

Влияние золотой подложки и функционализации графена на перенос зарядов при сорбции газов

С. В. Павлов и Е. О. Кожевникова

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва
125412, Россия

E-mail: sergey.v.pavlov@phystech.edu

Статья поступила в редакцию 2 сентября 2024 г.

Аннотация. Поиск новых материалов для хеморезистивных газовых сенсоров является актуальной задачей на пути к созданию более миниатюрных газовых сенсоров с низким энергопотреблением, обладающих при этом высокой хеморезистивной чувствительностью и селективностью. Графен является одной из перспективных платформ, на основе которой можно синтезировать новые активные материалы с хорошими газочувствительными свойствами. В данной работе исследуется влияние подложки из золота под графеном на его хеморезистивные свойства в рамках теории функционала электронной плотности. Исследуется поверхность чистого графена, а также поверхности с кислородсодержащими функциональными группами: эпоксидной -О и гидроксильной -ОН. Рассчитывается хеморезистивный отклик по отношению к следующим газам: NH_3 , H_2S , CO_2 , CO , SO_2 , NO_2 . Показано, что золотая подложка увеличивает отклик по отношению к газам-донорам электронов и уменьшает по отношению к газам-акцепторам электронов. Наиболее существенное увеличение хеморезистивной чувствительности наблюдается для газов NH_3 , CO_2 и CO на чистом графене, а также для CO_2 на всех исследуемых поверхностях. Этот принцип может использоваться для повышения селективности и чувствительности газовых сенсоров на основе графена. <https://doi.org/10.33849/2024208>

1. ВВЕДЕНИЕ

Важной задачей для различных сфер деятельности человека является надежное детектирование токсичных, легковоспламеняющихся и опасных газов. Для контроля их концентрации на производствах и в городской среде используются различные типы газовых сенсоров: оптические, термokatалитические, электрохимические и другие [1]. Наиболее распространенными являются хеморезистивные газовые сенсоры, принцип действия которых основан на изменении удельного сопротивления активного материала при адсорбции на его поверхность молекул газа [2, 3]. Хеморезистивная чувствительность газового сенсора определяется по формуле [4]:

$$S = \frac{R_{\text{gas}} - R_0}{R_0} = \frac{\Delta R}{R_0}, \quad (1)$$

где R_0 — сопротивление активного элемента датчика без газа, а R_{gas} — сопротивление активного элемента при добавлении целевого газа.

Для увеличения чувствительности таких сенсоров используют различные наноструктурированные материалы с высокой удельной площадью поверхности. Наиболее исследованными материалами в этом контексте являются полупроводниковые материалы. Однако главным недостатком газовых сенсоров на основе полупроводниковых кристаллов является необходимость нагрева датчика, что сопряжено с дополнительными энергопотерями [5]. В связи с этим перспективными материалами для создания низкотемпературных газовых сенсоров, работающих при комнатной температуре, являются наноматериалы, такие как графен [6, 7], обладающий высокой электропроводностью, механической и химической стабильностью, большой удельной площадью поверхности, низким электрическим шумом [8–10]. Кроме того, его простая модификация широким спектром функциональных групп позволяет увели-

чивать хеморезистивную чувствительность и селективность по отношению к различным газам [11–13].

В случае материалов на основе графена или восстановленного оксида графена считается, что механизм изменения сопротивления состоит в изменении концентрации носителей заряда в графеновых слоях из-за эффекта частичного переноса заряда между адсорбированной молекулой газа и поверхностью графена [14, 15]. Сопротивление R в общем случае зависит от концентрации носителей заряда c и их подвижности μ :

$$R \propto \frac{1}{c\mu}. \quad (2)$$

Полагая, что подвижность носителей заряда не меняется в процессе адсорбции газов, можно получить:

$$S \propto \frac{c_0 - c_{\text{gas}}}{c_{\text{gas}}}, \quad (3)$$

где c_{gas} и c_0 — концентрации носителей заряда после адсорбции молекул газа и до этого, соответственно. Тогда хеморезистивная чувствительность датчика определяется как:

$$S \propto \Delta c = n_{\text{gas}} |\Delta q|, \quad (4)$$

где n_{gas} — количество адсорбированных молекул газа, а Δq — величина перенесенного частичного заряда, приходящаяся на одну молекулу. Таким образом, хеморезистивная чувствительность газового сенсора S пропорциональна величине перенесенного частичного заряда при адсорбции газа Δq . При этом, знак изменения удельного сопротивления активного материала зависит от того, является ли молекула газа донором или акцептором электронов [16]. Основываясь на вышеописанных

приближениях, можно предсказать величину хеморезистивного отклика из расчетов в рамках теории функционала плотности (DFT — density functional theory).

