



ТВЕРДОТЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКА

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2024. Т. 24, вып. 2. С. 114–125
Izvestiya of Saratov University. Physics, 2024, vol. 24, iss. 2, pp. 114–125
<https://fizika.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2024-24-2-114-125>, EDN: LKRPBA

Научная статья
УДК 538.915

Влияние функциональных групп на электронно-энергетические характеристики тонких пленок дырчатого графена: результаты DFTB-моделирования

П. В. Барков¹✉, М. М. Слепченков¹, О. Е. Глухова^{1,2}

¹Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

²Первый Московский государственный медицинский университет имени И. М. Сеченова, Россия, 119991, г. Москва, ул. Большая Пироговская, д. 2, стр. 4

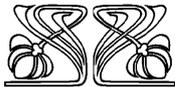
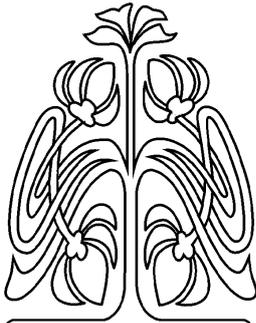
Барков Павел Валерьевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры радиотехники и электродинамики, barkovssu@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2167-1615>, AuthorID: 932768

Слепченков Михаил Михайлович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры радиотехники и электродинамики, slepchenkovm@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4282-5620>, AuthorID: 712909

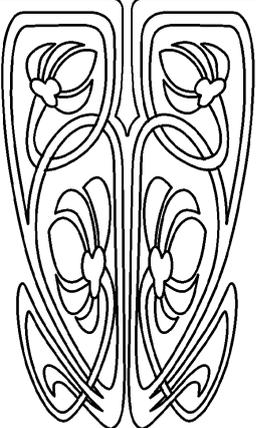
Глухова Ольга Евгеньевна, доктор физико-математических наук, заведующая кафедрой радиотехники и электродинамики; ведущий научный сотрудник лаборатории биомедицинских нанотехнологий, glukhovaoe@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5670-2058>, AuthorID: 33028

Аннотация. Перспективными материалами для изготовления биосенсоров с высокой чувствительностью и низким пределом обнаружения является графен и его производные благодаря их большой удельной площади поверхности, превосходной гибкости и прочности, а также высокой электропроводности. В рамках данной работы рассматривается дырчатый графен, успешно синтезируемый и уже нашедший свое применение в нано- и биоэлектронике. Из экспериментальных данных известно, что свободные края отверстий в структуре дырчатого графена содержат функциональные группы, влияние которых следует учитывать при разработке сенсорных устройств на его основе. Цель данной работы заключалась в установлении закономерностей влияния функционализации карбонильными и карбоксильными группами на электронно-энергетические параметры дырчатого графена. Объектом исследования в данной работе являлась пленка дырчатого графена с почти круглыми отверстиями диаметром 1.2 нм. Все расчеты в рамках данного исследования выполнялись с помощью квантового метода функционала плотности в приближении сильной связи с самосогласованным вычислением заряда в программном пакете DFTB+ при температуре 300 К. Моделирование процесса функционализации дырчатого графена осуществлялось с применением оригинального алгоритма пошаговой посадки функциональных групп на атомы по краям отверстия. По результатам проведенных расчетов были установлены закономерности перераспределения электронной плотности заряда между функциональными группами и дырчатым графеном и особенности изменения уровня Ферми графенового объекта в ходе функционализации. Выявленные закономерности важны при разработке чувствительных элементов сенсорных устройств, изготавливаемых на основе дырчатого графена.

Ключевые слова: дырчатый графен, функционализация, карбонильные и карбоксильные группы, энергия формирования, парциальный заряд, теория функционала плотности в приближении сильной связи



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-72-01122, <https://rscf.ru/project/23-72-01122/>).

Для цитирования: Барков П. В., Слеченков М. М., Глухова О. Е. Влияние функциональных групп на электронно-энергетические характеристики тонких пленок дырчатого графена: результаты DFTB-моделирования // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2024. Т. 24, вып. 2. С. 114–125. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2024-24-2-114-125>, EDN: LKRPBA

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Influence of functional groups on the electronic and energy characteristics of thin films of holey graphene: Results of DFTB simulation

P. V. Barkov¹ ✉, M. M. Slepchenkov¹, O. E. Glukhova^{1,2}

¹Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

²I. M. Sechenov First Moscow State Medical University, 2–4 Bolshaya Pirogovskaya St., Moscow 119991, Russia

Pavel V. Barkov, barkovssu@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2167-1615>, AuthorID: 932768

Mikhail M. Slepchenkov, slepchenkovm@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4282-5620>, AuthorID: 712909

Olga E. Glukhova, glukhova@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5670-2058>, AuthorID: 33028

Abstract. Background and Objectives: Graphene and its derivatives are promising materials for the fabrication of biosensors with high sensitivity and low detection limits due to their large specific surface area, excellent flexibility and strength, and high electrical conductivity. This work examines holey graphene, which has been successfully synthesized and has already found its application in nano- and bioelectronics. It is known from experimental data that the free edges of holes in the structure of holey graphene contain functional groups, the influence of which should be taken into account when developing sensor devices based on it. The purpose of this work was to establish the patterns of the influence of functionalization with carbonyl and carboxyl groups on the electronic energy parameters of holey graphene. **Materials and Methods:** The object of study was a film of holey graphene with almost circular holes with a diameter of 1.2 nm. All calculations were performed using the self-consistent-charge density functional based tight binding method in the DFTB+ software package at a temperature of 300 K. The process of functionalization of holey graphene was modeled using an original algorithm for step-by-step placement of functional groups on atoms at the edges of the hole. **Results:** Based on the calculation results, we have revealed the patterns of redistribution of the electron charge density between functional groups and holey graphene and the features of changes in the Fermi level of a graphene object during functionalization. **Conclusion:** The revealed patterns are important in the development of sensitive elements of sensor devices made on the basis of holey graphene.

Keywords: holey graphene, functionalization, carbonyl and carboxyl groups, formation energy, partial charge, density functional based tight binding method

Acknowledgements: The research was supported by the Russian Science Foundation grant (project No. 23-72-01122, <https://rscf.ru/project/23-72-01122/>).

