

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГРАФЕНА И СОЗДАНИЕ НА ЕГО ОСНОВЕ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

П.Н. Брунков, М.К. Рабчинский, С.А. Рыжков, М.В. Байдакова, С.Д. Савельев,
Г.А. Антонов, Н.Н. Ажоткина, В.А. Сениченков, Н.Д. Прасолов



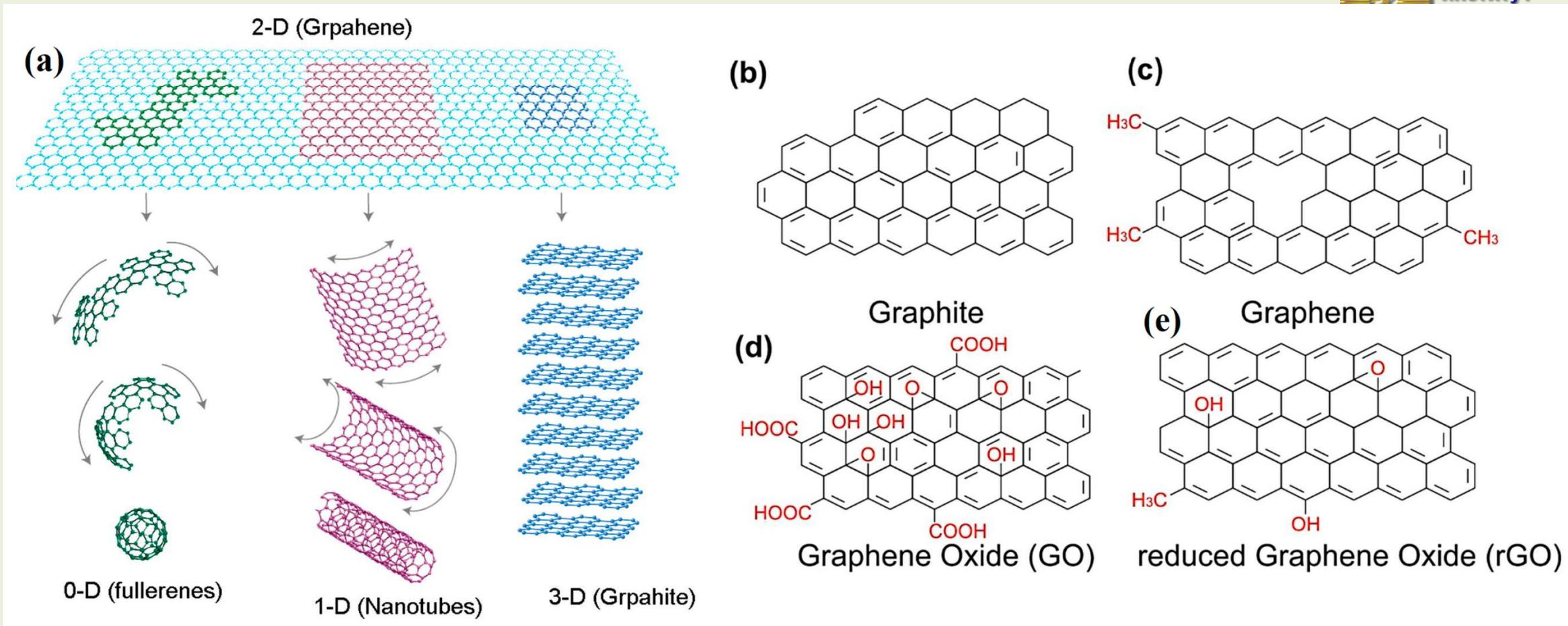
Молодежная лаборатория двумерных материалов для устройств микроэлектроники
(зав. лаб. Н.Д. Прасолов)

Лаборатория диагностики материалов и структур твердотельной электроники
(зав. лаб П.Н. Брунков)

Содержание доклада

1. Структура графена и оксида графена
2. Химическая функционализация графена для модификации электронной структуры
3. Адсорбция газов на поверхности графена и хеморезистивный эффект
4. Реализация системы «Электронный нос»

Структура графена и оксида графена

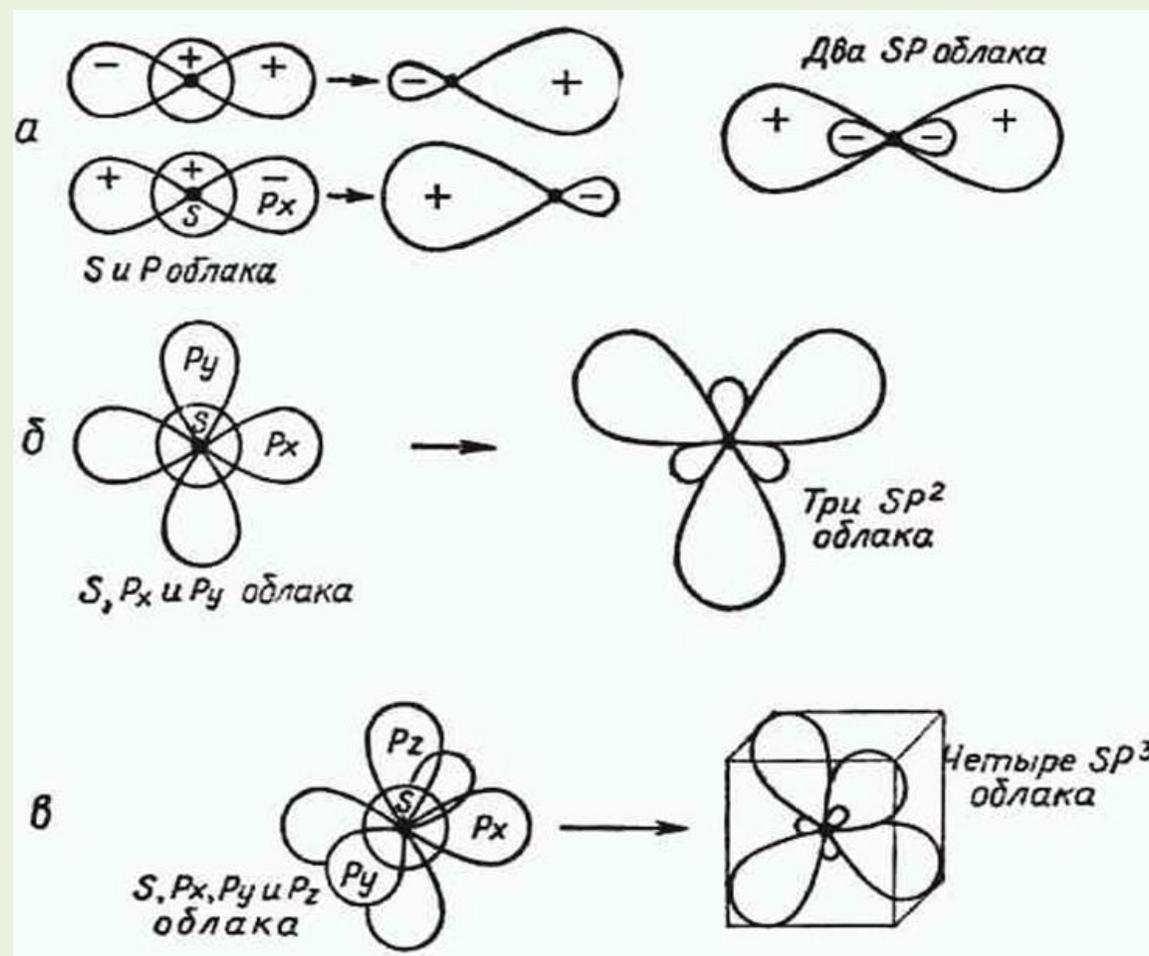


Mother of all graphitic forms. Graphene is a 2D building material for carbon materials of all other dimensionalities. It can be wrapped up into 0D buckyballs, rolled into 1D nanotubes or stacked into 3D graphite.

