

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра радиотехники и электродинамики
наименование кафедры

Сенсорные свойства карбоксилированного перфорированного графена

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

Студента 2 курса 2233 группы

направления 03.04.03 «Радиофизика»
код и наименование направления

института физики

наименование факультета

Муренцова Данилы Геннадьевича

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель
доцент, к.ф.-м.н.

 05.06.26
подпись, дата

П.В. Барков

Зав. кафедрой радиотехники
и электродинамики,
д.ф.-м.н., профессор

 05.06.26
подпись, дата

О.Е. Глухова

Саратов 2026

Введение. Контроль состава газовой среды имеет большое значение для промышленности, экологического мониторинга и обеспечения безопасности. Для обнаружения различных газов применяются сенсорные устройства, преобразующие взаимодействие молекул с чувствительным материалом в регистрируемый сигнал. Развитие газовой сенсорики связано с поиском новых материалов, которые должны быть способны обеспечивать заметное изменение характеристик при адсорбции молекул. Одним из перспективных направлений является использование графена и его структур, свойства которых могут регулироваться за счет его модификации.

Актуальность работы связана с необходимостью своевременного обнаружения утечек ацетилена и пропилена, широко применяемых в промышленности. Для этого требуются чувствительные материалы, свойства которых заметно изменяются при взаимодействии с молекулами газа, например графен. Однако его идеальная поверхность не всегда обеспечивает достаточно выраженный и избирательный отклик. Поэтому его свойства целесообразно регулировать с помощью структурных и химических изменений. Перфорация формирует дополнительные краевые участки, а карбоксильные группы создают центры взаимодействия с молекулами и изменяют электронное состояние поверхности.

Научная новизна заключается в моделировании последовательной адсорбции ацетилена и пропилена на единой модели карбоксилированного перфорированного графена. Рассмотрение систем с различным количеством молекул позволяет определить влияние природы газа и степени заполнения поверхности на электронные и сенсорные характеристики.

Целью работы является исследование применения карбоксилированного перфорированного графена в качестве чувствительного материала газового сенсора для распознавания ацетилена и пропилена.

Для реализации цели были решены следующие задачи:

- Изучение особенностей и видов газовых сенсоров;
- Построение моделей поверхности и молекул исследуемых газов;

- Проведение оптимизации полученных структур;
 - Сравнительный анализ различных характеристик для разного количества адсорбированных молекул;
 - Систематизация полученных данных и формулировка вывода о влиянии адсорбции на свойства материала;

Объект исследования – адсорбционные системы на основе карбоксилированного перфорированного графена и молекул ацетилен и пропилен. Предмет – влияние адсорбции ацетилен и пропилен на атомистическую решетку, электронные свойства и хеморезистивный отклик карбоксилированного перфорированного графена.

Теоретическая база исследования достаточно широка. Физические основы газовой сенсорики, адсорбции, вопросов зонной структуры, уровня Ферми, переноса носителей заряда, свойств графена, методов расчета электронной структуры представлены в трудах таких исследователей, как Хоэнберг П., Губин С. П., Ткачев С.В., Карнаухов А.П., Гаман В. и многих других.

В структуре работы можно выделить несколько составных частей. Во введении обосновывается актуальность темы исследования, формулируются цели и задачи работы. Первая глава, состоящая из 3 параграфов, посвящена физическим основам газовой сенсорики, особенностям карбоксилированного перфорированного графена и методам моделирования адсорбционных систем. Вторая глава включает в себя построение и геометрическую оптимизация расчетных моделей. Результаты расчета их энергетических, электронных и сенсорных характеристик. В заключении сформулированы основные результаты проведенного исследования.

Основное содержание работы. Исследование было направлено на определение влияния последовательной адсорбции ацетилена и пропилена на различные характеристики карбоксилированного перфорированного графена.

В качестве чувствительного материала использовалась двумерная периодическая структура графена. Края отверстия были функционализированы девятью карбоксильными группами, а оставшиеся незамкнутые связи краевых атомов углерода пассивированы атомами водорода. Карбоксильные группы изменяют локальное распределение электронной плотности и образуют дополнительные участки взаимодействия с молекулами газа. Перфорация увеличивает протяженность краев и усиливает зависимость электронного транспорта от состояния поверхности. Структура представлена на рисунке 1.

Для этой и будущих конфигураций рассматривались атомистическая модель и распределение атомных зарядов. В атомистических моделях цвет соответствует химическому типу атома, а с изображение с зарядами показывает величину и знак. Сопоставление этих изображений позволяет определить не только расположение молекул после оптимизации, но и изменение электронной неоднородности поверхности вследствие адсорбции.

На рисунке 2 представлена расчетная ячейка, которая периодически повторялась в двух направлениях плоскости. Поэтому рассматриваемая модель представляет собой не отдельный молекулярный кластер, а фрагмент протяженной пленки. Такое представление позволяет учитывать перенос заряда между соседними ячейками и исследовать адсорбцию на двумерной поверхности.

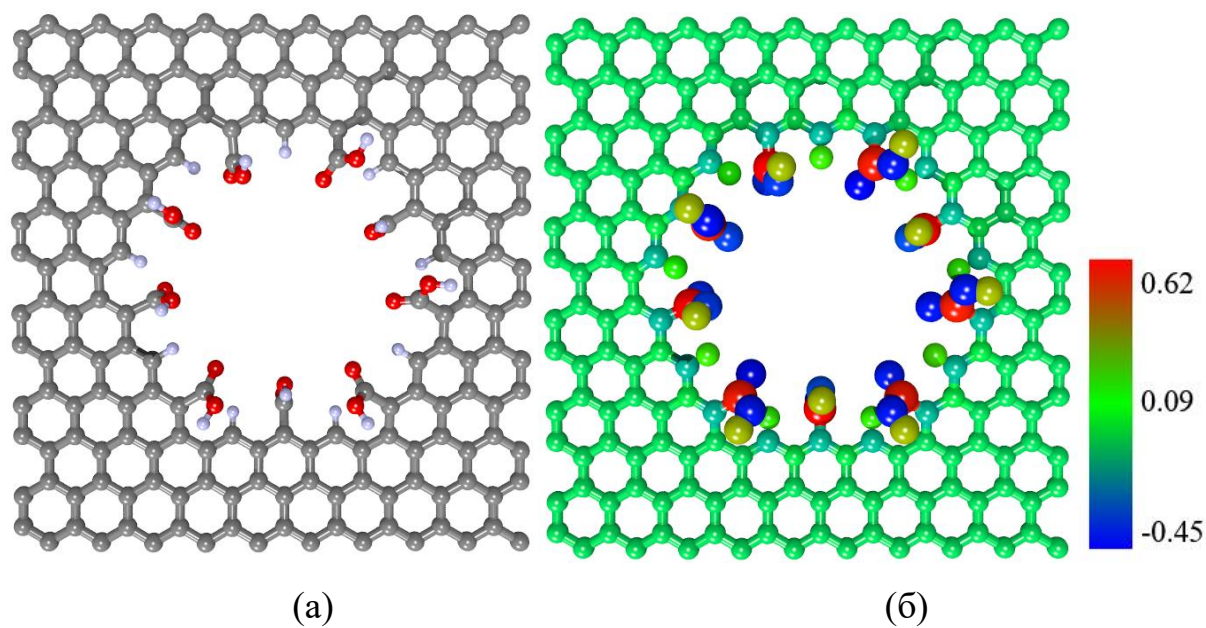


Рисунок 1 – Перфорированный графен с функционализацией краев отверстий девятью карбоксильными группами и пассивацией атомами водорода:

