

Nghiên cứu ảnh hưởng của vật liệu đế α -SiO₂ đến khả năng hấp phụ khí CO của graphene bằng tính toán mô phỏng lý thuyết phiếm hàm mật độ

Phùng Thị Việt Bắc^{1*}, Phạm Bá Lịch², Đinh Văn An^{2,3*}

¹Viện Khoa học Bền vững, Trường Đại học Việt Nhật, Đại học Quốc gia Hà Nội

²Chương trình Công nghệ Nano, Trường Đại học Việt Nhật, Đại học Quốc gia Hà Nội

³Trung tâm Công nghệ Phân tử và Nguyên tử, Đại học Osaka, Nhật Bản

Ngày nhận bài 12/1/2021; ngày chuyển phản biện 26/1/2021; ngày nhận phản biện 3/5/2021; ngày chấp nhận đăng 31/5/2021

Tóm tắt:

Cơ chế hấp phụ phân tử khí CO trên bề mặt của graphene tự do và graphene đặt trên vật liệu đế α -SiO₂ (G/SiO₂) được nghiên cứu bằng phương pháp mô phỏng lý thuyết hàm mật độ. Kết quả tính toán cho thấy sự hấp phụ khí CO trên bề mặt graphene là hấp phụ vật lý điển hình. Các thuộc tính hấp phụ của khí CO trên graphene tự do và trên G/ α -SiO₂ như năng lượng hấp phụ, khoảng cách hấp phụ, độ dài đáp ứng đã được tính toán chi tiết. Kết quả cũng cho thấy α -SiO₂ là vật liệu đế có thể sử dụng để làm tăng năng lượng hấp phụ của CO trên graphene. Phân tích cấu trúc vùng năng lượng và mật độ trạng thái (DOS) đã giải thích được nguyên nhân xuất hiện khe năng lượng khoảng 51 meV ở điểm Dirac trong graphene do sự tương tác giữa α -SiO₂ và graphene làm phá vỡ tính đối xứng của graphene. Sự có mặt của lớp vật liệu đế α -SiO₂ làm tăng khả năng dịch chuyển điện tích giữa khí CO và graphene.

Từ khóa: cảm biến khí độc CO, graphene, tính toán mô phỏng DFT, vật liệu đế α -SiO₂.

Chỉ số phân loại: 1.3

Mở đầu

Nhu cầu tìm vật liệu nhạy khí trong thiết kế, chế tạo linh kiện cảm biến ứng dụng trong kiểm soát ô nhiễm không khí là rất cấp thiết [1-3]. Việc xác định khả năng nhạy khí của vật liệu hấp phụ có thể tính toán được thông qua mô phỏng nghiên cứu cơ chế hấp phụ của vật liệu đối với các loại khí [4-7]. Từ mô hình tính toán lý thuyết, chúng ta xác định được bản chất của sự tương tác giữa phân tử khí hấp phụ trên vật liệu hấp phụ [8-11]. Ngoài tương tác tĩnh điện cổ điển, quá trình hấp phụ giữa phân tử bị hấp phụ và vật liệu hấp phụ ở kích thước phân tử còn bị chi phối bởi tương tác lưỡng cực, trong đó bao gồm tương tác trao đổi và tương quan. Khi tính toán năng lượng tương quan, các nghiên cứu gần đây về hấp phụ khí đã chỉ ra rằng, tương tác van der Waals (vdW) đóng vai trò chủ yếu [9, 11, 12]. Để bao hàm được các tương tác khả dĩ thì sự hấp phụ của các phân tử khí đơn lẻ trên vật liệu nhạy khí được đánh giá một cách hiệu quả bằng các phương pháp mô phỏng lượng tử dựa trên lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) [13, 14], một trong những phương pháp ưu việt hiện nay trong nghiên cứu mô phỏng tính chất của vật liệu. Nghiên cứu của Tao và Rappe (2014) [15] đã chỉ ra rằng, năng lượng hấp phụ trong hấp phụ vật lý khi kết hợp mô phỏng DFT với vdW cho kết quả phù hợp với thực nghiệm. Phiếm hàm vdW-DF được đề xuất bởi Dion và cs (2004) [16] là phiếm hàm tương quan không cục bộ để mô tả tương tác phân tán. Tiếp theo đó, các phiếm hàm trao đổi được bổ sung như optPBE-vdW, optB88-vdW [17, 18] được tối ưu cho phân tương quan và vdW-DF2 sử dụng hàm trao đổi bán cục bộ để cải thiện độ chính xác trong tính vdW đối với hệ

hấp phụ vật lý yếu do Hamada và Otani (2010) phát triển [19].

Trong những năm gần đây, graphene được biết đến như một loại nền tảng cảm biến carbon mới để phát hiện khí độc trong không khí một cách hiệu quả [1, 3]. Graphene là vật liệu có tính năng ưu việt được sử dụng rộng rãi và là vật liệu nhạy khí có tính năng cao. Nhiều nghiên cứu thực nghiệm và lý thuyết cho thấy, các cảm biến cấu trúc nano dựa trên graphene có khả năng phát hiện khí độc bao gồm các oxit cacbon (CO_x) và oxit nitơ (NO_x) ở nồng độ rất nhỏ thông qua sự tương tác giữa vật liệu sử dụng làm cảm biến và phân tử khí hấp phụ [20-22]. Cảm biến làm từ graphene có khả năng phát hiện những thay đổi rất nhỏ khi mỗi phân tử khí tương tác với bề mặt graphene [21], các phân tử khí bị hấp phụ làm thay đổi cục bộ nồng độ của các hạt tải, dẫn đến sự thay đổi điện trở. Hệ ghép graphene với một loại vật liệu dùng làm đế phù hợp được kỳ vọng có tính năng hấp phụ với độ nhạy, độ chọn lọc cao hơn hệ graphene đơn lẻ thuần túy [8, 23-25]. Để tìm vật liệu đế thích hợp cho linh kiện cảm biến nhạy khí thì việc nghiên cứu cơ chế hấp phụ các phân tử khí là rất cần thiết. Tuy nhiên, việc nghiên cứu cơ chế hấp phụ trên graphene còn chưa có tính hệ thống, đặc biệt là trên các hệ graphene ghép với các vật liệu đế tiềm năng cho thiết kế linh kiện cảm biến. Trong nghiên cứu này, chúng tôi khảo sát hệ vật liệu graphene và vật liệu đế α -SiO₂. Đế α -SiO₂ được lựa chọn bởi trong thực nghiệm graphene đã được chế tạo thành công trên loại vật liệu đế này [26, 27]. Thêm vào đó, α -SiO₂ là một trong những vật liệu đế tiềm năng đang được tìm hiểu về khả năng nâng cao độ nhạy của vật liệu trong hấp phụ khí [8, 28]. Chất khí dùng để khảo

*Tác giả liên hệ: Email: pty.bac@vjnu.ac.vn; dv.an@vjnu.ac.vn

Effect of α -SiO₂ substrate on the CO adsorption onto graphene using density functional theory calculations