For citation: Barkov P. V., Slepchenkov M. M., Glukhova O. E. Influence of functional groups on the electronic and energy characteristics of thin films of holey graphene: Results of DFTB simulation. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2024, vol. 24, iss. 2, pp. 114–125 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2024-24-2-114-125>, EDN: LKRPBA

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC0-BY 4.0)

Введение

В последнее десятилетие широкое распространение получили сенсорные устройства, предназначенные для обнаружения концентраций опасных газов в атмосфере. Используемые для этих целей хеморезисторы и полевые транзисторы создаются на основе различных материалов, в том числе полупроводниковых оксидов металлов, проводящих полимеров и органических соединений [1–4]. В то же время существует ряд технологических факторов, осложняющих работу сенсорных устройств на основе упомянутых материалов. В частности, сенсоры на полупроводниковых оксидах металлов имеют высокие рабочие температуры и, следовательно, высокие требования к мощности, а также перекрестную чувствительность к спиртам и другим помехам [5]. Возможным решением обозначенных вы-

ше проблем является использование в качестве чувствительных элементов сенсорных устройств углеродных наноматериалов, обладающих высокой структурной стабильностью и устойчивостью к внешним воздействиям. Среди углеродных наноматериалов предпочтение отдается материалам на основе графена. Обладая двумерной гексагональной структурой с высоким отношением площади поверхности к объему, где каждый атом очень чувствителен к электрическим возмущениям при адсорбции газа, графен является перспективным кандидатом для применения в газовых датчиках. Кроме того, графен обладает превосходными электронными свойствами, такими как высокие подвижность заряда (до $200\,000\text{ см}^2\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$) и концентрация носителей заряда ($\sim 10^{13}\text{ см}^{-2}$) при комнатной температуре [6], а значит, и низким удельным сопротив-



лением (10^{-8} Ом·м) [7]. За счет баллистического транспорта электронов в бездефектном графене достигается лучшее соотношение сигнал-шум, что делает его перспективным материалов для обнаружения электрических флуктуаций при адсорбции даже небольшого числа молекул газа на поверхности графена. Основной сложностью, связанной с использованием графена в качестве элемента хемосенсоров, является отсутствие в его зонной структуре энергетической щели между валентной зоной и зоной проводимости. Одним из способов открытия щели в зонной структуре графена является разрезание графенового листа на ленты шириной менее 10 нм [8]. Однако, электронные устройства на основе графеновых нанолент часто имеют низкие управляющие токи и/или крутизну токовых характеристик, а для их изготовления требуется производство плотного массива упорядоченных ленточных структур, что по-прежнему остается серьезной технической проблемой. Альтернативным способом является прорезание в листе графена отверстий. Подобная структурная модификация графена получила название «дырчатый» графен [9]. Экспериментально дырчатый графен начали получать в 2010 году с помощью технологии блоксополимерной литографии [10]. В период с 2016 по 2018 г. развивается технология синтеза дырчатого графена с регулярно расположенными отверстиями методом УФ-литографии [11, 12]. С помощью технологии ионного пучка экспериментально реализована возможность управления диаметром отверстий в структурах дырчатого графена. Были синтезированы структуры дырчатого графена диаметром 1–5 нм и шириной шейки 0.7–3 нм [13–16]. Методами компьютерного моделирования были установлены закономерности между атомной структурой дырчатого графена и его электронными, механическими и тепловыми свойствами [17–19]. Показано, что благодаря своей пористой структуре дырчатый графен демонстрирует появление в зонной структуре энергетической щели, размером которой можно управлять, варьируя расстоянием между отверстиями и их формой [20, 21]. Экспериментально подтверждены многообещающие перспективы дырчатого графена в электронике, для хранения/преобразования энергии, а также для наносенсорики [22–26]. В частности, пленки дырчатого графена используются при изготовлении полевых транзисторов, обеспечивая ток почти в 100 раз больше по сравнению с аналогичными устройствами,

выполненными на основе графеновых нанолент [24]. Для структур дырчатого графена экспериментально было установлено, что свободные края отверстий содержат некоторое количество функциональных групп, в том числе карбоксильных и карбонильных [27–30]. В связи с этим актуальной задачей является оценка влияния модификации краевых атомов отверстий дырчатого графена карбонильными и карбоксильными группами на его электронные и электропроводные свойства. Целью настоящего исследования является сравнительный анализ сходства и различий в закономерностях влияния карбонильных и карбоксильных групп на электронно-энергетические характеристики тонких пленок дырчатого графена.

1. Методы и подходы

Все расчеты, проводимые в рамках данного исследования, выполнялись с помощью квантового метода функционала плотности в приближении сильной связи с самосогласованным вычислением заряда (SCC DFTB) в программном пакете открытого доступа DFTB+ [31, 32]. Метод SCC DFTB является оптимальным решением при работе с многоатомными суперъядерками, поскольку, с одной стороны, обладает удовлетворительной точностью расчетов, подтвержденной хорошей корреляцией получаемых результатов с результатами DFT-расчетов, в том числе для углеродных соединений [33], а с другой стороны, характеризуется меньшими вычислительными затратами и более высокой скоростью расчетов. В рамках метода SCC DFTB решается одноэлектронное уравнение Кона – Шэма вида

$$H_{KS}\Psi_i = \varepsilon_i\Psi_i, \quad (1)$$

где Ψ_i – волновая функция i -го электрона, ε_i – энергия i -го электрона, H_{KS} – гамильтониан.

Приближение сильной связи используется на этапе расчета полной энергии системы. Оно включается в модель DFT с помощью теории возмущений. В рамках метода SCC-DFTB выражение для полной энергии системы записывается следующим образом:

$$E_{tot} = \sum_i^{occ} \varepsilon_i + E_{rep} + \sum_{\alpha,\beta}^N \gamma_{\alpha\beta} \Delta q_{\alpha} \Delta q_{\beta}, \quad (2)$$

где первое слагаемое представляет собой сумму одноэлектронных энергий ε_i , полученных в результате диагонализации гамильтониана, Δq_{α}



и $\Delta q_{\alpha\beta}$ – флуктуации электронной плотности заряда на атомах α и β соответственно, $\gamma_{\alpha\beta}$ – потенциал взаимодействия кулоновского типа, E_{rep} – короткодействующий парный потенциал отталкивания между атомами α и β .

При расчетах использовался набор параметров rbc-0-3, подобранных для корректного с физической точки зрения описания углерод-углеродных соединений. Для описания ван-дер-ваальсового взаимодействия между функциональными СО-группами, располагающимися по краям отверстия, использовалась схема коррекции дисперсии Леннарда – Джонса [34]. В рамках этой схемы дисперсия учитывается посредством потенциала Леннарда – Джонса между каждой парой атомов, а параметры потенциала взяты из модели Универсального силового поля (UFF).

2. Объект исследования и его атомистическая модель

Объектом исследования в данной работе являлся дырчатый графен с почти круглыми отверстиями диаметром 1.2 нм. Его суперъячейка насчитывала 186 атомов углеродов. Равновесная атомная конфигурация суперъячейки изображена на рис. 1, а. Векторы трансляций суперъячейки составляют $L_x = 2.46$ нм и $L_y = 2.54$ нм. Используемый для расчетов объект соответствует известным экспериментальным данным об особенностях атомного строения дырчатого

графена. В частности, в работе [35] показано, что синтезируемые образцы дырчатого графена с круглыми отверстиями имеют диаметр в диапазоне от 1 до 5 нм, а круглая форма отверстий является энергетически более выгодной по сравнению с прямоугольной и треугольной формами. Ширина шейки, т. е. минимальное расстояние между соседними отверстиями дырчатого графена, для построенной суперъячейки составляет $W_x = 0.74$ нм в направлении «zigzag» гексагональной решетки и $W_y = 0.99$ нм в направлении «armchair», что также отвечает данным натурального эксперимента, согласно которым минимальная ширина шейки достигает 0.7 нм [36]. На рис. 1, б изображен расширенный фрагмент пленки дырчатого графена, состоящий из девяти суперъячеек.