Ранее было показано, что кислородсодержащие функциональные группы оказывают существенное влияние на хеморезистивную чувствительность и селективность графена по отношению к ряду газов [17]. Помимо внесения в графен функциональных групп, перспективным направлением поиска новых материалов является исследование гетероструктур графен–металл. В частности, было показано ускорение внешнесферного электронного переноса с поверхности графена при добавлении металлической подложки под графен [18–20]. В данной работе исследуется влияние золотой подложки под графеном на его хеморезистивные свойства по отношению к следующим газам: NH_3 , H_2S , CO_2 , CO , SO_2 , NO_2 . Исследуется эффект подложки как на чистый графен (Gr), так и на графен с кислородными функциональными группами на его плоскости: эпиксидной (Gr+O) и гидроксильной (Gr+OH).

2. ДЕТАЛИ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для расчета энергий адсорбции молекул на исследуемые поверхности и величин зарядов на молекулах использовалась теория функционала электронной плотности в базисе плоских волн, имплементированная в программный пакет VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [21]. Использовалось приближение meta-GGA с обменно-корреляционным функционалом R2SCAN, который показал высокую точность [22–24]. Для корректного описания взаимодействия Ван-дер-Ваальса между поверхностями и молекулами газов использовался метод Grimme с дисперсионной коррекцией D3 [25].

Критерием сходимости при ионной оптимизации было непревышение величин всех сил значения $2 \cdot 10^{-3} \text{ eV/\AA}$. Использовалась k-сетка Монкхорста–Пака [26] с размерностью $5 \times 5 \times 1$, а энергия обрезания плоских волн равнялась 600 eV. На электронных шагах критерием сходимости было изменение энергии на величину, не превышающую 10^{-5} eV . Размер расчетной ячейки составлял $11.5 \text{ \AA} \times 11.5 \text{ \AA} \times 25.0 \text{ \AA}$.

Модельные поверхности графена с золотой подложкой показаны на рисунке 1. Исследовалась плоскость чистого графена на золотой подложке Gr@Au (см. рисунок 1(a,г)) и графен на золотой подложке с двумя кислородными функциональными группами: эпиксидной (далее обозначается как Gr@Au+O) и гидроксильной (Gr@Au+OH), как показано на рисунках 1(б,д) и рисунках 1(в,е), соответственно. Было рассмотрено от 6 до 8 различных конфигураций молекул для каждой пары молекула–поверхность, поскольку ранее была показана существенная зависимость энергии адсорбции и заряда молекулы от ориентации и положения относительно функциональных групп [13, 27]. За основу были взяты конфигурации для систем на плоскости графена без золотой подложки, исследовавшиеся ранее [17]. При интерпретации результатов использовалось приближение независимой (неконкурентной) адсорбции для молекул газов-аналитов, как между собой, так и с компонентами воздуха, которая применима для малых концентраций газов-аналитов, обычно использующихся в экспериментальных работах. Стоит отметить, что эффекты, связанные с конкурентной адсорбцией, а также с образова-

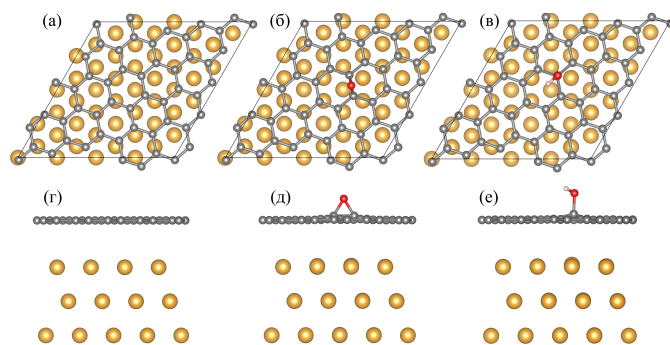


Рисунок 1. Визуализации моделируемых систем: (a,г) — чистый графен на золотой подложке (Gr@Au); (б,д) — графен на золотой подложке с эпиксидной группой (Gr@Au+O); (в,е) — графен на золотой подложке с гидроксильной группой (Gr@Au+OH).

нием адсорбционных комплексов (см. например работу [28]), в данной работе не учитывались, хотя они могут иметь значение при высоких концентрациях.