Основные кислородсодержащие группы:

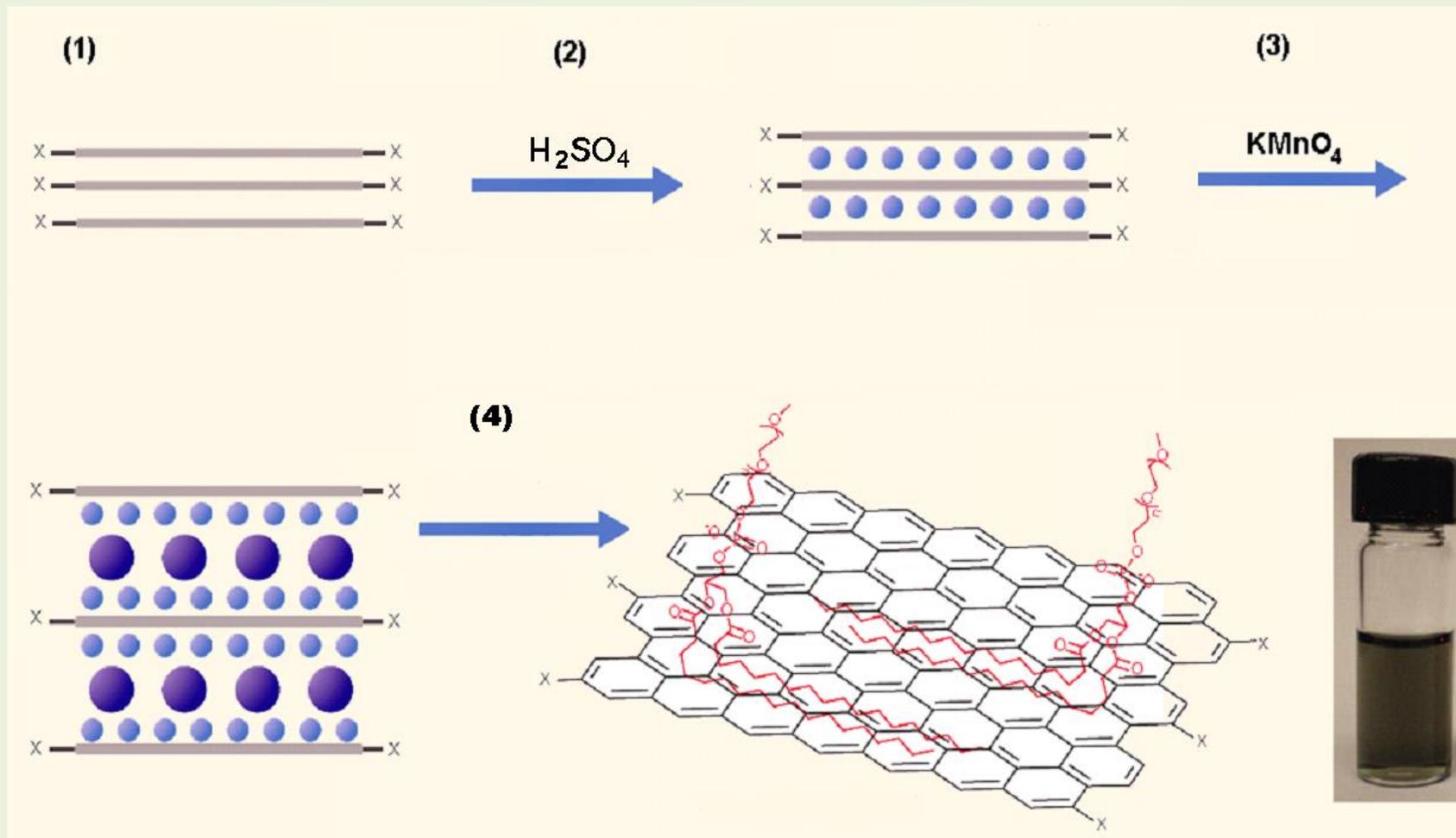
- гидроксильные (C-OH) и эпоксидные (C-O-C) на поверхности графенового слоя
- карбоксильные (COOH) и карбонильные (C=O) на его краях.

Различные виды гибридизации валентных электронов атома углерода



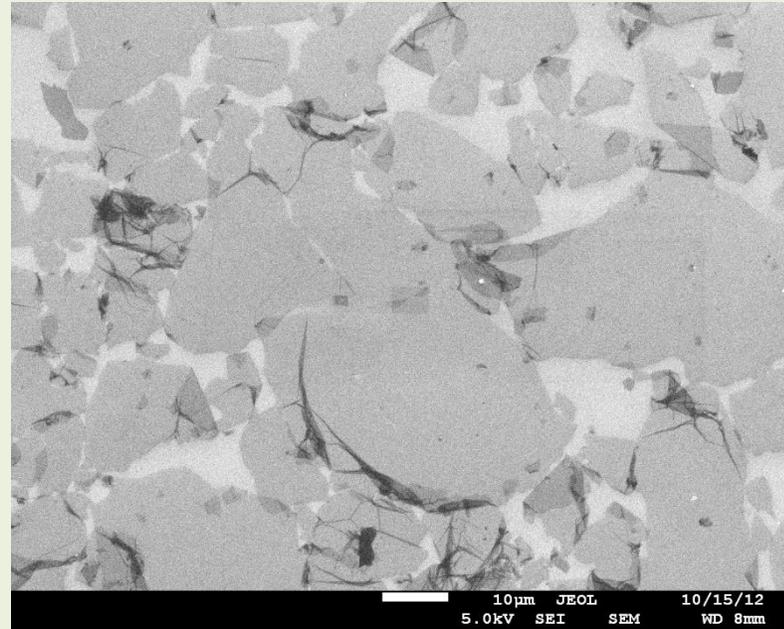
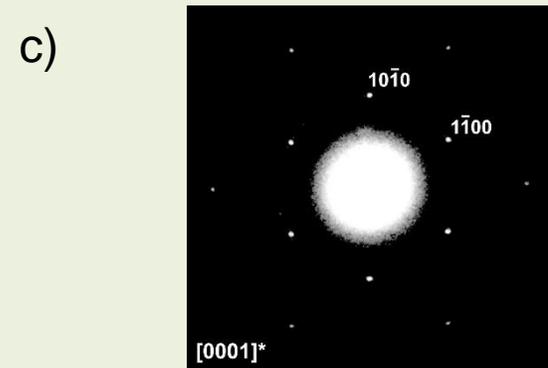
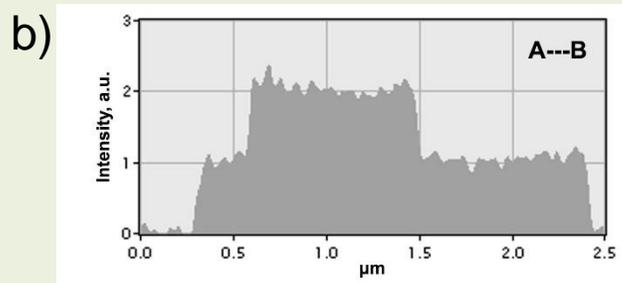
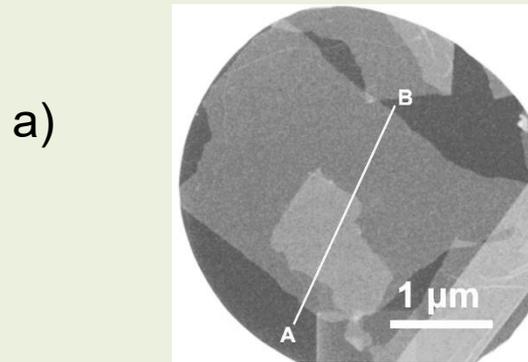
а) sp гибридизация; б) sp^2 гибридизация; в) sp^3 гибридизация.