Thi Viet Bac Phung^{1*}, Ba Lich Pham², Van An Dinh^{2,3*}

¹Institute of Sustainability Science, VNU Vietnam - Japan University

²Nanotechnology Program, VNU Vietnam - Japan University

³Center for Atomic and Molecular Technologies, Graduate School of Engineering, Osaka University, Japan

Received 12 January 2021; accepted 31 May 2021

Abstract:

The adsorption mechanism of CO gas molecule onto the surface of free-standing graphene and graphene on the α -SiO₂ substrate is studied using the density functional theory. CO molecule is found to be physically adsorbed on the graphene surface. The adsorption properties of CO gas on free-standing graphene and graphene/ α -SiO₂, such as adsorption energy, adsorption distance, and response length, are calculated in detail. α -SiO₂ has been found as a good substrate to enhance the adsorption energy of CO onto graphene. The electronic band structures and density of states (DOS) analysis results show that the interaction between α -SiO₂ and graphene breaks the symmetry of graphene and a tunnelling bandgap occurs at the Dirac point. α -SiO₂ substrate modifies the electronic band structures of free-standing graphene and opens a narrow bandgap of 51 meV. The calculated charge transfer data suggest that the presence of α -SiO₂ enhances the charge donation of CO molecule to the graphene surface.

Keywords: CO gas sensing, DFT calculations, graphene, α -SiO₂ substrate.

Classification number: 1.3

sát là CO, một khí độc trong không khí. Khi ở nồng độ nhỏ cỡ 100 ppm, CO có thể gây nguy hiểm đến sức khỏe và đe dọa tính mạng con người [29].

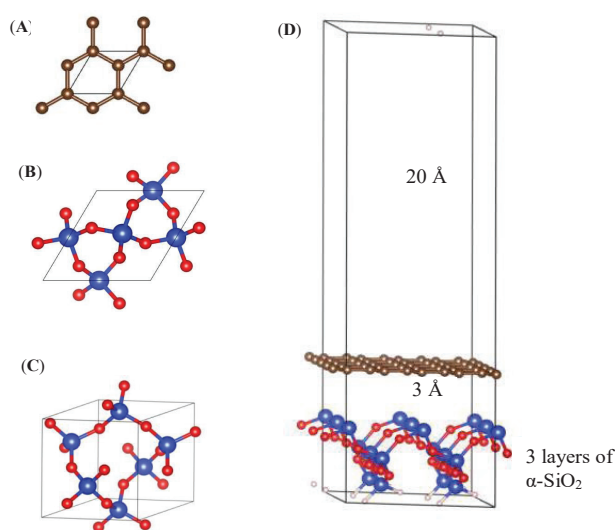
Các nghiên cứu thực nghiệm và lý thuyết trước đây đã chỉ ra rằng, sự biến đổi tính chất điện tử của graphene trên nền đế α -SiO₂ như việc mở rộng năng lượng vùng cấm và giảm tính linh động của điện tử khi đặt trên đế SiO₂ [30-34]. Mặc dù đã có nhiều tính toán lý thuyết để giải thích tính chất đặc biệt của graphene hấp phụ trên đế α -SiO₂ (G/SiO₂), nhưng cho đến nay vẫn chưa có cơ chế rõ ràng về bản chất của hệ vật liệu ghép này cũng như còn rất ít công trình công bố về cơ chế hấp phụ của khí độc như CO trong không khí trên bề mặt hệ vật liệu này. Trong

số các nghiên cứu đã công bố, đáng chú ý là nghiên cứu CO hấp phụ trên graphene tự do của O. Leenaerts và cs (2008) [5], đã chỉ ra 3 định hướng khác nhau của phân tử CO khi hấp phụ trên bề mặt graphene dẫn đến sự khác nhau về lượng điện tích dịch chuyển dựa trên mô phỏng DFT với phiếm hàm GGA-PBE. Tuy nhiên, các khả năng định hướng khác của CO cũng như khảo sát với các bộ phiếm hàm khác nhau trong mô phỏng DFT chưa được khảo sát đầy đủ để đánh giá và làm rõ cơ chế CO hấp phụ trên bề mặt graphene. Trong công trình này, cấu trúc hệ phức hợp của CO và G/SiO₂ được tối ưu thông qua các mô phỏng tính toán lượng tử, dựa trên công cụ có thể khảo sát nhiều khả năng định hướng CO trên graphene, bao gồm các vị trí và góc quay của CO định hướng trên bề mặt graphene. Sử dụng các bộ phiếm hàm DFT khác nhau, quá trình hấp phụ khí CO trên G/SiO₂ được đánh giá thông qua các đại lượng đặc trưng cho khả năng hấp phụ, như năng lượng hấp phụ, sự dịch chuyển điện tích và độ dài đáp ứng.

Phương pháp nghiên cứu

Toàn bộ tính toán dựa trên lý thuyết phiếm hàm mật độ DFT được thực hiện trên phần mềm mô phỏng VASP (Vienna Ab initio simulation package) [35-38], sử dụng phương pháp PAW (projector-augmented wave) để biểu diễn hàm sóng điện tử của hệ. Do tương tác vdW đóng vai trò đáng kể trong hệ hấp phụ và vật liệu ghép graphene trên vật liệu đế, hiệu chỉnh tương tác vdW được đưa vào tính toán thông qua phiếm hàm trao đổi - tương quan [17, 18]. Cấu trúc hình học của graphene và α -SiO₂ được xây dựng dựa trên các số liệu thực nghiệm [39, 40], minh họa trên hình 1. Graphene được đặt trên bề mặt SiO₂, tiếp xúc mặt phân cực Silic (Si) của đế α -SiO₂ với 3 lớp Si. Khoảng cách ban đầu giữa 2 lớp vật liệu này được thiết kế là 3 Å. Cấu trúc hình học của hệ khảo sát được xây dựng dựa trên một supercell có tính tuần hoàn đơn lớp với chiều z có khoảng cách đủ lớn (một lớp chân không khoảng cách là 20 Å) để loại trừ các tương tác có khả năng xảy ra giữa các lớp vật liệu. Hệ ô mạng cơ sở của G/SiO₂ được xây dựng theo mô hình slab, các nguyên tử Si ở đáy được thụ động hóa bởi các nguyên tử H. Hệ nghiên cứu hấp phụ bao gồm một siêu ô mạng 4×4 của mạng cơ sở G/SiO₂ kèm theo phân tử khí CO bị hấp phụ ở trên bề mặt. Trước khi khảo sát khả năng hấp phụ khí CO, cấu trúc điện tử của hệ G/SiO₂ được tính toán chi tiết. Năng lượng $E_{\text{cut-off}}$ và số lượng điểm K trong không gian mạng đảo được tối ưu chọn lựa phù hợp cho hệ vật liệu để đạt được độ chính xác và đảm bảo thời gian tính toán. Năng lượng cutoff 600 eV trên bộ hàm cơ sở sóng phẳng, lưới các điểm K-point 6×6×1 và 12×12×1 định tâm tại điểm Γ (gamma) được lần lượt sử dụng [41] cho các tính toán tối ưu năng lượng và tính mật độ trạng thái.

