

УДК 539.3

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ НА ЗАПРЕЩЕННУЮ ЗОНУ ГРАФЕНА

А.А. ЗАКАРЯН*, В.М. АРУТЮНЯН

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: zhayk91@gmail.com

(Поступила в редакцию 21 ноября 2014 г.)

Исследовано влияние влажности на свойства графена и проведено сравнение графеновых и полимерных датчиков влажности. Показано, что графеновые датчики имеют более высокий отклик по сравнению с полимерными мембранами. Сопротивление последних составляет 150 ГОм и понижается в 7.5 раз при 60% относительной влажности. Сопротивление графена от 100 кОм уменьшается в 4 раза. Показано, что это связано с расширением запрещенной зоны графена. Причиной является адсорбированная вода, которая может создавать дефекты в решетке или передавать заряд, знак которого зависит от относительного расположения НОМО и LUMO воды и точки Дирака графена.

1. Введение

Датчики влажности необходимы в промышленности, для метеорологической службы и при мониторинге окружающей среды. Работа сенсоров основана на изменении электрических свойств (проводимости или диэлектрической проницаемости). Адсорбированная молекула воды может обмениваться электронами и изменять кристаллическую решетку, влияя на электрическое сопротивление материала. Новыми материалами, которые используются для улучшения параметров сенсоров, являются углеродные нанотрубки и графен [1,2].

Двумерный материал графен, представляет собой слой атомов углерода толщиной в один атом, находящихся в sp^2 -гибридизации. Обычно запрещенная зона графена равна нулю, что является основной преградой для их использования в микросхемах [3]. Эксперименты показывают, что адсорбированные молекулы воды могут расширить эту зону.

2. Анализ экспериментальных результатов

Результаты, полученные в работе [4], свидетельствуют о том, что адсорбирование молекул воды на графене имеет место в специальной камере, в которой с большой точностью можно проконтролировать величину абсолютной влажности. Ширина запрещенной зоны графена достигает величины 0.206 эВ, если образец поместить в камеру с коэффициентом абсолютной влажности ~ 0.31

кг/кг (т.е. 0.31 кг воды на 1 кг сухого воздуха). Данный эффект обратим, и ширина запрещенной зоны сводится к величине ~ 0.029 эВ в вакууме. Заметим, что в вакууме ширина запрещенной зоны графена также не равна нулю, если он нанесен на подложку SiO₂. Образцы графена синтезировались в [4] методом химического осаждения из газовой фазы на медь (Cu).

Первоначально эксперименты на образце из графена были осуществлены в вакууме для определения сопротивления. Было измерено сопротивление образца при различных значениях абсолютной влажности внутри камеры (0.022, 0.065, 0.312 и 0.152 кг воды на 1 кг воздуха). Для каждого значения влажности имеет место зависимость удельного сопротивления пленки от времени (рис.1). Как следует из рисунка, адсорбция воды на поверхности графена является относительно медленным процессом. Он занимает несколько часов. Необходимо, чтобы сопротивление насыщалось при каждом уровне влажности.

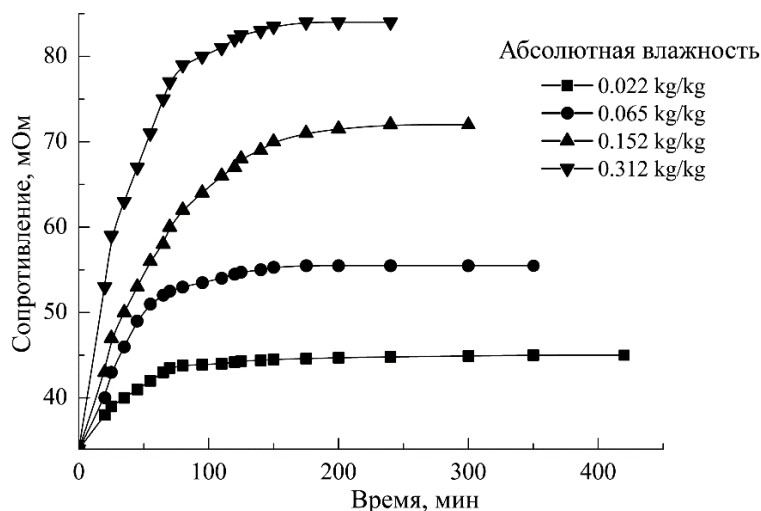


Рис.1. Сопротивление графена при различных значениях абсолютной влажности [4].