3. Электронные свойства функционализированного дырчатого графена

Для проведения вычислительного эксперимента по функционализации дырчатого графена карбонильными и карбоксильными группами использовался оригинальный алгоритм посадки функциональных групп на краевые атомы отверстия. Посадка проводилась именно по краям отверстия, поскольку в этой области присутствуют ненасыщенные углеродные связи, а, значит,

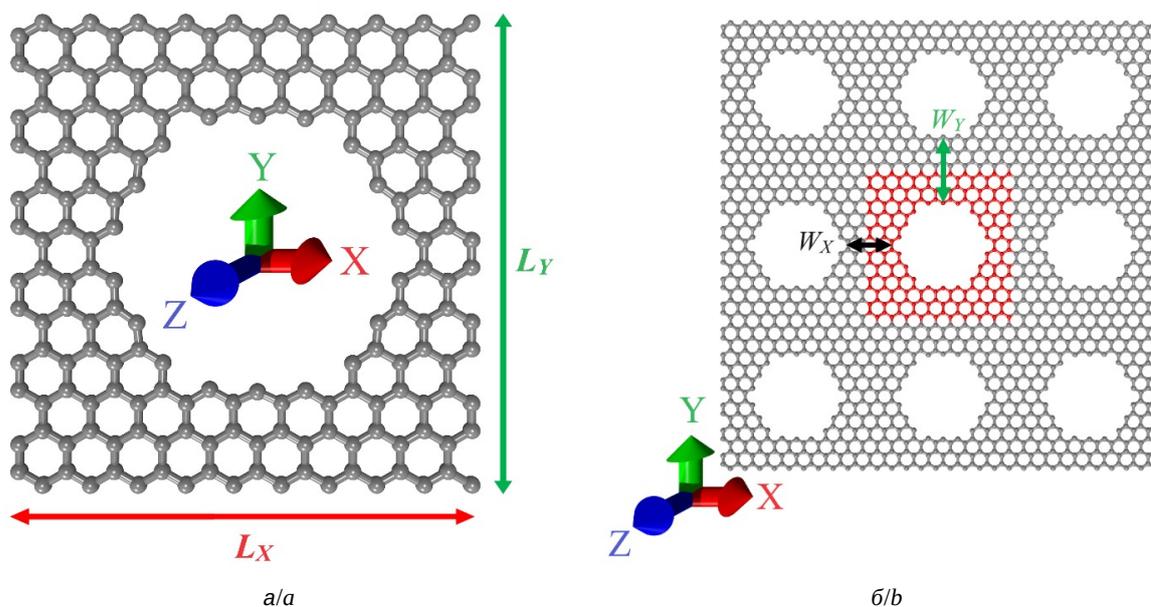


Рис. 1. Атомная структура дырчатого графена с почти круглыми отверстиями диаметром 1.2 нм: а – суперъячейка, б – протяженный фрагмент пленки дырчатого графена (цвет онлайн)

Fig. 1. Atomic structure of holey graphene with almost round holes with a diameter of 1.2 nm: supercell (a), extended fragment of a film of holey graphene (b) (color online)



краевые атомы обладают большей реактивностью. Необходимость использования алгоритма продиктована тем, что в рамках реального эксперимента одновременная посадка функциональных групп сразу по всем атомам, формирующим отверстие дырчатого графена, не реализуема [36]. Следовательно, для обеспечения физически корректного процесса пошаговой функционализации в рамках вычислительного эксперимента необходим аргументированный выбор каждого последующего места посадки, основывающийся на природных свойствах исследуемого объекта. В используемом оригинальном алгоритме критерием выбора места посадки функциональных групп является величина избыточного отрицательного заряда на атомах. Известно, что именно эти атомы выступают в качестве активных центров при формировании новых ковалентных связей. Сформулируем кратко основные пункты применяемого алгоритма, соответствующие стадиям пошаговой функционализации дырчатого графена.

1-й шаг. Анализ распределения электронной плотности по атомам исходной суперъячейки дырчатого графена методом расчета парциальных зарядов по Малликену [37]. Определение атома с наибольшим отрицательным зарядом на основании рассчитанной карты парциальных зарядов.

2-й шаг. Ковалентное присоединение к выявленному на предыдущем шаге атому первой функциональной группы.

3-й шаг. Насыщение ближайших соседей атома углерода, выбранного для посадки функциональной группы, атомами водорода во избежание образования ненужных ковалентных связей между этими атомами и функциональной группой.

4-й шаг. Оптимизация атомной структуры дырчатого графена путем поиска глобального минимума полной энергии модифицированной суперъячейки при варьировании всех координат всех атомов.

5-й шаг. Анализ распределения электронной плотности по атомам оптимизированной суперъячейки с одной присоединенной функциональной группой и определение следующего атома с максимальным избыточным зарядом согласно рассчитанной карте парциальных зарядов по Малликену.

6-й шаг. Ковалентное присоединение к выявленному на предыдущем шаге атому второй функциональной группы.

7-й шаг. Насыщение ближайших соседей атома углерода, выбранного для посадки следующей функциональной группы, атомами водорода.

8-й шаг. Оптимизация атомной структуры суперъячейки дырчатого графена с двумя присоединенными функциональными группами.

Далее описанная выше последовательность действий с 5-го по 8-й шаг повторяется для посадки функциональных групп на оставшиеся ненасыщенными атомы отверстия дырчатого графена.

Процесс пошаговой функционализации дырчатого графена карбонильными (C=O) группами согласно описанному выше алгоритму проиллюстрирован на рис. 2. Исходное распределение парциальных зарядов по Малликену для суперъячейки нефункционализированного дырчатого графена показано на рис. 2, а. На нем отмечен краевой атом отверстия, имеющий наибольший отрицательный заряд величиной $-0.24 |e|$. К нему ковалентно присоединялась первая C=O группа. К двум ближайшим соседним атомам (слева и справа от атома с наибольшим отрицательным зарядом) ковалентными связями присоединены атомы водорода. На рис. 2, б–к показаны карты парциальных зарядов для суперъячеек функционализированного дырчатого графена на всех этапах присоединения C=O групп. Полное насыщение краевых атомов отверстия было достигнуто при девяти посаженных функциональных группах. Обращает на себя внимание, что каждые 3 этапа функционализации повторяется одна и та же закономерность в расположении присоединяемых функциональных групп: сначала C=O группа садится на выбранный атом, затем на атом, расположенный через один атом от предыдущего, а далее на атом, расположенный между первыми двумя. Именно поэтому число присоединенных атомов водорода на каждом этапе функционализации разное. Еще одним интересным моментом является тот факт, что посадка каждой следующей тройки C=O групп происходит по краям отверстия в направлении против часовой стрелки.