Cấu trúc tối ưu của hệ heterostructure G/SiO₂ cũng như cấu trúc hình hấp thụ ưu tiên CO/G/SiO₂ trong nghiên cứu này được khảo sát một cách có hệ thống bằng kỹ thuật scanning dựa trên công cụ phần mềm Computational DFT-based nanoscope [42-45]. Các cấu trúc cực tiểu năng lượng sẽ được xác định, cùng với đó



Hình 1. Cấu trúc ô mạng cơ sở của graphene (A); α -SiO₂ (P3₂21) hình chiếu từ trên xuống (B) và chiếu từ cạnh bên (C); cấu trúc siêu ô mạng khi đặt graphene trên α -SiO₂ (D). Si: màu xanh; O: màu đỏ; C: màu nâu.

là khoảng cách tối ưu của 2 lớp vật liệu graphene và đế α -SiO₂ cũng như khoảng cách từ phân tử khí đến bề mặt graphene. Quy trình scanning được sử dụng để tìm cấu hình tối ưu có thể mô tả như sau:

- Đối với hệ graphene trên đế α -SiO₂: đơn lớp graphene ban đầu được đặt trên đế α -SiO₂ ở khoảng cách 3 Å, sau đó thực hiện phép tịnh tiến theo hai chiều x và y của bề mặt. Sau khi tìm được cấu hình năng lượng cực tiểu theo phương xy, đơn lớp graphene được dịch chuyển theo chiều z để tìm khoảng cách giữa 2 lớp vật liệu này.

- Đối với tối ưu khí CO trên bề mặt graphene: phân tử khí CO được đặt trên bề mặt graphene ở khoảng cách 2,7 Å và thực hiện đồng thời phép tịnh tiến theo phương xy và quay quanh tâm khối của phân tử khí CO để xác định cấu hình có năng lượng cực tiểu. Từ cấu hình đó, phân tử CO được dịch chuyển theo chiều z để tìm vị trí tối ưu, đồng thời xác định được độ dài đáp ứng và năng lượng hấp phụ của CO trên bề mặt vật liệu hấp phụ.

Năng lượng hấp phụ được tính toán dựa trên việc khảo sát các tương tác có đóng góp từ tương tác vdW thông qua 3 phiên bản vdW là revPBE-vdW, optPBE-vdW và vdW-DF2 [17, 18, 46]. Về lý thuyết, năng lượng tổng của hệ vật liệu G/SiO₂ bao gồm năng lượng tương tác vdW và năng lượng đàn hồi, trong đó tương tác vdW chiếm ưu thế. Đối với hệ hấp phụ khí, bằng việc sử dụng công cụ Computational DFT-based nanoscope, năng lượng hấp phụ được tính bằng công thức như sau:

$$E_{\text{adsorption}} = E_{\text{complex}} - (E_{\text{gas}} + E_{\text{absorbent}})$$

Trong đó: E_{complex} là năng lượng tổng của hệ khí hấp phụ trên bề mặt vật liệu, E_{gas} là năng lượng của chất khí và $E_{\text{absorbent}}$ là năng lượng của vật liệu hấp phụ.

Bằng phương pháp phân tích phân bố điện tích bader được thực hiện trong thuật toán được phát triển bởi Henkelman và cs (2006) [47], sự dịch chuyển điện tích giữa khí CO và vật liệu hấp

phụ sẽ được đánh giá và phân tích chi tiết. Theo phương pháp phân tích điện tích bader, mật độ điện tích của phân tử hay chất rắn được phân chia cho từng nguyên tử riêng lẻ sử dụng bề mặt thông lượng hai chiều, trong đó mật độ điện tích vuông góc với bề mặt là cực tiểu. Do vậy, điện tích nằm trong thể tích bader là một giá trị gần đúng với tổng điện tích của nguyên tử. Sự phân bố điện tích có thể được sử dụng để xác định mômen đa cực của các nguyên tử hoặc phân tử tương tác.

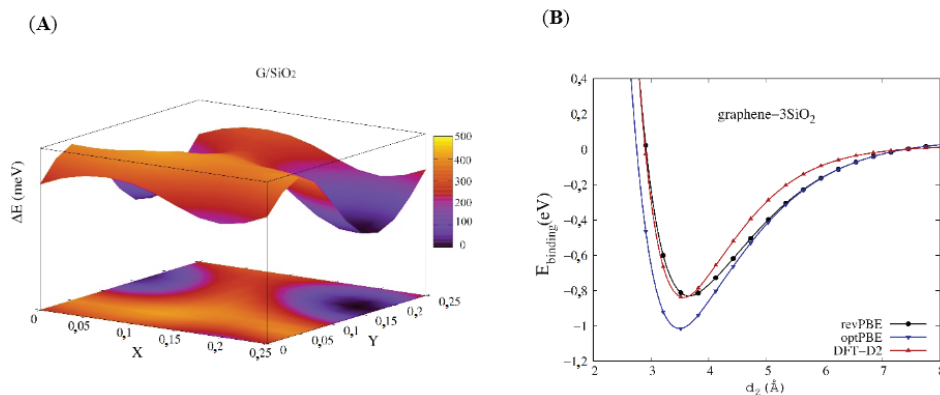
Kết quả và thảo luận

Cấu trúc hệ G/SiO₂

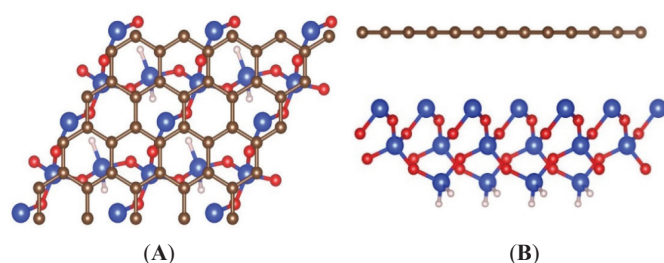
Cấu trúc hình học và tính chất điện tử của vật liệu đơn lớp graphene và vật liệu khối SiO₂ được khảo sát trước khi tính toán mô phỏng vật liệu ghép G/SiO₂. Hằng số mạng của vật liệu khối SiO₂ tính được bằng phương pháp revPBE là a=b=4,912 Å; c=5,404 Å, tương đồng với giá trị hằng số mạng thực nghiệm (4,913 Å và 5,405 Å [40]). Cấu trúc α -SiO₂ sử dụng trong nghiên cứu này thuộc pha cấu trúc P3₂21, hệ tinh thể tam phương (trigonal) (hình 1B, 1C). Hằng số mạng tính được của 1x1 graphene là 2,468 Å. Khi đặt 2x2 graphene lên trên bề mặt (0001) của α -SiO₂, độ lệch thông số mạng được tính theo công thức sau:

$$\varepsilon = \frac{2a_G - a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{SiO}_2}} \sim 0,48\%$$

