

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

Кафедра радиотехники и электродинамики
наименование кафедры

**Влияние метрических параметров на электронные свойства
перфорированного графена, функционализированного группами NO₂**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

Студента 2 курса 2233 группы

направления 03.04.03 «Радиофизика»
код и наименование направления

институт физики

наименование факультета


Писаренко Вадима Владимировича

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

доцент, к.ф.-м.н.

должность, уч. степень, уч. звание

 05.06.2026

дата, подпись

П.В. Барков

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.ф.-м.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

 05.06.2026

дата, подпись

О.Е. Глухова

инициалы, фамилия

Саратов 2026

Введение. В настоящее время все больше применений находит новая уникальная структурная производная графена, называемая перфорированным графеном (ПГ). Перфорированный графен представляет собой монослой графена с наноразмерными отверстиями, расположенными как регулярно, так и нерегулярно, на некотором расстоянии друг от друга (расстояние варьируется от ~1 нм до нескольких микрон). Эти тонкие пленки являются полупроводниками с возможностью регулирования величиной запрещенной зоны посредством контроля периодичности и формы отверстий. Эти 2D-структуры применяются при изготовлении полевых транзисторов, обеспечивая ток почти в 100 раз больше по сравнению с аналогичными устройствами на основе графеновых нанолент. Также ПГ очень перспективен в качестве электродного материала суперконденсаторов и ионно-литиевых батарей, что обусловлено его сетчатостью, которая позволяет ионам лития свободно проникать внутрь электрода. Также сетчатая структура ПГ предопределяет применение этого материала в качестве высокоэффективных мембран для разделения различных газов в составе смесей, и для очищения воды. Кроме уже перечисленных достоинств, ПГ обладает некоторыми уникальными физическими и химическими свойствами, которые ему обеспечивает модификация краевых атомов отверстий посредством присоединения к ним различных функциональных групп, таких как карбоксильные группы COOH, нитро группы NO₂, гидроксильные группы OH, а также присоединением атомов кислорода, водорода и других. Модификация краёв отверстий приводит к значительному расширению спектра функциональных применений перфорированного графена, в связи, с чем подобная модификация и называется функционализацией. Основными параметрами ПГ, то есть характеристическими параметрами (включая метрические и топологические), являются: 1) периодичность отверстий (один из метрических параметров) – расстояние между центрами соседних отверстий; 2) ширина шейки (другой метрический параметр) – наименьшее расстояние между атомами соседних отверстий; 3) геометрическая форма

отверстий (топологический параметр). Надо сразу отметить, что по третьему – топологическому параметру, выделяют сразу несколько различных типов ПГ: с круглым типом отверстия; треугольным; прямоугольным; и произвольным видом отверстия. Все названия типов отверстия носят условный характер, поскольку, например, точно круглых отверстий не может существовать для атомной сетки. Наиболее часто синтезируемыми являются ПГ с круглыми отверстиями и отверстиями произвольной формы, которые как правило представляют собой «рваные» дыры в монослое графена. В ряде работ показано, что именно ПГ с отверстиями, указанных двух типов более перспективны с позиции контроля электронных свойств. Было доказано, что ПГ с круглыми отверстиями имеют наибольшую энергетическую щель по сравнению с ПГ, топология которых определяется треугольными и прямоугольными отверстиями, ПГ с круглыми отверстиями обладает высокой механической стабильностью. Еще одно преимущество ПГ с круглыми отверстиями состоит в том, что на базе именно таких структур можно выращивать нанотрубки различной хиральности. Важным ключом к управлению свойствами ПГ является функционализация – структурная модификация, открывающая новые функциональные возможности и расширяющая спектр применений. На сегодняшний день известны яркие примеры успешной функционализации ПГ для его последующего применения в наноэлектронике и сенсорике. Для изготовления чувствительного элемента сенсорных устройств используются кремний, халькогениды, углеродные материалы. Так, модификация кремнием или азотом делает ПГ перспективным материалом для изготовления электродов литий-ионных батарей и суперконденсаторов. Широко распространена функционализация ПГ различными атомами/атомными группами (функциональными элементами) для его последующего применения в электрохимических накопителях энергии и газовых сенсорах. Функционализация, в подавляющем большинстве случаев, происходит за счет краевых атомов графена, имеющих ненасыщенные связи.

Основное содержание работы. Исследование было направлено на определение влияния различной ширины отверстия ПГ и последующей функционализации его краевых атомов функциональными группами NO_2 на электронные свойства получившейся структуры.

Функционализация ПГ функциональной группой подразумевает модификацию отверстия путем присоединения к его краевым атомам функциональной группы NO_2 . Хотя, ответ на вопрос о том, как провести правильно модификацию, не является очевидным, поскольку можно присоединять группы последовательно по одной, можно сразу все группы – по числу краевых атомов. В связи с этим была разработана методика модификации краевых атомов отверстия ПГ функциональными группами. Ключевым моментом при разработке методики является выбор критерия определения места посадки функциональных групп. В качестве такого критерия была выбрана величина избыточного заряда на атомах ПГ, поскольку, как хорошо известно, атомы с наибольшим избыточным отрицательным зарядом образуют новые химические связи в первую очередь по сравнению с другими, выступая в качестве активных центров.

На начальном этапе рассчитывается распределение плотности электронного заряда по всем атомам суперъячейки ПГ (рисунок 1б). На основе полученного распределения выявляется тот атом, который характеризуется наибольшим отрицательным зарядом. Таким атомом является один из краевых атомов отверстия, на рисунке 1б он выделен синим цветом. На этом шаге к атому с избыточным электронным зарядом присоединяется первая группа ON_2 , и атомная структура новой суперъячейки ПГ оптимизируется (отыскивается глобальный минимум полной энергии модифицированной суперъячейки при варьировании всех координат всех атомов и размеров самой суперъячейки). На рисунке 6 показана полученная структура.

3.2 Функционализация перфорированного графена функциональной группой NO_2

В начале из листа графена был удален один атом углерода, на место которого была присоединена функциональная группа NO_2 . На рисунке 7 продемонстрирована структура после удаления атома углерода. Полученный диаметр отверстия в листе ПГ составил 0.28 нм.

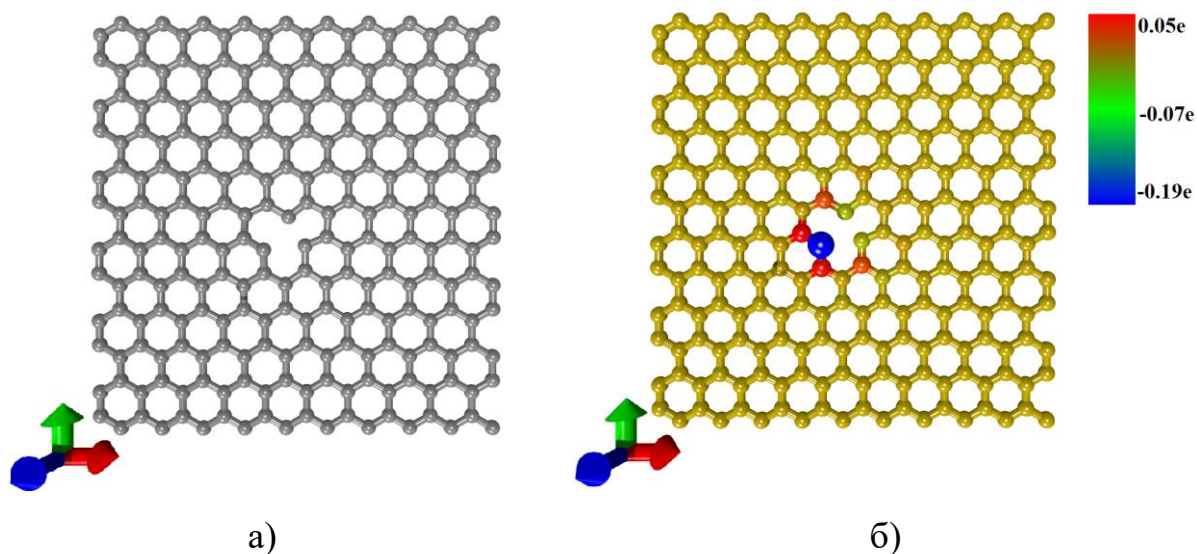


Рисунок 1 – (а) Суперъячейка перфорированного графена с диаметром отверстия 0.28 нм и (б) карта распределения плотности избыточного электронного заряда по атомам суперъячейки