Для каждой пары молекула–поверхность была проанализирована зависимость значений перенесенного частичного заряда от энергии адсорбции. Энергия адсорбции E_{ads} была посчитана по формуле:

$$E_{ads} = E_{surface+molecule} - E_{surface} - E_{molecule}, \quad (5)$$

где $E_{surface+molecule}$ — энергия совместной системы молекула–поверхность, а $E_{surface}$ и $E_{molecule}$ — энергии изолированных фрагментов, поверхности и молекулы, соответственно. Величины перенесенного частичного заряда рассчитывались с помощью метода DDEC (Density Derived Electrostatic and Chemical) [29].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

На рисунке 2 представлены результаты расчетов энергии адсорбции для каждой из систем и величины перенесенного частичного заряда на молекулу адсорбированного газа. Положительное значение заряда на молекуле соответствует ее поведению как донора электронов, отрицательное — как акцептору. Каждая точка на графике соответствует одной конфигурации молекулы относительно поверхности. Результаты сгруппированы по подрисункам по типу исследуемой молекулы. Результаты приведены в сравнении с системами без золотой подложки Gr, Gr+O и Gr+OH, исследованными ранее в работе [17]. Черным цветом выделены точки, соответствующие системам без золотой подложки, желтым цветом — с подложкой.

Можно заметить, что наличие золотой подложки практически не влияет на энергию адсорбции молекул. В качестве исключения, можно отметить молекулу NO_2 , для нее наблюдается уменьшение энергии адсорбции для всех поверхностей примерно на 50–100 мэВ. При этом, для всех молекул значения зарядов смещаются преимущественно вверх на графиках. Это связано с перераспределением заряда между гетероструктурой металл–графен из-за разной энергии Ферми в материалах [19]. В случае золота это перераспределение довольно слабое из-за близости уровня Ферми в графене

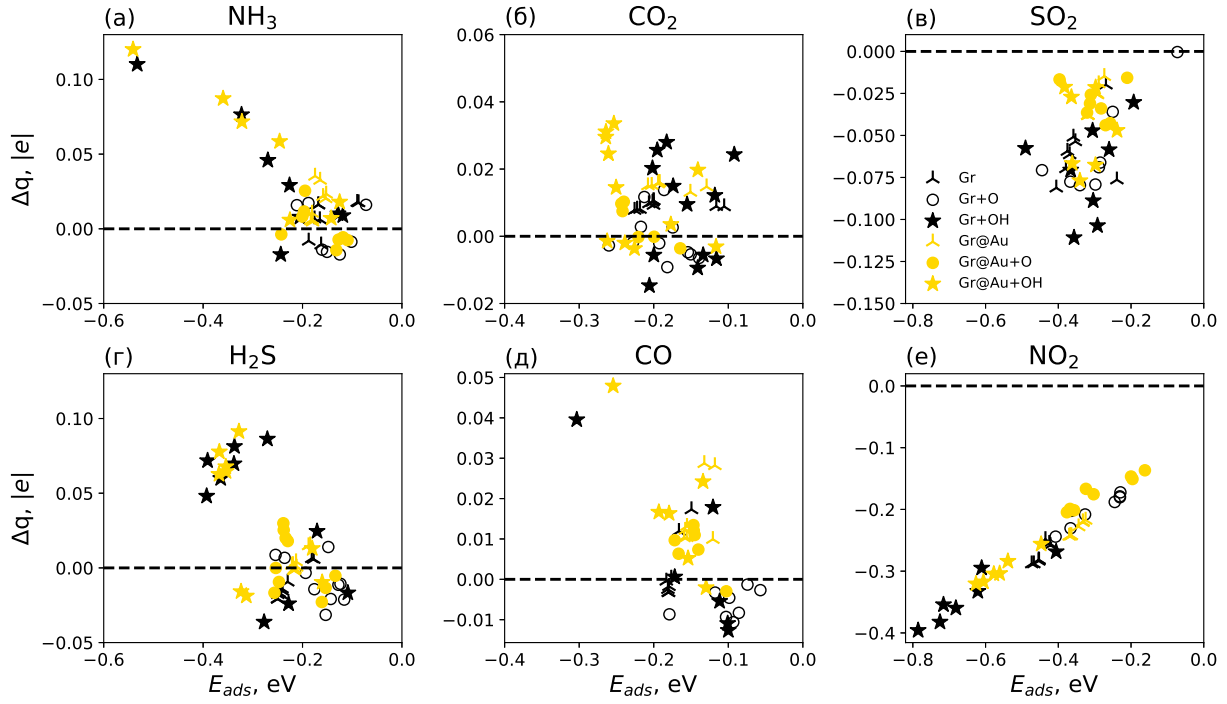


Рисунок 2. Зависимости величины частично перенесенного заряда от энергии адсорбции для каждой из рассмотренных конфигураций Gr@Au, Gr@Au+O и Gr@Au+OH в сравнении с системами без золотой подложки Gr, Gr+O и Gr+OH, исследованными ранее в работе [17].