Trong đó ε là độ lệch thông số mạng, a_G và a_{SiO_2} lần lượt là hằng số mạng của ô mạng cơ sở của graphene và α -SiO₂. Giá trị này tương đối nhỏ, dẫn đến hiệu ứng căng ảnh hưởng lên tính chất điện của graphene được loại bỏ. Kết quả khảo sát cấu hình tối ưu của đơn lớp graphene khi đặt trên bề mặt α -SiO₂ được mô tả trên hình 2A. Cấu trúc cực tiểu năng lượng được xác định thông qua việc tính toán năng lượng các cấu hình khi di chuyển graphene trên bề mặt α -SiO₂ theo các chiều X và Y, trong đó X, Y là các tọa độ tỷ lệ của vector siêu ô mạng sử dụng trong mô phỏng. ΔE là độ lệch năng lượng giữa các cấu hình ở các vị trí khác nhau (meV). Sự thay đổi màu sắc mô tả độ lệch năng lượng, vùng tối màu tương ứng vùng hệ vật liệu bền vững về năng lượng; ngược lại, vùng màu sáng tương ứng với các cấu hình ít bền hơn. Hình 2A mô tả độ lệch năng lượng khi quét các vị trí khác nhau của graphene trên bề mặt α -SiO₂ trong một ô mạng cơ sở ở khoảng cách 3 Å. Vị trí cực tiểu năng lượng cực bộ tương ứng với $\Delta E=0$ meV. Sử dụng cấu hình cực tiểu cực bộ năng lượng khi di chuyển graphene trên mặt XY của SiO₂ này, hệ vật liệu ghép G/SiO₂ tiếp tục được tối ưu hóa để tìm cấu hình bền nhất bằng việc tìm khoảng cách tối ưu giữa 2 lớp graphene và SiO₂ thông qua việc dịch chuyển lớp graphene theo chiều Z của ô mạng. Hình 3 mô tả cấu trúc hình học tối ưu của hệ G/SiO₂. Khoảng cách tối ưu giữa lớp graphene và lớp nguyên tử Si gần nhất phụ thuộc vào 3 bộ hàm khác nhau của thể tương tác vdW là revPBE-vdW, optPBE-vdW và vdW-DF2 (hình 2B). Kết quả chỉ ra, với phiên bản revPBE, optPBE, DF2, khoảng cách tối ưu thu được lần lượt là 3,672 Å, 3,446 Å, 3,525 Å. Trong đó, phiên bản DF2 cho kết quả gần nhất với thực nghiệm (3,56 Å) [26].



Hình 2. (A) Bề mặt năng lượng 3 chiều của hệ G/SiO₂ trong 1 đơn vị ô mạng cơ sở. X, Y là các tọa độ tỷ lệ của vector siêu ô mạng sử dụng trong mô phỏng. ΔE là độ lệch năng lượng giữa các cấu hình ở các vị trí khác nhau (meV). Phần đáy là giản đồ năng lượng 3 chiều được chiếu xuống mặt phẳng XY. Độ lệch năng lượng ΔE (meV) giữa các cấu hình khác nhau được mô tả qua màu sắc và độ cao theo phương vuông góc với mặt phẳng XY. **(B)** Sự phụ thuộc của năng lượng liên kết giữa graphene và α-SiO₂ vào khoảng cách giữa 2 lớp vật liệu với 3 bộ phiếm hàm vdW revPBE-vdW, optPBE-vdW và vdW-DF2. Trục hoành là khoảng cách d_z giữa bề mặt graphene và α-SiO₂ (Å), trục tung là năng lượng liên kết E_{binding} (eV).



Hình 3. Cấu trúc tối ưu của hệ vật liệu graphene trên đế α-SiO₂ với 3 lớp Silic. (A) top view; (B) side view. Si: màu xanh; O: màu đỏ; C: màu nâu.

Bên cạnh việc mô tả sự phụ thuộc năng lượng liên kết giữa graphene và α-SiO₂, E_{binding} , vào khoảng cách giữa chúng d_z , hình 2B còn chỉ ra kết quả về độ dài đáp ứng của hệ vật liệu. Khi khoảng cách giữa 2 lớp đạt tới cỡ 8 Å, giữa 2 lớp không còn tương tác, năng lượng liên kết tiệm cận giá trị 0 meV. Kết quả về khoảng cách tối ưu, độ dài đáp ứng và năng lượng liên kết giữa hai lớp vật liệu được liệt kê trong bảng 1. Năng lượng liên kết có giá trị 809 meV, 1091 meV và 818 meV tương ứng với 3 phiếm hàm vdW khác nhau revPBE-vdW, optPBE-vdW và vdW-DF2. Giá trị năng lượng này cho thấy graphene khá bền vững khi ghép trên vật liệu đế α-SiO₂ với khoảng cách ở vị trí cân bằng khoảng 3,446~3,672 Å. Cấu trúc hình học của graphene sau khi ghép trên bề mặt vật liệu đế α-SiO₂ không có sự thay đổi, graphene giữ cấu trúc phẳng, chiều dài liên kết C-C là 1,41 Å.

Bảng 1. Các thông số cấu trúc ở trạng thái cơ bản và năng lượng liên kết giữa graphene và đế α-SiO₂.

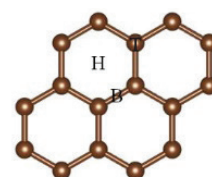
Thế vdW/tính chất	revPBE-vdW	optPBE-vdW	vdW-DF2	Thực nghiệm
Khoảng cách graphene/α-SiO ₂ , d_z (Å)	3,672	3,446	3,525	3,56 [26]
Độ dài đáp ứng (Å)	8,252	8,013	8,021	NA
Năng lượng liên kết (meV)	809	1091	818	NA

NA: no available.

Hấp phụ khí CO trên graphene/α-SiO₂

Cấu trúc hình học và năng lượng hấp phụ:

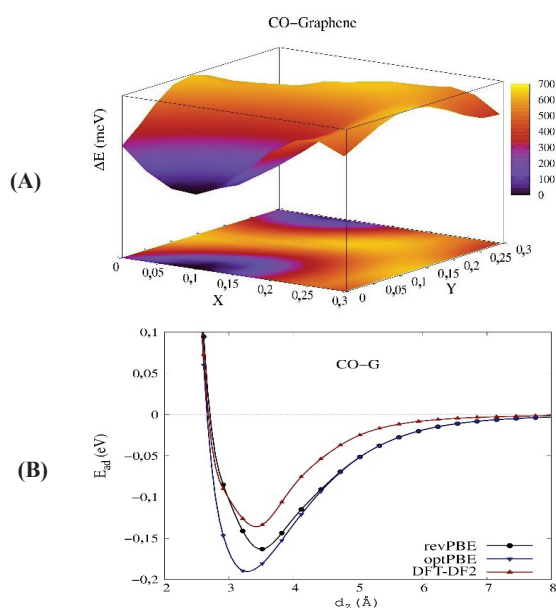
Khi khảo sát vị trí có khả năng hấp phụ, các nghiên cứu mô phỏng thường tập trung vào 3 vị trí của khí trên vật liệu hấp phụ, bao gồm trên đỉnh (T - top), cầu (B - bridge) và tâm (H - hollow), minh họa trên hình 4. Vị trí trên đỉnh T là vị trí khí hấp phụ nằm chính xác trên đỉnh một nguyên tử C của lớp graphene. Vị trí cầu B là vị trí mà phân tử khí hấp phụ nằm giữa liên kết cộng hóa trị của hai nguyên tử C của graphene, vị trí tâm H là vị trí phân tử khí nằm chính giữa tâm của cấu trúc lục giác đều của graphene.