а) атомистическая модель, б) распределение зарядов

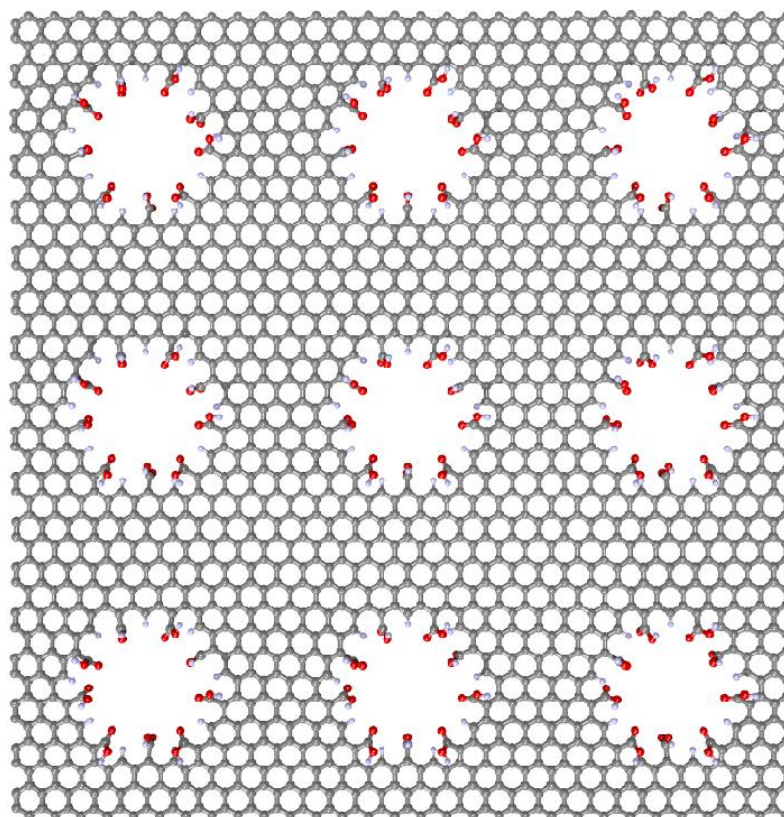


Рисунок 2 – Фрагмент пленки карбоксилированного перфорированного графена

В качестве адсорбатов были выбраны ацетилен C_2H_2 и пропилен C_3H_6 . Их модели представлены на рисунке 3. Для наглядного выделения адсорбатов на последующих иллюстрациях атомы углерода в молекулах ацетилена и пропилена обозначены желтым цветом. Молекула ацетилена имеет линейное симметричное строение и содержит тройную связь. Пропилен отличается большим размером, несимметричной геометрией и наличием метильной группы. Различия в строении молекул позволяют оценить влияние размера и пространственной конфигурации газа на его взаимодействие с функционализированной графеновой поверхностью.

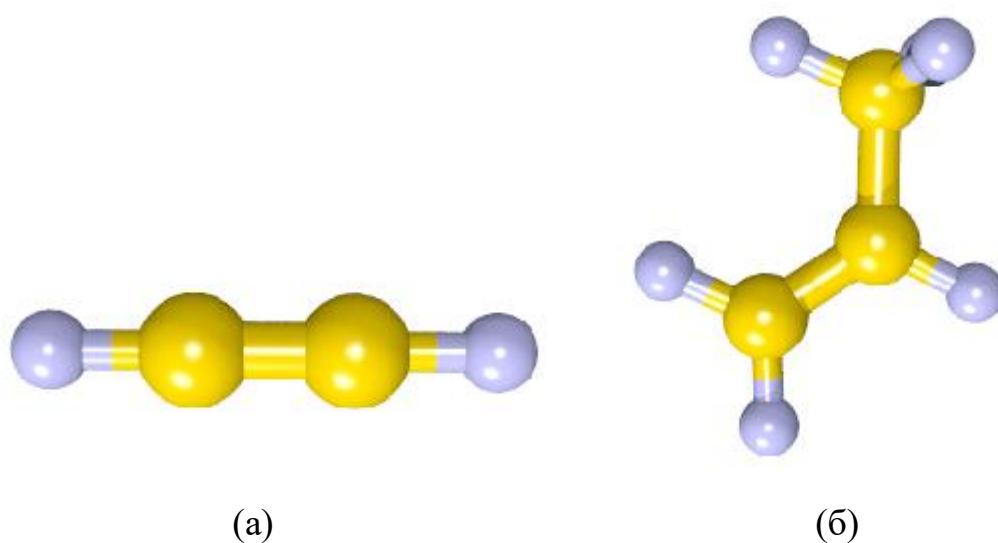


Рисунок 3 – Оптимизированные молекулы: а) ацетилена и б) пропилена

Расчеты выполнялись методом теории функционала плотности в приближении сильной связи с самосогласованными зарядами SCC-DFTB. Данный метод позволяет проводить геометрическую оптимизацию многоатомных периодических систем и учитывать перераспределение электронной плотности между поверхностью и адсорбатами при сравнительно небольших вычислительных затратах.

Исследование проводилось последовательно. На поверхность постепенно добавлялись от одной до шести молекул каждого газа. После добавления очередного адсорбата выполнялась повторная оптимизация всей

системы. Для полученных конфигураций рассчитывались уровень Ферми, энергетическая щель, энергия последовательной адсорбции, зонная структура и функция электронного пропускания. На основании функции пропускания определялись проводимость, сопротивление и хеморезистивный отклик материала.

Перед началом оптимизации молекулы ацетилена и пропилена размещались вблизи наименее заряженного атома расчетной ячейки. Выбор такого начального положения был связан с неоднородным распределением электронной плотности, создаваемым краями отверстия и карбоксильными группами. После оптимизации атомы поверхности и адсорбаты смещались в положения, соответствующие локальному минимуму полной энергии. Полученные структуры представлены на рисунках 4-7.