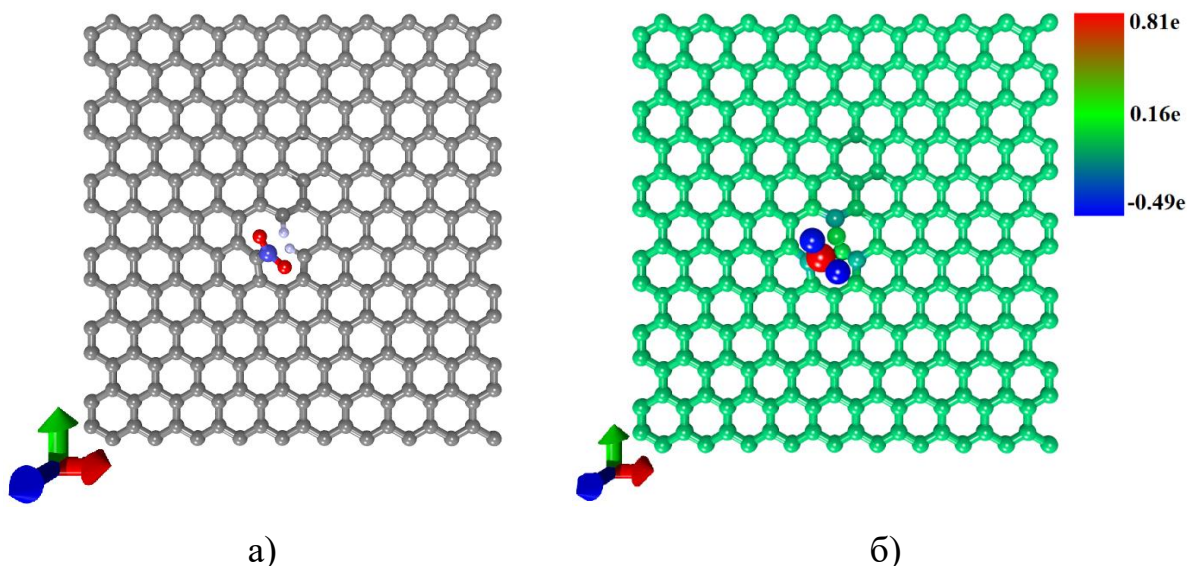


Рисунок 2 – (а) Суперъячейка перфорированного графена с диаметром отверстия 0.28 нм в случае посадки одной группы NO_2 и (б) карта распределения плотности избыточного электронного заряда по атомам суперъячейки

Далее была получена структура ПГ с диаметром отверстия 0.57 нм (рис.3).

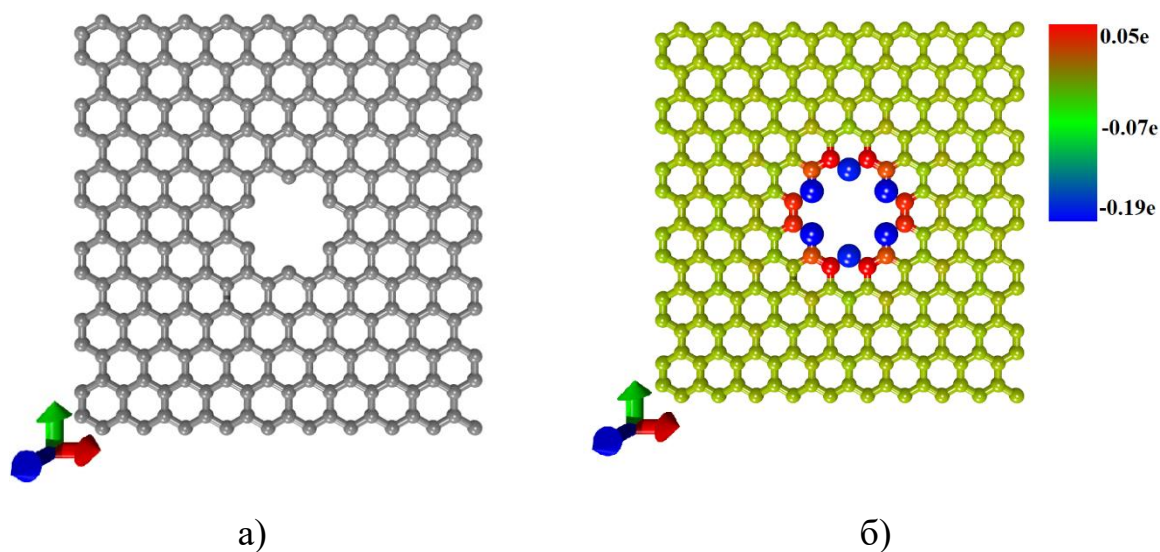


Рисунок 3 – (а) Суперъячейка перфорированного графена с диаметром отверстия 0.57 нм и (б) карта распределения плотности избыточного электронного заряда по атомам суперъячейки

И так же осуществлялась посадка функциональной группы NO_2 на краевые атомы отверстия (рис. 4-б).

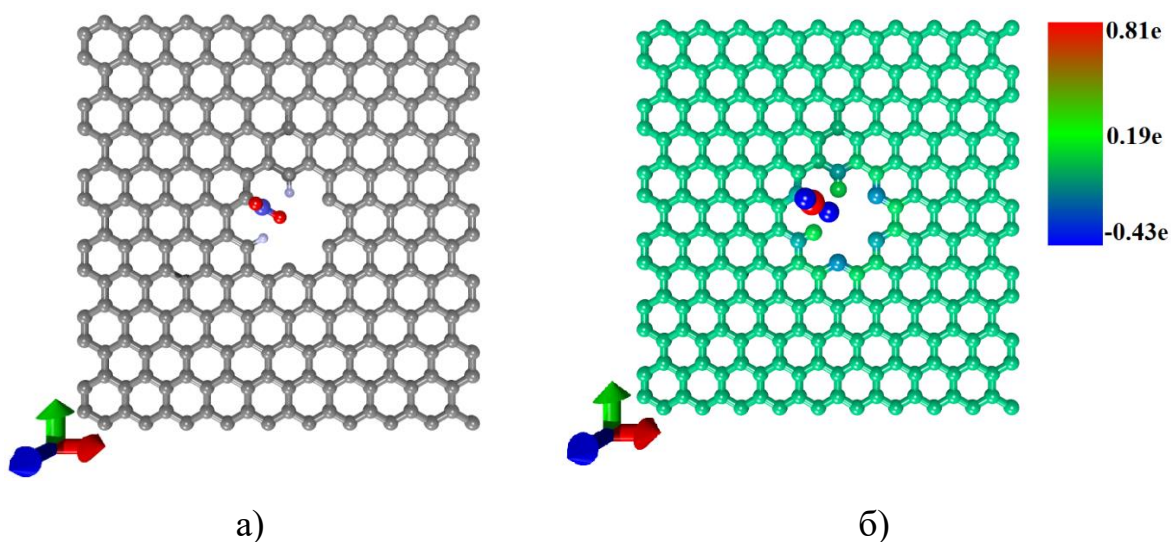


Рисунок 4 – (а) Суперъячейка перфорированного графена с диаметром отверстия 0.57 нм в случае посадки одной функциональной группы NO_2 и (б) карта распределения плотности избыточного электронного заряда по атомам суперъячейки