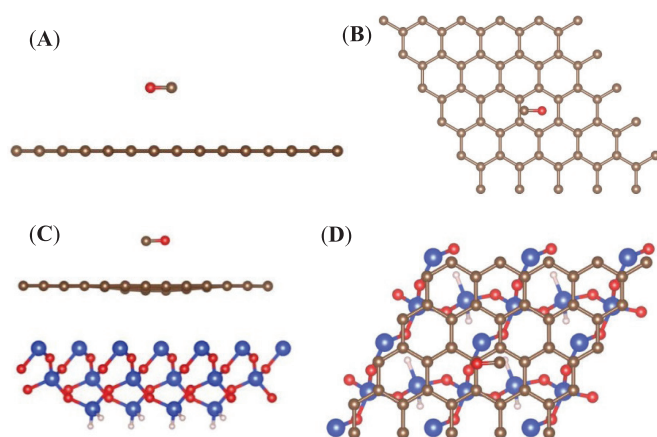
Hình 4. Ba vị trí hấp phụ khác nhau của CO trên graphene: vị trí T (top) trên đỉnh của nguyên tử C graphene, vị trí B (bridge) giữa cầu nối của 2 nguyên tử C graphene cạnh nhau và vị trí H (hollow) ở giữa tâm hình lục giác C graphene.

Trong nghiên cứu này, các vị trí hấp phụ của khí CO trên hệ G/SiO₂ được tìm một cách có hệ thống, bao gồm toàn bộ khả năng mà CO có thể định hướng vào bề mặt vật liệu bằng cách sử dụng công cụ Computational DFT-based nanoscope [42] để quét khả năng hấp phụ CO trên toàn bộ bề mặt vật liệu. Kết quả tìm cấu hình tối ưu của CO hấp phụ trên đơn lớp graphene được mô tả trong hình 5. Các số liệu về năng lượng hấp phụ, khoảng cách hấp phụ được tổng hợp trong bảng 2. Để khảo sát sự ảnh hưởng của đế α-SiO₂ lên graphene, chúng tôi so sánh khả năng hấp phụ CO trên đơn lớp graphene khi không có vật liệu đế và CO trên G/SiO₂.

Đối với vật liệu hấp phụ là đơn lớp graphene, kết quả tính toán cho thấy CO định hướng vào bề mặt graphene theo phương liên kết C-O song song với bề mặt graphene và ở vị trí hollow của lục giác C graphene (hình 6A, 6B), kết quả này trùng hợp với cấu hình tối ưu của CO trên graphene theo tính toán của Leenaerts và cs (2008) [5]. Trong khi đó, với vật liệu graphene đặt trên đế α-SiO₂, CO cũng định hướng hấp phụ theo phương liên kết C-O song song với bề mặt graphene. Tuy nhiên, phân tử khí CO hấp phụ ở vị trí mà nguyên tử O ở trên đỉnh nguyên tử C graphene. Hơn nữa, cấu trúc hình học của graphene thay đổi, các nguyên tử C graphene có tương tác với khí CO không còn nằm trên cùng mặt phẳng với các nguyên tử C graphene ở xa phân tử khí CO (hình 6C, 6D). Lớp graphene trên đế α-SiO₂ khi hấp phụ khí CO đã thay đổi cấu trúc hình học, cấu trúc đối xứng của bề mặt graphene đã bị phá vỡ, dẫn



Hình 5. (A) Bề mặt năng lượng 3 chiều của hệ hấp phụ khí CO trên graphene ở các vị trí khác nhau của bề mặt; **(B)** Năng lượng hấp phụ của CO trên graphene phụ thuộc khoảng cách của CO đến bề mặt graphene với 3 bộ hàm vdW revPBE-vdW, optPBE-vdW và vdW-DF2. Trục X là khoảng cách d_z của CO đến bề mặt graphene (Å), trục Y là năng lượng hấp phụ E_{ad} (eV).



Hình 6. Cấu trúc hình học khí CO hấp phụ trên graphene và CO trên G/SiO₂. (A) sideview và (B) topview của hệ hấp phụ CO trên graphene; (C) sideview và (D) topview của hệ hấp phụ CO trên G/SiO₂.

đến sự thay đổi cấu trúc điện tử cũng như sự phân bố điện tích trong lớp vật liệu này. Các kết quả tính toán thu được về khoảng cách hấp phụ tối ưu và năng lượng hấp phụ CO trên graphene đơn lớp và trên G/SiO₂ với 3 bộ hàm vdW revPBE-vdW, optPBE-vdW và vdW-DF2 được so sánh ở bảng 2. So với kết quả của Leenaerts và cs (2008) [5] đối với hấp phụ khí CO trên đơn lớp graphene, khoảng cách hấp phụ trong nghiên cứu này nhỏ hơn (3,435 Å), năng lượng hấp phụ tăng đáng kể (162 meV).

Cấu hình sau hấp phụ khí CO trên graphene/ α -SiO₂ cho thấy năng lượng hấp phụ đã tăng 14% so với khi CO hấp phụ trên bề

mặt graphene tự do, khoảng cách hấp phụ tối ưu đã giảm rõ rệt, ví dụ từ 3,425 Å xuống 3,154 Å đối với phương pháp revPBE như số liệu tính toán ở bảng 2. So sánh năng lượng và khoảng cách hấp phụ, rõ ràng vật liệu để α -SiO₂ đã làm tăng đáng kể khả năng hấp phụ khí CO của graphene.