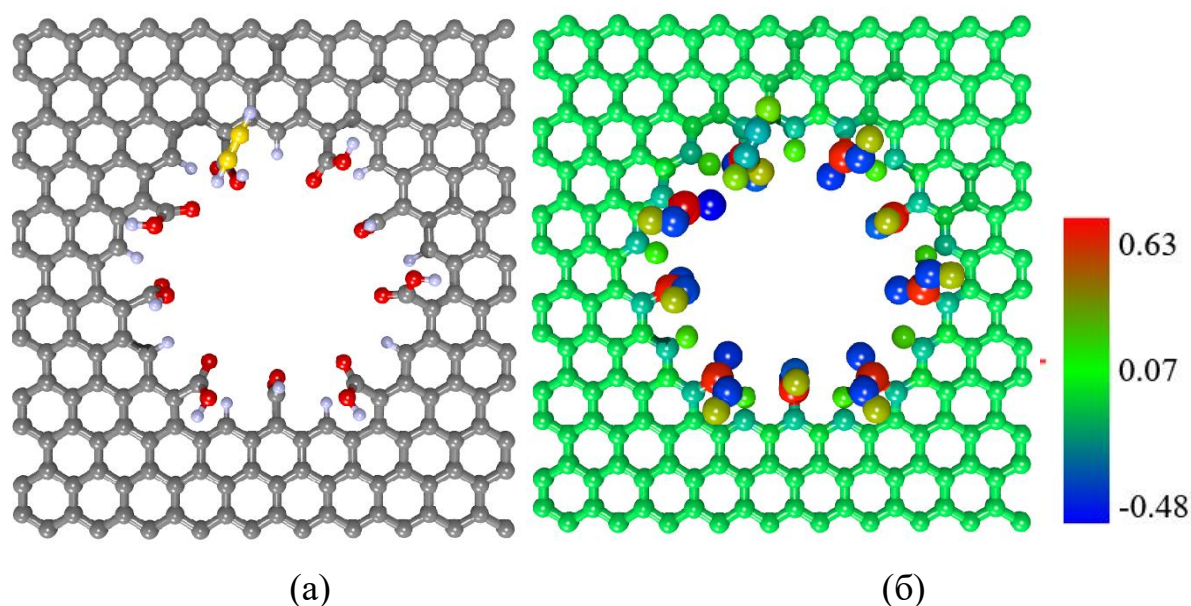


Рисунок 4 – Карбоксилированный перфорированный графен с одной адсорбированной молекулой ацетилена: а) атомистическая модель, б) распределение зарядов

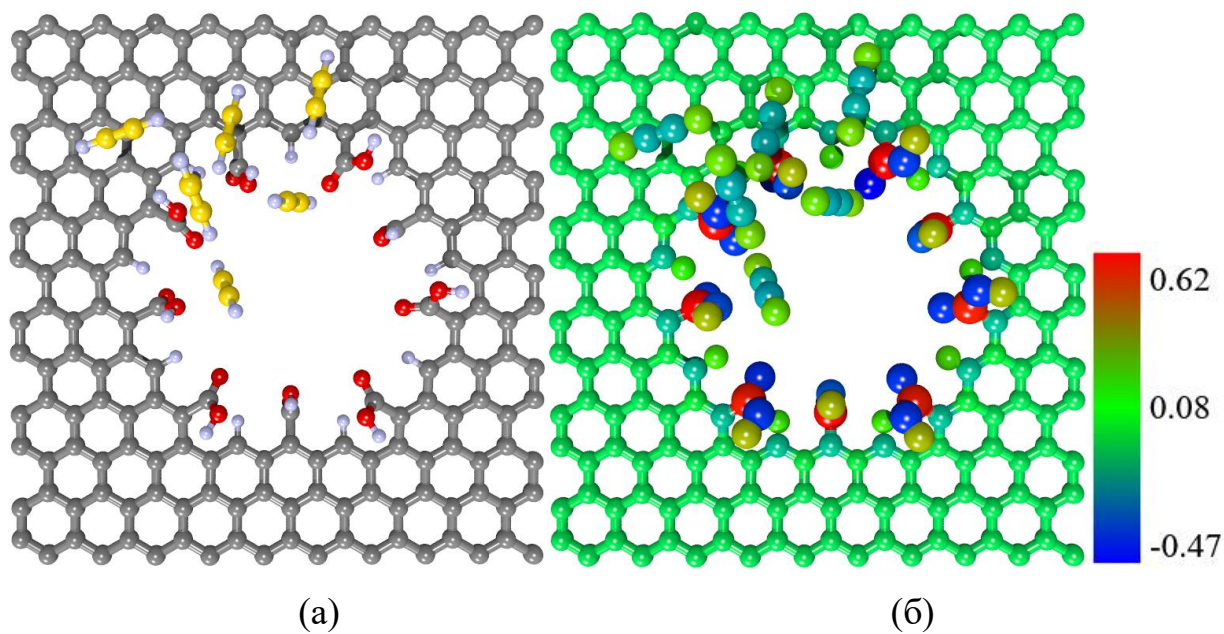


Рисунок 5 – Карбоксилированный перфорированный графен с шестью адсорбированными молекулами ацетилена: а) атомистическая модель, б) распределение зарядов

