

НАНОТЕХНОЛОГИИ, НАНОМАТЕРИАЛЫ И МЕТАМАТЕРИАЛЫ

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2025. Т. 25, вып. 4. С. 485–494

Izvestiya of Saratov University. Physics, 2025, vol. 25, iss. 4, pp. 485–494

<https://fizika.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-4-485-494>, EDN: XIORAE

Научная статья
УДК 538.915

Сенсорные свойства тонких пленок перфорированного графена, функционализированного COOH-группами: DFTB-исследование

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

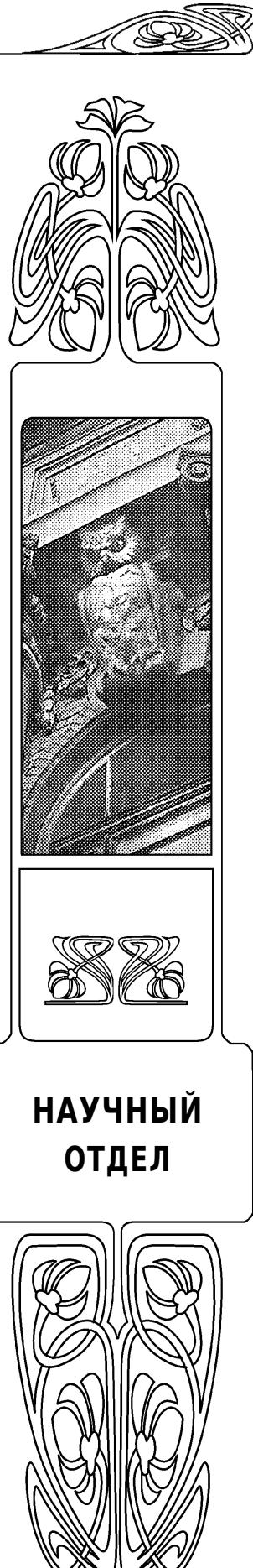
Слепченков Михаил Михайлович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры радиотехники и электродинамики, slepchenkovm@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4282-5620>, AuthorID: 712909

Глухова Ольга Евгеньевна, доктор физико-математических наук, ¹заведующий кафедрой радиотехники и электродинамики; ²ведущий научный сотрудник лаборатории биомедицинских нанотехнологий, glukhovaoe@sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5670-2058>, AuthorID: 33028

Аннотация. Перфорированный графен является одним из наиболее обсуждаемых представителей пористых 2D наноматериалов с позиции их многообещающих свойств и перспектив применения в наноэлектронике и наносенсорике. В рамках данной работы рассматриваются пленки перфорированного графена с почти круглыми отверстиями диаметром 1.2 нм, функционализированные карбоксильными (COOH) группами. Цель работы заключалась в оценке хеморезистивного отклика подобных пленок на молекулы газа NO₂, являющегося одним из загрязняющих воздух веществ. Для проведения исследования применялся квантовый метод функционала плотности в приближении сильной связи с самосогласованным вычислением заряда. Расчеты хеморезистивного отклика проводились в присутствии молекул воды на поверхности пленки функционализированного перфорированного графена (ФПГ) при температуре 300 К. Установлено, что величина отклика пленки составляет 87–93% в зависимости от числа адсорбируемых на поверхности перфорированного графена молекул NO₂ (от 1 до 6). Высокая хеморезистивная чувствительность исследуемых пленок объясняется резким снижением их сопротивления (на порядок) при посадке молекул NO₂. Наблюданное снижение сопротивления объясняется с позиции изменения электронного строения пленки и закономерностей квантового транспорта электронов в ней. Полученные результаты свидетельствуют о многообещающих перспективах применения пленок функционализированного перфорированного графена в газовой сенсорике для обнаружения загрязняющих веществ в воздухе.

Ключевые слова: хеморезистивный отклик, кислород-содержащие группы, уровень Ферми, метод функционала плотности в приближении сильной связи

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



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ

Для цитирования: Барков П. В., Слепченков М. М., Глухова О. Е. Сенсорные свойства тонких пленок перфорированного графена, функционализированного COOH-группами: DFTB-исследование // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2025. Т. 25, вып. 4. С. 485–494. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-4-485-494>, EDN: XIORAE

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

Article

Sensor properties of thin films of perforated graphene functionalized with COOH groups: DFTB study

