

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра радиотехники и электродинамики

**Квантовая ёмкость и теплоёмкость графена с дефектами
Стоуна–Уэльса в контексте создания арктических материалов**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студента 4 курса 4071 группы
направления 11.03.03 «Конструирование и технология электронных средств»
института физики
Птицына Евгения Игоревича

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

 02.06.26
подпись, дата

В. В. Шунаев

Зав. кафедрой
д.ф.-м.н., профессор

 02.06.26
подпись, дата

О.Е. Глухова

Саратов 2026 г.

ВВЕДЕНИЕ

Графен представляет собой двумерную аллотропную модификацию углерода с гексагональной кристаллической решёткой. Благодаря высокой электронной подвижности, механической прочности и теплопроводности он рассматривается как перспективный материал для наноэлектроники, сенсоров, накопителей энергии и устройств, работающих при пониженных температурах. Однако реальные графеновые структуры, особенно полученные методом химического осаждения из газовой фазы, содержат дефекты. Одним из распространённых топологических дефектов является дефект Стоуна–Уэльса, возникающий при повороте связи C–C на 90° . Такие дефекты могут изменять как электронную, так и фононную подсистемы графена, поэтому важно оценить их влияние на квантовую ёмкость и теплоёмкость.

Актуальность работы связана с необходимостью учитывать влияние дефектности при проектировании графеновых материалов для электрохимических накопителей энергии, наноэлектронных устройств и систем, предназначенных для эксплуатации при пониженных температурах. Дефекты Стоуна–Уэльса не изменяют химический состав графена, но перестраивают локальную топологию связей, что может приводить к изменению плотности электронных состояний, ёмкостного отклика и фононной плотности состояний.

Цель бакалаврской работы — оценить зависимость квантовой ёмкости и фононной плотности состояний графена от концентрации дефекта Стоуна–Уэльса.

Для достижения цели были решены следующие задачи: построены атомные суперячейки графена с концентрациями дефекта 1.04% и 2.08%; выполнена геометрическая оптимизация структур; рассчитаны плотность электронных состояний, дифференциальная квантовая ёмкость и удельный заряд; определены фононная плотность состояний и удельная теплоёмкость

при постоянном объёме; выполнено сопоставление полученных результатов с литературными данными.

Объектом исследования является графен с топологическими дефектами Стоуна–Уэльса. Предметом исследования выступают электронные, ёмкостные и фононные характеристики дефектного графена, рассчитанные методами компьютерного моделирования.

Методология исследования основана на использовании метода DFTB для оптимизации геометрии и расчёта электронной структуры, а также пакета Phonopy для моделирования колебательных свойств. Работа состоит из введения, трёх глав, заключения и списка использованных источников. В первой главе приведён критический обзор свойств графена и дефектов Стоуна–Уэльса. Во второй главе описаны методы исследования. В третьей главе представлены результаты моделирования суперячеек, анализа фононной плотности состояний, теплоёмкости, плотности электронных состояний, квантовой ёмкости и удельного заряда.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава. В первой главе рассмотрены основные физические свойства графена, особенности дефектов Стоуна–Уэльса, а также связь электронной и фононной подсистем с квантовой ёмкостью и теплоёмкостью. Показано, что в идеальном графене плотность электронных состояний вблизи уровня Ферми минимальна, поэтому даже небольшие изменения структуры могут заметно влиять на ёмкостные характеристики. Фононная подсистема определяет теплоёмкость, особенно в низкотемпературной области, где существенен вклад низкочастотных мод.

Вторая глава. Во второй главе описана методика компьютерного моделирования. Электронная структура и геометрическая оптимизация графеновых суперячеек рассчитывались в программном пакете DFTB+ в самосогласованном режиме SCC. Для расчётов электронной структуры использовалась k-сетка $24 \times 24 \times 1$; для исключения взаимодействия между

периодическими изображениями графеновых слоёв применялся вакуумный зазор 500 Å. Фононные характеристики рассчитывались в пакете Phonopy методом конечных смещений с использованием суперячеек $4 \times 4 \times 1$.