и золоте, с чем связано относительно небольшое изменение значений зарядов на молекулах при внесении в систему подложки из золота. Исходя из полученных результатов, можно предположить, что металлы, имеющие большее отличие энергии Ферми от графена, будут показывать более выраженный эффект. Из-за смещения значений зарядов вверх наблюдается увеличение хеморезистивной чувствительности в тех конфигурациях, когда молекула проявляет донорные свойства и уменьшение чувствительности, если молекула стягивает на себя электронную плотность.

Чтобы проиллюстрировать усредненное влияние золотой подложки для каждой из пар молекула–поверхность, была рассчитана эффективная величина частично перенесенного заряда Δq_{eff} согласно распределению Больцмана:

$$\Delta q_{eff} = \frac{\sum_i \Delta q_i e^{-\frac{E_{ads}^i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{E_{ads}^i}{kT}}}, \quad (6)$$

где k — константа Больцмана, T — температура, E_{ads}^i и q_i — энергия адсорбции и заряд на молекуле для конфигурации i , соответственно. Использовалась температура равная 300 К. Усреднение производилось по всем исследуемым конфигурациям.

Результаты представлены на рисунке 3 в сравнении с системами без подложки. Можно отметить, что наибольшее влияние подложки из золота наблюдается для чистого графена в случае газов NH_3 , CO_2 и CO . Причем для этих газов хеморезистивная чувствительность на чистом графене с золотой подложкой выше, чем на графене без подложки, но с эпоксидной группой.

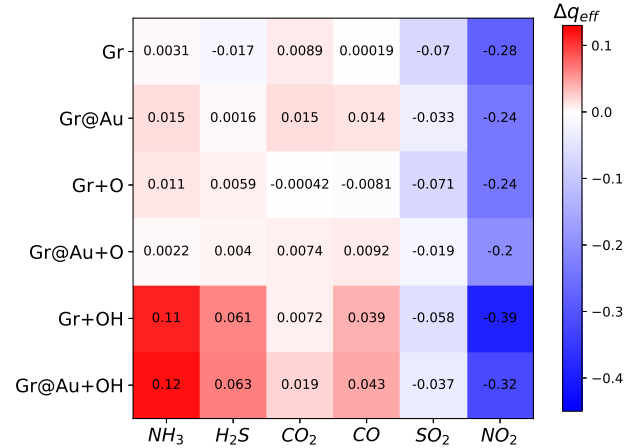


Рисунок 3. Эффективная величина частично перенесенного заряда Δq_{eff} , рассчитанная по формуле (6) для каждой пары молекула–поверхность. Использовалась температура, равная 300 К.

В присутствии функциональных групп золотая подложка имеет достаточно слабый эффект из-за изначально уже хорошего переноса электрона между функциональными группами и молекулами.

Исключение составляет молекула CO_2 , для которой влияние функциональных групп слабое, ни одна поверхность функционализированного графена без подложки не показывает высокую чувствительность для углекислого газа [17]. При этом золотая подложка показывает увеличение хеморезистивной чувствительности как на чистом графене, так и на функционализированном кис-

лородными группами. Для чистого графена и гидроксильной группы на золотых подложках значения электронного переноса на молекулу приближены к рекордному значению среди исследуемых ранее систем на краю карбоксилированного графена [17].

При этом для газов SO_2 и NO_2 модуль заряда уменьшается (то есть уменьшается и хеморезистивная чувствительность) из-за акцепторного характера этих молекул на всех исследуемых поверхностях. Молекула H_2S показывает наименьшую чувствительность к присутствию в системе золотой подложки, эффективный перенос заряда меняется слабо.

Эффект золотой подложки в присутствии гидроксильной и эпоксидной группы для молекул NH_3 и CO достаточно слабый. Однако, стоит отметить, что в эксперименте количество мест адсорбции вблизи функциональных групп может быть ограничено. Поэтому эффект золотой подложки может быть заметным и на таких материалах из-за влияния участков идеального графена между функциональными группами.