Анализ приведенных на рис. 2 распределений показывает, что после присоединения первой C=O группы в исследуемой системе заметно увеличилась доля избыточного положительного заряда (с $0.1 |e|$ до $\sim 0.5 |e|$). При этом присоединенная C=O группа отдала парциальный заряд величиной $0.38 |e|$ на атомы углерода дырчатого графена. Эффект увеличения доли избыточного положительного заряда связан с тем,

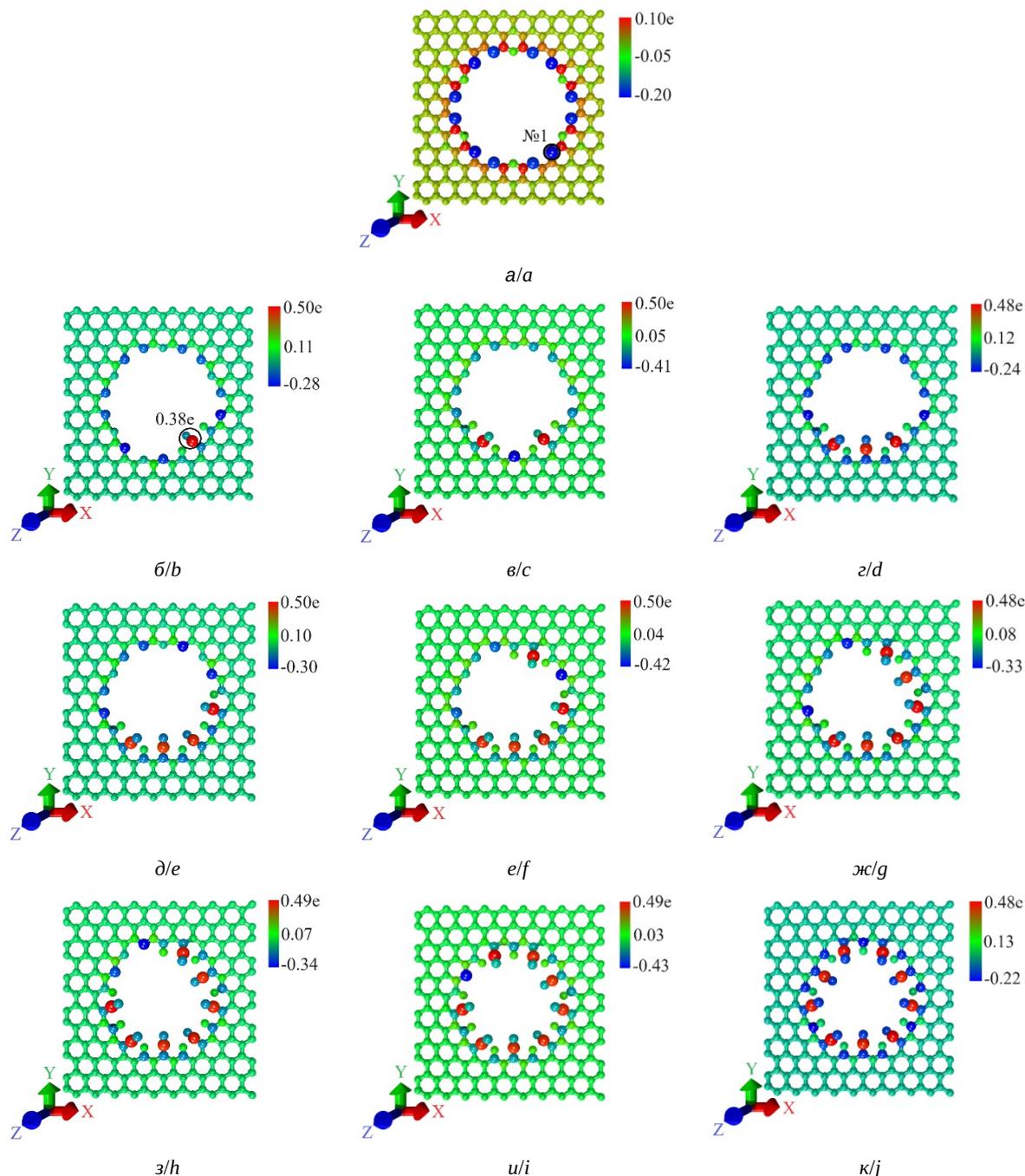


Рис. 2. Карты распределений парциальных зарядов по Малликену для атомов суперъячейки дырчатого графена в ходе пошаговой функционализации С=О группами: а – в отсутствие С=О групп; б–к – от 1 до 9. Шкала показывает величину парциального заряда (цвет онлайн)

Fig. 2. Mulliken partial charge distribution maps for atoms of a supercell of holey graphene during step-by-step functionalization with C=O groups: in the absence of C=O groups (a); from 1 to 9 (b–j). The scale shows the magnitude of the partial charge (color online)

что входящий в состав карбонильной группы атом углерода охотно отдает заряд двум своим ближайшим соседям – атому кислорода и атому углерода края отверстия. Более наглядно это ситуация проиллюстрирована на рис. 3,

который содержит фрагмент суперъячейки дырчатого графена с присоединенной С=О группой. На рис. 3, а приведены значения парциальных зарядов по Малликену, из которых видно, что атом углерода в составе С=О группы отдает пример-

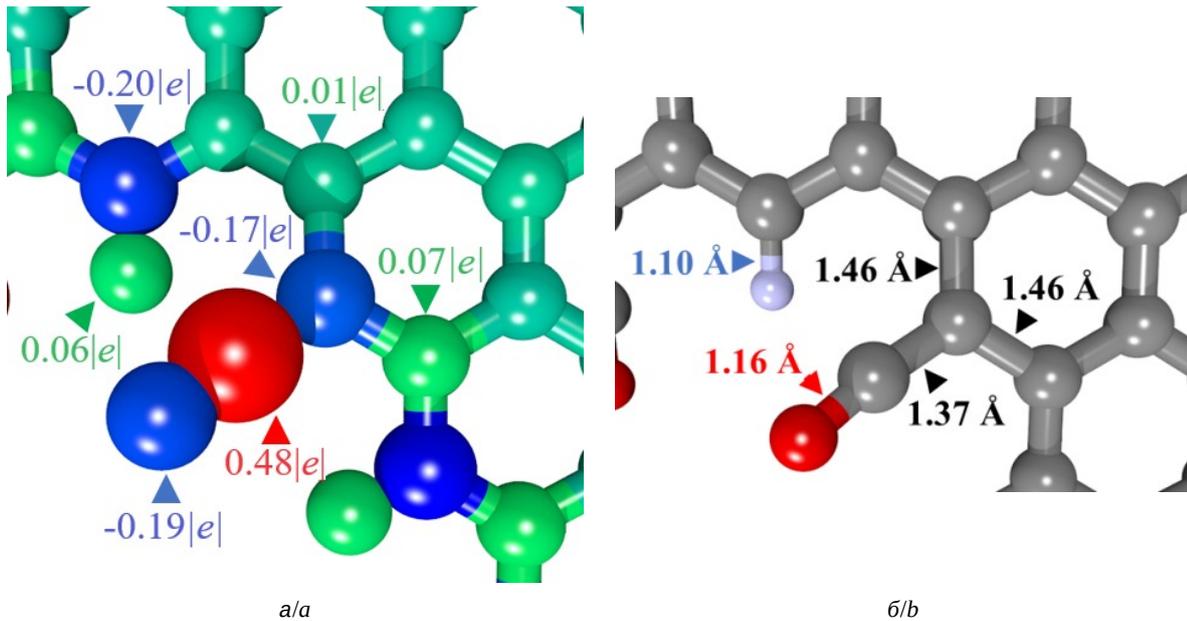


Рис. 3. Распределения парциальных зарядов (а) и длины связей C-C, C-O и C-H связей (б) для фрагмента атомной структуры дырчатого графена с посаженной C=O группой (цвет онлайн)