В качестве моделей были использованы две графеновые суперячейки: 48 атомов углерода с одним дефектом Стоуна–Уэльса, что соответствует концентрации 2.08%, и 96 атомов углерода с одним дефектом, что соответствует концентрации 1.04%. Дефект формировался поворотом связи С–С на 90° , в результате чего появлялись пары пяти- и семиугольных колец.

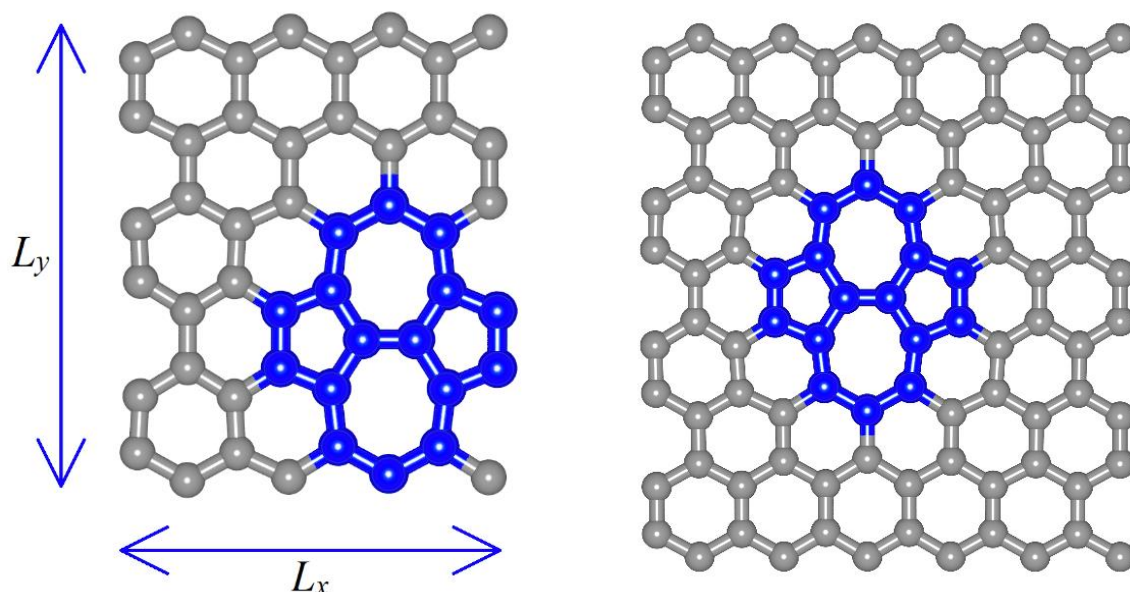


Рисунок 1 — Суперячейки графена с дефектом Стоуна–Уэльса: концентрация 2.08% и 1.04%.

Третья глава. В третьей главе приведены результаты расчётов.

Сначала анализировалась плотность электронных состояний чистого графена и графена с дефектами Стоуна–Уэльса. Для всех структур сохраняется характерный минимум плотности состояний около уровня Ферми, однако введение дефекта приводит к изменению формы спектра и появлению дополнительных вкладов в области малой плотности состояний.