Метод получения оксида графена

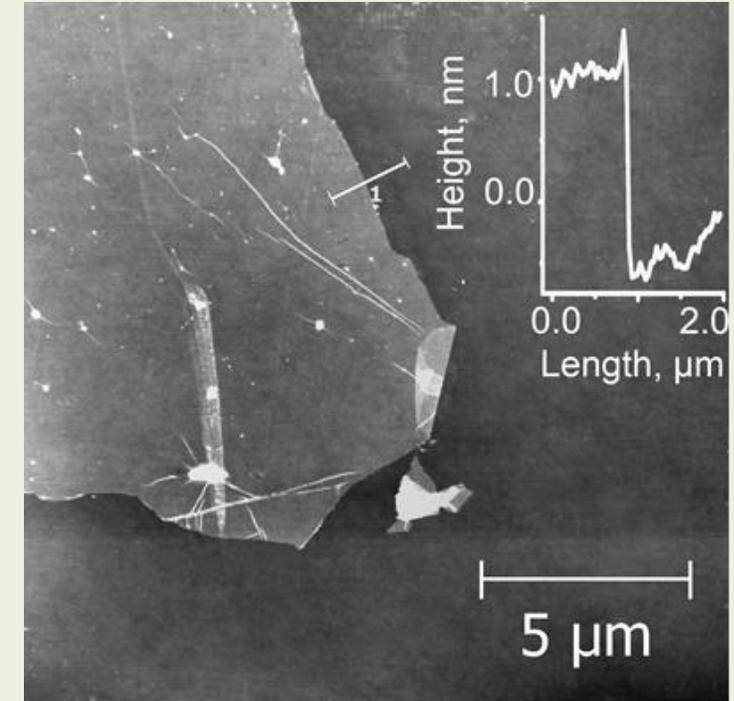


A. Park, S., Ruoff, R.
«Chemical methods for the production of graphenes»
Nature Nanotech 4, 217–224 (2009)

Исследование пленок оксида графена



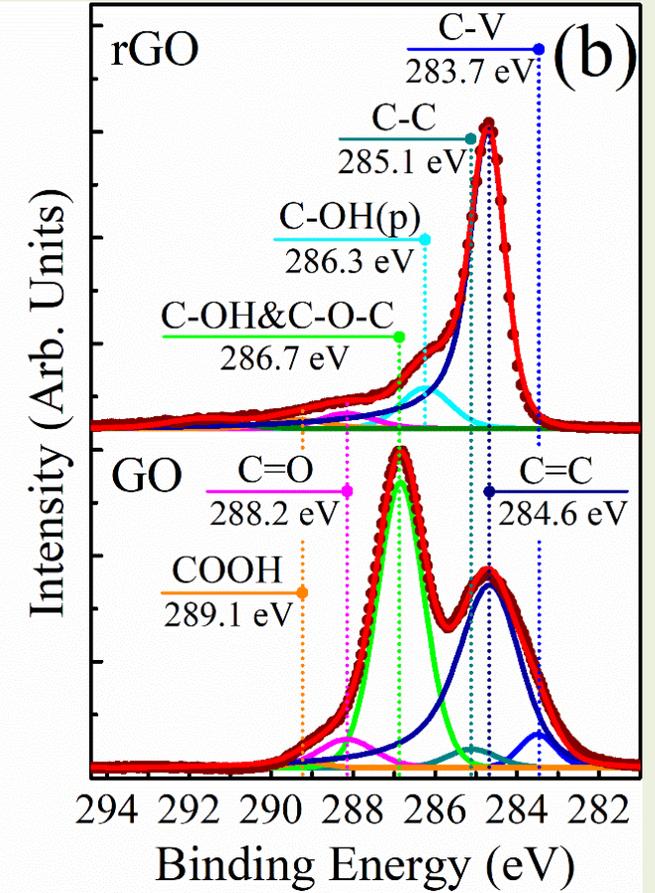
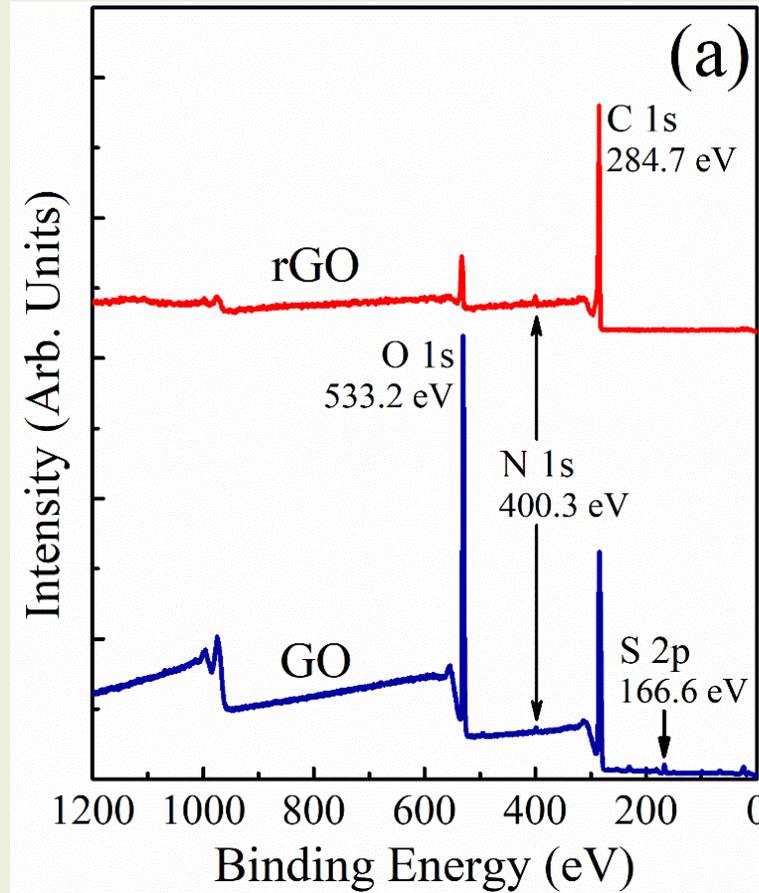
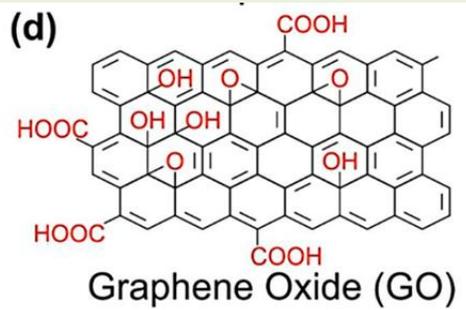
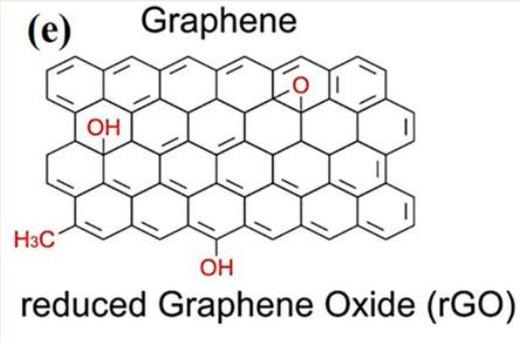
Изображение пленок оксида графена на поверхности кремниевых подложек, полученные методом сканирующей электронной микроскопии



Результаты исследования пленок оксида графена на кремниевой подложке, полученные методом атомно-силовой микроскопии.

- a) темнопольное ТЕМ изображение перекрывающихся фрагментов свободной пленки оксида графена;
- b) профиль интенсивности проходящего потока электронов, построенный в направлении, указанным линией на рис. а.;
- c) картина дифракции электронов с энергией 80 кэВ от однослойного участка пленки оксида графена

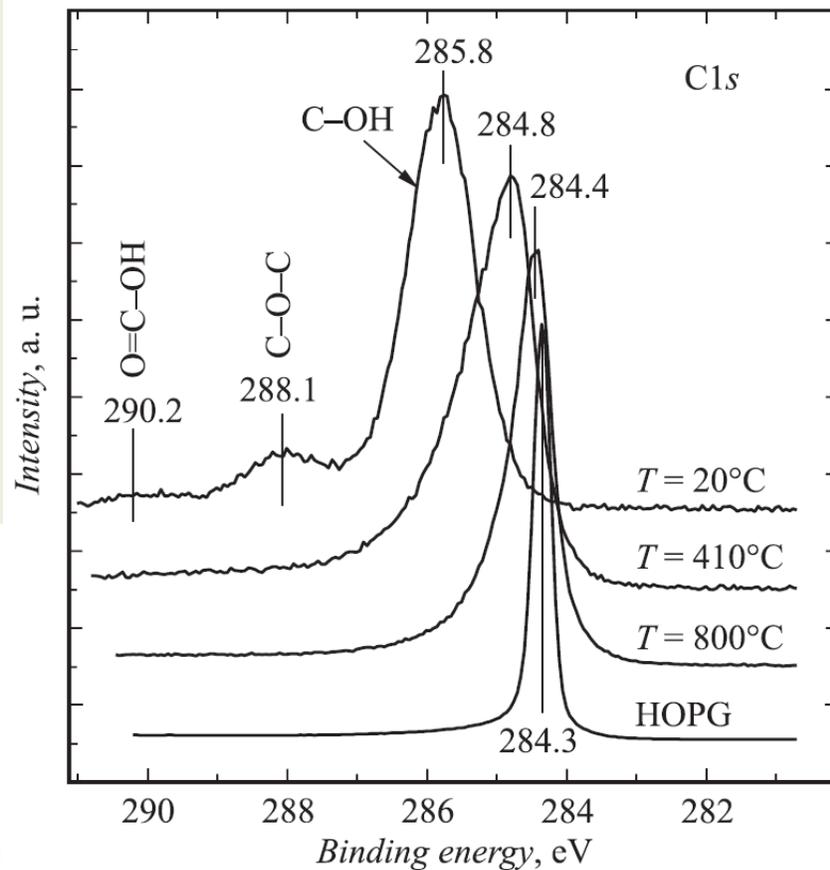
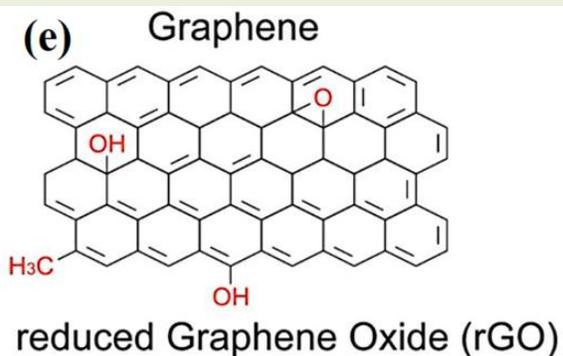
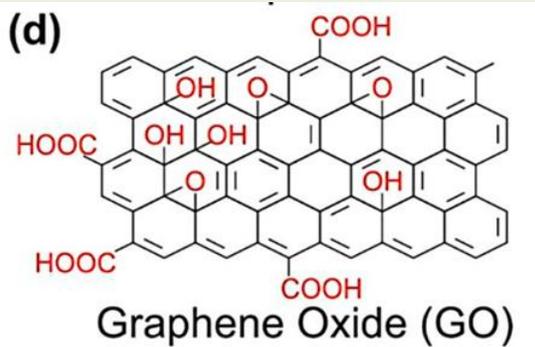
Структура оксида графена и его электронные свойства