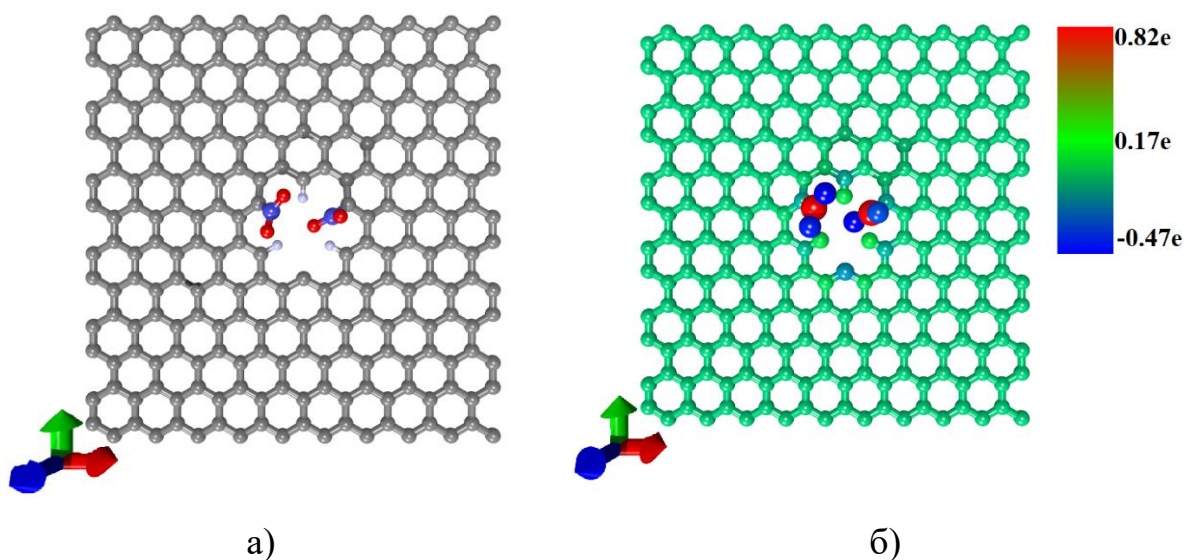


Рисунок 5 – (а) Суперъячейка перфорированного графена с диаметром отверстия 0.57 нм в случае посадки второй функциональной группы NO₂ и (б) карта распределения плотности избыточного электронного заряда по атомам суперъячейки

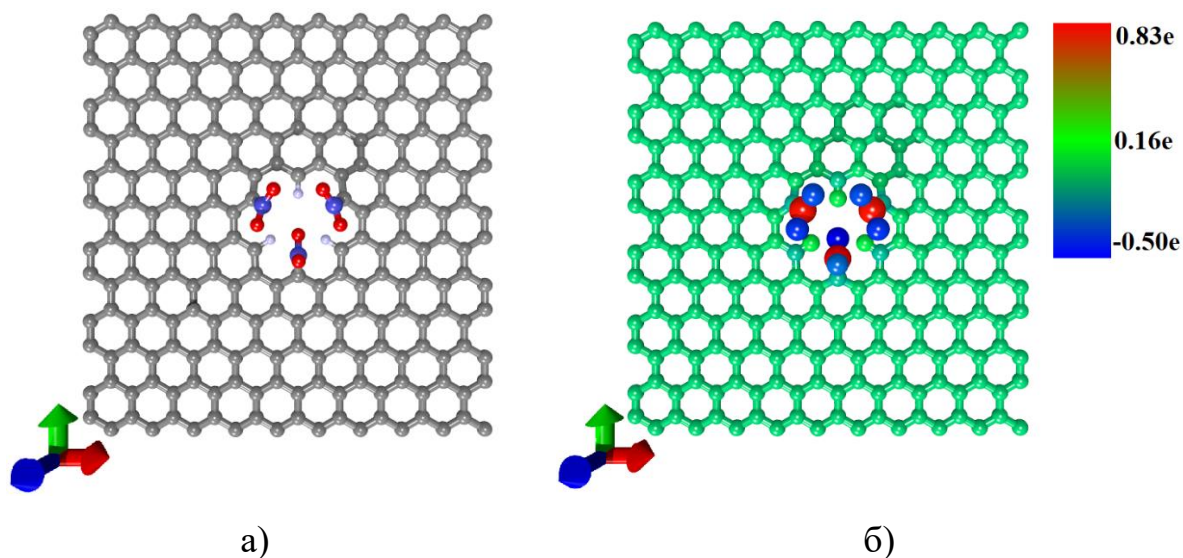


Рисунок 6 – (а) Суперъячейка перфорированного графена с диаметром отверстия 0.57 нм в случае посадки третьей функциональной группы NO₂ и (б) карта распределения плотности избыточного электронного заряда по атомам суперъячейки

Следующим шагом была получена структура ПГ с диаметром отверстия 1.05 нм. (Рис.7). На рисунках 8 - 9 показана функционализация краевых атомов перфорированного графена.

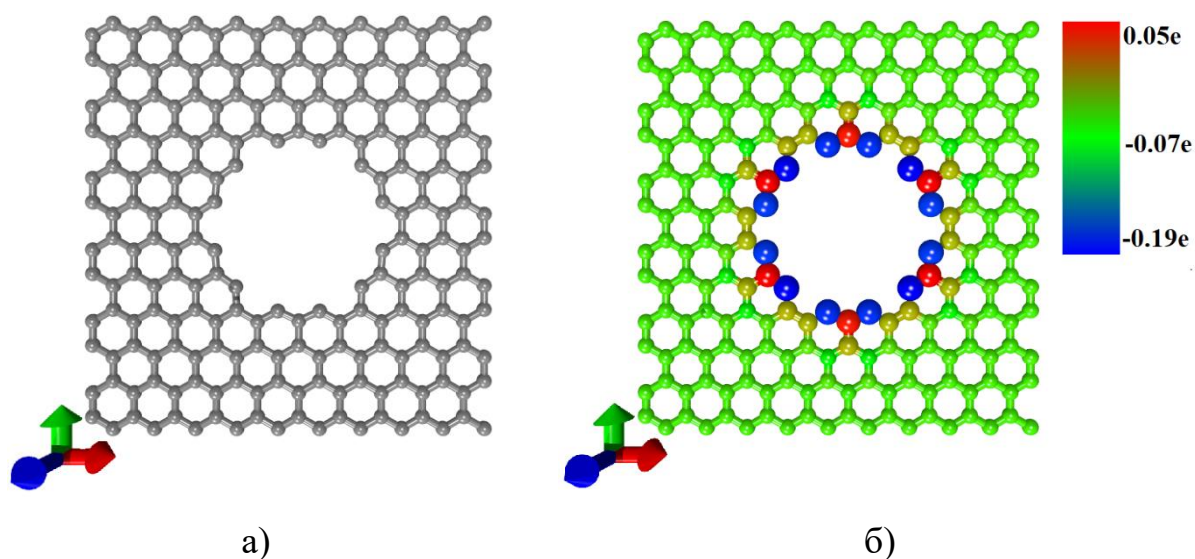


Рисунок 7 – (а) Суперъячейка перфорированного графена с диаметром отверстия 1.05 нм и (б) карта распределения плотности избыточного электронного заряда по атомам суперъячейки