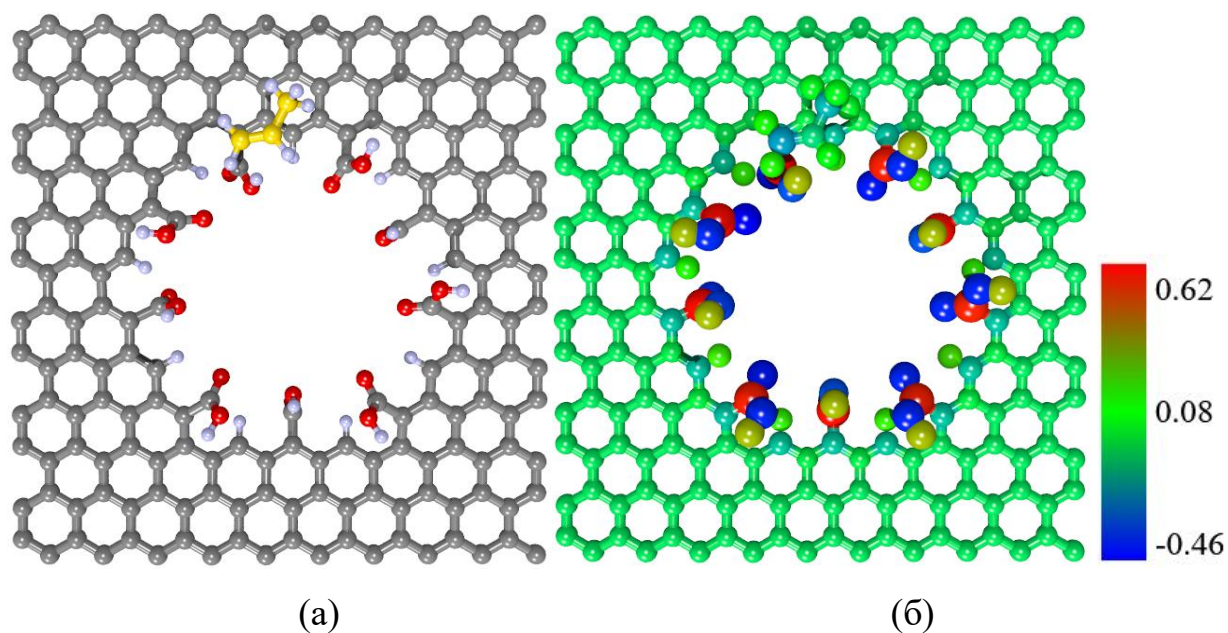


Рисунок 6 – Карбоксилированный перфорированный графен с одной адсорбированной молекулой пропилена: а) атомистическая модель, б) распределение зарядов

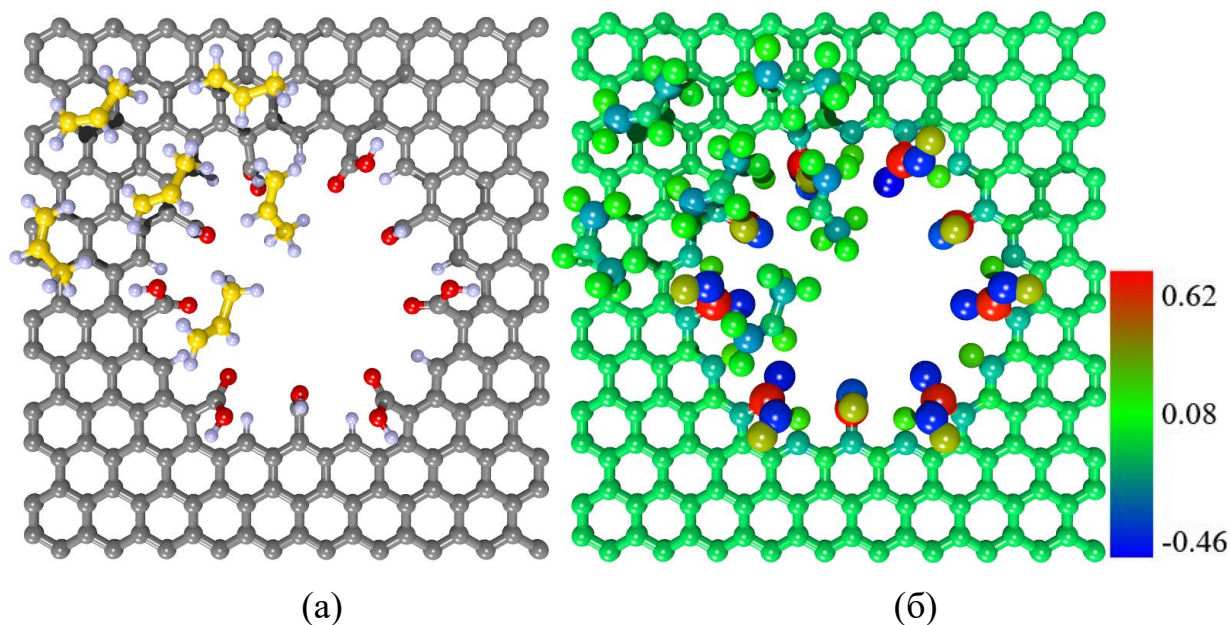


Рисунок 7 – Карбоксилированный перфорированный графен с шестью адсорбированными молекулами пропилена: а) атомистическая модель, б) распределение зарядов

Оптимизация показала, что молекулы обоих газов сохраняются около поверхности и формируют устойчивые адсорбционные комплексы. При увеличении числа адсорбатов они распределяются по различным участкам расчетной ячейки. Молекулы пропилена после оптимизации располагаются на большем расстоянии друг от друга, чем молекулы ацетилена. Это может быть связано с их более крупными размерами и более выраженным пространственным взаимодействием между соседними адсорбатами.

После геометрической оптимизации для каждой системы были рассчитаны зонная структура, уровень Ферми и энергетическая щель. Зонная диаграммы представляет собой зависимость разрешенных электронных энергий от волнового вектора и позволяет определить расположение электронных состояний относительно уровня Ферми. Они представлены на рисунках 8-12. Наибольшее значение для электрических характеристик имеют состояния, находящиеся непосредственно около данного уровня.

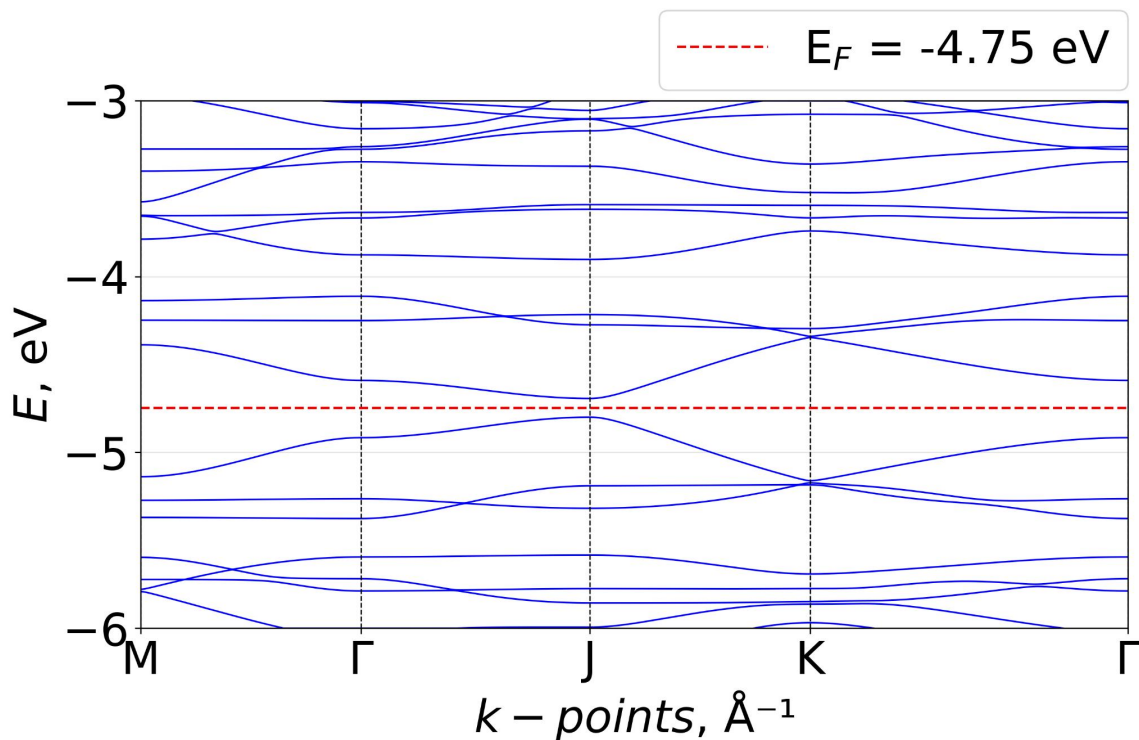


Рисунок 8 – Зонная диаграмма карбоксилированного перфорированного графена без адсорбированных молекул