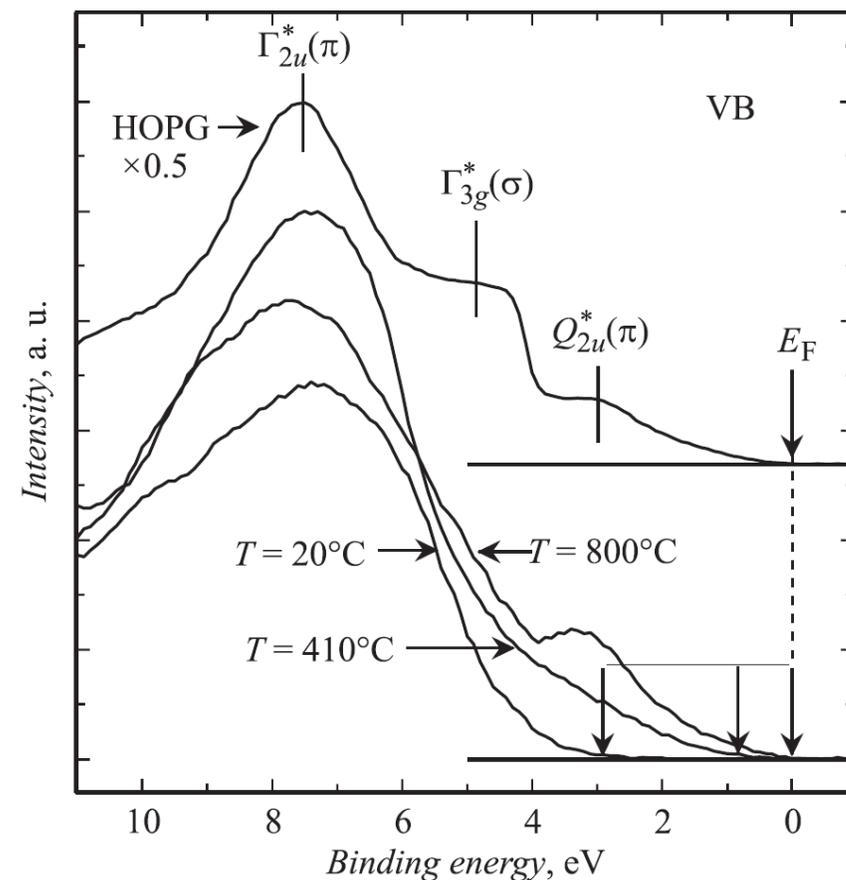
Обзорные (a) и C 1 s РФЭ спектры высокого разрешения (b)

Компонента сигнала	C-V	C=C	C-C	C-OH&C-O-C / C-OH(p)	C=O	COOH	c/o
Энергия связи (eV)	283.5	284.6	285.1	286.7	288.2	288.9	
GO	0.089	0.312	0.078	0.446	0.072	0.003	1.82
rGO (450 °C)	0.000	0.872	0.002	0.085	0.028	0.013	8.62

Структура графена и его электронные свойства



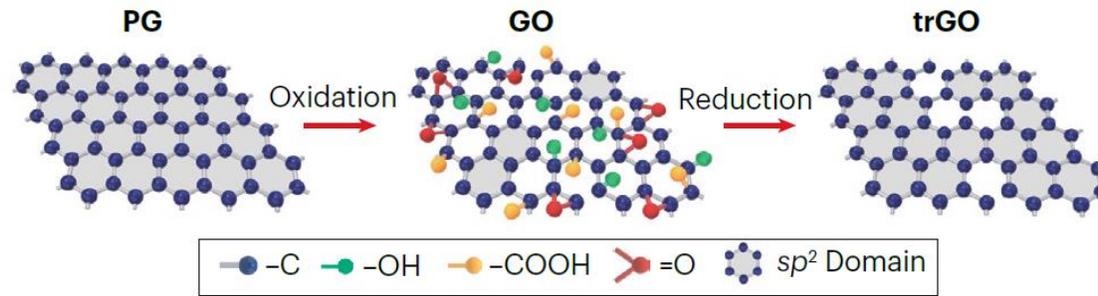
C1s РФЭ спектры HOPG, пленки исходного GO и пленок rGO, отожженных при разных температурах. Энергия фотонов 450 эВ.



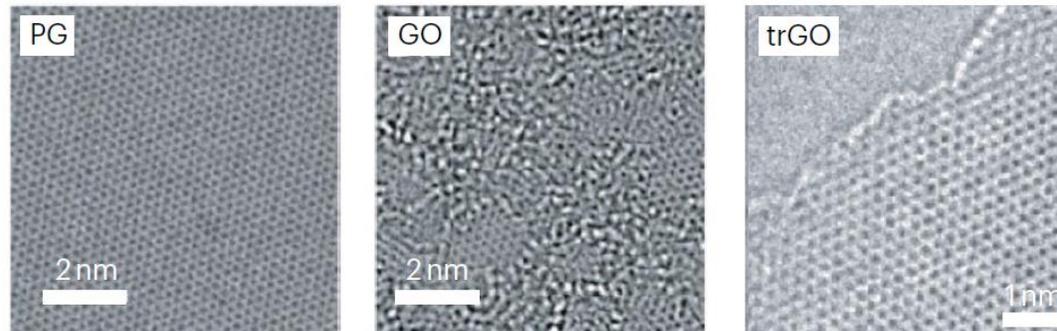
РФЭ спектры валентной зоны HOPG, пленки исходного GO и пленок rGO, отожженных при разных температурах. Энергия фотонов 130 эВ.