На рис.2 показана зависимость насыщенного сопротивления от абсолютной влажности и времени, необходимого для достижения 90% насыщения. Сопротивление графена нелинейно зависит от абсолютной влажности H , согласно эксперименту оно увеличивается как $H^{0.25}$. Время достижения 90% насыщения сопротивления уменьшается с увеличением влажности как $H^{0.25}$.

Насыщение объясняется тем, что при увеличении абсолютной влажности увеличивается и количество молекул на поверхности графена. Следует отметить, что абсолютное изменение сопротивления может достигать 150% при 0.312 кг водяного пара на 1 кг сухого воздуха.

Чтобы убедиться в том, что увеличение запрещенной зоны обусловлено адсорбцией молекул воды, изменялась температура в камере и сохранялась влажность. Таким образом определяется энергия активации, из которой и получается

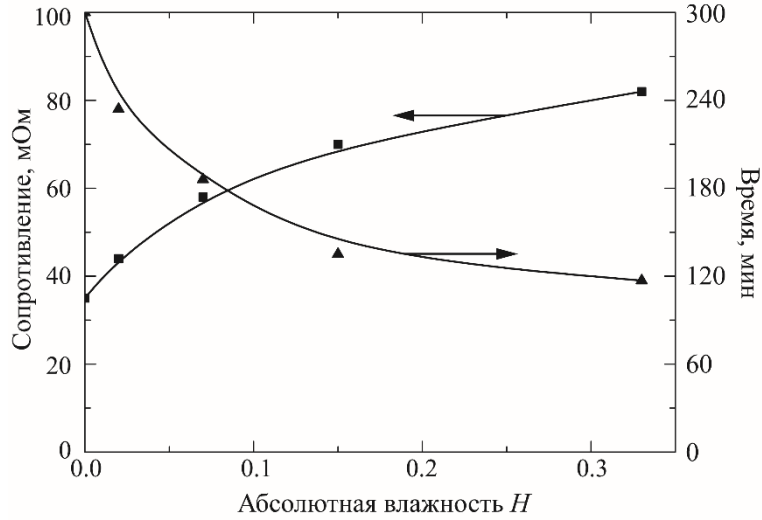


Рис.2. Зависимость насыщенного сопротивления графена от абсолютной влажности и времени [4].

величина ширины запрещенной зоны. При нулевой влажности ширина запрещенной зоны составляет ~ 0.029 эВ. С увеличением абсолютной влажности ширина запрещенной зоны резко возрастает до значения $E_g \approx 0.33$ эВ, достигая насыщения $E_g \approx 0.206$ эВ при уровне влажности ~ 0.312 кг/кг (рис.3). Этот эффект обратим. Если уровень влажности уменьшить до нуля, ширина запрещенной зоны вновь снизится до ~ 0.029 эВ. Эти эксперименты были осуществлены для различных образцов графена.

Используя полученные результаты и программу Wolfram Mathematica, мы определили, что зависимость величины запрещенной зоны от сопротивления R имеет вид $E_g = a + bR^{1.32}$, где a и b некоторые постоянные (рис.4). Из рис.4 следует, что запрещенная зона расширяется при увеличении сопротивления.

