 [26]. Přiložením vhodného napětí na spodní hradlo se v grafenu vytvoří zakázaný pás, který je nezbytný pro dobré vypínání tranzistoru.

Další aplikací grafenu v elektronice je tvorba vodivých průhledných elektrod. Zde se využívá dobré elektrické vodivosti grafenu a zároveň jeho velmi nízké absorpce světelného záření. Grafen může nahradit klasické elektrody vytvářené ze směsi oxidů india a cínu, které jsou vzhledem k použitým materiálům poměrně drahé. Grafen tak poslouží pro konstrukci plochých obrazovek a displejů, mobilních telefonů a dalších zařízení. Grafen se též zdá být ideálním materiálem pro tvorbu průhledných elektrod pro organické luminiscenční diody (OLED) a panely z nich připravené. Další možností použití grafenu v této oblasti jsou horní elektrody slunečních článků.

Velmi široká oblast využití grafenu se rýsuje v případě lithium-iontových baterií a superkondenzátorů. V obou prvcích se využívá velké plochy grafenu (1 g grafenu má plochu zhruba 2.600 m<sup>2</sup>). V bateriích grafen pokrývá anodovou elektrodu. Defekty v grafenové vrstvě pak poskytují cestu lithiovým iontům k anodě. Takto konstruovaná baterie vykazuje v porovnání s klasickou strukturou kratší dobu nutnou k jejímu nabití. V superkondenzátorech velká plocha grafenových elektrod zajišťuje jejich vysokou kapacitu.



**Obr. 5. Tvorba grafenových pásků s cílem zajistit u něj nenulový zakázaný pás.**



**Obr. 6. Možná konstrukce grafenového unipolárního tranzistoru.**

Tenké vrstvy grafenu našly využití i v senzorové technice pro detekci plynů a různých biomateriálů. U MLG je každý atom struktury atomem povrchovým, tato skutečnost umožňuje tvorbu velmi citlivých senzorů. Sensory mohou být odporového typu, kdy se využívá změny resistivity grafenové vrstvy v důsledku reakce detekovaného média s atomy uhlíku či s nanosenou povrchovou reaktivní vrstvou. Druhým typem mohou být senzory pracující na základě FET. Měřenou veličinou je v tomto případě obvykle proud tekoucí kanálem tranzistoru. Grafenové senzory se používají pro detekci NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, H<sub>2</sub>, glukosy, Cd<sup>2+</sup> iontů a řady biomolekul. Velmi perspektivní jsou senzory, které jsou schopné detekovat různé chemické látky a biomateriály v medicíně. Takovéto miniaturní senzory je možné zavádět přímo do tkání a cév lidského organismu s cílem provádět diagnostiku různých onemocnění.

Grafen může být v důsledku chemické odolnosti použit v metalurgii pro přípravu korozi odolného povrchu konstrukčních částí strojního zařízení a stavebních prvků. Vysoké mechanické pevnosti grafenu lze využít při tvorbě různých kompozitních materiálů. Takovéto materiály mohou mít přes svou nízkou hmotnost velmi vysokou pevnost a lze je využít mnoha způsoby (automobilní průmysl, letectví a další oblasti strojírenství). Velmi zajímavou aplikací tenkých vrstev grafenu jsou filtrační membrány. Takovéto vrstvy jsou schopny propouštět vodu, ale ne už její nečistoty a velké atomy či molekuly. Tento princip je možné využívat například pro odsolování mořské vody, kdy by náklady na tuto techniku mohly být nižší než standardně používaná reverzní osmóza. Grafen lze také využít pro absorpci

kontaminačních látek z vody a dalších materiálů. Pro tuto aplikaci se opět plánuje využití grafenu oxidu a redukovaného grafenu oxidu, protože se jedná o levný materiál. Tyto formy grafenu jsou schopny absorbovat těžké kovy, některé organické látky a další materiály.

## Závěr

Příspěvek pojednává o grafenu. Nejprve je zde uveden stručný historický přehled týkající se přípravy grafenu. Dále jsou diskutovány základní vlastnosti grafenu se zaměřením na využití v elektronice. Následující kapitola stručně popisuje nejvýznamnější metody přípravy grafenu. Na závěr jsou uvedeny některé aplikace grafenu v technické praxi. Lze bez nadsázky konstatovat, že potenciální možnosti využití grafenu jsou velmi slibné a nepředvídatelné. Aplikace grafenu a jejich další rozvoj závisí především na vývoji metod jeho přípravy, na parametrech připraveného materiálu a v neposlední řadě na jeho ceně.

## Poděkování

Příspěvek byl vytvořen na základě podpory Grantové agentury ČR, grantový projekt č. GA17-00607S.

## Literatura

- [1] W. Choi, I. Lahiri, R. Seerlabozina, Y.S. Kang. Crit. Rev. Solid State mater. Sci. 35 (2010), 52 - 71.
- [2] S. Kataria a kol. Phys. Status Solidi A 211 (2014), 2439 – 2449.
- [3] F. Schwierz: Electronics 5 (2016), 30.
- [4] J.J. Bernal: Proc. R. Soc. Lond. A 106 (1924), 740.
- [5] L. Pauling: The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: An introduction to modern structural chemistry. Ithaca, NY: Cornell University Press 1960.
- [6] H.P. Boehm, G. Fisher, A. Clauss, U. Hofmann: Z. Naturf. 17 (1962), 150.
- [7] H.P. Boehm, R. Setton, E. Stumpp: Carbon 24 (1986), 241-245.
- [8] N.R. Gall, E. Rutkov, A.Y. Tontegode: Int. J. Mod. Phys. B 11 (1997), 1865-1911.
- [9] W.A. de Heer a kol: Solid State Commun. 143 (2007), 92-100.
- [10] W.A. de Heer, C. Berger, P.N. First: Patterned thin film graphite devices and method for making same *United States Patent 7015142* (2006).
- [11] K.S. Novoselov a kol.: Science 306 (2004), 666-669.
- [12] K.S. Novoselov a kol.: PNAS 102 (2005), 10451-10453.
- [13] F. Akbar a kol.: J. Mater.Sci.: Mater. Electron. 26 (2015), 4347-4379.
- [14] M.J. Allen, V.C. Tung, R.B. Kaner: Chem. Rev. 110 (2010), 132-145.
- [15] H.A. Becerril a kol.: ACS Nano 2 (2008), 463-470.
- [16] S. Tanaka, K. Morita, H. Hibino: Physical Review B 81 (2010), 041406(R).
- [17] T. Ohta a kol.: Physical Review B 81 (2010), 121411(R).
- [18] M.E. Ayhan a kol.: Materials Letters 129, (2014), 76-79.
- [19] Q. Zhuo a kol.: ACS Nano. 9 (2015), 594-601.
- [20] A. Delamoreanu a kol.: Carbon 66 (2014), 48-56.
- [21] N. Liu a kol.: Chem. Scichina 59 (2016), 707-712.
- [22] P. Macháč a kol.: Thin Solid Films 520 (2012), 5215-5218.
- [23] S. Bharech, R. Kumar: J. Mat. Sci. Mech. Eng. 10 (2015), 70-73.
- [24] J.H. Ahn, B.H. Hong: Nature Nanotechnology 9 (2014), 737-747
- [25] F. Perreault, . Fonseca de Faria, M. Elimelech: Chem. Soc. Rev. 44 (2015), 5861-5896.
- [26] Y. Zhang a kol.: Nature 459 (2009), 820-823.