Структура графена и его электронные свойства

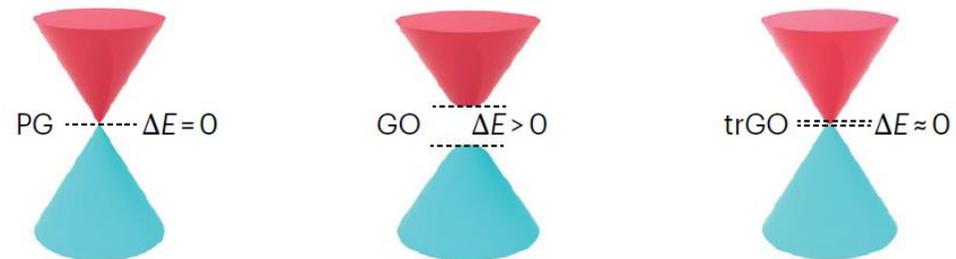
a Atomic structure comparison



b HRTEM images

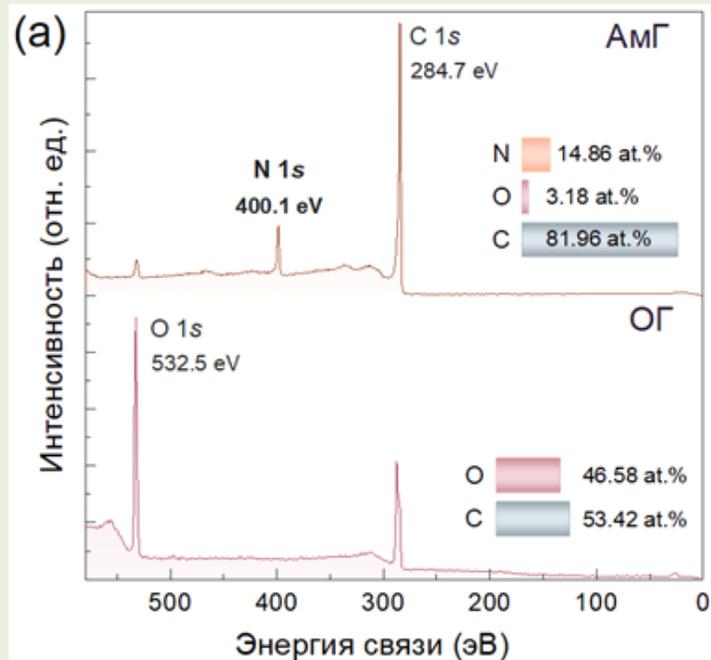
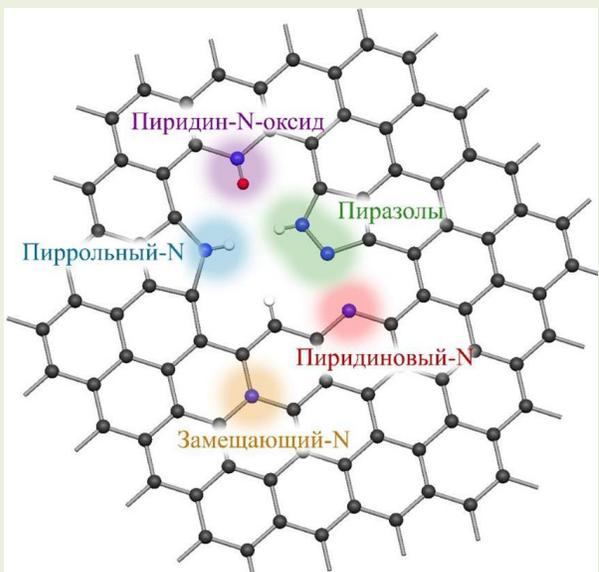
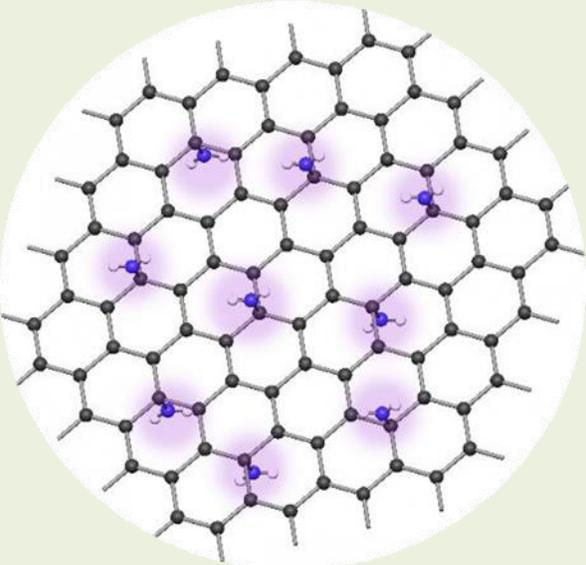


c Bandgap comparison

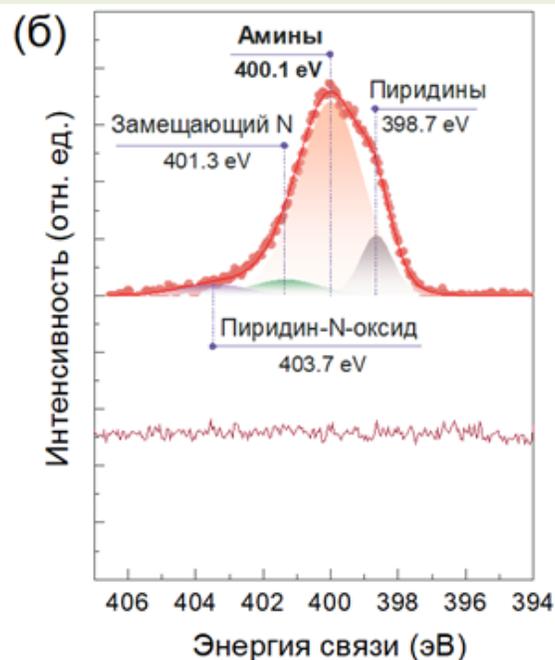


Структура аминированного графена (АмГ)

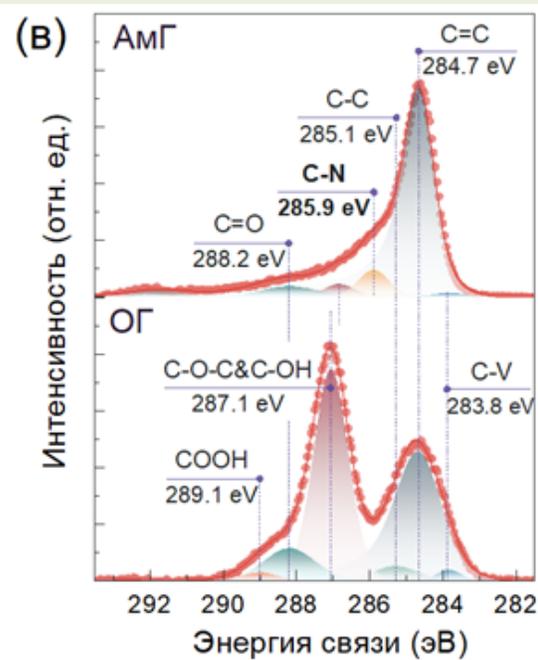
Амины
(NH₂)



Обзорный РФЭ-спектр синтезированного АмГ и ОГ



N 1s РФЭ-спектр синтезированного АмГ



C 1s РФЭ-спектр синтезированного АмГ



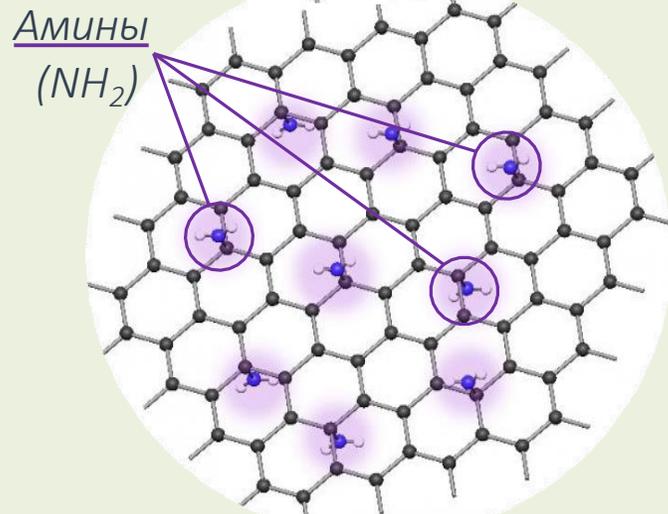
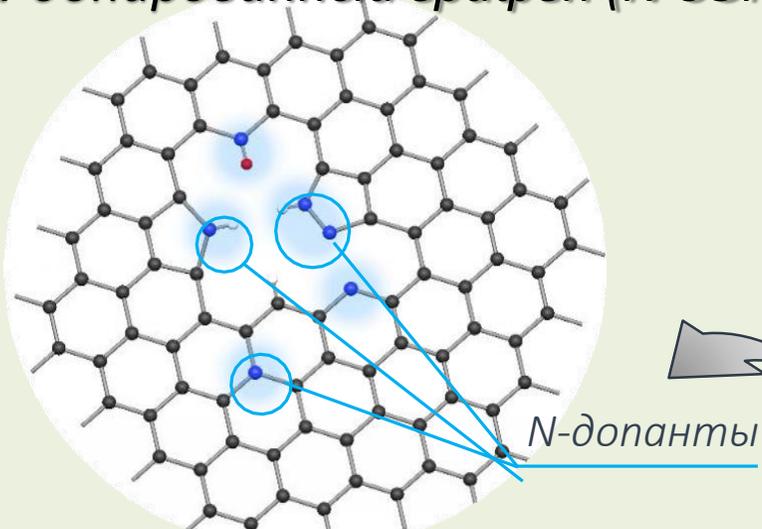
Rabchinskii, M.K.; et al. From graphene oxide towards aminated graphene: facile synthesis, its structure and electronic properties. Scientific Reports volume 10, Article number: 6902 (2020)

Rabchinskii, M.K.; et al. Unveiling a facile approach for large-scale synthesis of N-doped graphene with tuned electrical properties. 2D Materials 7 045001 (2020)

Rabchinskii, M.K.; et al. Graphene Amination towards Its Grafting by Antibodies for Biosensing Applications. Nanomaterials 13, 1730 (2023).