Fig. 3. Distributions of partial charges (a) and bond lengths of C-C, C-O and C-H bonds (b) for a fragment of the atomic structure of holey graphene with a planted C=O group (color online)

но одинаковые доли парциального заряда атомам, с которыми он связан ковалентными связями. Причем величина отданного парциального заряда довольно существенная ($0.17 |e|$ и $0.19 |e|$). Иначе ведут себя атомы углерода в составе гексагона дырчатого графена, находящиеся вблизи краевого атома, к которому присоединялась C=O группа. Они принимают на себя совсем малую долю парциального заряда, демонстрируя его незначительное перераспределение между ними. Наблюдаемые различия могут быть объяснены геометрическими особенностями углеродных соединений в разных областях атомной сетки суперъячейки функционализированного дырчатого графена. Продemonстрируем их на примере длин C-C связей. На рис. 3, б обозначены длины связей

между атомами вблизи посаженной C=O группы. Видно, что атом углерода в составе функциональной группы притянул к себе атом углерода дырчатого графена на краю отверстия (длина C-C связи 1.37 \AA), в результате чего степень перекрытия их электронных орбиталей стала больше. В свою очередь, приблизившийся к C=O группе атом углерода отдалился от своих ближайших соседей в гексагональной решетке дырчатого графена (длины связей C-C увеличилась до 1.46 \AA), что свидетельствует об уменьшении степени перекрытия их электронных орбиталей. Кроме того, в результате оптимизации атомной структуры суперъячейки дырчатого графена после присоединения C=O групп, меняется положение краевых атомов отверстия в базальной плоско-

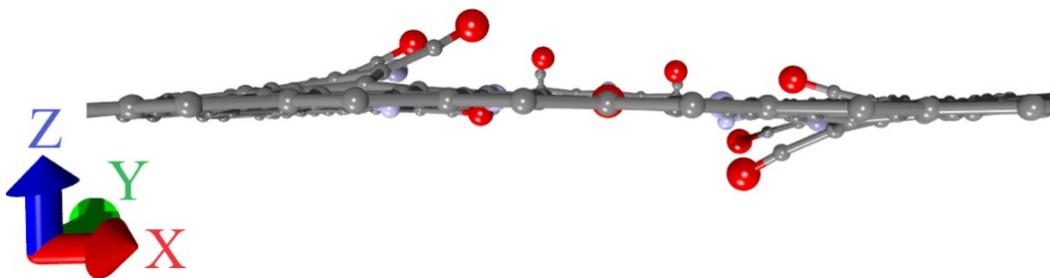


Рис. 4. Суперъячейка пленки дырчатого графена, функционализированного C=O группами (вид сверху) (цвет онлайн)

Fig. 4. Supercell of holey graphene functionalized with C=O groups (top view) (color online)



сти. Как видно из рис. 4, углеродные атомы по краям отверстия, к которым присоединяются функциональные группы, располагаются уже не в базальной плоскости, а либо над ней, либо под ней, что свидетельствует об изменении валентных и двухгранных углов между соответствующими С-С связями.

Происходящий в системе «дырчатый графен+С=О группы» трансфер заряда можно количественно оценить по данным, приведенным в табл. 1. В ней показана доля парциального заряда, которую С=О группы отдают атомам углерода дырчатого графена на каждом шаге функционализации. Из приведенных данных следует, что присоединяемые С=О группы отдают заряд атома, что доля избыточного положительного заряда на атомах С=О групп в случае полного насыщения составила 2.51 |e|, что в 6 раз превышает величину парциального заряда, отданного первой посаженной функциональной группой. При этом доля парциального заряда, переходящего на атомы углерода дырчатого графена, на каждом шаге функционализации неодинаковая. Она изменяется в диапазоне 0.15 |e| ÷ 0.38 |e|. Наблюдаемое явление связано с тем, что величина максимального избыточного отрицательного заряда на краевом атоме, выбранном для посадки следующей С=О группы, разная на каждом шаге функционализации вследствие перестройки атомной структуры суперъчейки в результате ее реоптимизации.

В ходе проведения пошаговой функционализации дырчатого графена важно было убедиться в том, что процесс присоединения каждой следующей С=О группы является выгодным по энергии, а, значит, исследуемый объект сохраняет свою структурную стабильность. В связи с этим на каждом шаге функционализации рассчитывалась величина энергии формирования ΔH_f с использованием следующей формулы:

$$\Delta H_f = E_{G+nC=O+mH} - E_G - E_{nC=O} - E_{mH}, \quad (3)$$

где $E_{G+nC=O+mH}$ – энергия суперъчейки дырчатого графена с посаженными группами С=О (n – число С=О групп) и присоединенными атомами водорода (m – число посаженных атомов водорода), E_G , $E_{nC=O}$, E_{mH} – энергии изолированных дырчатого графена, С=О группы и атома водорода, соответственно. Отрицательные значения величины ΔH_f свидетельствуют об энергетической устойчивости рассматриваемой конфигурации атомной структуры. Результаты расчета ΔH_f на каждом шаге функционализации дырчатого графена приведены в табл. 1. Поскольку число атомов в составе рассчитываемой суперъчейки разное на каждом шаге функционализации, в табл. 1 также приведены значения ΔH_f в электрон-вольтах на атом.

В то же время диапазон значений, которые принимает ΔH_f , довольно широк: от –1.6 эВ до –12.8 эВ. При этом наибольшая по модулю энергия формирования приходится на случаи, когда в ходе присоединения функциональной группы происходило добавление сразу двух атомов

Таблица 1 / Table 1

Электронно-энергетические характеристики пленки дырчатого графена, функционализованного группами С=О

Electronic energy characteristics of holey graphene functionalized with C=O groups

Этапы функционализации / Functionalization stages	E_f , eV	ΔH_f , eV	ΔH_f , eV/atom	Заряд на CO / Charge on CO, e
0: нефункционализированный дырчатый графен (ДГ)/unfunctionalized holey graphene (HG)	-5.25			
1: ДГ + 1С=О + 2Н	-5.04	-12.61	-0.07	0.38
2: ДГ + 2С=О + 4Н	-4.98	-12.64	-0.07	0.74
3: ДГ + 3С=О + 4Н	-4.91	-1.71	-0.01	0.94
4: ДГ + 4С=О + 5Н	-4.68	-7.27	-0.04	1.28
5: ДГ + 5С=О + 7Н	-4.46	-12.79	-0.06	1.62
6: ДГ + 6С=О + 7Н	-4.40	-1.64	-0.01	1.80
7: ДГ + 7С=О + 8Н	-4.26	-6.74	-0.03	2.07
8: ДГ + 8С=О + 9Н	-4.12	-7.02	-0.03	2.36
9: ДГ + 9С=О + 9Н	-4.06	-1.68	-0.01	2.52



водорода. Напротив, в случаях, когда присоединение функциональной группы не сопровождалось одновременным добавлением двух атомов водорода, энергия формирования была наименьшей по модулю. В случае добавления одного атома водорода величина ΔH_f занимала промежуточное значение (~ -7 эВ). Рассчитанное значение энергии атома водорода в свободном состоянии составляет ~ -6.49 эВ, что объясняет разницу в значениях энергии формирования суперъячейки на разных этапах посадки C=O групп и подчеркивает роль атомов водорода в повышении энергетической стабильности атомной структуры функционализированного дырчатого графена.