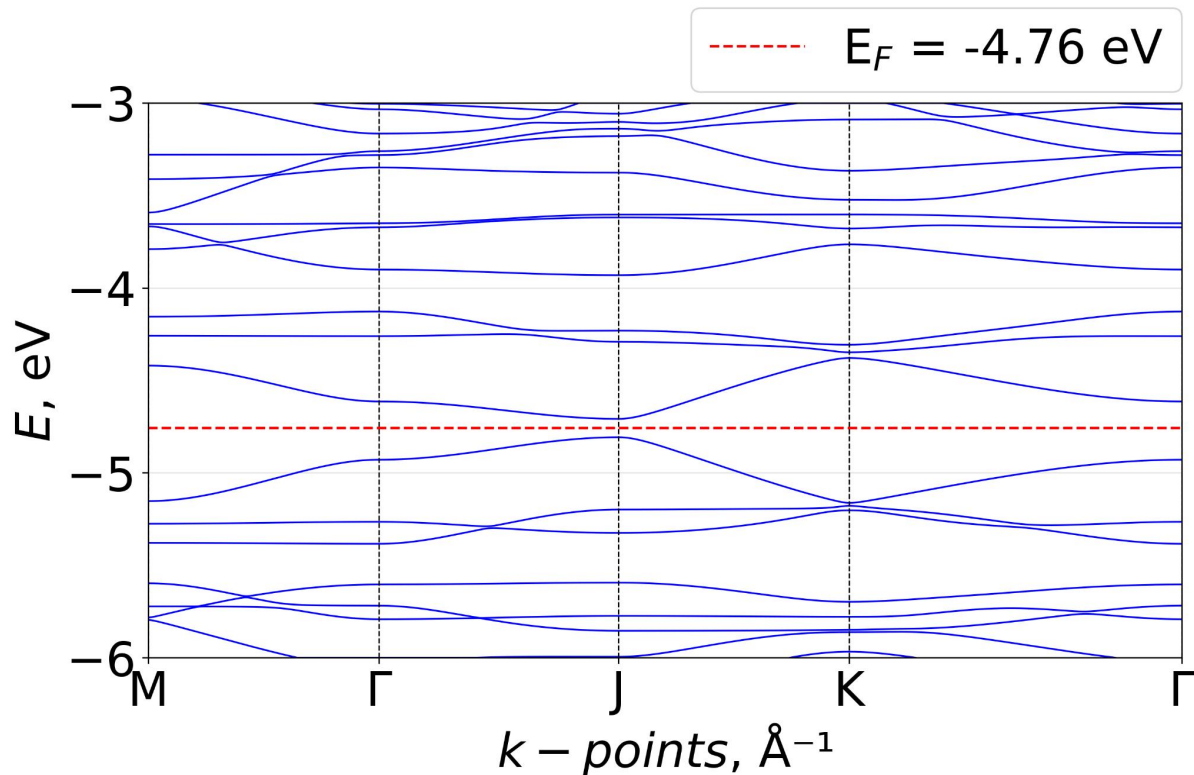


Рисунок 9 – Зонная диаграмма карбоксилированного перфорированного графена с одной адсорбированной молекулой ацетилена

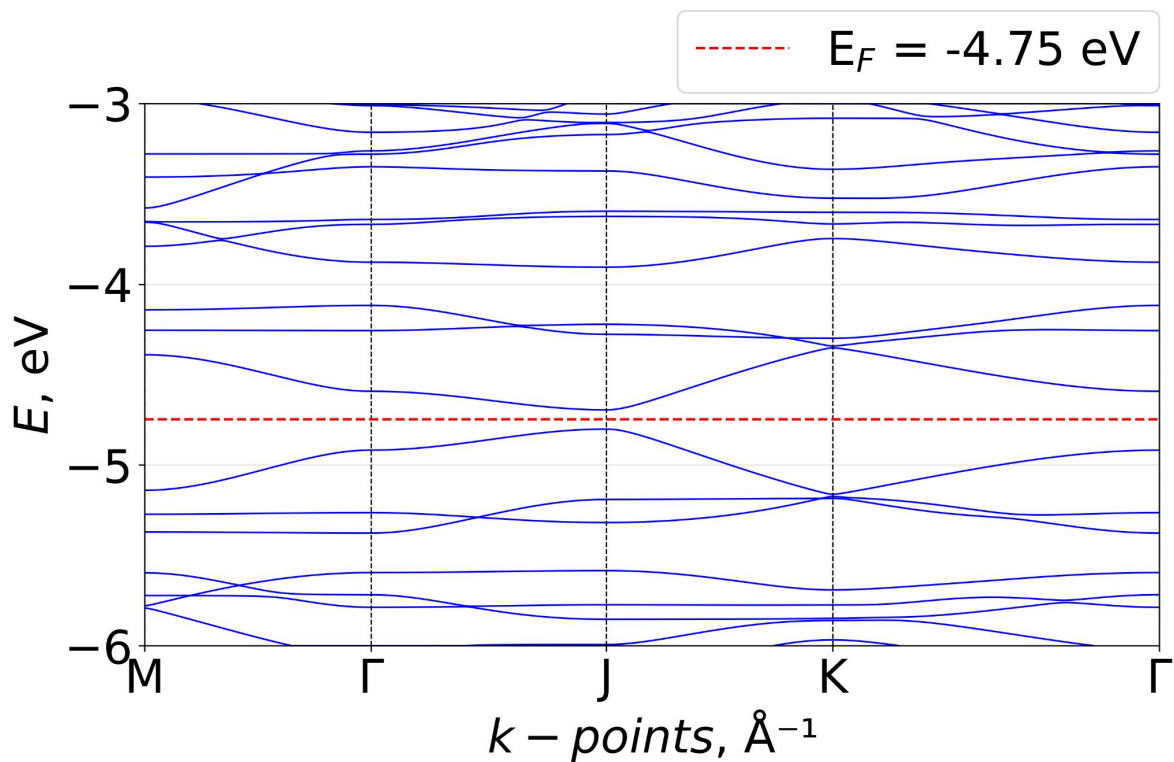


Рисунок 10 – Зонная диаграмма карбоксилированного перфорированного графена с шестью адсорбированными молекулами ацетилена