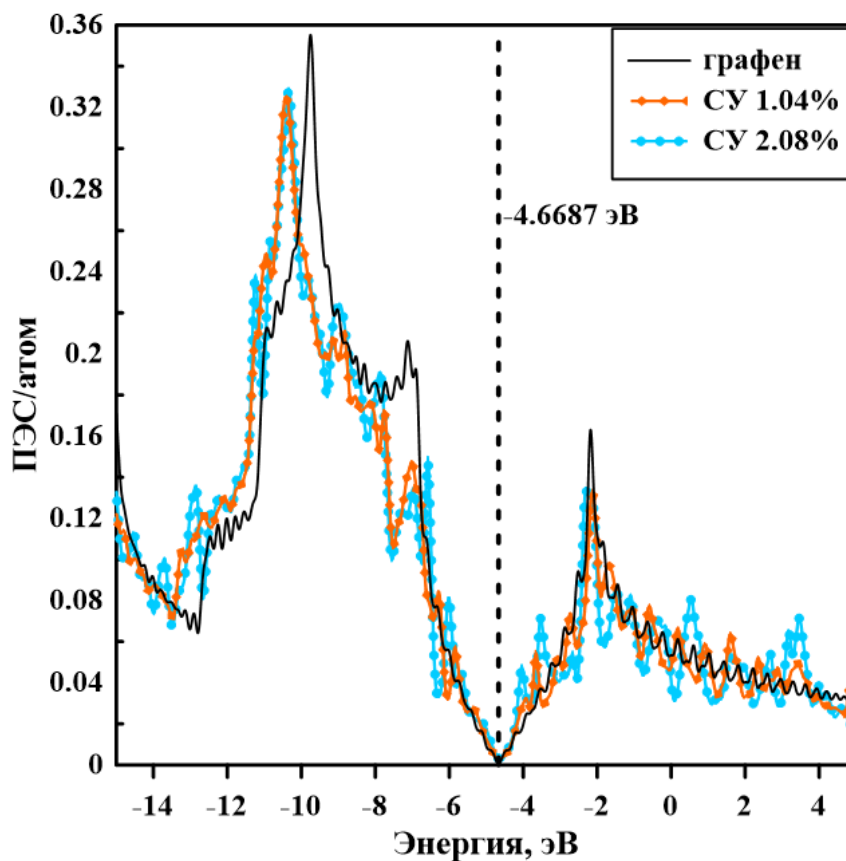


Рисунок 2 — Плотность электронных состояний чистого графена и графена с концентрациями дефекта 1.04% и 2.08%.

Для чистого графена уровень Ферми составил -4.6687 эВ. Для структуры с концентрацией дефекта 1.04% он смещается до -4.6701 эВ, а для структуры с концентрацией 2.08% — до -4.6047 эВ. Наиболее заметное смещение наблюдается при большей концентрации дефекта, что указывает на более сильную перестройку электронной структуры.

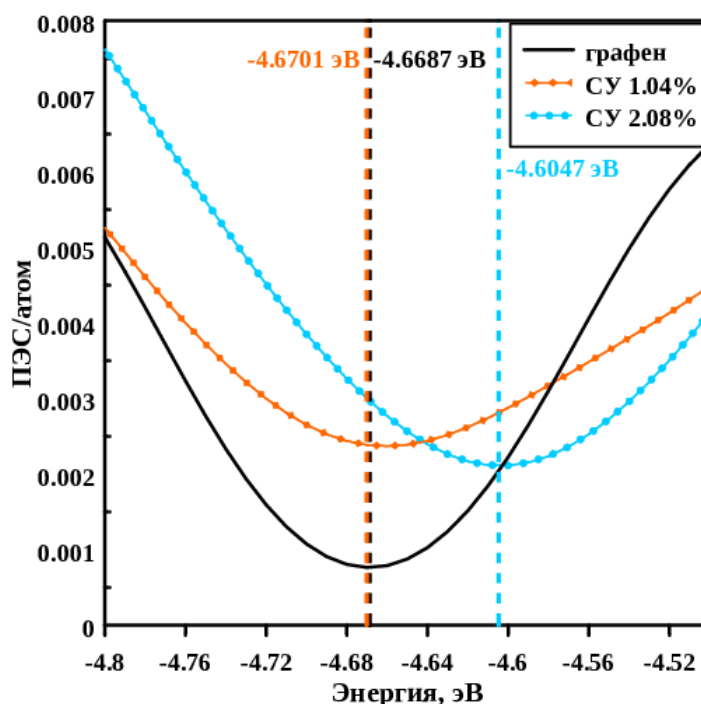


Рисунок 3 — Увеличенный фрагмент плотности электронных состояний около уровней Ферми.

Парциальная плотность электронных состояний показывает вклад атомов, входящих в ядро дефекта. Электронное возмущение не полностью локализуется только на повернутой связи, а частично распространяется на соседние атомы графеновой решётки. Для концентрации 2.08% вклад дефектной области выражен сильнее, что связано с меньшей суперячейкой и более сильным взаимодействием периодических изображений дефекта.