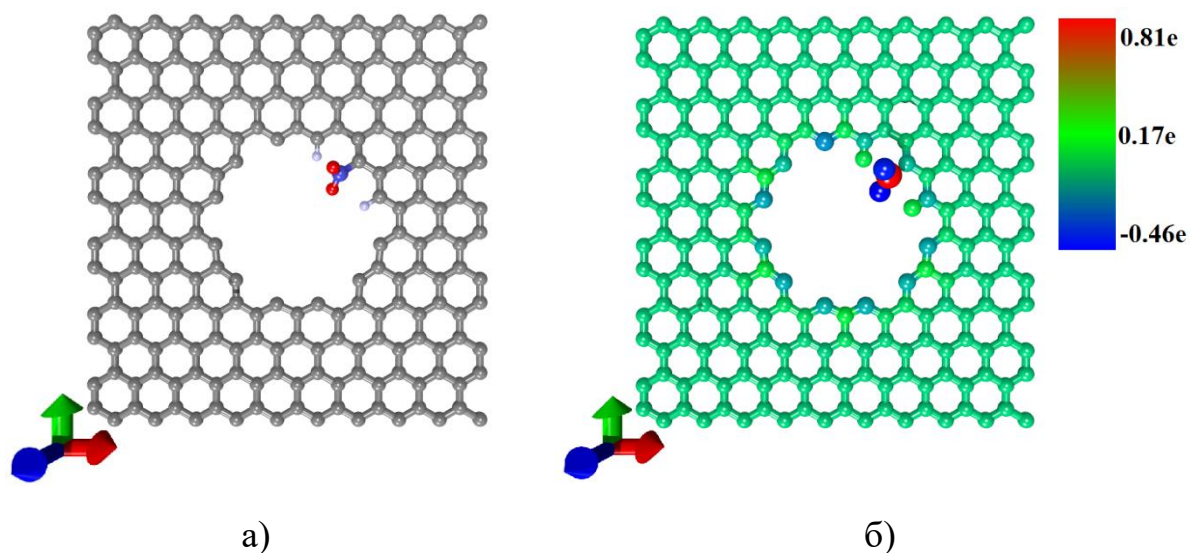


Рисунок 8 – (а) Суперъячейка перфорированного графена с диаметром отверстия 1.05 нм в случае посадки первой функциональной группы NO_2 и (б) карта распределения плотности избыточного электронного заряда по атомам суперъячейки

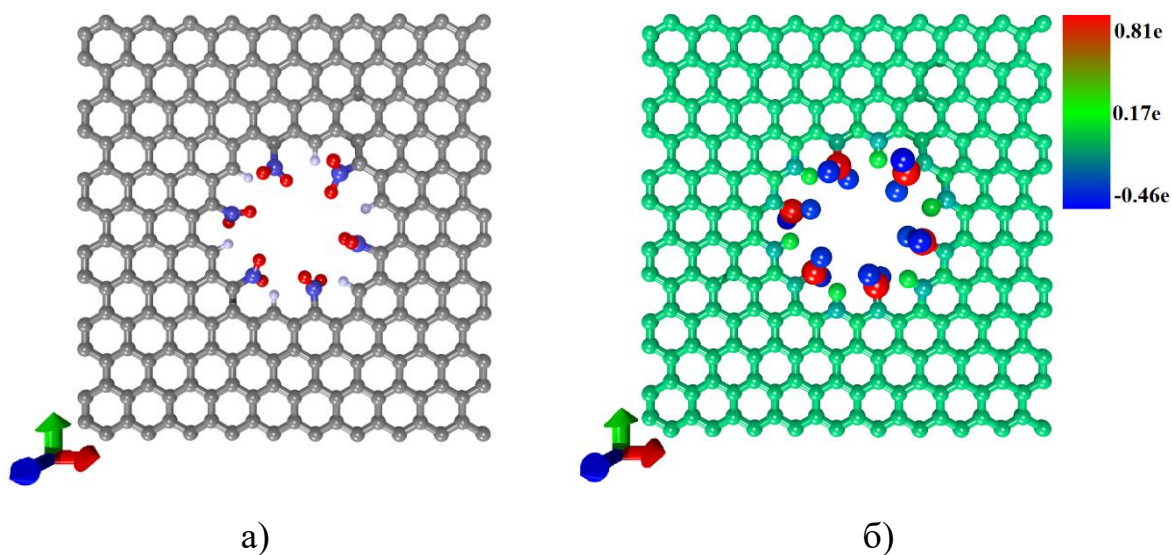


Рисунок 9 – (а) Суперъячейка перфорированного графена с диаметром отверстия 1.05 нм в случае посадки шестой функциональной группы NO_2 и (б) карта распределения плотности избыточного электронного заряда по атомам суперъячейки

После чего была получена следующая структура ПГ с диаметром отверстия 1.5 нм. (Рис. 10). Далее были присоединены функциональные группы NO_2 (Рис. 11-12).

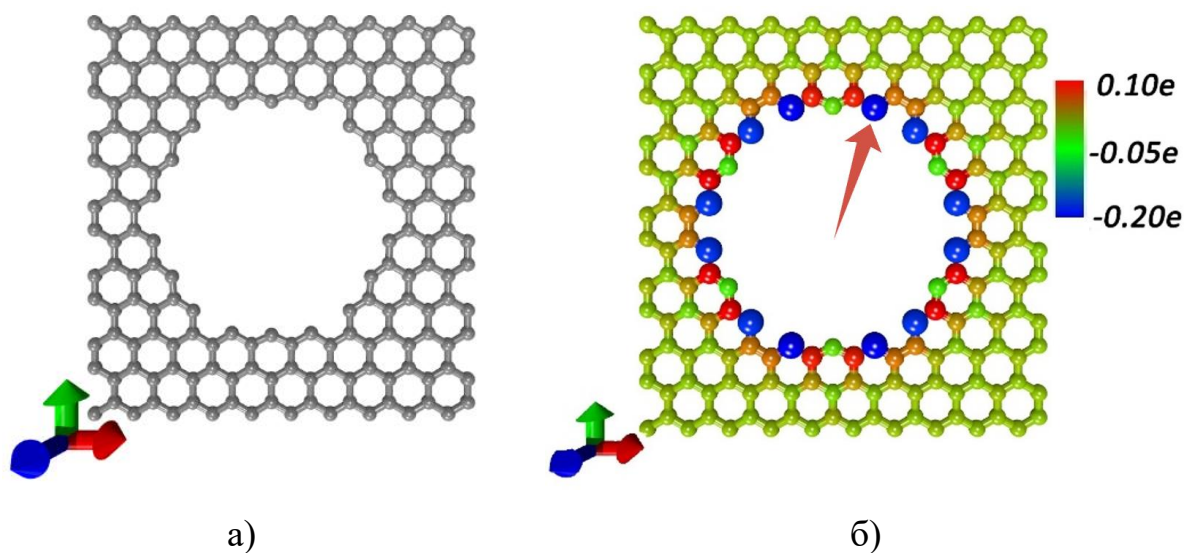


Рисунок 10 – (а) Суперъячейка перфорированного графена с диаметром отверстия 1.5 нм и (б) карта распределения плотности избыточного электронного заряда по атомам суперъячейки