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

Abstract. Background and Objectives: Currently, perforated graphene is one of the most discussed representatives of porous 2D nanomaterials from the standpoint of their promising properties and prospects for application in nanoelectronics and nanosensors. In this paper, we consider perforated graphene films with almost round holes with a diameter of 1.2 nm, functionalized with carboxyl (COOH) groups. The aim of the work was to study the chemoresistive response of such films to NO₂ gas molecules, which is one of the air pollutants. **Materials and Methods:** To conduct the study, we used the quantum density functional method in the tight-binding approximation with self-consistent charge calculation. Calculations of the chemoresistive response were carried out in the presence of water molecules on the surface of the functionalized perforated graphene film at a temperature of 300 K. **Results:** It has been found that the film response value is 87–93% depending on the number of NO₂ molecules adsorbed on the surface of the perforated graphene (from 1 to 6). The high chemoresistive sensitivity of the studied films is explained by a sharp decrease in its resistance (by an order of magnitude) when NO₂ molecules are deposited. The observed decrease in resistance is explained from the standpoint of changes in the electronic structure of the film and the laws of quantum electron transport in it. **Conclusion:** The results obtained indicate promising prospects for the use of functionalized perforated graphene films in a gas sensor for detecting pollutants in the air.

Keywords: chemoresistive response, oxygen-containing groups, Fermi level, density-functional tight-binding method

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

For citation: Barkov P. V., Slepchenkov M. M., Glukhova O. E. Sensor properties of thin films of perforated graphene functionalized with COOH groups: DFTB study. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2025, vol. 25, iss. 4, pp. 485–494 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-4-485-494>, EDN: XIORAE

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

Введение

В настоящее время интенсивно развивающимся направлением материаловедения является изучение пористых 2D наноматериалов [1]. Одним из наиболее перспективных представителей этого класса материалов является перфорированный графен (ПГ), имеющий структуру с массивом отверстий различных форм и размеров [2]. Ключевыми геометрическими параметрами, характеризующими структурные особенности ПГ, являются периодичность (L), определяемая как расстояние между центрами двух соседних отверстий, и ширина шейки (W), определяемая как наименьшее расстояние между краями двух соседних отверстий [3, 4]. Благодаря возможностям современных технологий синтеза, таких как нанолитография, фотокаталитическая резка, прямое облучение электронным/ионным пучком и другим, можно получать структуры ПГ с геометрическими параметрами

L и W, варьируемыми в широких пределах [5]. Наличие электронной структуры с настраиваемой шириной запрещенной зоны, высокая удельная площадь поверхности с многочисленными реакционными и адсорбционными центрами, а также превосходные фотокаталитические свойства [6, 7] предопределили повышенный интерес исследователей и разработчиков к ПГ [8, 9]. Одним из возможных применений ПГ в электронике является его использование в качестве проводящего канала при создании полевых транзисторов [3, 10, 11]. В работе [3] представлен прототип полевого транзистора на основе структур ПГ, изготовленных с помощью технологии литографии блок-сополимеров. Опытным путем было доказано, что, варьируя ширину шейки ПГ, можно управлять отношением токов включения и выключения I_{on}/I_{off} транзисторного устройства. Другой прототип полевого транзистора на основе нанолент ПГ с шириной



менее 10 нм, изготовленных с использованием наноимпринтной литографии, был предложен в работе [11]. В результате испытаний было обнаружено, что повысить показатель I_{on}/I_{off} можно за счет уменьшения ширины наноленты ПГ. Высокая скорость протекания поперечной диффузии ионов в структурах ПГ позволяет успешно использовать их в качестве электродов в системах накопления и хранения энергии с улучшенной производительностью [12, 13]. Путем легирования ПГ различными химическими элементами, в частности, азотом, фосфором и серой [14–16], можно повысить удельную емкость электрода на основе ПГ.

Еще одним многообещающим применением ПГ является наносенсорика. Высокая чувствительность электронно-энергетических и электропроводных характеристик ПГ к различного рода примесям открывает широкие возможности в области создания сенсорных устройств на его основе. В частности, на основе ПГ, функционализированного одноцепочечной ДНК, разработаны сенсорные устройства с быстрым откликом и восстановлением для обнаружения различных типов паров, в том числе карбоновых кислот, альдегидов, органофосфатов и взрывчатых веществ [17]. Функционированный азотом ПГ успешно проявил себя в роли чувствительного элемента высокоеффективного электрохимического датчика для определения фосфорорганических пестицидов, в том числе метиллпаратиона [18]. В настоящее время проводятся прогностические исследования методами *ab initio*, направленные на выявление закономерностей влияния различных газовых молекул на электронно-энергетические и сенсорные характеристики ПГ [19, 20]. В то же время, в этих работах моделирование процесса адсорбции молекул газа проводится на чистой поверхности ПГ. Однако, согласно известным экспериментальным данным, одним из конечных продуктов синтеза ПГ являются кислородсодержащие группы, как и в случае обычного графена [21–23]. Эти группы должны оказывать влияния на электронное строение и электронно-энергетические параметры ПГ в силу высокой электроотрицательности кислорода.

Целью данной работы является оценка хеморезистивного отклика ПГ, функционализированного карбоксильными (COOH) группами, на молекулы NO₂ с позиции оценки перспектив использования данного углеродного наноматериала в качестве чувствительного элемента газо-

вых сенсоров. Объектом исследования являются тонкие пленки ПГ с отверстиями почти круглой формы диаметром 1.2 нм.