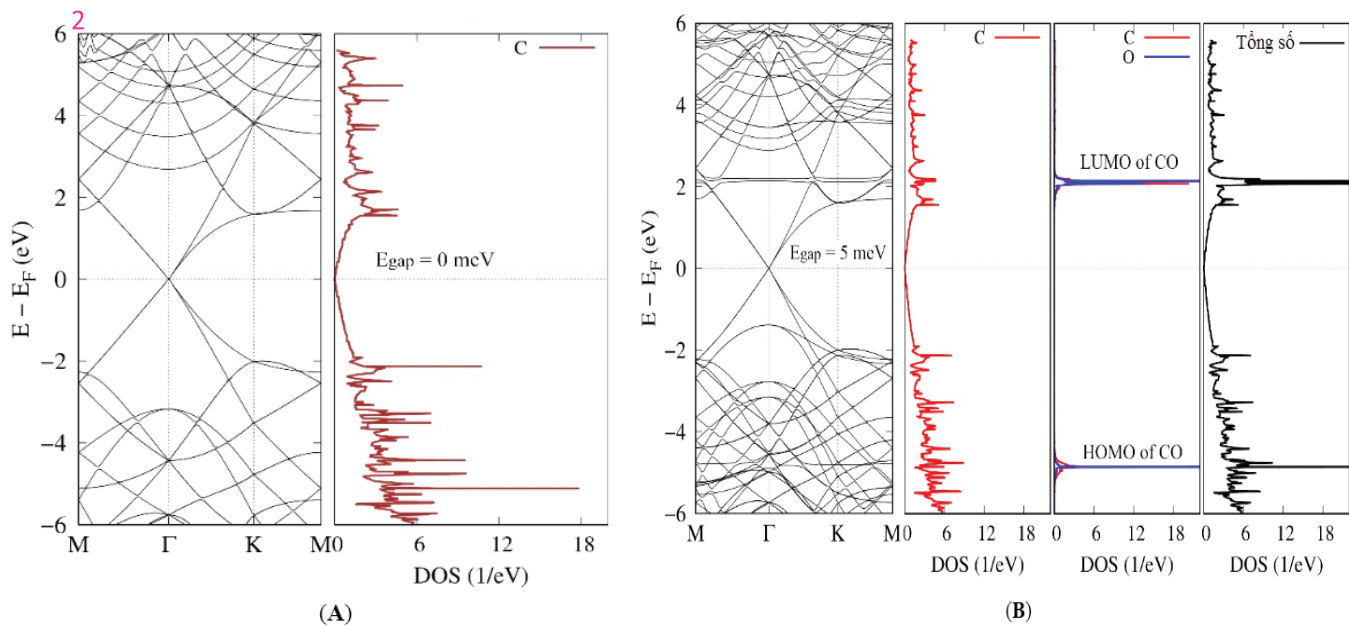
Bảng 2. So sánh năng lượng hấp phụ, khoảng cách hấp phụ tối ưu của CO trên bề mặt đơn lớp graphene và của CO trên bề mặt graphene trên để α -SiO₂ khi tính với các bộ hàm vdW khác nhau.

Thuộc tính	CO hấp phụ trên graphene			CO trên G [5]		CO hấp phụ trên G/ α -SiO ₂	
	revPBE	optPBE	DFT-DF2	revPBE	revPBE	optPBE	DFT-DF2
Khoảng cách d(gas-G) (Å)	3,435	3,234	3,418	3,73	3,154	3,126	3,131
Năng lượng hấp phụ E_{ad} (meV)	162	186	136	13	185	212	163

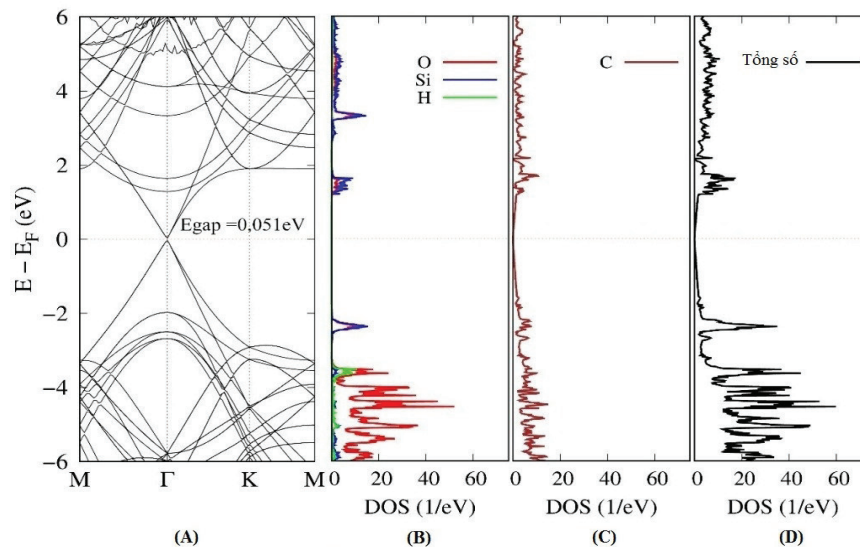
Phân tích mật độ trạng thái DOS và vùng năng lượng:

Để phân tích sự thay đổi cấu trúc điện tử của graphene khi đặt trên để α -SiO₂ tác động đến tính hấp phụ của bề mặt vật liệu đối với phân tử khí CO, sử dụng các cấu trúc hình học hấp phụ tối ưu thu được, các tính toán phân tích mật độ trạng thái được thực hiện, kết quả thể hiện ở hình 7 và 8. Đối với đơn lớp graphene, giá trị độ rộng vùng cấm bằng 0 meV như hiển thị trên cấu trúc vùng năng lượng ở điểm Γ trên hình 7A. Khi có khí CO hấp phụ trên bề mặt đơn lớp graphene (hình 7B), xuất hiện thêm đỉnh DOS của khí CO trong phân bố mật độ trạng thái xung quanh mức Fermi. Kết quả phân tích vùng năng lượng cho thấy, độ rộng vùng cấm đã tăng lên cỡ 5 meV, tuy giá trị nhỏ nhưng đã cho thấy ảnh hưởng của CO đến cấu trúc điện tử của graphene. Cùng với sự xuất hiện khe năng lượng ở đỉnh Dirac khi xảy ra hiện tượng hấp phụ, độ chênh lệch năng lượng giữa LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) (2π) và HOMO (Highest Unoccupied Molecular Orbital) (5σ) trong phân tử khí CO cũng thay đổi. Đối với khí CO tự do, $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ là 6951 meV, sau khi CO hấp phụ trên bề mặt graphene, giá trị $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ là 6978 meV. Bảng phân tích điện tích bader, kết quả cho thấy bề mặt graphene nhận 0,01 e^- từ phân tử khí CO, CO đóng vai trò là chất nhường điện tích. Tuy số lượng điện tích chuyển dịch nhỏ, nhưng sự thay đổi này dẫn đến sự thay đổi điện trở của graphene sử dụng để làm vật liệu nhạy khí trong thiết kế linh kiện cảm biến.

Kết quả phân tích mật độ trạng thái và cấu trúc vùng năng lượng của hệ graphene đặt trên để α -SiO₂ được mô tả trên hình 8. Cường độ của đỉnh DOS tổng (màu đen) ở vùng hóa trị trong khoảng năng lượng -6,0 eV đến -4,0 eV (ở dưới mức Fermi) do phần đóng góp chủ yếu của O (màu đỏ) trong α -SiO₂ và C graphene. Trong khi đó, cường độ của đỉnh DOS tổng ở vùng dẫn trong khoảng năng lượng từ 2,0 eV đến 6,0 eV (ở trên mức Fermi) do phần đóng góp chủ yếu của Si (màu xanh nước biển) trong α -SiO₂ và C graphene. Tương tác giữa 2 lớp vật liệu này làm thay đổi cấu trúc điện tử của graphene, phân tích cấu trúc vùng năng lượng trên hình 8A cho thấy, graphene đơn lớp từ vật liệu không có vùng cấm trở thành vật liệu có khe năng lượng tại điểm Dirac là 51 meV. Đây là nguyên nhân tác động đến khả



Hình 7. (A) Cấu trúc vùng năng lượng theo các điểm M, Γ , K, M trong không gian mạng đảo và mật độ trạng thái DOS của đơn lớp graphene. (B) Mật độ trạng thái DOS của hệ hấp phụ khí CO trên đơn lớp graphene tự do (khí không đặt trên đế α -SiO₂).