Следующим этапом исследования стало изучение особенностей поведения уровня Ферми дырчатого графена по мере насыщения краевых атомов отверстия C=O группами. Поскольку уровень Ферми является измеряемым в реальном эксперименте энергетическим параметром (по величине работы выхода), важно проследить, как он будет изменять свое положение при функционализации, сигнализируя, тем самым, о перестройке электронной структуры объекта, что имеет существенное значение и для наносенсорики. В табл. 1 приведены данные об изменении уровня Ферми E_f в ходе функционализации. Уровень Ферми определялся по результатам расчета зонной структуры дырчатого графена на каждом шаге функционализации. Из данных таблицы видно, что уровень Ферми по абсолют-

ной величине уменьшается по мере роста числа добавленных CO-групп. В случае полного насыщения краевых атомов отверстия сдвигается на 1 эВ в направлении дна зоны проводимости (уменьшается по модулю). Подобные изменения можно объяснить с позиции перераспределения плотности электронного заряда между атомами дырчатого графена и функциональными группами. В табл. 1 показана суммарная величина парциального заряда, перетекающего с атомов C=O групп на дырчатый графен, на каждом шаге функционализации. Как видно, с увеличением количества функциональных групп пропорционально увеличивается и значение E_f .

Численный эксперимент пошаговой функционализации пленок дырчатого графена с почти круглыми отверстиями диаметром 1.2 нм карбоксильными (COOH) группами подробно описан в нашей предыдущей работе [38]. Его результаты показали, что в системе «дырчатый графен+COOH группы» также происходит перераспределение заряда между атомами добавляемых функциональных групп и атомами углеродного каркаса: атомы карбоксильных групп отдают заряд близлежащим к ним атомам углерода. Данные, приведенные в табл. 2, демонстрируют выявленные закономерности изменения электронно-энергетических характеристик дырчатого графена на всех этапах функционализации. Сопоставление результатов численных экспериментов по функционализации дырчатого графена карбоксильными (табл. 2) и карбо-

Таблица 2 / Table 2

Электронно-энергетические характеристики пленки дырчатого графена, функционализированного карбоксильными группами

Electron-energy characteristics of holey graphene functionalized with carboxyl groups

Этапы функционализации / Functionalization stages	E_f , eV	ΔH_f , eV	ΔH_f , eV/atom	Заряд на CO / Charge on CO, $ e $
0: нефункционализированный дырчатый графен (ДГ)/unfunctionalized holey graphene (HG)	-5.25			
ДГ + 1COOH + 2H	-5.19	-15.99	-0.08	0.07
ДГ + 2COOH + 4H	-5.20	-16.04	-0.08	0.13
ДГ + 3COOH + 4H	-5.20	-4.97	-0.02	0.20
ДГ + 4COOH + 5H	-5.15	-10.73	-0.05	0.26
ДГ + 5COOH + 7H	-5.17	-16.01	-0.07	0.33
ДГ + 6COOH + 7H	-5.14	-5.06	-0.02	0.39
ДГ + 7COOH + 8H	-5.16	-10.77	-0.05	0.44
ДГ + 8COOH + 9H	-5.15	-10.36	-0.05	0.52
ДГ + 9COOH + 9H	-4.99	-5.47	-0.02	0.56



нильными (см. табл. 1) группами обнаруживает следующее качественное сходство между ними: 1) при добавлении функциональных групп наблюдается рост избыточного положительного заряда в системе; 2) уровень Ферми дырчатого графена при наличии функциональных групп сдвигается в направлении дна зоны проводимости (по модулю уменьшается). В то же время величина смещения уровня Ферми и суммарная доля парциального заряда, отданного функциональными группами дырчатому графену, у двух типов функционализации различаются довольно заметно: в случае С=О групп уровень Ферми изменяется с -5.24 до -4.05 эВ, а суммарная величина отданного заряда составила $2.51 |e|$; в случае СООН групп уровень Ферми изменяется с -5.24 до -4.99 эВ, а суммарная величина отданного заряда составила $0.55 |e|$. Для того чтобы понять причины количественных различий между результатами двух численных экспериментов, приведем на рис. 5 распределения парциальных зарядов (рис. 5, а) и длины связей С-С, С-О и С-Н связей (рис. 5, б) для фрагмента атомной структуры дырчатого графена с посаженной СООН группой. Из рис. 5, а видно, что атомы углерода и водорода, входящие в состав СООН группы, отдают заметную долю своего парциального заряда связанным с ними атомам кислорода, обладающим большей электроотрицательностью. Напротив, ковалентно связанный с СООН группой атом углерода, входящий в состав гексагона дырчатого графена, получает лишь парциальный заряд $0.13 |e|$. Из анализа данных рис. 5, б следу-

ет, что длины связей С-О внутри СООН группы заметно меньше (1.36 \AA и 1.22 \AA), чем длина С-С связи между краевым атомом отверстия дырчатого графена и СООН группой (1.51 \AA), а, значит, степень перекрывания электронных орбиталей в связях между углеродом и кислородом будет больше. В рассмотренном выше случае функционализации карбонильными группами длина С-С связи между краевым атомом отверстия дырчатого графена и С=О группой (1.36 \AA) заметно меньше, чем между тем же атомом и СООН группой. Поэтому, и перераспределение заряда между карбонильной группой и дырчатым графеном проявляется сильнее. Поскольку дырчатый графен получил от СООН группы намного меньшую долю заряда, чем при взаимодействии с С=О группой, то и величина сдвига уровня Ферми в этом случае будет меньше.

Заключение

Проведено сравнительное исследование влияния карбонильных и карбоксильных групп на электронно-энергетические характеристики тонких пленок дырчатого графена с почти круглыми отверстиями диаметром 1.2 нм . Вычислительные эксперименты, проводимые с использованием оригинального алгоритма пошаговой посадки функциональных групп на атомы по краям отверстия дырчатого графена, позволили выявить картину перераспределения электронной плотности в терминах парциального заряда по Малликену в системе «дырчатый графен+функциональные группы». Обнаружено ка-