1. Методы и подходы

В процессе исследования использовался метод функционала плотности в приближении сильной связи с самосогласованным вычислением зарядов (SCC-DFTB) [24], реализованный в программном пакете открытого доступа DFTB+ [25, 26]. Выбор метода SCC-DFTB обусловлен многоатомностью суперъячеек рассчитываемыхnanoструктур, которые содержат сотни атомов. При оптимизации атомной структуры суперъячеек проводилось разбиение обратного пространства по схеме Монхорста – Пака [27] с использованием сетки k -точек размером $4 \times 4 \times 1$. Оптимизация проводилась до тех пор, пока значения межатомных сил не становились менее 10^{-4} Н/а₀. Для описания вандер-ваальсового взаимодействия между COOH-группами, располагающими по краям отверстия ПГ, применялась схема коррекции дисперсии Леннарда–Джонса [28]. В рамках этой схемы дисперсия учитывается посредством потенциала Леннарда–Джонса между каждой парой атомов, а параметры потенциала взяты из модели Универсального силового поля (UFF).

Электропроводность исследуемых наноструктур рассчитывалась в рамках формализма Ландауэра–Буттикера [29] согласно формуле

$$G = 2e^2/h \int_{-\infty}^{\infty} T(E) F_T(E - E_F) dE, \quad (1)$$

где $T(E)$ – усреднённая функция пропускания электронов, E_F – уровень Ферми электродов, e^2/h – квант проводимости, F_T – функция теплового уширения энергетических уровней, определяемая как

$$F_T = \frac{1}{4k_B T} \operatorname{sech}^2 \left(\frac{E - E_F}{2k_B T} \right). \quad (2)$$

Коэффициент 2 перед интегралом учитывает спин. Функция пропускания электронов $T(E, k)$ определяется выражением вида

$$T(E, k) = \operatorname{Tr} (\Gamma_S(E, k) G_C^A(E, k) \Gamma_D(E, k) G_C^R(E, k)), \quad (3)$$

где $G_C^A(E, k)$ и $G_C^R(E, k)$ – опережающая и запаздывающая матрицы Грина, описывающие взаимодействие моделируемой системы с электродами; $\Gamma_S(E, k)$ и $\Gamma_D(E, k)$ – матрицы расширение электронных состояний электродов истока

и стока. Расчёты электропроводных характеристик исследуемых плёнок выполнялись в базисе *s*- и *p*-электронных орбиталей при температуре 300 К.

Хеморезистивный отклик *S* рассчитывался как относительное изменение электрического сопротивления

$$S = (R - R_0)/R_0 \cdot 100\%, \quad (4)$$

где *R* – сопротивление пленки ПГ при наличии молекул анализаторов на ее поверхности, *R*₀ – сопротивление пленки ПГ без молекул анализаторов на поверхности.

2. Атомистическая модель объекта исследования

Исходная суперъячейка плёнки ПГ из 186 атомов углерода представлена на рис. 1, а. Она имеет размеры 2.46 нм × 2.55 нм (по осям *X* и *Y*). Расширенный фрагмент плёнки ПГ, состоящий из четырех суперъячеек, изображен на рис. 1, б. Ширина шейки в направлении «zigzag» (вдоль оси *X*) гексагональной решетки составляет *W*_{*x*} = 0.74 нм, в направлении «armchair» (вдоль оси *Y*) – *W*_{*y*} = 0.99 нм. Диаметр отверстий почти круглой формы составляет ~1.2 нм. Все указанные геометрические параметры полностью отвечают известным экспериментальным данным по синтезу ПГ [30, 31].

Выбор отверстий почти круглой формы объясняется тем, что она является энергетически более выгодной по сравнению с прямоугольными и треугольными отверстиями [32].

Кислород-содержащие COOH-группы ковалентно присоединялись к атомам ПГ, расположенным по краям отверстия, поскольку в этой области присутствуют ненасыщенные углеродные связи, обладающие высокой реакционной способностью. Моделирование процесса пошаговой ковалентной функционализации ПГ проводилось с помощью оригинальной методики, подробно описанной в наших предыдущих работах [33, 34]. Согласно этой методике, COOH-группа должна присоединяться к атому углерода с наибольшей величиной избыточного отрицательного заряда, выбранному на основе рассчитанного по Малликену распределения парциального заряда по всем атомам суперъячейки. После добавления каждой новой COOH-группы это распределение пересчитывалось. Важным моментом при проведении пошаговой функционализации является обеспечение условия энергетически выгодного присоединения COOH-групп. Выполнение данного условия фиксировалось по величине энергии связи *E*_{*b*}, определяемой как разность полных энергий рассматриваемой системы и всех ее составных частей. Резуль-