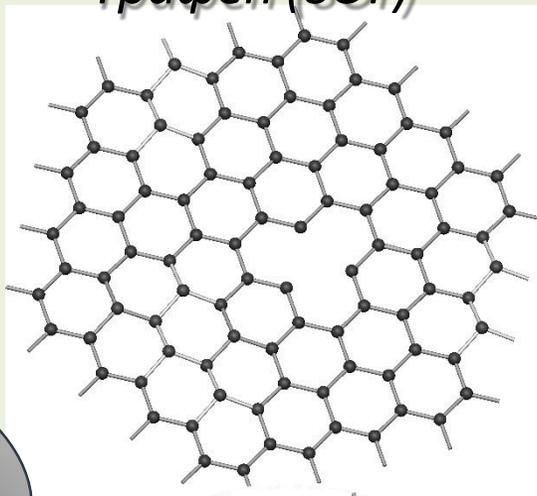
Производные графена: слой графена, модифицированный органическими группами и дефектами заданного типа

N-допированный графен (*N*-вОГ)

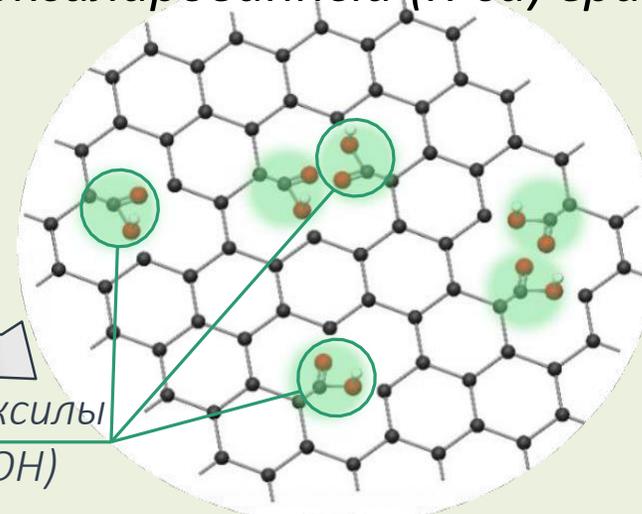


Аминированный (*Am*) графен

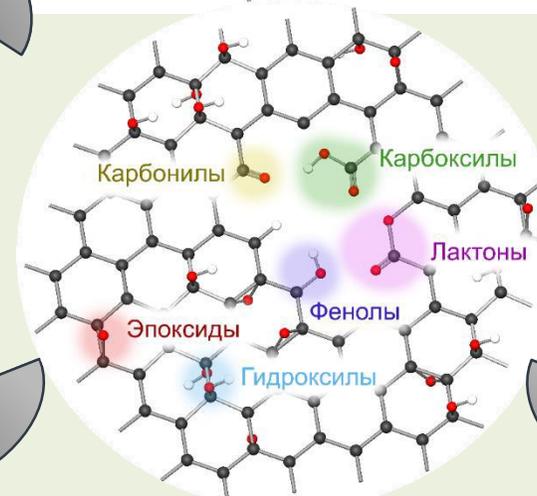
Графен (*вОГ*)



Карбоксилированный (*K-си*) графен

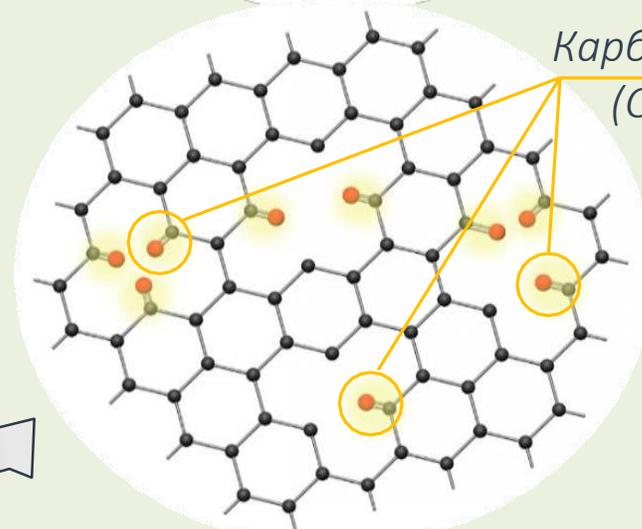


Карбоксилы (COOH)



Оксид графена (*ОГ*)

● = C ● = O ● = H ● = N



Карбонилированный (*K-ни*) графен

Исследование электрических свойств оксида графена

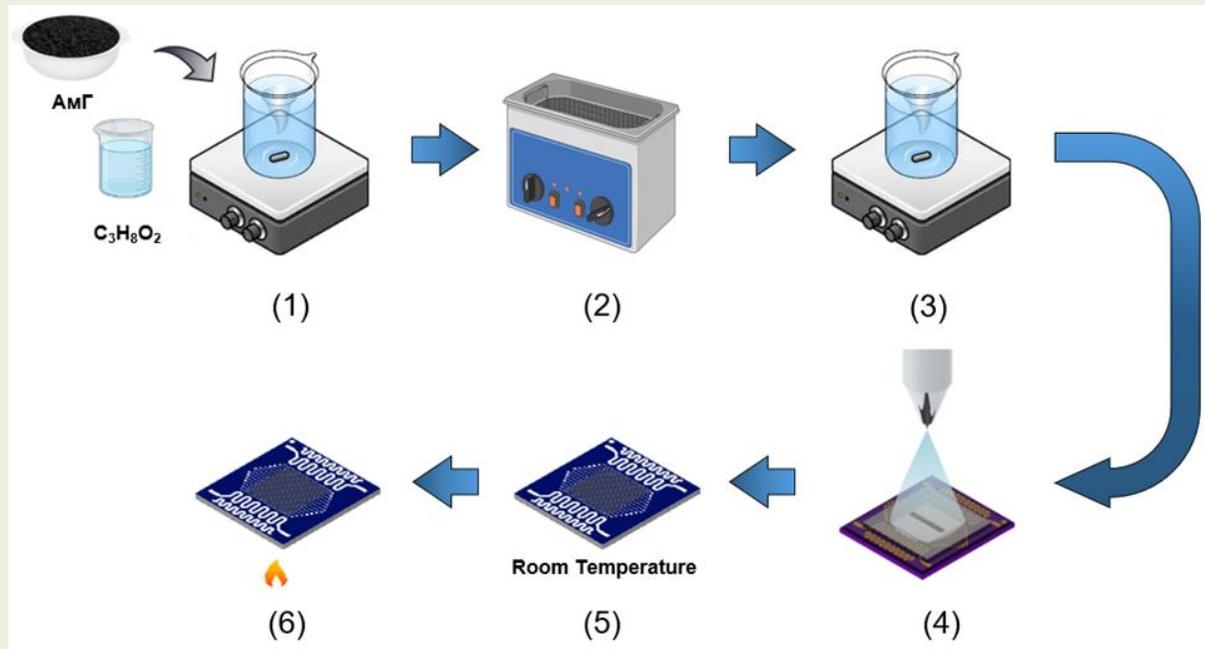
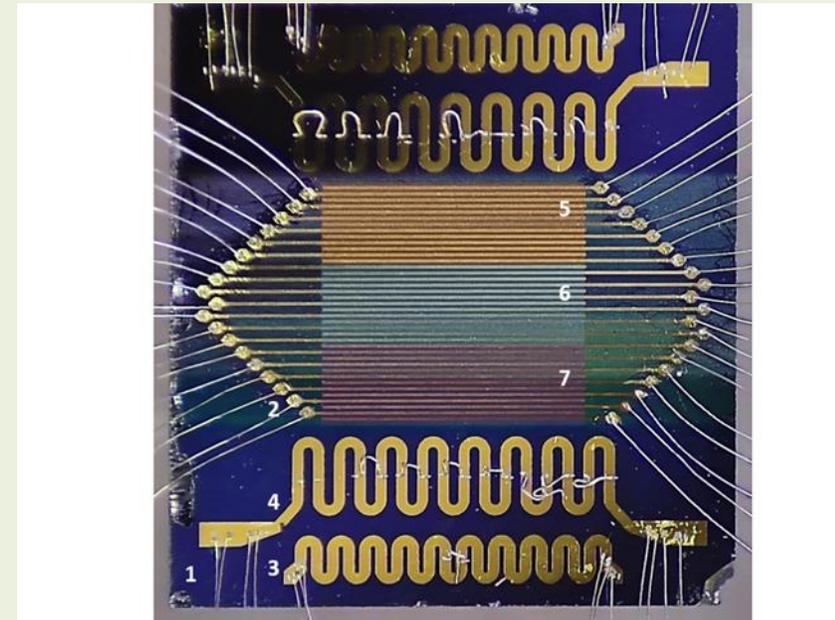


Схема аэрозольного нанесения сегментов газочувствительного слоя на основе АМГ.