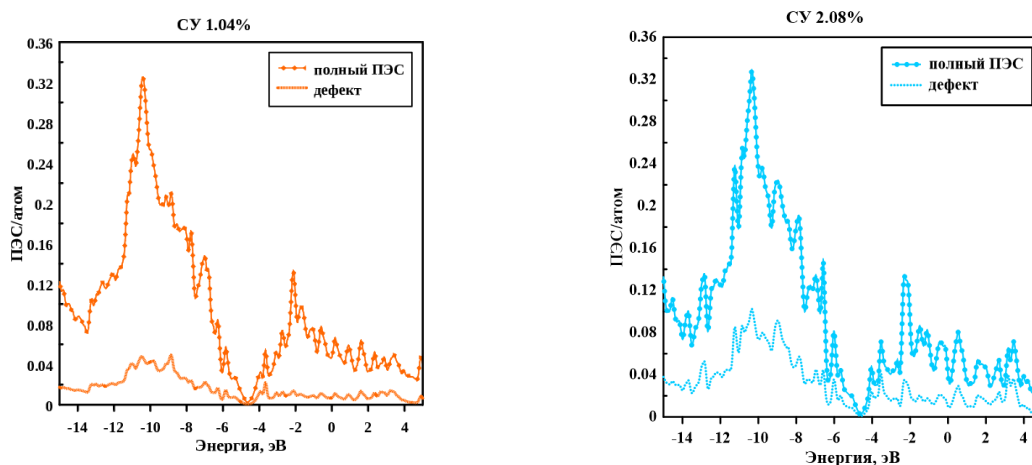


Рисунок 4 — Парциальная плотность электронных состояний для графена с концентрациями дефекта 1.04% и 2.08%.

Дифференциальная квантовая ёмкость рассчитывалась из плотности электронных состояний с учётом функции теплового уширения Ферми–Дирака. Удельный заряд находился интегрированием дифференциальной квантовой ёмкости по потенциалу. Для всех структур наблюдается минимум квантовой ёмкости около нулевого потенциала, связанный с малой плотностью электронных состояний около точки Дирака. При смещении потенциала в положительную или отрицательную область квантовая ёмкость возрастает.

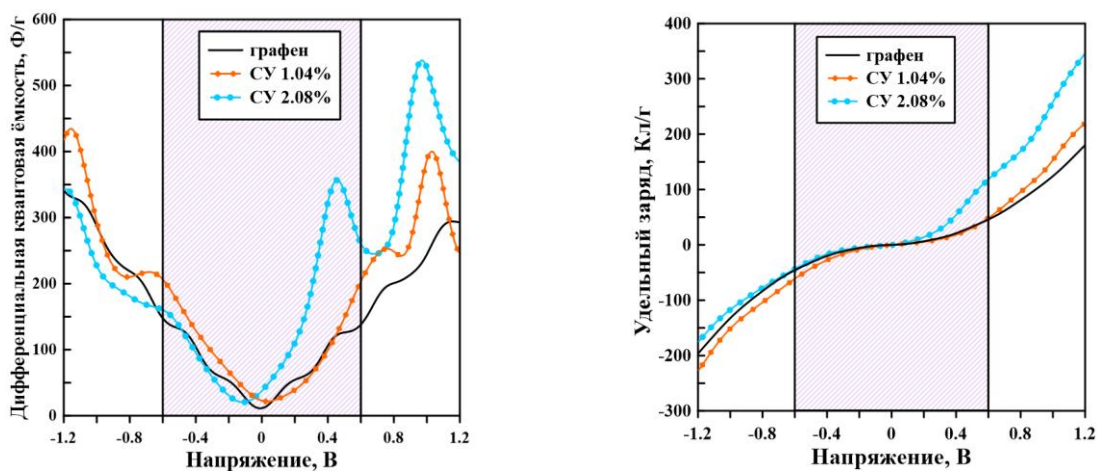


Рисунок 5 — Дифференциальная квантовая ёмкость и удельный заряд чистого и дефектного графена.

Значение квантовой ёмкости при нулевом потенциале для чистого графена составило 11.2 Ф/г, а для дефектных структур — 21.8 Ф/г при концентрации 1.04% и 20.4 Ф/г при концентрации 2.08%. Следовательно, введение дефектов Стоуна–Уэльса увеличивает квантовую ёмкость относительно чистого графена, хотя зависимость от концентрации является немонотонной. По графику удельного заряда видно, что все структуры способны накапливать заряд при смещении потенциала, то есть проявляют ёмкостные свойства, важные для анодных материалов. При положительном смещении структура с концентрацией дефекта 2.08% демонстрирует более выраженное зарядонакопление.