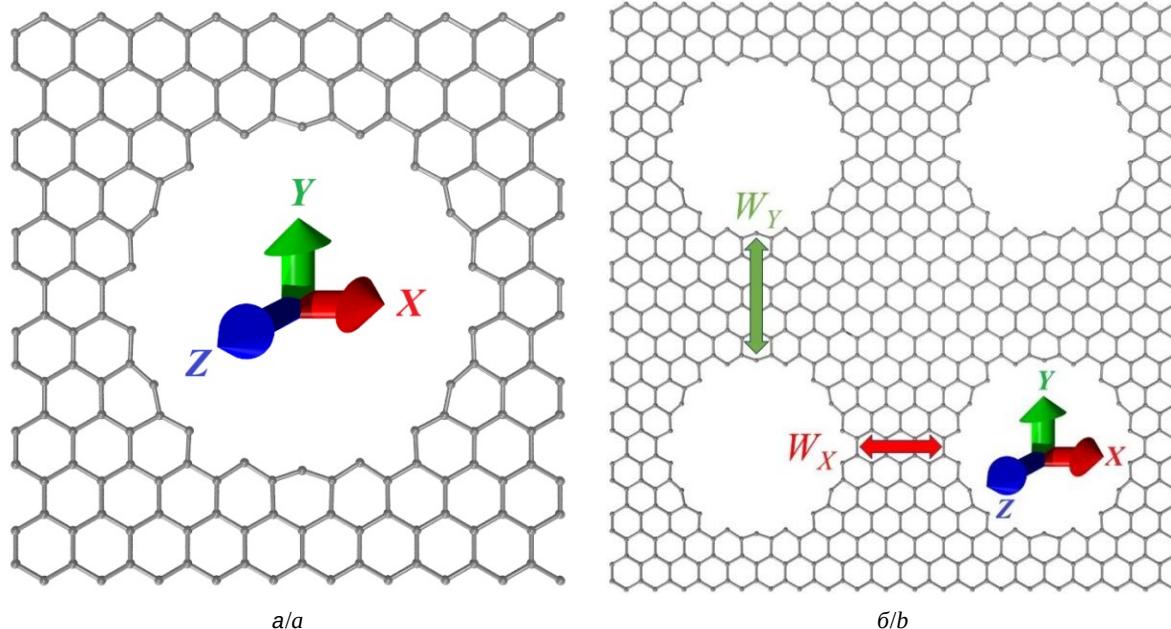


Рис. 1. Атомная структура перфорированного графена с почти круглыми отверстиями диаметром 1.2 нм: а – исходная суперъячейка; б – расширенный фрагмент, состоящий из четырех суперъячеек (цвет онлайн)

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



таты расчетов показали, что на разных этапах функционализации E_b принимает отрицательные значения в диапазоне от -0.083 эВ/атом до -0.023 эВ/атом. Следовательно, процесс ковалентного присоединения COOH-групп является энергетически выгодным для ПГ. На рис. 2 показана равновесная конфигурация суперъячейки ПГ с девятью присоединенными COOH-группами (полное насыщение атомов по краям отверстия).

Как видно из рис. 2, ближайшие соседи атомов ПГ, к которым присоединялись COOH-группы, насыщены атомами водорода. Это было сделано, для того чтобы избежать образования ненужных ковалентных связей между COOH-группами и ближайшими соседними углеродными атомами. Также следует отметить, что присоединение COOH-групп привело к заметному искривлению атомной сетки ПГ. В результате атомы углерода, к которым присоединялись CO-

OH-группы, располагаются уже не в базальной плоскости, а либо над ней, либо под ней.

3. Определение хеморезистивного отклика функционализированного перфорированного графена

Для определения хеморезистивного отклика исследуемых плёнок ПГ в условиях, соответствующих особенностям проведения реального эксперимента, моделирование адсорбции аналитов на поверхности ПГ должно проводиться с учетом наличия молекул воды (H_2O), всегда присутствующих в воздухе и влияющих на работу сенсора. В связи с этим было проведено моделирование взаимодействия ФПГ с молекулами H_2O . Посадка молекул H_2O осуществлялась по одной. При этом с добавлением каждой новой молекулы H_2O проводилась реоптимизация суперъячейки ФПГ, которая включала оптимизацию координат молекул H_2O и их положение относительно поверхности ПГ. По результатам