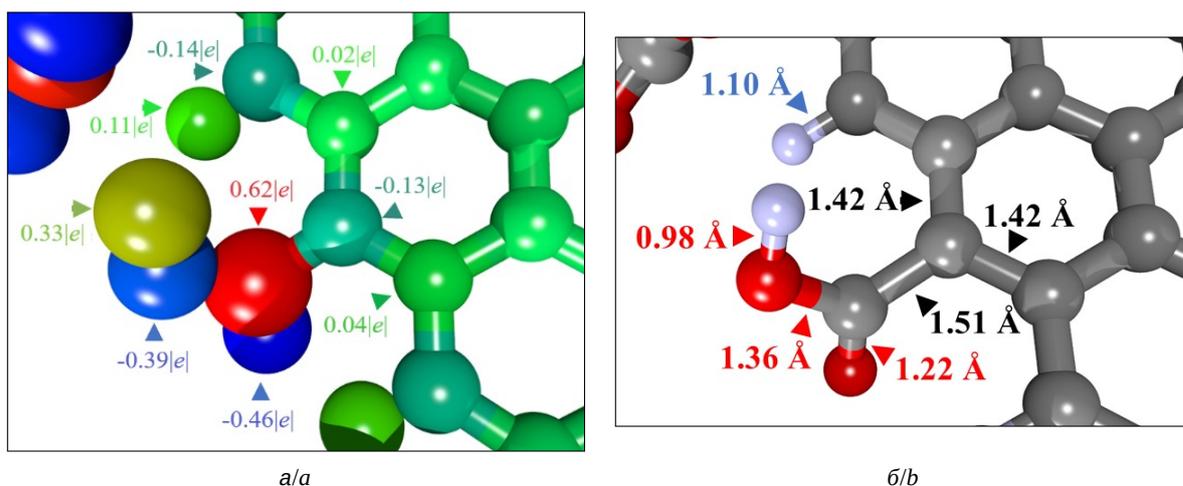


Рис. 5. Распределения парциальных зарядов (а) и длины связей С-С, С-О, О-Н и С-Н связей (б) для фрагмента атомной структуры дырчатого графена с посаженной СООН группой (цвет онлайн)

Fig. 5. Distributions of partial charges (a) and bond lengths of С-С, С-О, О-Н and С-Н bonds (b) for a fragment of the atomic structure of holey graphene with a planted СООН group (color online)



чественное сходство закономерностей трансфера заряда и изменения положения уровня Ферми дырчатого графена в двух рассмотренных случаях функционализации: функциональные группы отдают часть своего заряда на атомы дырчатого графена, в результате чего уровень Ферми смещается в направлении дна зоны проводимости (уменьшается по модулю). Значения переданного на дырчатый графен заряда и смещения уровня Ферми заметно различаются: при посадке C=O групп эти характеристики в 6 раз больше, чем при посадке COOH групп. Установленные количественные различия объясняются тем, что большая доля избыточного положительного заряда в системе «дырчатый графен+COOH группы» остается на атомах карбоксильной группы за счет того, что и углерод, и водород, отдают свой заряд кислороду, и гораздо меньшая его часть передается атомам дырчатого графена по причине более удаленного от него расположения функциональной группы, чем в случае карбонильной группы. Учитывая изложенные данные, можно сделать вывод о высокой чувствительности электронно-энергетических параметров дырчатого графена к функциональным группам, что важно учитывать при работе сенсорных устройств на его основе.

Список литературы / References

1. Dey A. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. *Materials Science and Engineering: B*, 2018, vol. 229, pp. 206–217. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.036>
2. Wong Y. C., Ang B. C., Haseeb A. S. M. A., Baharuddin A. A., Wong Y. H. Review – Conducting Polymers as Chemiresistive Gas Sensing Materials: A Review. *J. Electrochem. Soc.*, 2020, vol. 167, no. 3, article no. 037503. <https://doi.org/10.1149/2.0032003JES>
3. Liu X., Zheng W., Kumar R., Kumar M., Zhang J. Conducting polymer-based nanostructures for gas sensors. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, vol. 462, article no. 214517. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214517>
4. Choi J. H., Lee J., Byeon M., Hong T. E., Park H., Lee C. Y. Graphene-Based Gas Sensors with High Sensitivity and Minimal Sensor-to-Sensor Variation. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, vol. 3, no. 3, pp. 2257–2265. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b02378>
5. Ikram M., Bari M. A., Bilal M., Jamal F., Nabgan W., Haider J., Haider A., Nazir G., Khan A. D., Khan K., Tareen A. K., Khan Q., Ali G., Imran M., Caffrey E., Maqbool M. Innovations in the synthesis of graphene nanostructures for bio and gas sensors. *Biomaterials Advances*, 2023, vol. 145, article no. 213234. <https://doi.org/10.1016/j.bioadv.2022.213234>
6. Castro Neto A. H., Guinea F., Peres N. M. R., Novoselov K. S., Geim A. K. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 2009, vol. 81, pp. 109–162. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>
7. Xu W., Peeters F. M., Lu T. C. Dependence of resistivity on electron density and temperature in graphene. *Phys. Rev. B*, 2009, vol. 79, article no. 73403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.073403>
8. Li X., Wang X., Zhang L., Lee S., Dai H. Chemically Derived, Ultrasoft Graphene Nanoribbon Semiconductors. *Science*, 2008, vol. 319, iss. 5867, pp. 1229–1232. <https://doi.org/10.1126/science.1150878>
9. Jiang L., Fan Z. Design of advanced porous graphene materials: From graphene nanomesh to 3D architectures. *Nanoscale*, 2014, vol. 6, pp. 1922–1945. <https://doi.org/10.1039/C3NR04555B>
10. Bai J., Zhong X., Jiang S., Huang Y., Duan X. Graphene nanomesh. *Nat. Nanotechnol.*, 2010, vol. 5, pp. 190–194. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.8>
11. Zribi B., Castro-Arias J.-M., Decanini D., Gogneau N., Dragoë D., Cattoni A., Ouerghi A., Korri-Youssoufi H., Haghiri-Gosnet A.-M. Large area graphene nanomesh: An artificial platform for edge-electrochemical biosensing at the sub-attomolar level. *Nanoscale*, 2016, vol. 8, pp. 15479–15485. <https://doi.org/10.1039/C6NR04289A>
12. Yuan W., Li M., Wen Z., Sun Y., Ruan D., Zhang Z., Chen G., Gao Y. The Fabrication of Large-Area, Uniform Graphene Nanomeshes for High-Speed, Room-Temperature Direct Terahertz Detection. *Nanoscale Research Letters*, 2018, vol. 13, pp. 190. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2602-6>
13. Schmidt M. E., Iwasaki T., Muruganathan M., Haque M., Ngoc H. V., Ogawa S., Mizuta H. Structurally Controlled Large-Area 10 nm Pitch Graphene Nanomesh by Focused Helium Ion Beam Milling. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, vol. 10, pp. 10362–10368. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b00427>
14. Yang Y., Yang X., Liang L., Gao Y., Cheng H., Li X., Zou M., Ma R., Yuan Q., Duan X. Large-area graphene-nanomesh/carbon-nanotube hybrid membranes for ionic and molecular nanofiltration. *Science*, 2019, vol. 364, pp. 1057–1062. <https://doi.org/10.1126/science.aau5321>
15. Li F., Li Y., Zhao Y., Liu M., Kan E., Li Q., Wan Y. Synthesis of graphene nanomesh with symmetrical fractal patterns via hydrogen-free chemical vapor deposition. *Nanotechnology*, 2022, vol. 34, no. 4, article no. 045601. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac9d42>
16. Rajput N. S., Zadjali S. A., Gutierrez M., Esawi A. M. K., Teneiji M. A. Synthesis of holey graphene for advanced nanotechnological applications. *RSC Adv.*, 2021, vol. 11, pp. 27381–27405. <https://doi.org/10.1039/D1RA05157A>
17. Schneider M., Brouwer P. W. Density of states as a probe of electrostatic confinement in graphene. *Phys. Rev. B*, 2014, vol. 89, article no. 195437. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.205437>
18. Carpenter C., Christmann A. M., Hu L., Fampiou I., Muniz A. R., Ramasubramaniam A., Maroudas D. Elastic properties of graphene nanomeshes. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, vol. 104, article no. 141911. <https://doi.org/10.1063/1.4871304>
19. Martinazzo R., Casolo S., Tantardini G. F. Symmetry-induced band-gap opening in graphene superlattices. *Phys.*