Колебательные свойства графена рассчитывались на основе фоновой плотности состояний. Для чистого графена спектр имеет более выраженные особенности, связанные с регулярностью кристаллической решётки.

Введение дефектов приводит к сглаживанию отдельных пиков и перераспределению колебательных мод. Наиболее заметные изменения наблюдаются в области средних и высоких частот, что связано с изменением локальных силовых постоянных С–С-связей и нарушением регулярности колебательного движения атомов.

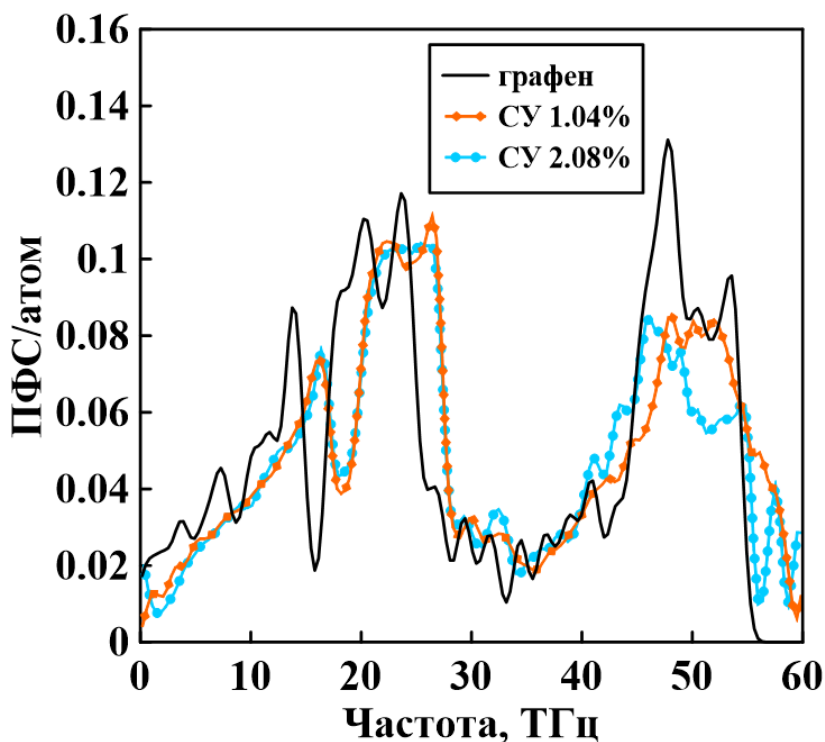


Рисунок 6 — Плотность фонных состояний чистого графена и графена с концентрациями дефекта 1.04% и 2.08%.

На основе фонной плотности состояний была рассчитана удельная теплоёмкость при постоянном объёме в диапазоне температур 0–100 К. Увеличение концентрации дефектов Стоуна–Уэльса приводит к снижению теплоёмкости в рассмотренном диапазоне температур. Это связано с перестройкой фонной плотности состояний и изменением вклада низкочастотных мод.