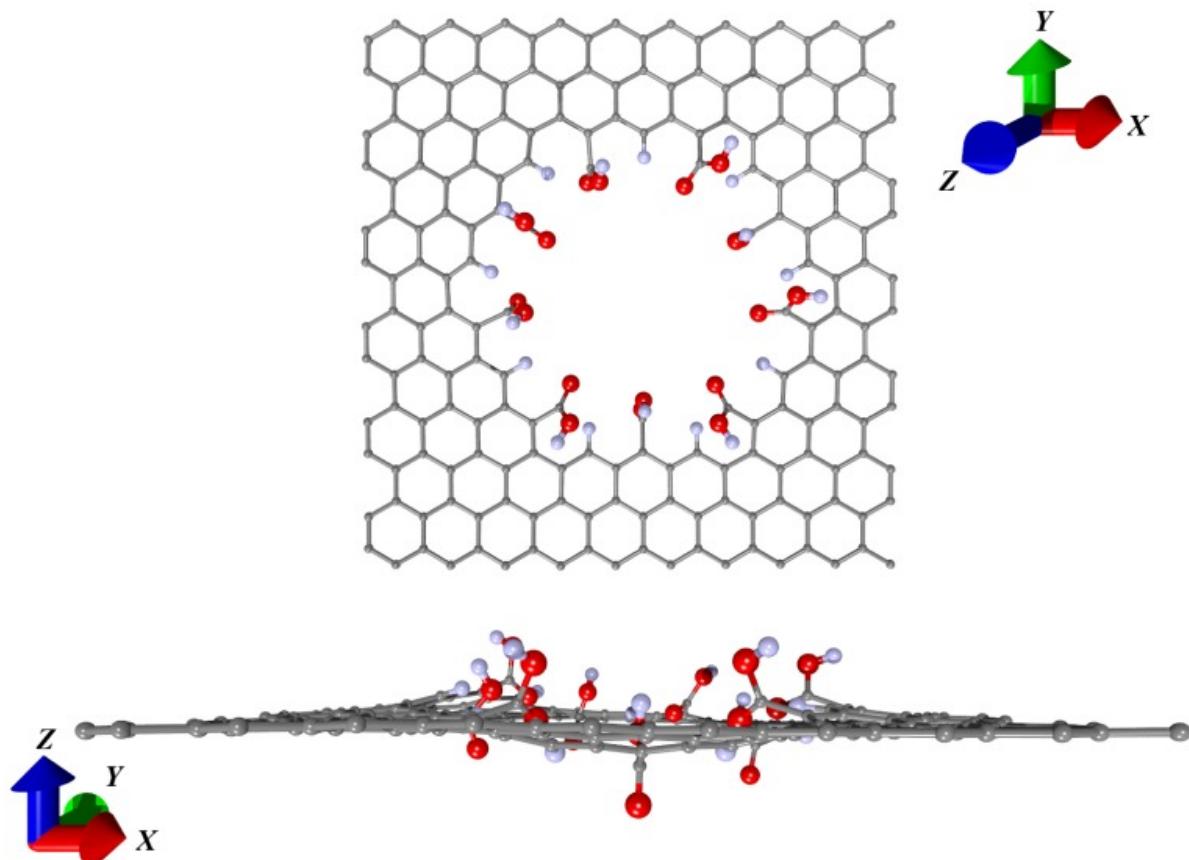


Рис. 2. Супер-ячейка перфорированного графена, функционализированного девятью COOH-группами (вид сбоку и вид сверху) (цвет онлайн)

Fig. 2. Supercell of perforated graphene functionalized with nine COOH groups (side view and top view) (color online)

проведенных расчетов было установлено, что в первую очередь молекулы H_2O присоединялись к COOH-группам и уже потом постепенно заполняли свободную поверхность ПГ вокруг отверстия, а также закрывали и само отверстие. На рис. 3, *а* показана суперъячейка ФПГ с 18 молекулами H_2O . Данная концентрация молекул H_2O соответствует известным экспериментальным данным [35]. Результаты расчета энергии связи показали, что добавление такого количества молекул H_2O является энергетически выгодным ($E_b = -0.003$ эВ/атом). Распределение парциального заряда по Малликену (рис. 3, *б*) показало, что молекулы H_2O отдают часть своего заряда ($0.17|e|$) поверхности ПГ, что делает её носителем избыточного электронного заряда.

Далее осуществлялось моделирование адсорбции анализаторов на поверхности ФПГ в присутствии молекул H_2O . В качестве анализаторов были выбраны молекулы диоксида азота NO_2 , являющиеся одним из основных газов, вызывающих загрязнение воздуха. Посадка молекул NO_2 производилась по одной с выполнением реоптимизации суперъячейки ФПГ для поиска наиболее энергетически выгодного расположения анализаторов. Критерием выгодного по энергии расположения молекул NO_2 являлось, как и в случае молекул H_2O , значение энергии связи E_b . В рамках выполненных численных экспериментов был рассмотрен процесс поочередной посадки 6 молекул NO_2 . Величина E_b в ходе последовательного добавления молекул NO_2 менялась в диапазоне от -0.012 до -0.001 эВ/атом.