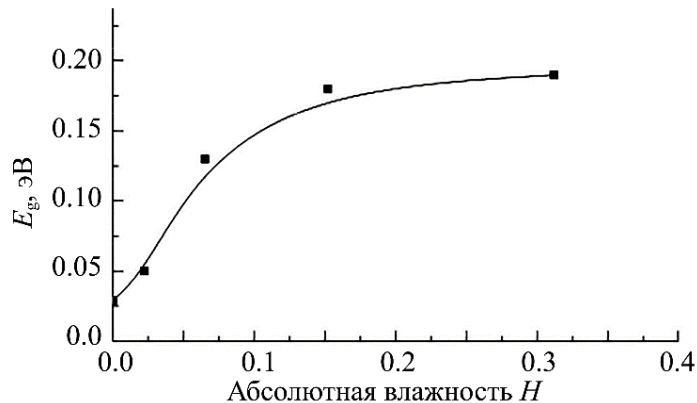


Рис.3. Зависимость запрещенной зоны графена от абсолютной влажности [4].

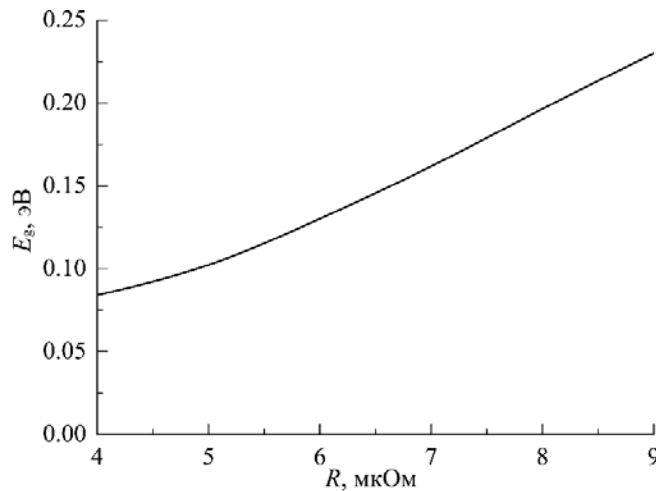


Рис.4. Зависимость запрещенной зоны графена от сопротивления.

2.1. Сравнение откликов

В эксперименте использовалась величина абсолютной влажности. Между тем в промышленности используется относительная влажность. Поэтому мы сконвертируем относительную влажность в абсолютную влажность, согласно [5]. Абсолютная влажность (масса водяного пара, деленая на массу сухого газа) рассчитывается по формуле

$$X = B \times P_w / (P_{\text{tot}} - P_w) \text{ [г/кг]}, \quad (1)$$

Величина B зависит от типа газа. Для воздуха она равна 621.9907 г/кг и может быть рассчитана с использованием формулы

$$B = M(\text{H}_2\text{O}) / M(\text{газ}) \times 1000 \text{ [г/кг]}. \quad (2)$$

Здесь P_w – давление водяного пара, которое рассчитывается по формуле

$$RH = P_w / P_{\text{ws}} \times 100\%, \quad (3)$$

где P_{ws} – давление насыщенного водяного пара.

Существует много способов определения отклика. Мы использовали самый распространенный

$$S = (R_h - R_d) \times 100 / R_d,$$

где S – отклик, R_d – сопротивление при нулевой влажности и R_h – сопротивление при определенном уровне влажности в камере. Мы сравнили отклики однослойного графена с двухслойным [6], результаты приведены на рис.5. Из рисунка видно, что однослойный графен показывает более высокий отклик и абсолютное изменение сопротивления составляет 150%. Можно сравнить эти данные с пара-

метрами известных сенсоров. Например, сопротивление нанопористых полимерных мембран, равное 150 ГОм при 40% влажности, уменьшается в 7.5 раз при 60% влажности [7] (рис.6).

Ситуация практически та же для гигроскопического полимера.