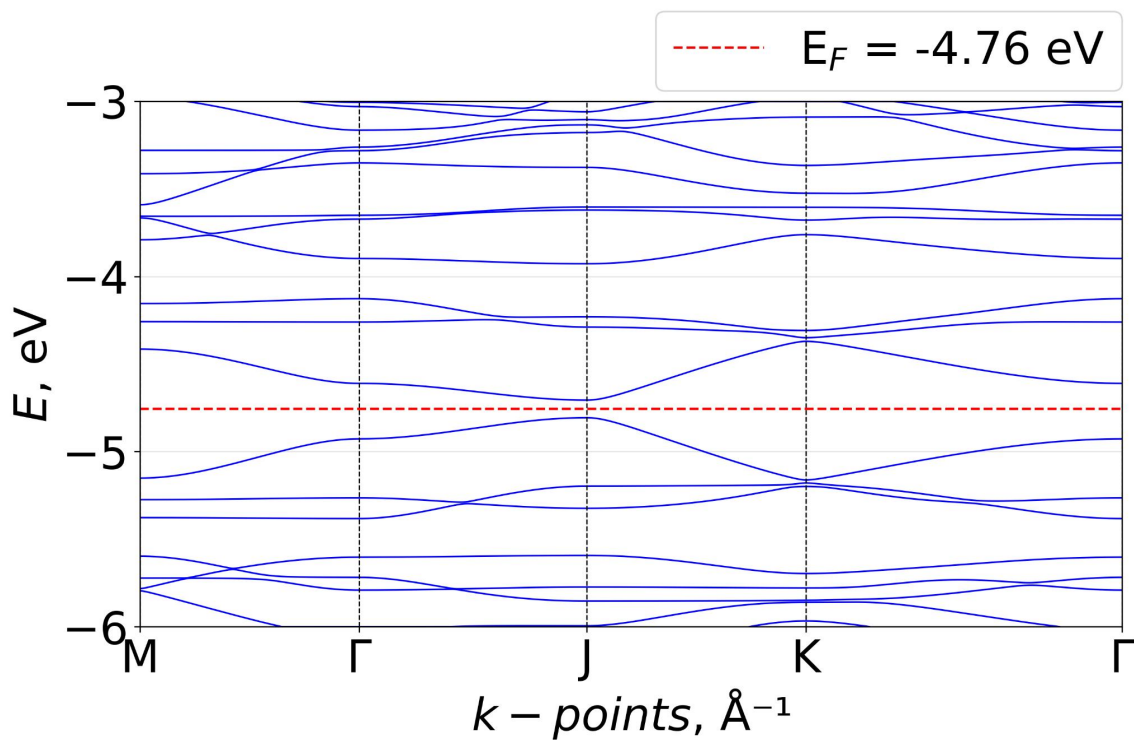


Рисунок 11 – Зонная диаграмма карбоксилированного перфорированного графена с одной адсорбированной молекулой пропилена

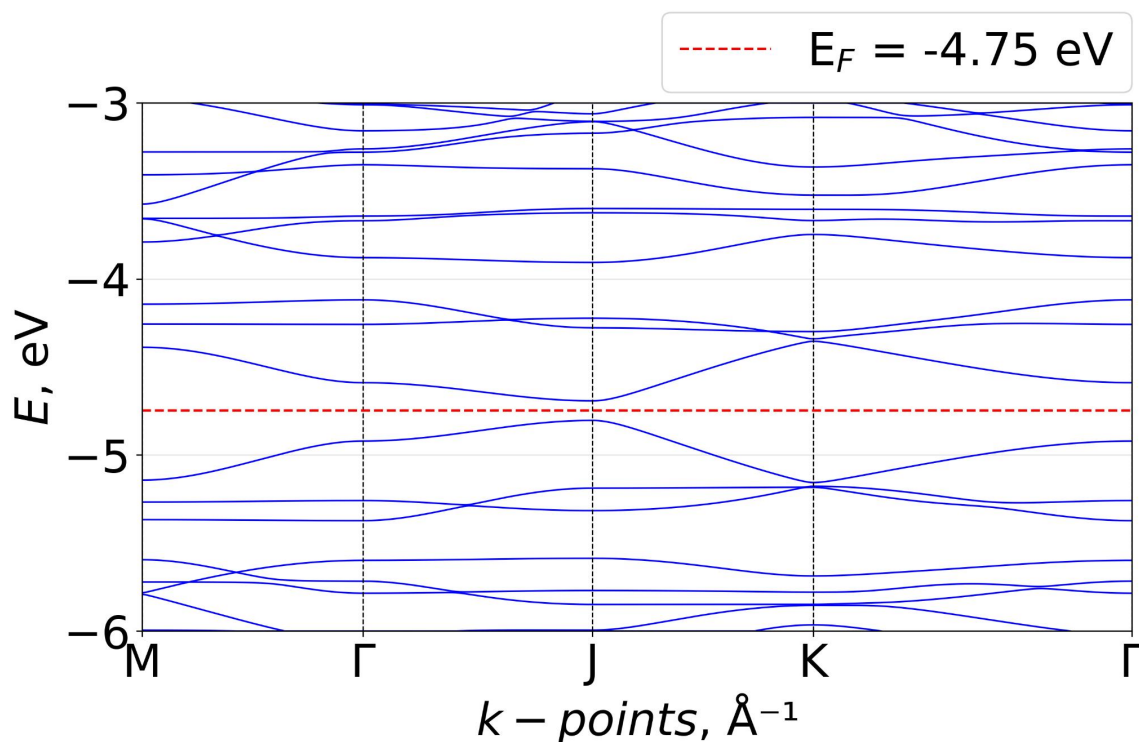


Рисунок 12 – Зонная диаграмма карбоксилированного перфорированного графена с шестью адсорбированными молекулами пропилена

Сопоставление зонных диаграмм показало, что адсорбция ацетилена и пропилена не вызывает существенной перестройки зонной структуры карбоксилированного перфорированного графена. Общий характер расположения энергетических зон сохраняется во всех рассмотренных конфигурациях. Уровень Ферми изменяется в узком диапазоне от -4,76 до -4,75 эВ, а энергетическая щель – от 0,099 до 0,111 эВ. Небольшие изменения этих характеристик объясняют близкий вид полученных зонных диаграмм.