Hình 8. Cấu trúc vùng năng lượng theo các điểm M, Γ , K, M trong không gian mạng đảo và mật độ trạng thái (DOS) của graphene/ α -SiO₂. (A) Cấu trúc vùng năng lượng theo các điểm M, Γ , K, M; (B) DOS của α -SiO₂, lớp Si ở dưới được trung hòa điện tích bởi các nguyên tử H; (C) DOS của graphene; (D) DOS tổng của hệ graphene/ α -SiO₂.

năng hấp phụ khí CO của graphene bởi sự có mặt của đế α -SiO₂.

Kết quả phân tích sự chuyển dịch điện tích bader của hệ hấp phụ khí có đế α -SiO₂ cho thấy phân tử khí CO chuyển 0,012 e sang bề mặt graphene. So với hệ hấp phụ khí không đặt graphene trên đế α -SiO₂, giá trị điện tích trao đổi đã tăng 20%. Do đó, dựa trên kết quả tính toán về năng lượng hấp

phụ và sự chuyển dịch điện tích đã cho thấy vật liệu α -SiO₂ làm tăng tính chất nhạy khí CO của graphene.

Kết luận

Sử dụng các tính toán mô phỏng lượng tử dựa trên lý thuyết phiếm hàm mật độ, cấu trúc hình học và định hướng tối ưu của khí CO hấp phụ trên bề mặt graphene và graphene

đặt trên đế α -SiO₂ đã được nghiên cứu chi tiết với các phẩm hàm vdW khác nhau. CO hấp phụ trên bề mặt graphene định hướng song song với bề mặt và năng lượng hấp phụ là 162 meV khi tính với hàm revPBE, điển hình cho hiện tượng hấp phụ vật lý. Khả năng chuyển dịch điện tích từ khí CO sang graphene đã được phân tích thông qua tính toán điện tích bader. Sự có mặt của lớp vật liệu đế α -SiO₂ tác động đến sự thay đổi cấu trúc điện tử của graphene, làm tăng khả năng hấp phụ của graphene (năng lượng hấp phụ khi có α -SiO₂ là 185 meV) cũng như tăng khả năng dịch chuyển điện tích giữa khí CO và graphene. Cụ thể, khí CO chuyển 0,012 $\bar{e}$ sang bề mặt graphene khi có mặt đế α -SiO₂, trong khi đó với graphene tự do CO chuyển 0,01 $\bar{e}$ sang graphene. Nguyên nhân chính dẫn đến sự ảnh hưởng này là do tương tác giữa α -SiO₂ và graphene làm thay đổi tính đối xứng của graphene, dẫn đến thay đổi độ lớn vùng cấm cỡ 51 meV của graphene. Sử dụng đế α -SiO₂ làm tăng độ nhạy đối với CO của graphene, tuy giá trị tăng nhỏ, nhưng điều này có ý nghĩa đối với sự lựa chọn vật liệu đế cho graphene khi thiết kế các linh kiện dùng làm cảm biến khí độc CO.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Hà Nội thông qua đề tài mã số QG.20.62. Các tác giả cũng chân thành cảm ơn Tổ chức JICA trong dự án hỗ trợ kỹ thuật và dự án đầu tư trang thiết bị của Đại học Quốc gia Hà Nội cho các phòng thí nghiệm tại Trường Đại học Việt Nhật về hệ thống máy tính hiệu năng cao.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] F. Schedin, et al. (2007), "Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene", *Nat. Mater.*, **6**(9), pp.652-655, DOI: 10.1038/nmat1967.
- [2] C.J. Zhou, W.H. Yang (2011), "Graphene as gas sensors graphene as gas sensors", *Commun. Theor. Phys.*, **56**(56), pp.373-376.
- [3] W. Tian, X. Liu, W. Yu (2018), "Research progress of gas sensor based on graphene and its derivatives: a review", *Appl. Sci.*, **8**(7), pp.1-21, DOI: 10.3390/app8071118.
- [4] O. Leenaerts, B. Partoens, F.M. Peeters (2009), "Adsorption of small molecules on graphene", *Microelectronics J.*, **40**(4-5), pp.860-862, DOI: 10.1016/j.mejo.2008.11.022.
- [5] O. Leenaerts, B. Partoens, F.M. Peeters (2008), "Adsorption of H₂O, NH₃, CO, NO₂, and NO on graphene: a first-principles study", *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, **77**(12), pp.1-6, DOI: 10.1103/PhysRevB.77.125416.
- [6] G. Ruiz-Soria, et al. (2014), "Revealing the adsorption mechanisms of nitroxides on ultrapure, metallicity-sorted carbon nanotubes", *ACS Nano*, **8**(2), pp.1375-1383, DOI: 10.1021/nn405114z.
- [7] N. Baig, Ihsanullah, M. Sajid, T.A. Saleh (2019), "Graphene-based adsorbents for the removal of toxic organic pollutants: a review", *J. Environ. Manage.*, **244**, pp.370-382, DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.05.047.
- [8] A.K. Geim, I.V. Grigorieva (2013), "Van der Waals heterostructures", *Nature*, **499**, pp.419-425, DOI: 10.1038/nature12385.
- [9] S.D. Chakarova-Käck, E. Schröder, B.I. Lundqvist, D.C. Langreth (2006), "Application of van der Waals density functional to an extended system: adsorption of benzene and naphthalene on graphite", *Phys. Rev. Lett.*, **96**(14), pp.1-4, DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.146107.
- [10] W. Gao, P. Xiao, G. Henkelman, K.M. Liechti, R. Huang (2014), "Interfacial adhesion between graphene and silicon dioxide by density functional theory with van der Waals corrections", *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **47**(25), pp.1-18, DOI: 10.1088/0022-3727/47/25/255301.
- [11] J.H. Lee, et al. (2015), "Van der Waals force: a dominant factor for reactivity of graphene", *Nano Lett.*, **15**(1), pp.319-325, DOI: 10.1021/nl5036012.
- [12] K. Berland, P. Hyldgaard (2013), "Analysis of van der Waals density functional components: binding and corrugation of benzene and C60 on boron nitride and graphene", *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, **87**(20), pp.1-15, DOI: 10.1103/PhysRevB.87.205421.
- [13] P. Hohenberg, W. Kohn (1964), "Inhomogeneous electron gas", *Phys. Rev.*, **136**(3B), pp.B864-B871, DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [14] W. Kohn, L.J. Sham (1965), "Self-consistent equations including exchange and correlation effects", *Phys. Rev.*, **140**(4A), pp.A1133-A1138, DOI: 10.1046/j.1365-4362.2002.01376.x.
- [15] J. Tao, A.M. Rappe (2014), "Physical adsorption: theory of van der Waals interactions between particles and clean surfaces", *Phys. Rev. Lett.*, **112**(10), pp.1-5, DOI: 10.1103/PhysRevLett.112.106101.
- [16] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D.C. Langreth, B.I. Lundqvist (2004), "Van der Waals density functional for general geometries", *Phys. Rev. Lett.*, **92**(24), pp.22-25, DOI: 10.1103/PhysRevLett.92.246401.
- [17] J. Klimeš, D.R. Bowler, A. Michaelides (2010), "Chemical accuracy for the van der Waals density functional", *J. Phys. Condens. Matter*, **22**(2), pp.22201-22205, DOI: 10.1088/0953-8984/22/2/022201.
- [18] J. Klimeš, D.R. Bowler, A. Michaelides (2011), "Van der Waals density functionals applied to solids", *Phys. Rev. B*, **83**(19), 29pp, DOI: 10.1103/PhysRevB.83.195131.
- [19] I. Hamada, M. Otani (2010), "Comparative van der Waals density-functional study of graphene on metal surfaces", *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, **82**(15), pp.1-4, DOI: 10.1103/PhysRevB.82.153412.
- [20] T. Wang, et al. (2016), "A review on graphene-based gas/vapor sensors with unique properties and potential applications", *Nano-Micro Lett.*, **8**(2), pp.95-119, DOI: 10.1007/s40820-015-0073-1.
- [21] K.Z. Milowska, J.A. Majewski (2014), "Graphene-based sensors: theoretical study", *J. Phys. Chem. C*, **118**, pp.17395-17401.