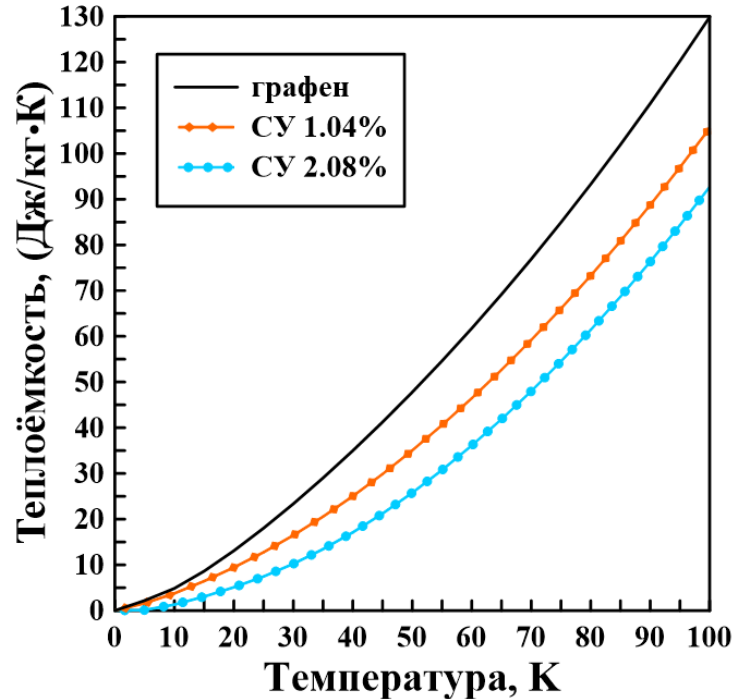


Рисунок 7 — Зависимость удельной теплоёмкости от температуры для чистого и дефектного графена.

Для чистого графена при 100 К теплоёмкость имеет порядок 100–130 Дж/(кг·К), что является физически правдоподобным для низкотемпературной области. Рассчитанный фононный спектр чистого графена имеет корректный частотный диапазон: верхняя граница фононных состояний находится в области десятков терагерц, что соответствует сильным sp^2 -связям С–С и известным фононным характеристикам графена.

Полученные результаты были сопоставлены с литературными данными. Использование DFTB для дефектного графена обосновано тем, что этот метод ранее сравнивался с полнофункциональными DFT-расчётами для дефектов графена, включая дефекты Стоуна–Уэльса. Значение уровня Ферми чистого графена соответствует работе выхода около 4.67 эВ, что находится в известном диапазоне для однослойного графена. Значение квантовой ёмкости чистого графена при нулевом потенциале согласуется с аналитической оценкой для графена при 300 К. Сравнение носит качественный характер, поскольку методы расчёта, размеры суперячеек и способы нормировки в литературе различаются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В бакалаврской работе построены модели чистого графена и графена с дефектами Стоуна–Уэльса при концентрациях 1.04% и 2.08%. Для дефектных структур выполнена геометрическая оптимизация, рассчитаны электронные, ёмкостные и фононные характеристики.

Показано, что дефекты Стоуна–Уэльса перестраивают плотность электронных состояний около уровня Ферми. Уровень Ферми чистого графена составил -4.6687 эВ; при концентрации дефекта 1.04% он равен -4.6701 эВ, а при концентрации 2.08% — -4.6047 эВ. Наиболее выраженное смещение наблюдается для структуры с большей концентрацией дефекта.

Установлено, что введение дефектов Стоуна–Уэльса увеличивает квантовую ёмкость при нулевом потенциале относительно чистого графена: с 11.2 Ф/г до 21.8 Ф/г для концентрации 1.04% и до 20.4 Ф/г для концентрации 2.08%. При этом зависимость от концентрации является немонотонной, что связано с особенностями перестройки электронной плотности состояний.

Показано, что все рассмотренные структуры способны накапливать заряд при смещении потенциала. Структура с концентрацией дефекта 2.08% демонстрирует более выраженное зарядонакопление при положительном смещении, что может быть важно для оценки анодных характеристик графеновых материалов.

Фононные расчёты показали, что дефекты Стоуна–Уэльса сглаживают особенности фононной плотности состояний и перераспределяют колебательные моды. В диапазоне 0–100 К увеличение концентрации дефектов приводит к снижению удельной теплоёмкости при постоянном объёме.

Таким образом, дефекты Стоуна–Уэльса оказывают комплексное влияние на электронные, колебательные и ёмкостные характеристики графена. Полученные результаты качественно согласуются с литературными данными и могут быть использованы при анализе дефектного графена как

материала для наноэлектроники, накопителей энергии и устройств, работающих при пониженных температурах.

Практическая значимость работы состоит в том, что полученные закономерности могут использоваться при оценке влияния дефектности на свойства графеновых покрытий, а также при выборе параметров моделирования углеродных материалов для электрохимических и низкотемпературных приложений.

Дальнейшее развитие работы может быть связано с рассмотрением более широкого набора концентраций дефектов, расчётом теплопроводности и сравнением результатов DFTB-моделирования с полнофункциональными DFT-расчётами и экспериментальными данными.