Для оценки энергетической устойчивости использовалась формула:

$$E_{\text{адс}} = E_{\text{системы}} - E_{\text{поверхности}} - nE_{\text{молекул}}, \quad (1)$$

где $E_{\text{системы}}$ - полная энергия оптимизированного адсорбционного комплекса, $E_{\text{поверхности}}$ - энергия исходного чувствительного материала, $E_{\text{молекулы}}$ - энергия изолированной молекулы, n - их количество.

Таблица 1. Электронные и энергетические характеристики карбоксилированного перфорированного графена при адсорбции ацетилена и пропилена

Наименование структуры	Уровень Ферми, эВ	Энергетическая щель, эВ	Энергия адсорбции, эВ
КПГ с адсорбированным ацетиленом			
КПГ с одной молекулой ацетилена	-4,76	0,099	-0,26
КПГ с двумя молекулами ацетилена	-4,76	0,1	-0,08
КПГ с тремя молекулами ацетилена	-4,76	0,101	-0,22
КПГ с четырьмя молекулами ацетилена	-4,76	0,105	-0,26
КПГ с пятью молекулами ацетилена	-4,75	0,107	-0,33
КПГ с шестью молекулами ацетилена	-4,75	0,106	-0,28
КПГ с адсорбированным пропиленом			
КПГ с одной молекулой пропилена	-4,76	0,1	-0,39
КПГ с двумя молекулами пропилена	-4,75	0,105	-0,25
КПГ с тремя молекулами пропилена	-4,75	0,106	-0,57
КПГ с четырьмя молекулами пропилена	-4,75	0,104	-0,31
КПГ с пятью молекулами пропилена	-4,75	0,11	-0,74

КПГ с шестью молекулами пропилена	-4,75	0,111	-0,36
-----------------------------------	-------	-------	-------

Для всех рассмотренных конфигураций энергия последовательной адсорбции имеет отрицательное значение. Присоединение каждой следующей молекулы сопровождается уменьшением полной энергии и является энергетически выгодным.

Для непосредственной оценки электронного транспорта были рассчитаны функции пропускания $T(E)$. Их графики представлены на рисунках 13-14.

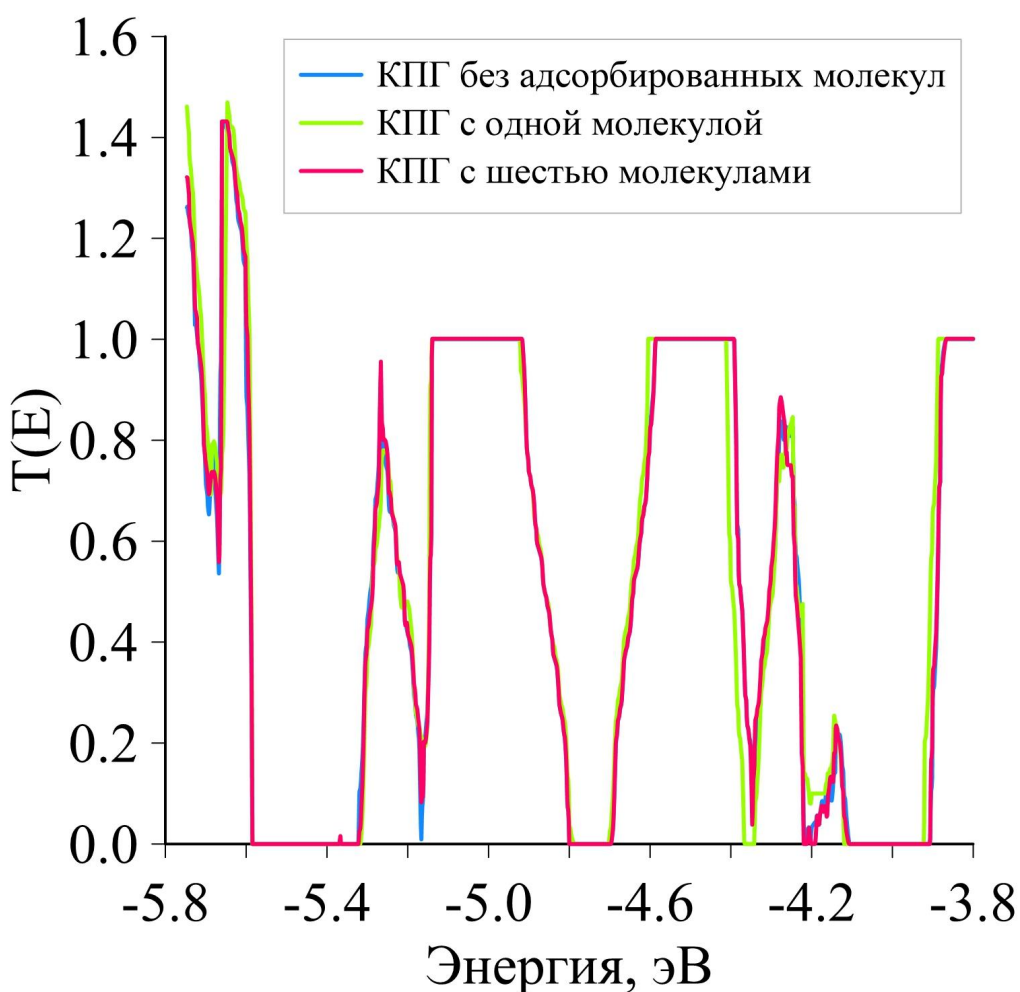


Рисунок 13 – График функции пропускания КПГ без, с одной и шестью адсорбированными молекулами ацетилена