На рис. 4, *а* показана суперъячейка ФПГ с 18 молекулами H_2O и 6 молекулами NO_2 . Видно, что все анализаторы находятся в окружении молекул H_2O , заполняя пустоты между ними. Взаимодействие между системой «ФПГ+18 H_2O » и анализаторами сопровождалось трансфером заряда между ними, динамику которого можно проследить по рассчитанным распределениям парциального заряда, представленным на рис. 4, *б*–*ж*. Можно отметить, что при добавлении каждой молекулы NO_2 система «ФПГ+18 H_2O » отдает часть своего заряда анализаторам. Суммарная величина переданного парциального заряда составила $0.35|e|$ для случая 6 молекул NO_2 .

В таблице представлены результаты расчета хеморезистивного отклика *S* системы «ФПГ + 18 H_2O » после добавления каждой из шести молекул NO_2 . Наряду со значениями отклика *S* таблица также содержит значения сопротивлений системы «ФПГ + 18 H_2O » до и после адсорбции молекул NO_2 . Из данных таблицы следует, что система «ФПГ + 18 H_2O » характеризуется высокой чувствительностью к рассматриваемым анализаторам. Величина *S* составляет 87.1% уже после добавления одной молекулы NO_2 . Увеличение числа анализаторов не сильно сказывается на величине отклика *S*, который изменяется в узком диапазоне 88–93%, что объясняется близкими значениями сопротивлений системы «ФПГ + 18 H_2O » с разным числом адсорбируемых анализаторов. Как следует из таблицы, высокая хеморезистивная чувствительность системы «ФПГ + 18 H_2O » к молекулам NO_2 объ-

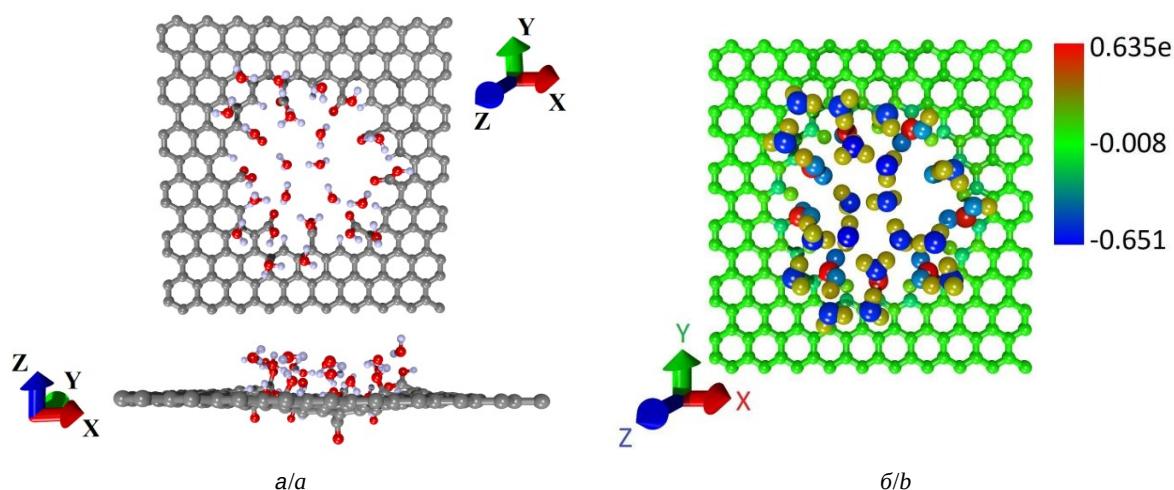


Рис. 3. Функционализированный COOH-группами перфорированный графен с 18 молекулами H_2O : суперъячейка (вид сверху и вид сбоку) (*а*); распределение парциального заряда по Малликену по атомам суперъячейки (*б*) (цвет онлайн)
Fig. 3. Perforated graphene functionalized with COOH groups with 18 H_2O molecules: super-cell (top view and side view) (*a*), distribution of partial charge according to Mulliken by atoms of the super-cell (*b*) (color online)