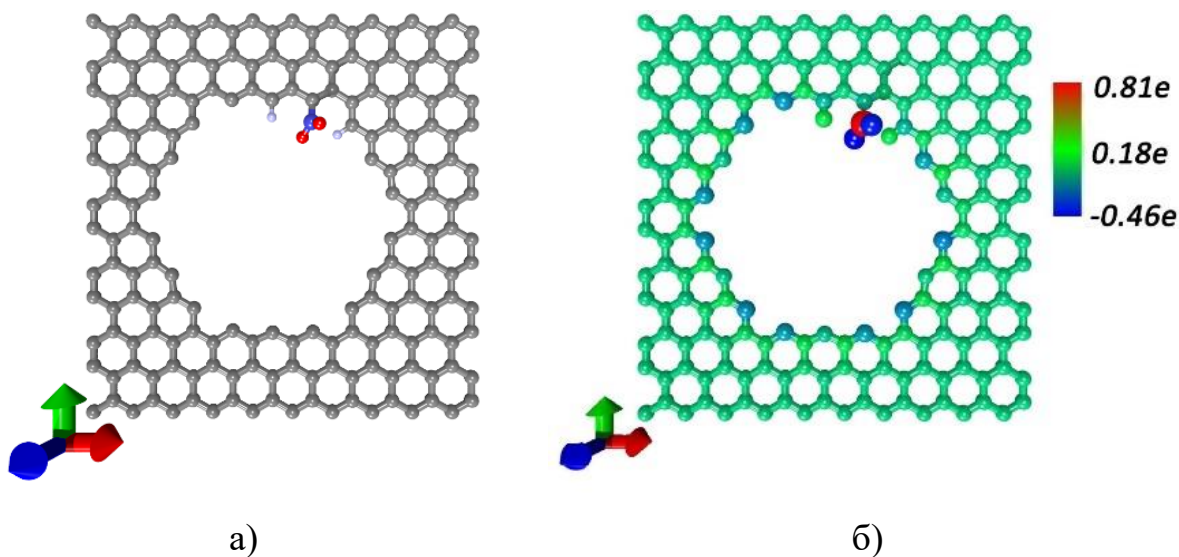


Рисунок 11 – (а) Суперъячейка перфорированного графена с диаметром отверстия 1.5 нм в случае посадки первой функциональной группы NO₂ и (б) карта распределения плотности избыточного электронного заряда по атомам суперъячейки

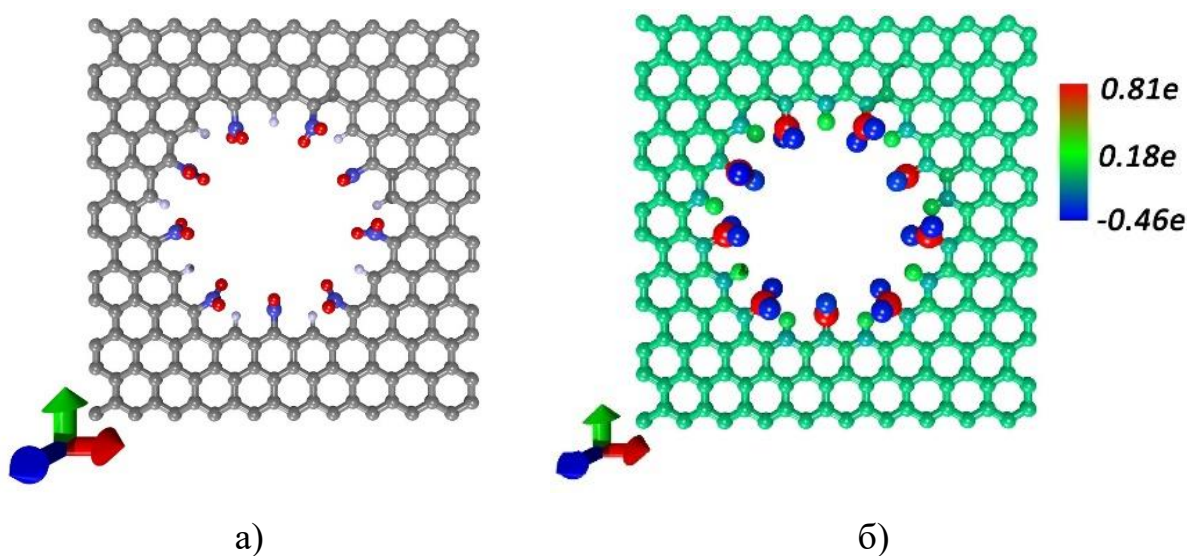


Рисунок 12 – (а) Суперъячейка перфорированного графена с диаметром отверстия 1.5 нм в случае посадки девятой функциональной группы NO₂ и (б) карта распределения плотности избыточного электронного заряда по атомам суперъячейки

В процессе присоединения каждой группы NO₂ ко всем представленным вариациям ПГ рассчитывались энергетические характеристики: энергия формирования (E_{bind}), уровень Ферми (E_F) и энергетическая щель (E_{gap}) зонной структуры. Энергия формирования рассчитывалась по формуле:

$$E_{bind} = E_{ПГ+nNO_2} - E_{ПГ+(n-1)NO_2} - E_{NO_2} - k * E_H \quad (1)$$

где $E_{ПГ}$ – полная энергия рассматриваемой структуры ПГ, E_{NO_2} – энергия функциональной группы NO₂. E_H – энергия атомов водорода. Полученные результаты расчетов представлены в таблицах 1-4.

В ходе работы были получены зонные структуры для нефункционализированного графена и функционализированного группами NO₂ графена с различным диаметром отверстий (рисунки 13-20).

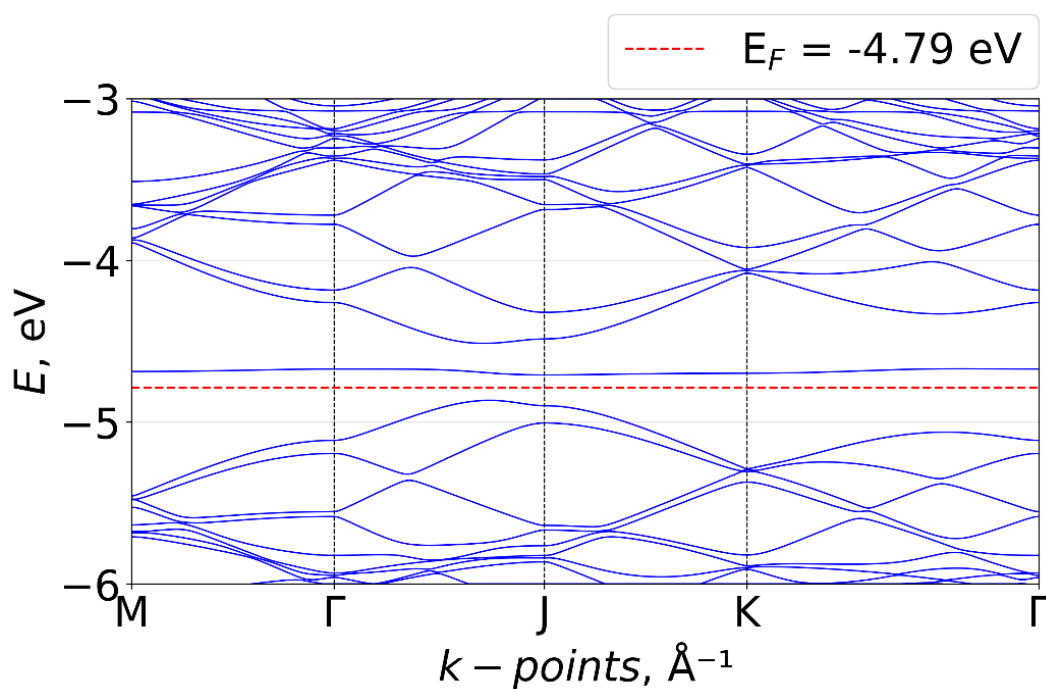


Рисунок 13 – Зонная структура нефункционализированного перфорированного графена с диаметром отверстия 0.28 нм.