2.2. Образование ненулевой запрещенной зоны

Два эффекта могут привести к образованию ненулевой запрещенной зоны в графене. Первый из них – нарушение симметрии решетки [8]. Оно имеет место, когда молекулярные орбитали воды (НОМО/LUMO) и графена гибридизируются, что и приводит к асимметрии решетки. Такая асимметрия зависит от того, где адсорбируется молекула на элементарной ячейке графена. Согласно

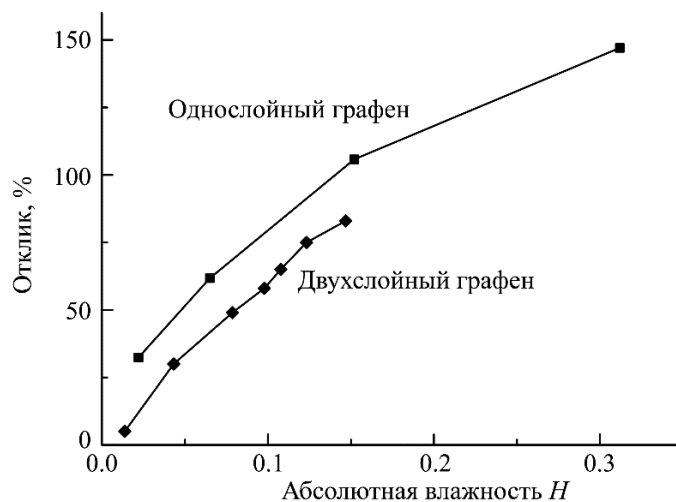


Рис.5. Отклики однослойного и двухслойного графена.

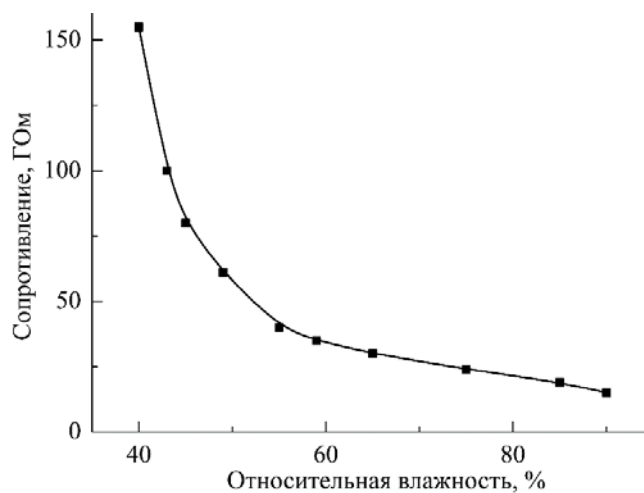


Рис.6. Зависимость сопротивления нанопористой полимерной мембраны от влажности [7].

теории сильно связанных электронов, закон дисперсии имеет вид:

$$E^{\pm}(\mathbf{k}) = \varepsilon_{2p} \mp \gamma f(\mathbf{k}), \quad (4)$$

где

$$f(\mathbf{k}) = \sqrt{1 + 4\cos\frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos\frac{k_y a}{2} + 4\cos^2\frac{k_x a}{2}}, \quad (5)$$

$$\gamma = \langle \varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) | H | \varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_{1,i}) \rangle, \quad (i = 1, 2, 3). \quad (6)$$

Здесь a – постоянная решетки, γ – интеграл перекрытия и ε_{2p} – энергия углерода для $2p_z$ орбитали. Из вышеприведенного уравнения следует, что запрещенная зона увеличивается при разрушении симметрии кристаллической решетки.

Второй, более важный эффект – перенос заряда [9–11], который имеет место за счет местоположения энергетических зон графена и воды относительно друг друга. Если НОМО (высшая оккупированная молекулярная орбиталь) находится над уровнем Ферми графена (точка Дирака), то заряд переходит от молекулы к графену. Если LUMO (низшая неоккупированная молекулярная орбиталь) находится ниже, чем точка Дирака, то заряд переходит от графена к молекуле. У молекулы воды НОМО, в основном, располагается на атоме водорода и находится ниже (-4 эВ), а LUMO находится выше (2 эВ). Поэтому вода может иметь как акцепторные, так и донорные свойства в зависимости от того, вода с какой ориентацией адсорбируется к графену. Если она адсорбируется по НОМО орбиталам, то к графену переходит очень мало заряда. Если адсорбируется с помощью LUMO, тогда значительно больше электронов переходит к молекуле, т.е. вода проявляет акцепторные свойства.