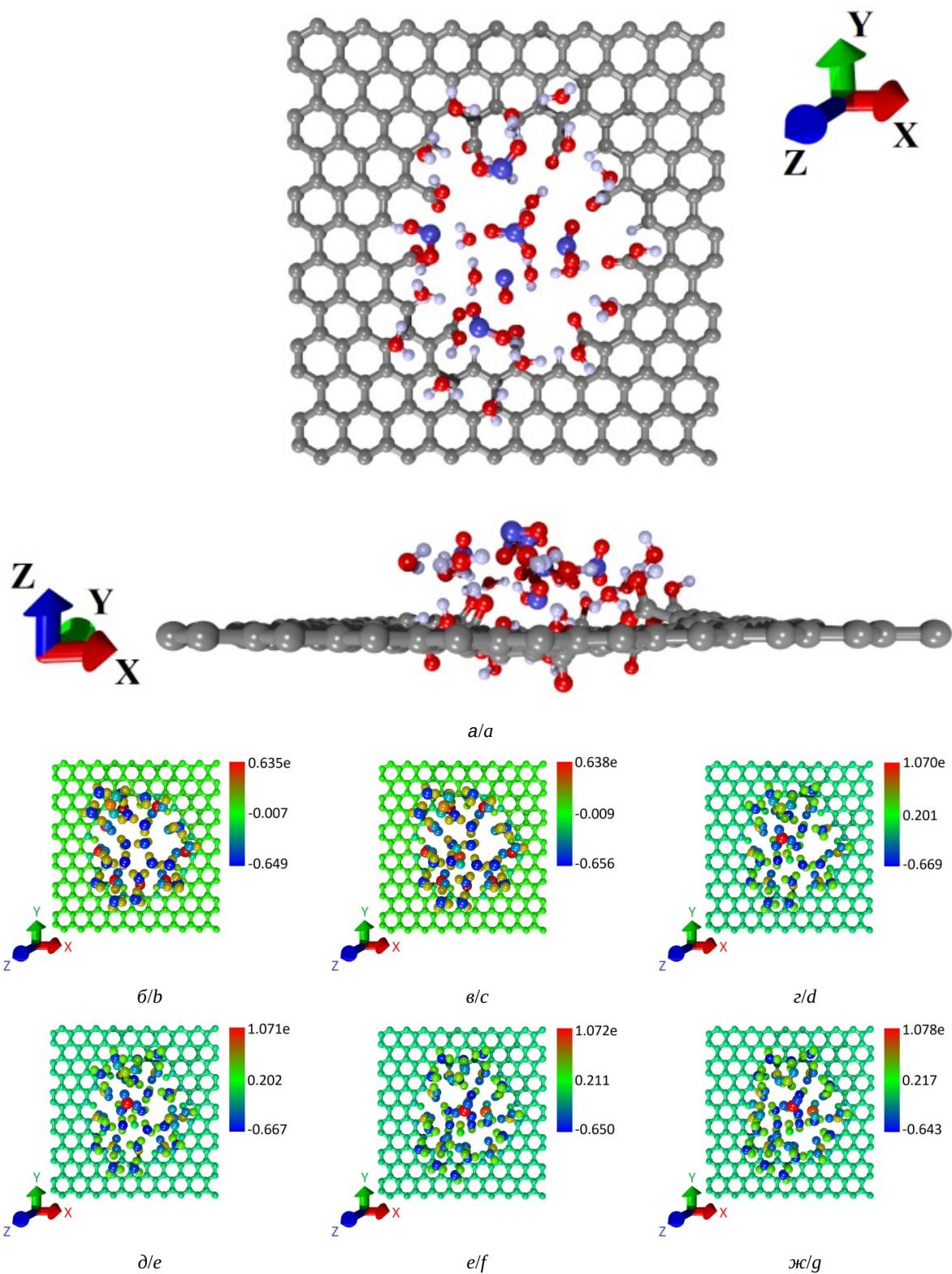


Рис. 4. Функционализированный COOH-группами перфорированный графен при наличии 18 молекул H₂O и анализаторов: а – суперъячейка с 6 молекулами NO₂ (вид сверху и вид сбоку); б–ж – карты распределений парциальных зарядов по Малликену для атомов суперъячейки в ходе последовательного добавления молекул NO₂ от 1 до 6. Шкала показывает величину парциального заряда (цвет онлайн):

Fig. 4. COOH-functionalized perforated graphene in the presence of 18 H₂O molecules and analytes: supercell with 6 NO₂ molecules (top view and side view) (a), maps of Mulliken partial charge distributions for supercell atoms during sequential addition of NO₂ molecules from 1 to 6. The scale shows the magnitude of the partial charge (b–g) (color online)

Электрофизические характеристики системы «Функционализированный перфорированный графен с 18 молекулами H_2O » при последовательном добавлении 6 молекул NO_2

Electrophysical characteristics of the system “Functionalized perforated graphene by 18 H_2O molecules” with the sequential addition of 6 NO_2 molecules

Структура / Structure	Электрическое сопротивление, кОм / Electrical resistance, kOhm	Хеморезистивный отклик $S, \%$ / Chemoresistive response $S, \%$	Уровень Ферми $E_F, \text{эВ}$ / Fermi Level E_F, eV
ПГ + COOH + 18H ₂ O	198.6	—	-4.75
ПГ + COOH + 18H ₂ O + 1NO ₂	24.2	87.8	-5.16
ПГ + COOH + 18H ₂ O + 2NO ₂	13.3	93.2	-5.01
ПГ + COOH + 18H ₂ O + 3NO ₂	21.5	89.1	-5.16
ПГ + COOH + 18H ₂ O + 4NO ₂	21.5	89.1	-5.16
ПГ + COOH + 18H ₂ O + 5NO ₂	21.6	89.1	-5.15
ПГ + COOH + 18H ₂ O + 6NO ₂	23.3	88.2	-5.16