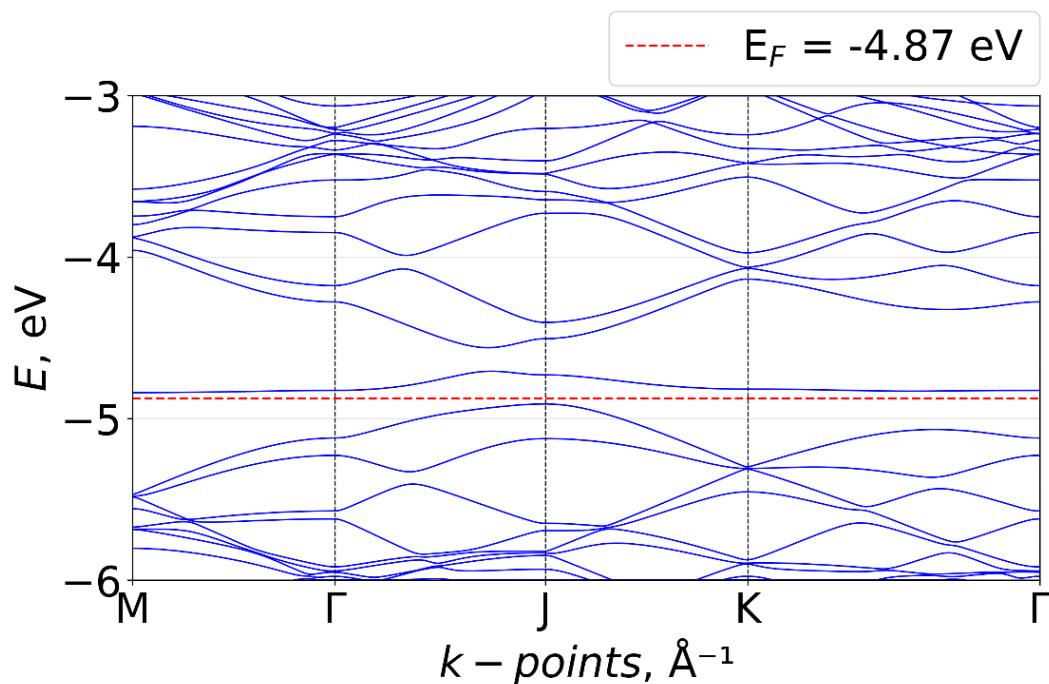


Рисунок 14 – Зонная структура перфорированного графена с диаметром отверстия 0.28 нм.функционализированного группой NO₂

Таблица 1 - Электронно-энергетические характеристики перфорированного графена с диаметром отверстия 0.28 нм функционализированного группой NO₂

Структура	E_F , эВ	E_{bind} , эВ	E_{gap} , эВ
Нефункционализированный перфорированный графен	-4.786		0.157
Перфорированный графен+1NO ₂	-4.874	-14.09	0.070

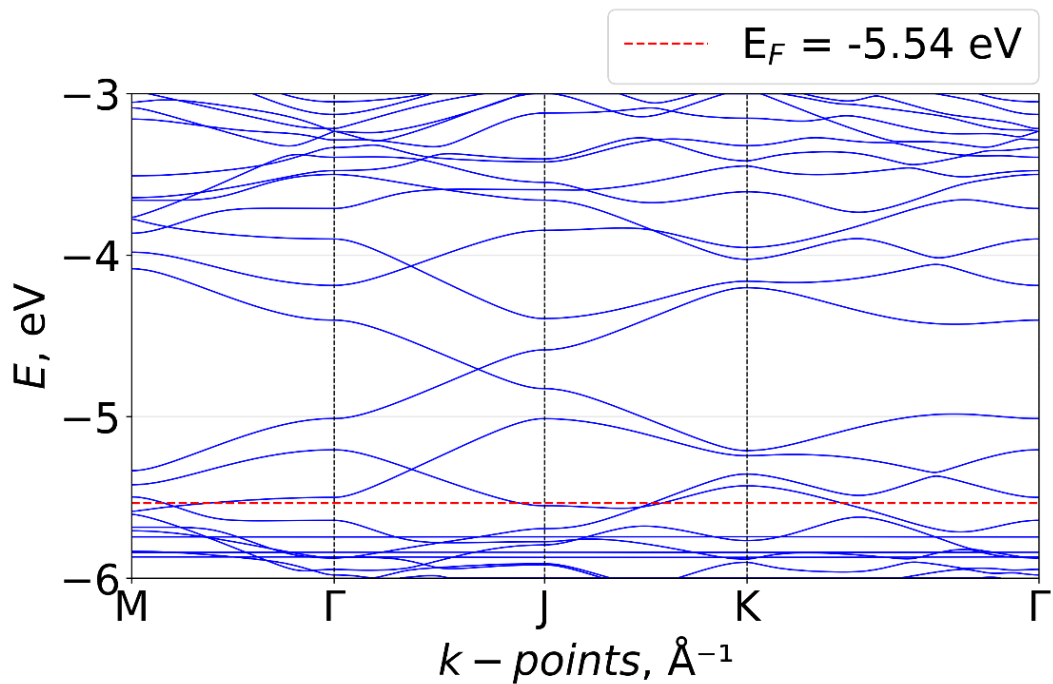


Рисунок 15 – Зонная структура нефункционализированного перфорированного графена с диаметром отверстия 0.57 нм

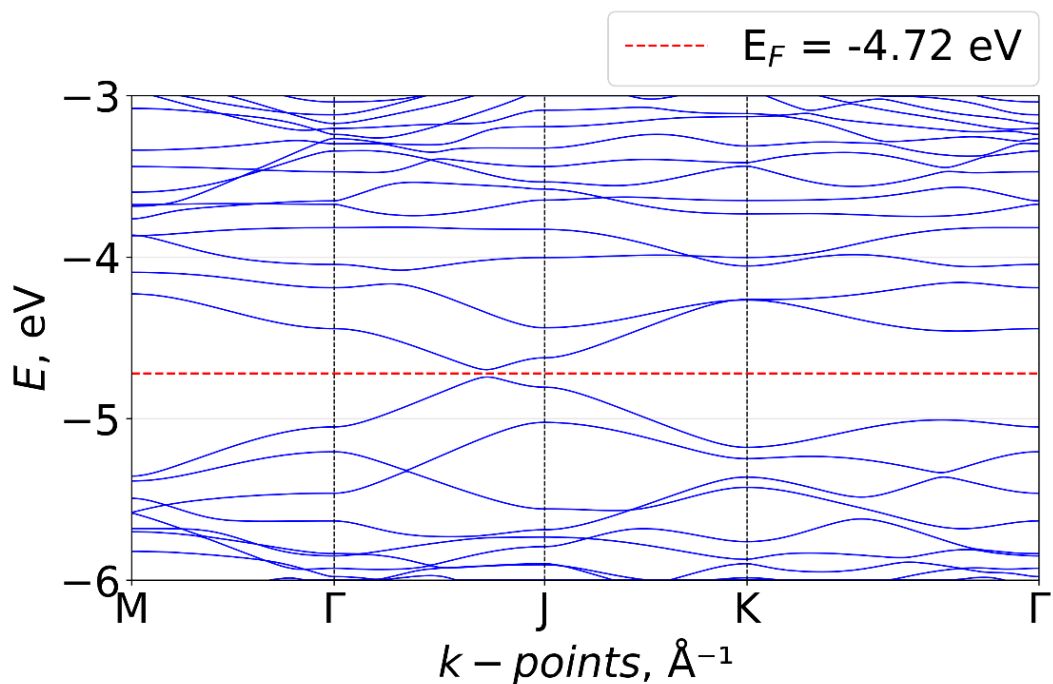


Рисунок 16 – Зонная структура перфорированного графена с диаметром отверстия 0.57 нм функционализированного тремя функциональными группами NO₂