- Rev. B, 2010, vol. 81, article no. 245420. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.245420>
20. Nguyen V. H., Nguyen M. C., Nguyen H.-V., Dollfus P. Disorder effects on electronic bandgap and transport in graphene-nanomesh-based structures. *Journal of Applied Physics*, 2013, vol. 113, article no. 013702. <https://doi.org/10.1063/1.4772609>
 21. Zhang J., Zhang W., Ragab T., Basaran C. Mechanical and electronic properties of graphene nanomesh heterojunctions. *Computational Materials Science*, 2018, vol. 153, pp. 64–72. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.06.026>
 22. Lee K. H., Kang D. J., Eom W., Lee H., Han T. H. Holey graphene oxide membranes containing both nanopores and nanochannels for highly efficient harvesting of water evaporation energy. *Chemical Engineering Journal*, 2022, vol. 430, article no. 132759. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132759>
 23. Lu A.-K., Li H.-Y., Yu Y. Holey graphene synthesized by electrochemical exfoliation for high-performance flexible microsupercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 2019, vol. 7, pp. 7852–7858. <https://doi.org/10.1039/C9TA00792J>
 24. Berrada S., Nguyen V. H., Querlioz D., Saint-Martin J., Alarcón A., Chassat C., Bournel A., Dollfus P. Graphene nanomesh transistor with high on/off ratio and good saturation behavior. *Applied Physics Letters*, 2013, vol. 103, article no. 183509. <https://doi.org/10.1063/1.4828496>
 25. Lin Y., Liao Y., Chen Z., Connell J. W. Holey graphene: a unique structural derivative of graphene. *Materials Research Letters*, 2017, vol. 5, iss. 4, pp. 209–234. <https://doi.org/10.1080/21663831.2016.1271047>
 26. Paul R. K., Badhulika S., Saucedo N. M., Mulchandani A. Graphene Nanomesh As Highly Sensitive Chemiresistor Gas Sensor. *Analytical Chemistry*, 2012, vol. 84, iss. 19, pp. 8171–8178. <https://doi.org/10.1021/ac3012895>
 27. Rabchinskii M. K., Ryzhkov S. A., Kirilenko D. A., Ulin N. V., Baidakova M. V., Shnitov V. V., Pavlov S. I., Chumakov R. G., Stolyarova D. Yu., Besedina N. A., Shvidchenko A. V., Potorochin D. V., Roth F., Smirnov D. A., Gudkov M. V., Brzhezinskaya M., Lebedev O. I., Melnikov V. P., Brunkov P. N. From graphene oxide towards aminated graphene: Facile synthesis, its structure and electronic properties. *Scientific Reports*, 2020, vol. 10, article no. 6902. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-63935-3>
 28. Jung I., Jang H. Y., Park S. Direct growth of graphene nanomesh using a Au nano-network as a metal catalyst via chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 2013, vol. 103, article no. 023105. <https://doi.org/10.1063/1.4813318>
 29. Zhang J., Song H., Zeng D., Wang H., Qin Z., Xu K., Pang A., Xie C. Facile synthesis of diverse graphene nanomeshes based on simultaneous regulation of pore size and surface structure. *Scientific Reports*, 2016, vol. 6, article no. 32310. <https://doi.org/10.1038/srep32310>
 30. Koh K. H., Mostaghimi A. H. B., Chang Q., Kim Y. J., Siahrostami S., Han T. H., Chen Z. Elucidation and modulation of active sites in holey graphene electrocatalysts for H₂O₂ production. *EcoMat.*, 2023, vol. 5, article no. e12266. <https://doi.org/10.1002/eom2.12266>
 31. Elstner M., Seifert G. Density functional tight binding. *Philos. Trans. Royal Soc. A*, 2014, vol. 372, article no. 20120483. <https://doi.org/10.1098/rsta.2012.0483>
 32. Hourahine B., Aradi B., Blum V., Bonafé F., Buccheri A., Camacho C., Cevallos C., Deshayé M. Y., Dumitrică T., Dominguez A., Ehlert S., Elstner M., van der Heide T., Hermann J., Irle S., Kranz J. J., Köhler C., Kowalczyk T., Kubař T., Lee I. S., Lutsker V., Maurer R. J., Min S. K., Mitchell I., Negre C., Niehaus T. A., Niklasson A. M. N., Page A. J., Pecchia A., Penazzi G., Persson M. P., Řezáč J., Sánchez C. G., Sternberg M., Stöhr M., Stuckenberg F., Tkatchenko A., Yu V. W.-z., Frauenheim T. DFTB+, a software package for efficient approximate density functional theory based atomistic simulations. *J. Chem. Phys.*, 2020, vol. 152, article no. 124101. <https://doi.org/10.1063/1.5143190>
 33. Zobelli A., Ivanovskaya V., Wagner P., Suarez-Martinez I., Yaya A., Ewels C. A comparative study of density functional and density functional tight binding calculations of defects in graphene. *Phys. Status Solidi B*, 2012, vol. 249, iss. 2, pp. 276–282. <https://doi.org/10.1002/pssb.201100630>
 34. Rappe A. K., Casewit C. J., Colwell K. S., Goddard W. A., Skiff W. M. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, vol. 114, pp. 10024–10035. <https://doi.org/10.1021/ja00051a040>
 35. Rabchinskii M. K., Shnitov V. V., Dideikin A. T., Aleksenskii A. E., Vul S. P., Baidakova M. V., Pronin I. I., Kirilenko D. A., Brunkov P. N., Weise J., Molodtsov S. L. Nanoscale Perforation of Graphene Oxide during Photoreduction Process in the Argon Atmosphere. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, vol. 12, iss. 49, pp. 28261–28269. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b08758>
 36. Feng T., Ruan X. Ultra-low thermal conductivity in graphene nanomesh. *Carbon*, 2016, vol. 101, pp. 107–113. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.01.082>
 37. Mulliken R. S. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. *J. Chem. Phys.*, 1955, vol. 23, pp. 1833–1840. <https://doi.org/10.1063/1.1740588>
 38. Glukhova O. E., Barkov P. V. A new method for determining energetically favorable landing sites of carboxyl groups during the functionalization of graphene nanomesh. *Letters on Materials*, 2021, iss. 12, no. 4, pp. 392–396. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2021-4-392-396>

Поступила в редакцию 19.12.2023; одобрена после рецензирования 22.02.2024; принята к публикации 05.03.2024
The article was submitted 19.12.2023; approved after reviewing 22.02.2024; accepted for publication 05.03.2024