4. ВЫВОДЫ

Были рассчитаны энергии адсорбции и значения перенесенного частичного заряда при адсорбции молекул NH_3 , H_2S , CO_2 , CO , SO_2 , NO_2 на поверхности чистого графена и графена с функциональными группами (эпоксидной и гидроксильной) на подложке из золота. Полученные результаты сравнивались с результатами для аналогичных систем графена без подложки. В результате работы сделаны следующие выводы:

- Энергии адсорбции молекул на исследуемые поверхности слабо зависят от наличия подложки из золота.
- Хеморезистивная чувствительность графена к газам-донорам электронов увеличивается при внесении золотой подложки, а к газам-акцепторам — уменьшается.
- Наибольший эффект золотой подложки наблюдается по отношению к газам NH_3 , CO_2 и CO на чистом графене.
- Для молекулы углекислого газа CO_2 существенное увеличение хеморезистивной чувствительности наблюдается для всех поверхностей, включая графен с гидроксильной группой.

Таким образом, на примере золота показано, что использование металлической подложки под графеном может давать положительный эффект на газочувствительные свойства графена по отношению к различным газам. Полученные результаты могут быть полезны при дизайне активного материала для хеморезистивных газовых сенсоров комнатной температуры на основе графена.

5. БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание № 075-00270-24-00).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Awang Z 2014 *Sens. Transducers* **168** 61–75
2. Sharma S and Madou M 2012 *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **370** 2448–2473
3. Sun Y F, Liu S B, Meng F L, Liu J Y, Jin Z, Kong L T and Liu J H 2012 *Sensors* **12** 2610–2631
4. Buckley D J, Black N C, Castanon E G, Melios C, Hardman M and Kazakova O 2020 *2D Materials* **7** 032002
5. Zhang J, Liu X, Neri G and Pinna N 2016 *Advanced materials* **28** 795–831
6. Huang S, Panes-Ruiz L A, Croy A, Löffler M, Khavrus V, Bezugly V and Cuniberti G 2021 *Carbon* **173** 262–270
7. Varghese S S, Varghese S H, Swaminathan S, Singh K K and Mittal V 2015 *Electronics* **4** 651–687
8. Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D e, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V and Firsov A A 2004 *Science* **306** 666–669
9. Neto A C, Guinea F, Peres N M, Novoselov K S and Geim A K 2009 *Reviews of modern physics* **81** 109
10. Yu P, Li Z Y, Xu H Y, Huang L, Dietz B, Grebogi C and Lai Y C 2016 *Physical Review E* **94** 062214
11. Backes C et al 2020 *2D Materials* **7** 022001
12. Maio A, Pibiri I, Morreale M, Mantia F P L and Scaffaro R 2021 *Nanomaterials* **11** 1717
13. Rabchinskii M K et al 2023 *ACS Applied Materials & Interfaces* **15** 28370–28386
14. Basu S and Bhattacharyya P 2012 *Sensors and Actuators B: Chemical* **173** 1–21
15. Acharyya D, Saini A and Bhattacharyya P 2018 *IEEE Sensors Journal* **18** 1820–1827
16. Makkar P and Ghosh N N 2021 *RSC advances* **11** 27897–27924
17. Kozhevnikova E O, Pavlov S V, Kislenko V A and Kislenko S A 2024 *Materials Chemistry and Physics* **322** 129488
18. Pavlov S, Kozhevnikova E and Kislenko S 2022 *Journal of Electroanalytical Chemistry* **925** 116895
19. Pavlov S V, Kozhevnikova Y O, Kislenko V A and Kislenko S A 2022 *Physical Chemistry Chemical Physics* **24** 25203–25213
20. Kislenko S A, Pavlov S V, Nazmutdinov R R, Kislenko V A and Chekushkin P M 2021 *Physical Chemistry Chemical Physics* **23** 22984–22991
21. Kresse G and Furthmüller J 1996 *Physical review B* **54** 11169
22. Mejía-Rodríguez D and Trickey S 2020 *The Journal of Physical Chemistry A* **124** 9889–9894
23. Furness J W, Kaplan A D, Ning J, Perdew J P and Sun J 2020 *The journal of physical chemistry letters* **11** 8208–8215
24. Ehlert S, Huniar U, Ning J, Furness J W, Sun J, Kaplan A D, Perdew J P and Brandenburg J G 2021 *The Journal of Chemical Physics* **154**
25. Grimme S, Ehrlich S and Goerigk L 2011 *Journal of computational chemistry* **32** 1456–1465
26. Monkhorst H J and Pack J D 1976 *Physical review B* **13** 5188
27. Rabchinskii M et al 2021 *Carbon* **172** 236–247
28. Akimenko S, Gorbunov V, Myshlyavtsev A and Stishenko P 2016 *Physical Review E* **93** 062804
29. Manz T A and Limas N G 2016 *RSC advances* **6** 47771–47801