3. Заключение

Отклик графена резко возрастает с открытием его запрещенной зоны. Могут быть две причины расширения зоны. Первая – расширение симметрии решетки графена при адсорбции молекулы воды, а вторая – перенос заряда. Показано, что однослойный графен имеет более высокий отклик по сравнению с двухслойным графеном и другими типами датчиков.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Schedin, K.S. Novoselov, S.V. Morozov, P. Blake, D. Jiang, E.H. Hill, A.K. Geim. *Nature Materials*, **6**, 652 (2007).
2. R. Jaknis, O.K. Tan (eds.). *Semiconductor Gas Sensors*. WP Publishing, 2013.
3. V.M. Aroutiounian. *Armenian J. Phys.*, **6**, 141 (2013).
4. F. Yaiari. *Small*, **6**, 2535 (2010).
5. W. Wagner, A. Pru. *J. Phys. Chem. Reference Data*, **31**, 387 (2002).

6. **A. Ghosh, D.J. Late.** arXiv:0905.2852 (2009).
7. **B. Yang.** Sensors and Actuators B, **114**, 254 (2006).
8. **G. Gui, J. Li, J. Zhong.** Phys. Rev. B, **78**, 075435 (2008).
9. **K. Nakada, A. Ishii.** Graphene Simulation. InTech, 2011.
10. **H.S. Wahab.** Intern. J. Basic & Applied Sciences, **12**, 234 (2012).
11. **O. Leenaerts.** arXiv:0710.1757v1 (2007).

**ԽՈՆԱՎՈՒԹՅԱՆ ԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ԳՐԱՖԵՆԻ ԱՐԳԵԼՎԱԾ ԳՈՏՈՒ ՎՐԱ
Հ.Ա. ԶԱԲԱՐՅԱՆ, Վ.Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ**

Ուսումնասիրված է խոնավության ազդեցությունը գրաֆենի հատկությունների վրա և կատարված է համեմատություն գրաֆենային և պոլիմերային խոնավության տվիչների միջև: Ցույց է տրված, որ գրաֆենային տվիչները ցուցաբերում են ավելի բարձր քան պոլիմերային տվիչները: Այս տվիչների դիմադրությունը կազմում է 150 ԳՕհմ և նվազում է 7.5 անգամ 60% հարաբերաբան խոնավության պայմաններում: Գրաֆենի դիմադրությունը նվազում է 100 կՕհմ-ից 4 անգամ: Այս երևույթը պայմանաորված է գրաֆենի արգելված գոտու լայնացմամբ, որի պատճառը ադսորբացված ջրի մոլեկուլներն են, որոնք առաջացնում են դեֆեկտներ գրաֆենի ցանցում կամ փոխանցում են լիցք, որի նշանը կախված է ջրի HOMO և LUMO-ի և գրաֆենի Դիրակի կետի փոխադասավորվածությունից:

**INFLUENCE OF HUMIDITY ON THE GRAPHENE BAND GAP
H.A. ZAKARYAN, V.M. AROUTIOUNIAN**

Influences of the humidity on graphene properties are studied and comparisons of graphene and polymer humidity sensors are carried out. Graphene sensors have remarkable response compare to nanoporous polymer membranes. The resistance of polymer sensors is 150 GOhm and decreases in 7.5 times at 60% of the relative humidity. For graphene, resistance drops 4 times starting from ~100 kOhm. This is connected with the extension of graphene band gap. The reason of this is adsorbed water, which can create defects in the lattice or can transfer charge which depends on relative position of HOMO/LUMO of water and Dirac point of graphene