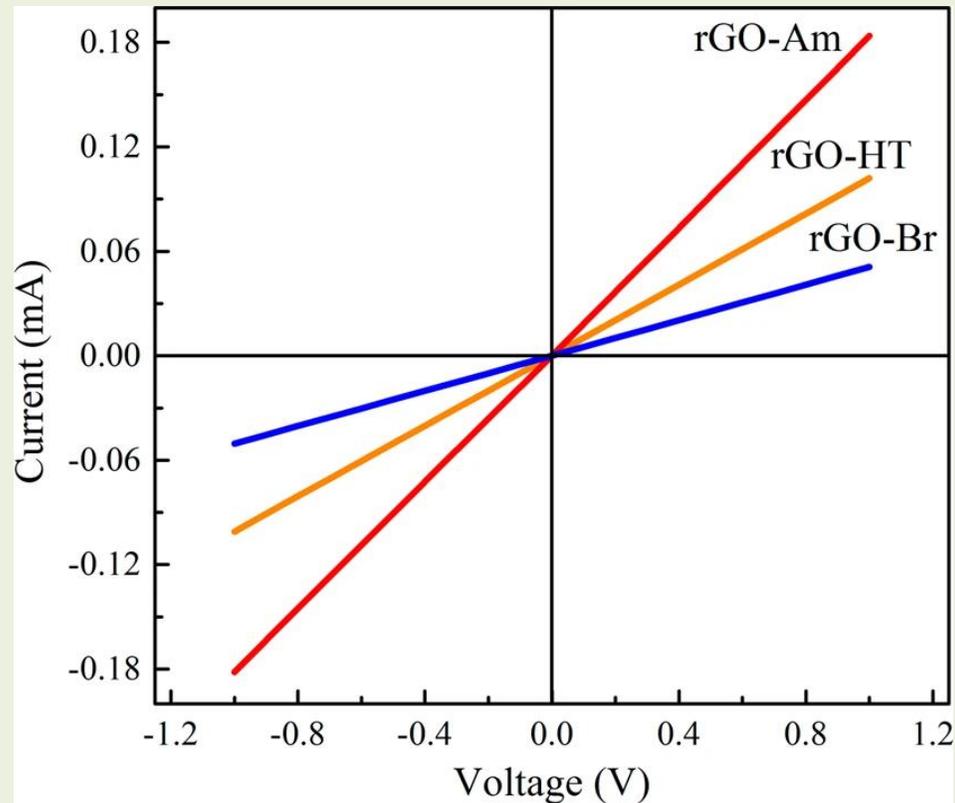
- (1) этап формирования базовой суспензии аминированного графена,
- (2) этап гомогенизации базовой суспензии аминированного графена обработкой в ультразвуковой ванне,
- (3) этап перемешивания базовой суспензии аминированного графена
- (4) этап аэрозольного нанесения аминированного графена на поверхность мультиэлектродной подложки через маску для формирования отдельного сегмента газочувствительного слоя (5 нм до 100 нм),
- (5) этап высушивания сегмента газочувствительного слоя на основе аминированного графена при комнатной температуре,
- (6) этап высушивания сегмента газочувствительного слоя на основе аминированного графена при нагреве до 70-80 °C



Пример изготовленного мультисенсорного чипа на основе композитов АМГ-П.

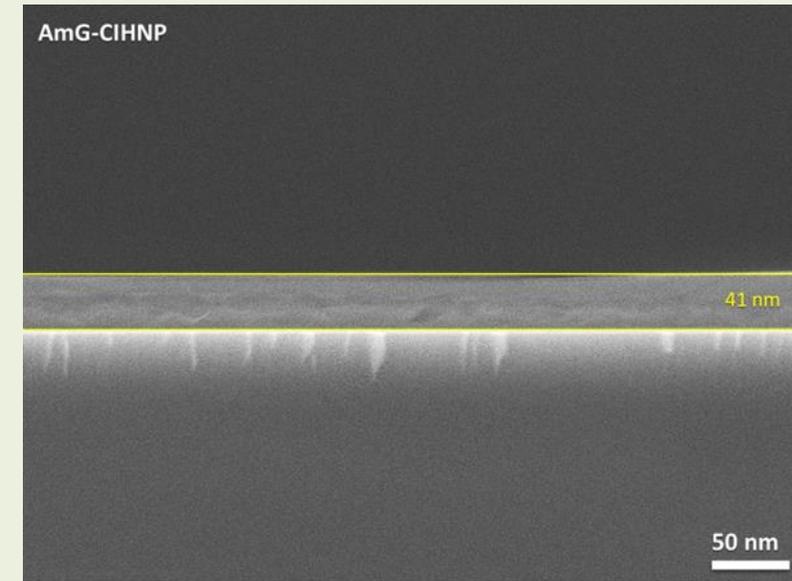
- (1) диэлектрическая подложка,
- (2) компланарный полосковый электрод,
- (3) терморезистор,
- (4) нагреватель,
- (5) сегмент газочувствительного слоя на основе макромолекулярного композита AmG-CRQVF,
- (6) сегмент газочувствительного слоя на основе макромолекулярного композита AmG-CIHNP,
- (7) сегмент газочувствительного слоя на основе макромолекулярного композита AmG-WHVSC

Электрические свойства слоев свойств оксида графена



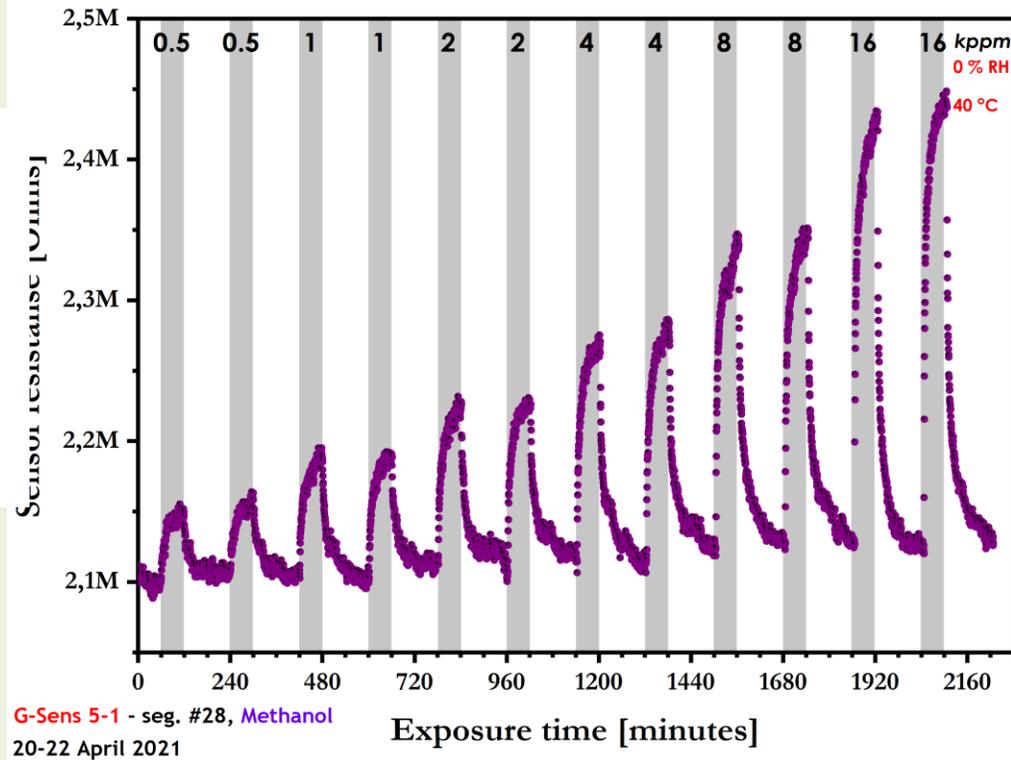
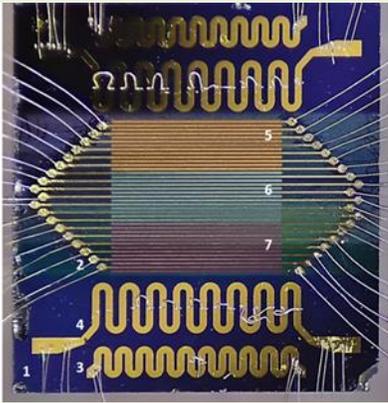
I-V curves of rGO-Br, rGO-Am and rGO-HT samples.

Sample	Sheet resistance, Ω/sq	Conductivity, $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$
GO	$> 10^{12}$	—
rGO_HT	$4.3 \cdot 10^3$	134
rGO_Br	$1.1 \cdot 10^4$	73
rGO_Am	$2.1 \cdot 10^3$	271