Таблица 2 - Электронно-энергетические характеристики перфорированного графена с диаметром отверстия 0.57 нм функционализированного группами NO₂

Структура	E_F , эВ	E_{bind} , эВ	E_{gap} , эВ
Нефункционализированный перфорированный графен	-5.535		0.000
Перфорированный графен+1NO ₂	-5.359	-14.71	0.000
Перфорированный графен+2NO ₂	-5.146	-8.53	0.000
Перфорированный графен+3NO ₂	-4.719	-2.39	0.045

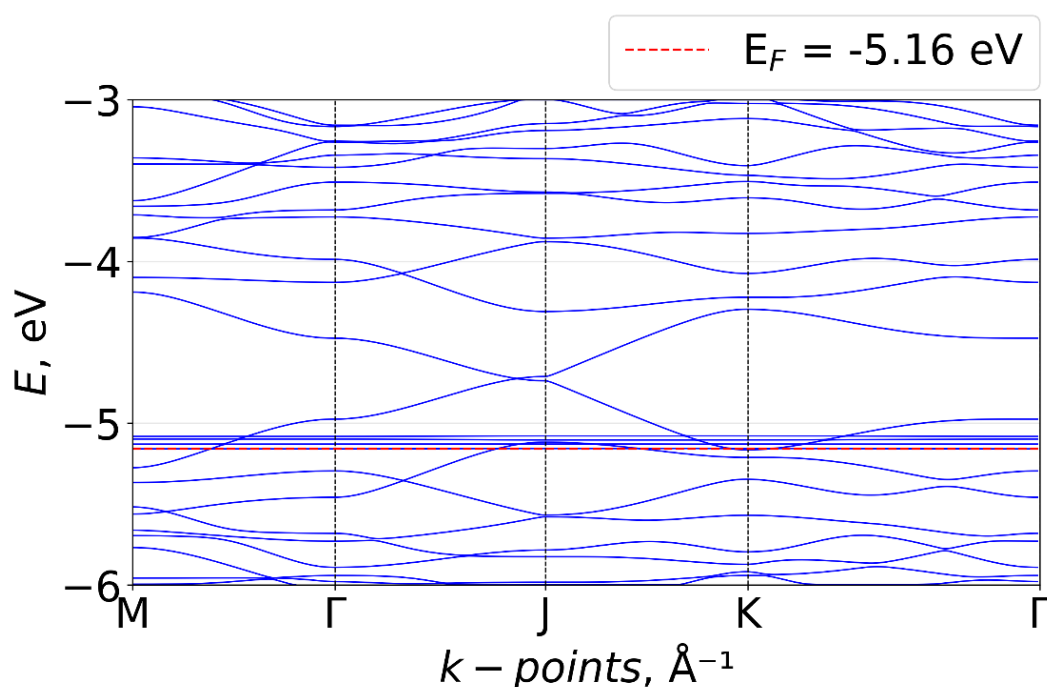


Рисунок 17 – Зонная структура нефункционализированного перфорированного графена с диаметром отверстия 1.05 нм

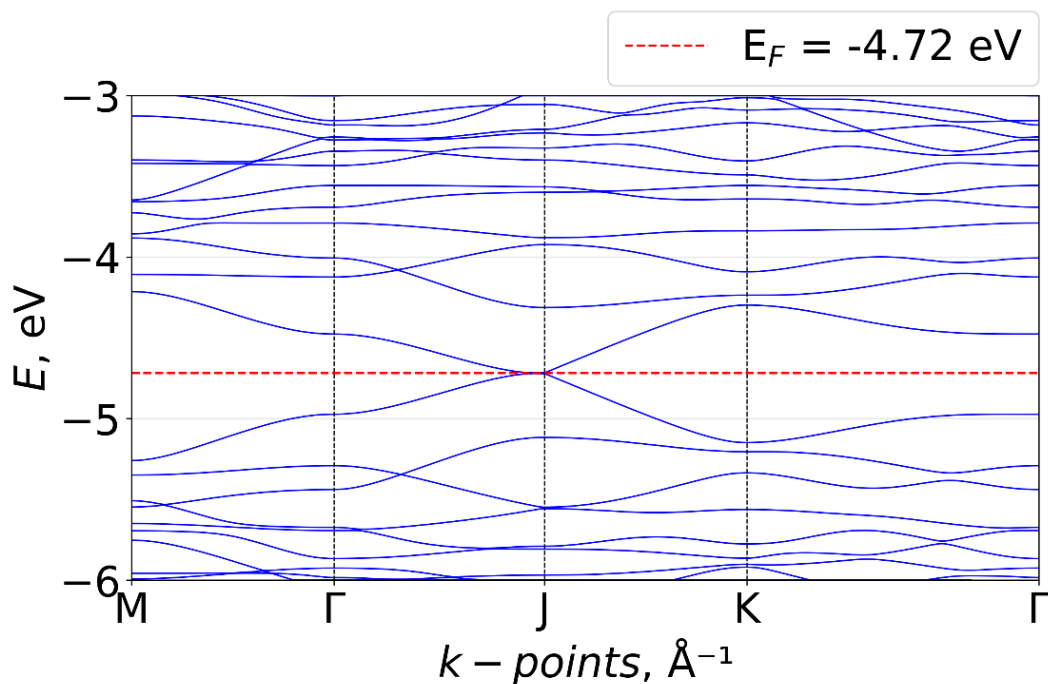


Рисунок 18 – Зонная структура перфорированного графена с диаметром отверстия 1.05 нм функционализированного шестью функциональными группами NO₂

Таблица 3 - Электронно-энергетические характеристики перфорированного графена с диаметром отверстия 1.05 нм функционализированного группами NO₂

Структура	E_F , эВ	E_{bind} , эВ	E_{gap} , эВ
Нефункционализированный ПГ	-5.154		0.000
Перфорированный графен+1NO ₂	-5.158	-14.16	0.000
Перфорированный графен+2NO ₂	-5.152	-8.63	0.000
Перфорированный графен+3NO ₂	-5.149	-8.57	0.000
Перфорированный графен+4NO ₂	-5.148	-8.56	0.000
Перфорированный графен+5NO ₂	-5.145	-8.58	0.000
Перфорированный графен+6NO ₂	-4.719	-2.95	0.0046