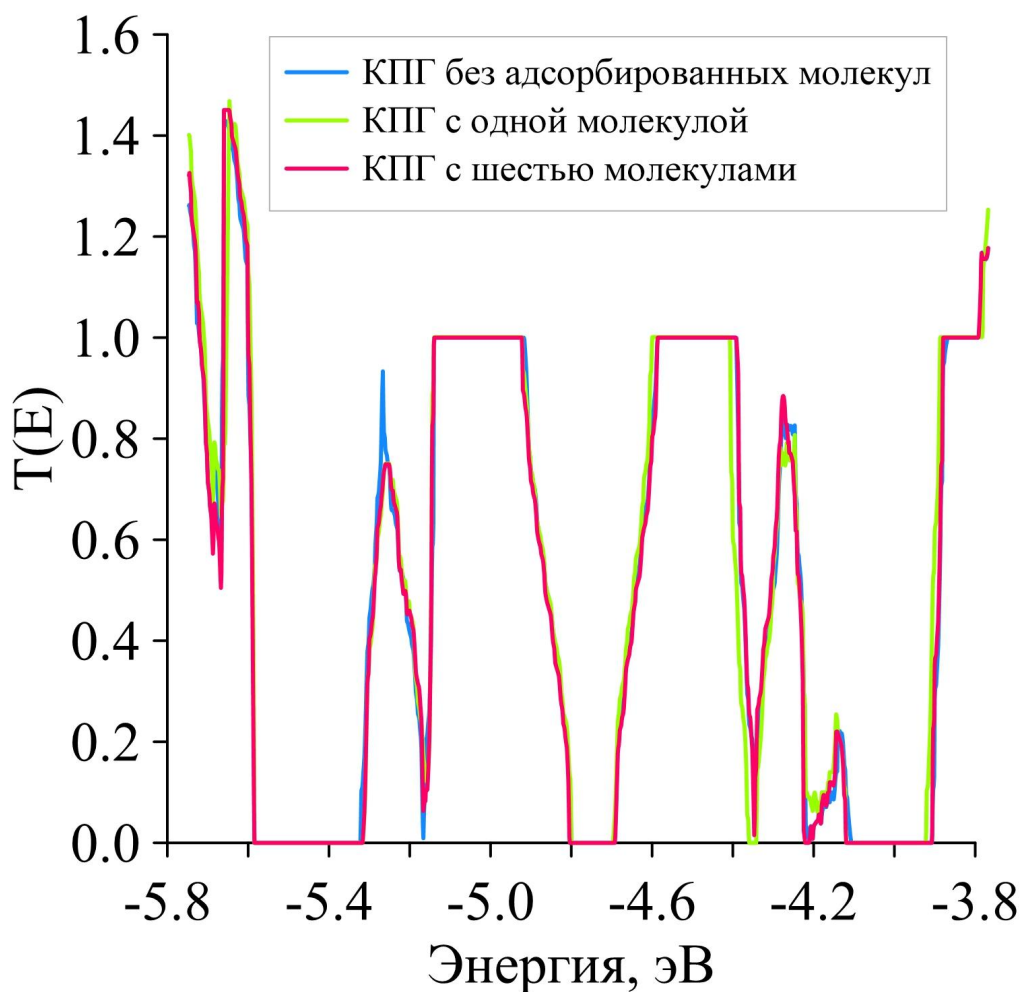


Рисунок 14 – График функции пропускания КПГ без, с одной и шестью адсорбированными молекулами пропилена.

По рассчитанным функциям пропускания были определены проводимость и электрическое сопротивление систем. Хеморезистивный отклик рассчитывался по данной формуле:

$$S\% = \left(\frac{R_0 - R}{R_0} \right) \times 100\% \quad (2)$$

где R_0 - сопротивление исходной структуры без адсорбированных молекул, R - сопротивление структуры после адсорбции газа.

Итоговые значения для систем с одной, тремя и шестью молекулами представлены в таблице 2.

Таблица 2. Сопротивление и хеморезистивный отклик карбоксилированного перфорированного графена при адсорбции ацетилена и пропилена

Наименование структуры	Сопротивление, кОм	Хеморезистивный отклик	Хеморезистивный отклик, %
КПГ без адсорбированных молекул	198,1		
КПГ с адсорбированным ацетиленом			
КПГ с одной молекулой ацетилена	170,8	0,14	13,78
КПГ с тремя молекулами ацетилена	180,4	0,09	8,95
КПГ с шестью молекулами ацетилена	182,3	0,08	7,97
КПГ с адсорбированным пропиленом			
КПГ с одной молекулой пропилена	166,2	0,16	16,11
КПГ с тремя молекулами пропилена	194,5	0,02	1,83
КПГ с шестью молекулами пропилена	198,8	-0,004	-0,36

Заключение

В результате проведенного исследования построена периодическая модель карбоксилированного перфорированного графена и сформированы адсорбционные системы, содержащие от одной до шести молекул ацетилена и пропилена. Для всех полученных конфигураций выполнена геометрическая оптимизация, рассчитаны энергетические и электронные характеристики, функции электронного пропускания, сопротивление и хеморезистивный отклик.

Геометрическая оптимизация показала, что молекулы обоих газов сохраняются вблизи поверхности и занимают энергетически выгодные положения. Молекулы пропилена вследствие большего размера располагаются на большем расстоянии друг от друга, чем молекулы ацетилена. Отрицательные значения энергии последовательной адсорбции для всех рассмотренных систем подтверждают энергетическую выгодность присоединения каждой следующей молекулы. Наиболее выгодным для обоих газов оказалось присоединение пятой молекулы. Энергия адсорбции при ней составила $-0,33$ эВ для ацетилена и $-0,74$ эВ для пропилена. Более отрицательные значения, полученные для пропилена, свидетельствуют о его более сильном взаимодействии с исследуемой поверхностью.

Установлено, что адсорбция не приводит к существенной перестройке зонной структуры. Уровень Ферми во всех рассмотренных конфигурациях находится в диапазоне от $-4,76$ до $-4,75$ эВ, а энергетическая щель изменяется от $0,099$ до $0,111$ эВ.

Наиболее выраженный хеморезистивный отклик наблюдается после адсорбции первой молекулы. Для ацетилена сопротивление уменьшается с $198,1$ до $170,8$ кОм, а отклик составляет $13,78\%$. Для пропилена сопротивление снижается до $166,2$ кОм при отклике $16,11\%$. При увеличении количества молекул воздействие обоих газов на электронный транспорт ослабевает, однако характер этого изменения различается. Для шести молекул ацетилена отклик сохраняется на уровне $7,97\%$, тогда как для шести

молекул пропилена он уменьшается до -0,36 %, а сопротивление практически возвращается к исходному значению.

Полученные результаты подтверждают, что электрические характеристики карбоксилированного перфорированного графена зависят не только от природы адсорбированного газа, но и от количества молекул и их взаимного расположения на поверхности. При этом более сильное энергетическое взаимодействие не обязательно сопровождается более выраженным хеморезистивным откликом. Пропилен характеризуется большими по модулю энергиями адсорбции, но при увеличении количества его молекул влияние на сопротивление практически исчезает. Для ацетилена отклик уменьшается слабее и сохраняется во всех исследованных конфигурациях.

Таким образом, рабочая гипотеза о влиянии адсорбции ацетилена и пропилена на электронные и транспортные характеристики карбоксилированного перфорированного графена подтверждена. Различия в зависимостях сопротивления от количества молекул показывают возможность использования исследуемого материала в качестве основы чувствительного элемента газового сенсора. Вместе с тем для окончательной оценки его чувствительности и селективности необходимо дополнительно исследовать влияние концентрации газа, температуры и влажности, а также процессы десорбции и восстановления исходного сопротивления. Дальнейшее развитие работы может быть связано с рассмотрением других газов и вариантов функционализации поверхности, а также с экспериментальной проверкой полученных расчетных результатов.