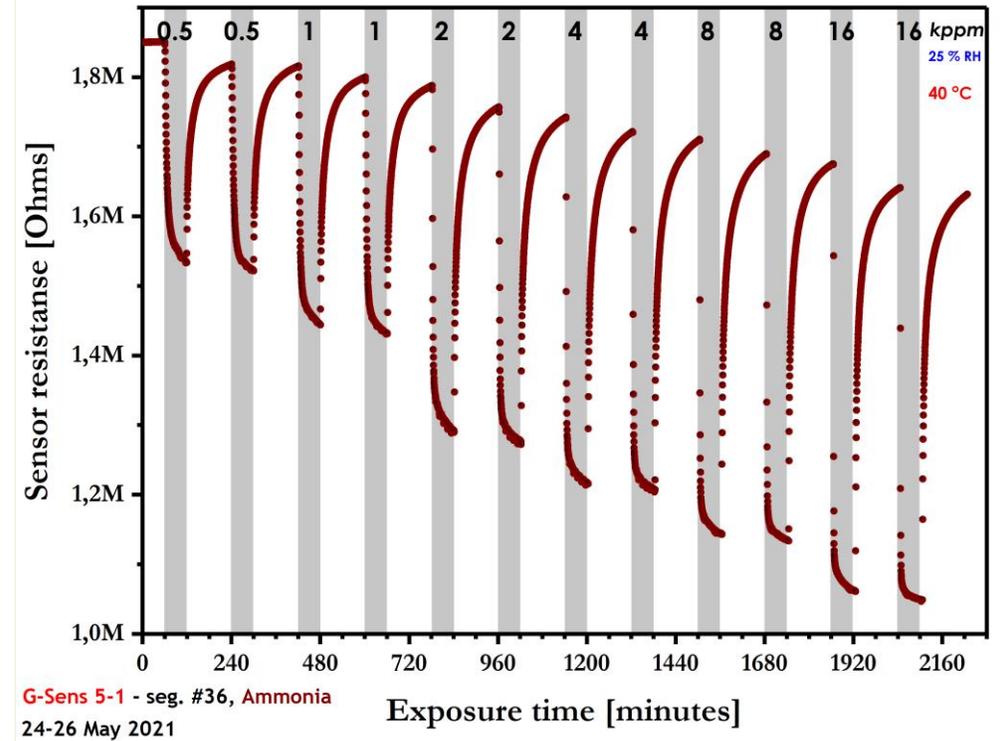


Поперечное сечение слоя композита AmG-CIHNP, полученное с помощью электронного микроскопа, увеличение $\times 40000$

Хеморезистивный газовый сенсор на основе аминированного графена (АмГ)

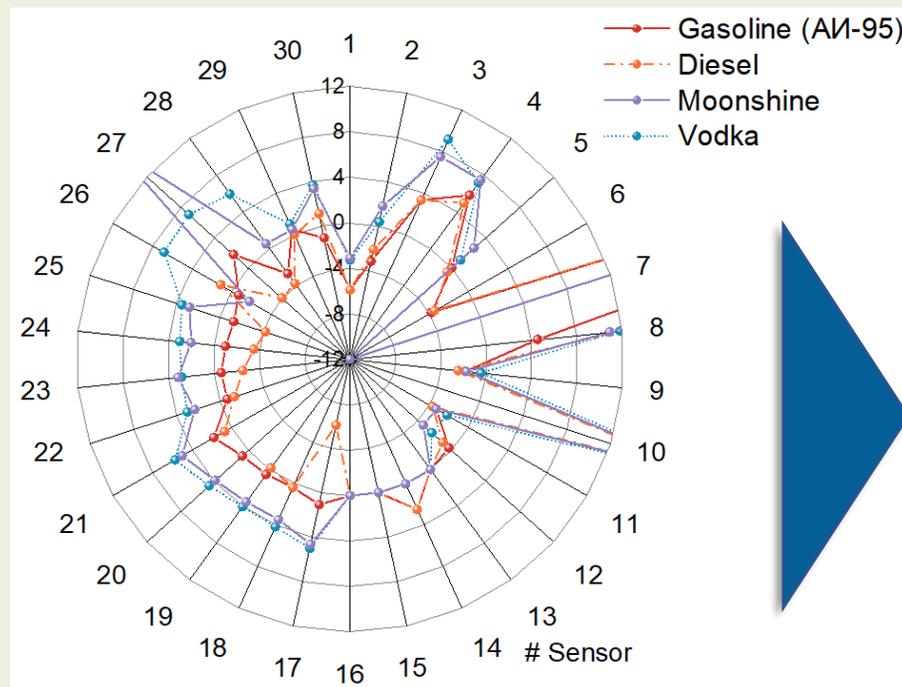
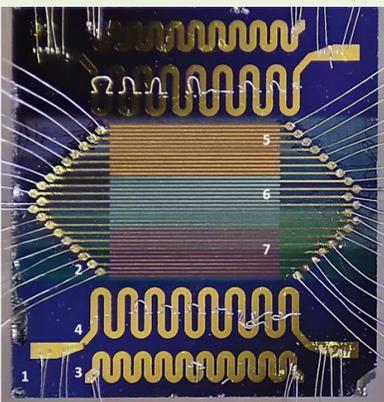


Хеморезистивный отклик единичного измерительного сегмента мультисенсорного чипа от времени при циклическом экспонировании к высоким концентрациям паров *метанола в сухом воздухе*.



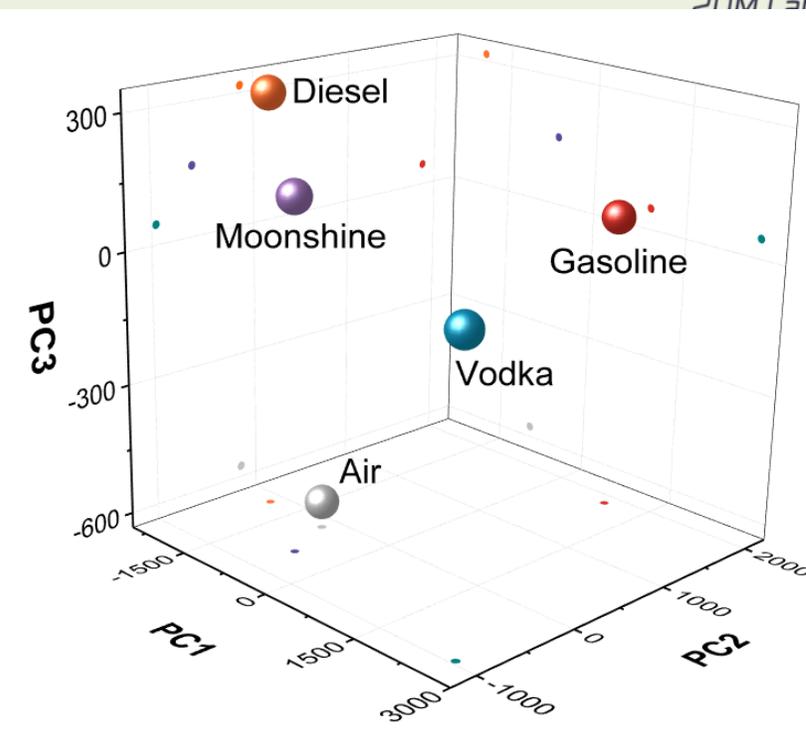
Хеморезистивный отклик единичного измерительного сегмента мультисенсорного чипа от времени при циклическом экспонировании к высоким концентрациям паров *аммиака в сухом воздухе*.

Электронный нос ЭНграф для контроля качества продукции и мониторинга состава воздуха



Паттерны хеморезистивного отклика чипа к насыщенным парам :

- Бензина (марка АИ-95),
- Дизельного топлива,
- Самогона
- Водки

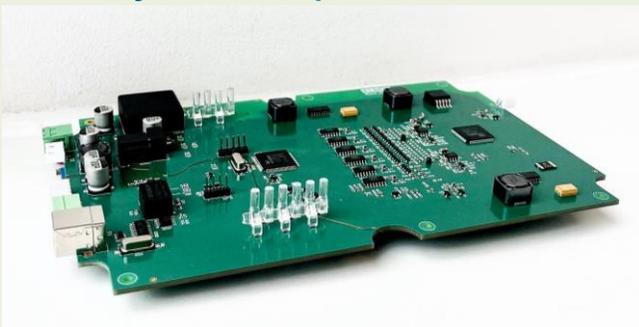


Результаты идентификации запахов на основе обработки мультисенсорного сигнала методами распознавания образов (PCA)

Электронный нос ЭНГраф для контроля качества продукции и мониторинга состава воздуха



Мультисенсорный чип



Измерительная плата



Электронный нос ЭНГраф с управляющим ПК

Характеристики	Значения
Габариты	130x190x128 мм
Энергопотребление	12 Вт (питание – DC 12 В)
Диапазон измерений	10...16 000 ppm
Точность распознавания	> 99%
Время детектирования (накопление 5 откликов)	< 2 с
Время непрерывной работы	До 8 часов от батареи
Диапазон рабочих температур	5...50 °C
Измеряемые газы	<ul style="list-style-type: none"> • Аммиак (NH_3) • Сероводород (H_2S) • Оксид углерода (CO) • Промышленные углеводороды • Пары спиртов (CH_3OH, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, т.д.) • Кетоны ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$)
Анализируемые запахи	<ul style="list-style-type: none"> • Пары алкогольных напитков (пиво, вино) • Одоранты газа (меркаптан и иные) • Пары топлива (бензин АИ-95, АИ-92, др.) • Испарения сточных вод • Продукты человеческой жизнедеятельности

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ !



Молодежная лаборатория двумерных материалов для устройств микроэлектроники
(зав. лаб. Н.Д. Прасолов)

Лаборатория диагностики материалов и структур твердотельной электроники
(зав. лаб П.Н. Брунков)