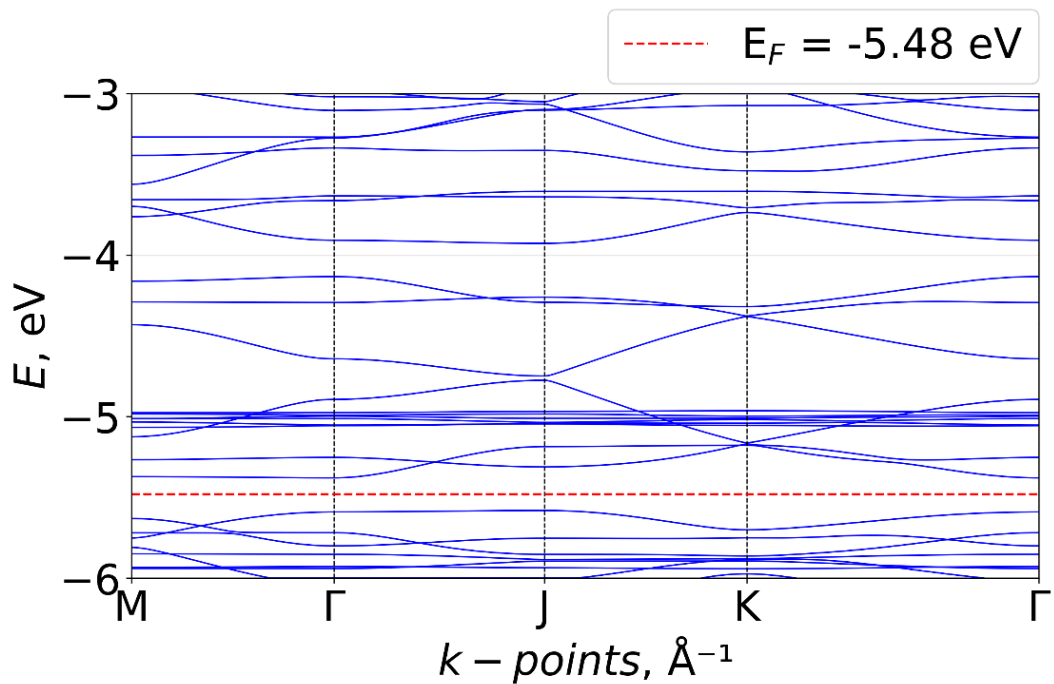


Рисунок 19 – Зонная структура нефункциональзированного перфорированного графена с диаметром отверстия 1.5 нм

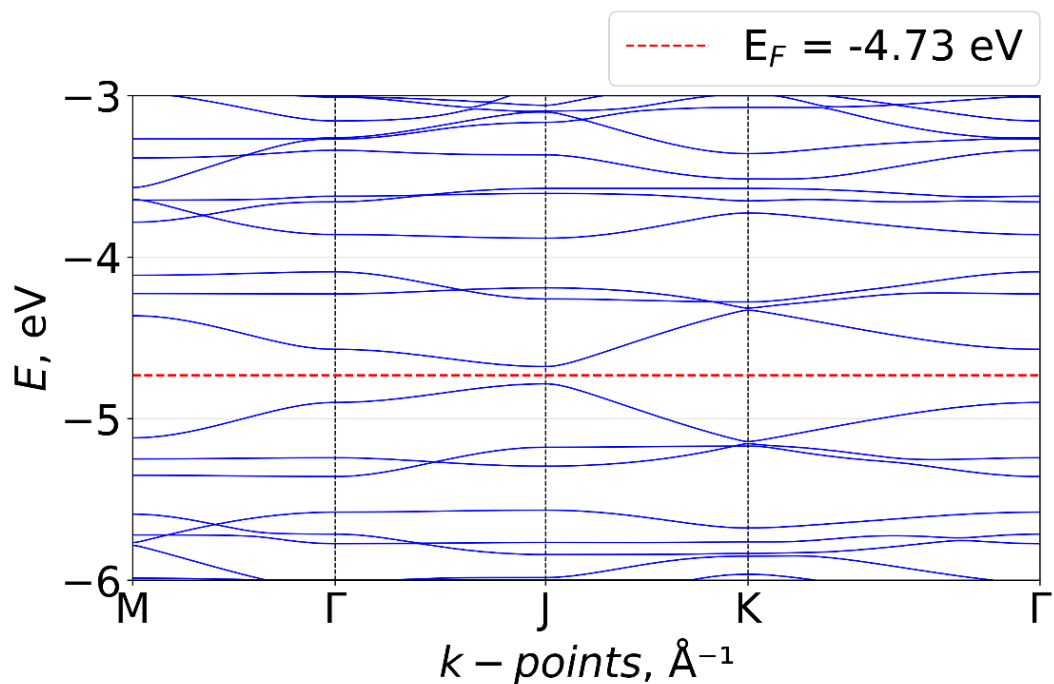


Рисунок 20 – Зонная структура перфорированного графена с диаметром отверстия 1.5 нм. функционализованного девятью группами NO_2

Таблица 4 - Полученные электронно-энергетические характеристики перфорированного графена с диаметром отверстия 1.5 нм функционализированного группами NO₂

Структура	E_F, эВ	E_{bind}, эВ	E_{gap}, эВ
Нефункционализированный перфорированный графен	-5.480		0.202
Перфорированный графен+1NO ₂	-5.479	-14.09	0.206
Перфорированный графен+2NO ₂	-5.456	-13.91	0.197
Перфорированный графен+3NO ₂	-5.462	-3.16	0.193
Перфорированный графен+4NO ₂	-5.276	-8.79	0.000
Перфорированный графен+5NO ₂	-5.258	-13.74	0.000
Перфорированный графен+6NO ₂	-5.151	-8.62	0.013
Перфорированный графен+7NO ₂	-5.150	-8.63	0.012
Перфорированный графен+8NO ₂	-5.151	-3.16	0.007
Перфорированный графен+9NO ₂	-4.731	-3.32	0.107

По итогу было проведено исследование о влиянии метрических параметров на электронные свойства перфорированного графена, функционализированного группами NO_2

Представленные данные показывают, что конфигурации суперъчейки ПГ с различными диаметрами отверстия и с последовательно увеличивающимся числом присоединенных групп NO_2 характеризуются отрицательным значением E_{bind} , что свидетельствует о том, что процесс функционализации был энергетически выгоден на всех этапах последовательного присоединения групп NO_2 .

Так же можно отследить смещение уровня Ферми для каждой из представленных моделей ПГ. Для случая ПГ с дефектом вакансии, смещение уровня Ферми наблюдается в размере 0.14 эВ вниз. При функционализации ПГ с одним удаленным слоем атомов углерода, уровень Ферми сместился на 0.04 эВ вверх. Функционализация ПГ с двумя удаленными слоями атомов углерода, показала смещение уровня Ферми на 0.24 эВ вниз. В случае присоединения нитрогрупп NO_2 к ПГ с тремя удаленными слоями атомов углерода, уровень Ферми смещается вниз на 0.22 эВ.

Изменение ширины запрещенной зоны E_{gap} заметно для каждой из исследованных структур. Для случая ПГ с дефектом вакансии происходит сужение практически в два раза с 0.15 эВ до 0.07 эВ. При функционализации ПГ с одним удаленным слоем атомов углерода, E_{gap} существенно возрастает с 0.0002 эВ до 0.04 эВ. Функционализация ПГ с двумя удаленными слоями атомов углерода, показывает изменение запрещенной зоны с нулевой до 0.04 эВ. В случае присоединения нитрогрупп NO_2 к ПГ с тремя удаленными слоями атомов углерода, E_{gap} уменьшается с 0.21 эВ до 0.11 эВ.

Таким образом, можно сделать вывод о наглядной зависимости электронных свойств перфорированного графена при изменении ширины отверстия и добавлении функциональной группы.