- [22] F. Yavari, N. Koratkar (2012), “Graphene-based chemical sensors”, *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, pp.1746-1753.
- [23] J. Wang, F. Ma, M. Sun (2017), “Graphene, hexagonal boron nitride, and their heterostructures: properties and applications”, *RSC Adv.*, **7**(27), pp.16801-16822, DOI: 10.1039/c7ra00260b.
- [24] P. Bhauriyal, G. Bhattacharyya, K.S. Rawat, B. Pathak (2019), “Graphene/hBN heterostructures as high-capacity cathodes with high voltage for next-generation aluminum batteries”, *J. Phys. Chem. C*, **123**(7), pp.3959-3967, DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b10550.
- [25] A.P.M. Barboza, et al. (2019), “Graphene/h-BN heterostructures under pressure: from van der Waals to covalent”, *Carbon N. Y.*, **155**, pp.108-113, DOI: 10.1016/j.carbon.2019.08.054.
- [26] M. Ishigami, J.H. Chen, W.G. Cullen, M.S. Fuhrer (2007), “Atomic structure of graphene on SiO₂”, *Nano Lett.*, **7**(6), pp.1643-1648.
- [27] Y.J. Kang, J. Kang, K.J. Chang (2008), “Electronic structure of graphene and doping effect on SiO₂”, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, **78**(11), pp.1-5, DOI: 10.1103/PhysRevB.78.115404.
- [28] K.M. Yam, N. Guo, Z. Jiang, S. Li, C. Zhang (2020), “Graphene-based heterogeneous catalysis: role of graphene”, *Catalysts*, **10**(1), pp.1-17, DOI: 10.3390/catal10010053.
- [29] J.A. Guzman (2012), “Carbon monoxide poisoning”, *Crit. Care Clin.*, **28**(4), pp.537-548, DOI: 10.1016/j.ccc.2012.07.007.
- [30] H. Hirai, H. Tsuchiya, Y. Kamakura, N. Mori, M. Ogawa (2014), “Electron mobility calculation for graphene on substrates”, *J. Appl. Phys.*, **116**(8), pp.083703-1-6, DOI: 10.1063/1.4893650.
- [31] D. Hvazdouski, V. Stempitsky (2017), “Ab initio simulation of graphene interaction with SiO₂ substrate for nanoelectronics application”, *Mater. Phys. Mech.*, **39**, pp.27-34.
- [32] L. Zhang, et al. (2017), “Interaction between graphene and the surface of SiO₂”, *J. Phys. Condens. Matter*, **6**(30), pp.1-21, DOI: 10.1088/0953-8984/24/30/305004.
- [33] Z. Ao, M. Jiang, Z. Wen, S. Li (2012), “Density functional theory calculations on graphene/ α -SiO₂(0001) interface”, *Nanoscale Res. Lett.*, **7**, pp.1-6, DOI: 10.1186/1556-276X-7-158.
- [34] W. Gao, P. Xiao, G. Henkelman, K.M. Liechti, R. Huang (2014), “Interfacial adhesion between graphene and silicon dioxide by density functional theory with van der Waals corrections”, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **47**(25), DOI: 10.1088/0022-3727/47/25/255301.
- [35] G. Kresse, J. Hafner (1993), “Ab initio molecular dynamics for liquid metals”, *Phys. Rev. B*, **47**(1), pp.558-561, DOI: 10.1016/0022-3093(95)00355-X.
- [36] G. Kresse, J. Hafner (1994), “Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metalamorphous - semiconductor transition in germanium”, *Phys. Rev. B*, **49**(20), pp.14251-14269, DOI: 10.1103/PhysRevB.49.14251.
- [37] G. Kresse, J. Furthmüller (1996), “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set”, *Comput. Mater. Sci.*, **6**(1), pp.15-50, DOI: 10.1016/0927-0256(96)00008-0.
- [38] G. Kresse, D. Joubert (1999), “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method”, *Phys. Rev. B*, **59**(3), pp.1758-1775, DOI: 10.1103/PhysRevB.59.1758.
- [39] Y. Baskin, L. Meyer (1955), “Lattice constants of graphite at low temperatures”, *Phys. Rev.*, **100**(2), p.544, DOI: 10.1103/PhysRev.100.544.
- [40] G. Will, M. Bellotto, W. Parrish, M. Hart (1988), “Crystal structures of quartz and magnesium germanate by profile analysis of synchrotron-radiation high-resolution powder data”, *J. Appl. Crystallogr.*, **21**(2), pp.182-191, DOI: 10.1107/S0021889887011567.
- [41] P. Ba Lich (2020), *Adsorption of Toxic Gases on Graphene/SiO₂ and Graphene/h-BN*, Master's thesis, Vietnam Japan University.
- [42] V.A. Dinh (2017), *Computational DFT-based Nanoscope Tool*, VNU Vietnam Japan University.
- [43] V.B.T. Phung, T.L. Pham, V.A. Dinh (2020), “Adsorption of 2- butanone on pristine graphene: a first-principles study”, *VNU J. Sci. Math. - Phys.*, **36**(1), pp.71-79, DOI: 10.25073/2588-1124/vnumap.4457.
- [44] V.O. Vo, T.L. Pham, V.A. Dinh (2020), “Adsorption of acetone and toluene on single-vacancy silicene by density functional theory calculations”, *Mater. Trans.*, **61**(8), pp.1449-1454.
- [45] T.L. Ta, T.L. Pham, V.A. Dinh (2020), “Toxic gases on β 12 borophene: the selective adsorption”, *VNU J. Sci. Math. - Phys.*, **36**(2), pp.66-73.
- [46] K. Lee, É.D. Murray, L. Kong, B.I. Lundqvist, D.C. Langreth (2010), “Higher-accuracy van der Waals density functional”, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, **82**(8), pp.1-4, DOI: 10.1103/PhysRevB.82.081101.
- [47] G. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jónsson (2006), “A fast and robust algorithm for bader decomposition of charge density”, *Comput. Mater. Sci.*, **36**(3), pp.354-360, DOI: 10.1016/j.commatsci.2005.04.010.