ясняется тем, что посадка даже одной молекулы аналита привела к снижению сопротивления системы на порядок. Для того чтобы понять, с чем связано такое изменение сопротивления, в таблице показано, как меняется значение уровня Ферми E_F системы «ФПГ + 18 H_2O » по мере добавления анализаторов. Можно заметить, что посадка одной молекулы NO_2 привела к возрастанию по модулю значения уровня Ферми на 0.4 эВ, который смещается в направлении потолка валентной зоны, что свидетельствует о расширении зоны проводимости. Увеличение числа анализаторов почти не приводит к изменениям в положении уровня Ферми за исключением случая с 2 молекулами NO_2 , когда уровень Ферми по модулю уменьшился на 0.1 эВ, что привело к увеличению отклика S с 87 до 93%.

Причины резкого изменения сопротивления системы «ФПГ + 18 H_2O » при добавлении одной молекулы NO_2 и последующего его постоянства при увеличении числа анализаторов можно увидеть и на графиках функции пропускания электронов $T(E)$, показанных на рис. 5 для каждого из случаев посадки. Из графиков видно, что в отсутствии анализаторов функция $T(E)$, определяющая число доступных каналов проводимости для транспорта электронов, обращается в нуль на уровне Ферми (-4.75 эВ), а при посадке одной молекулы NO_2 $T(E)$ на уровне Ферми (-5.16 эВ) достигает своего максимума, равного единице, который сохраняется и при посадке большего числа молекул NO_2 .

Таким образом, плёнка ПГ, функционализированного COOH-группами, при наличии молекул воды обладает высокой хеморезистивной чувствительностью к молекулам NO_2 , что объясняется смещением уровня Ферми в ее элек-

тронной структуре и, как следствие, увеличением значения функции $T(E)$ на уровне Ферми.

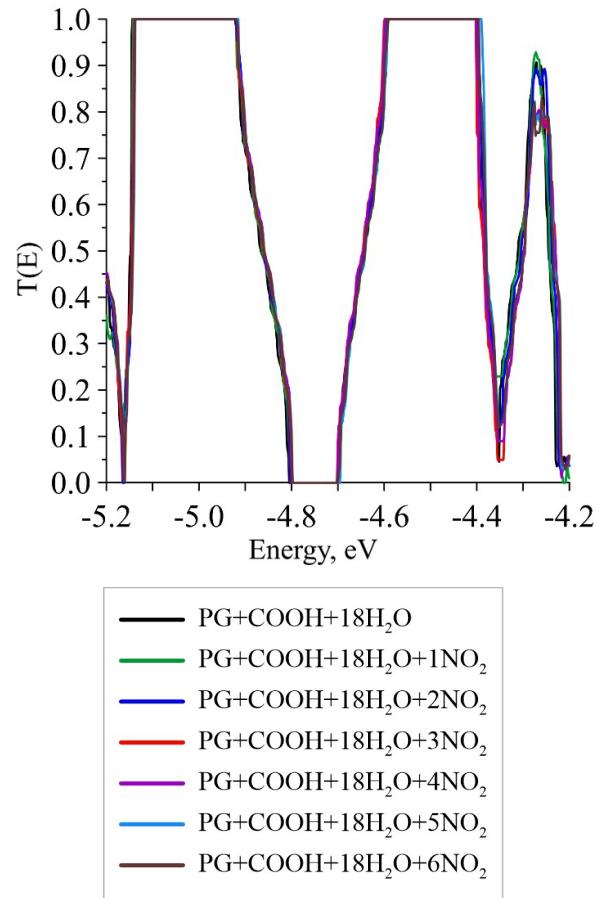


Рис. 5. Функция пропускания электронов системы «Функционализированный COOH-группами перфорированный графен с 18 молекулами H_2O » с разным числом молекул NO_2 (цвет онлайн)

Fig. 5 Electron transmission function of the system “Perforated graphene functionalized with COOH groups with 18 H_2O molecules” with different number of NO_2 molecules (color online)



Заключение

Проведённое исследование продемонстрировало высокую эффективность функционализированного карбоксильными группами перфорированного графена в качестве чувствительного элемента для детектирования диоксида азота (NO_2). Метод SCC DFTB позволил достоверно смоделировать поведение сложной системы, включающей гидратированную поверхность ПГ с контролируемыми геометрическими параметрами (диаметр пор, ширина шейки), что соответствует экспериментально синтезированным образцам. Ключевым результатом работы стало установление механизма хеморезистивного отклика: уже при адсорбции одной молекулы NO_2 наблюдается резкое снижение сопротивления, обусловленное смещением уровня Ферми на 0.4 эВ и достижению функции пропускания $T(E)$ электронов своего максимума на уровне Ферми.

Также важным фактором был учёт реалистичных условий эксплуатации сенсора – моделирование адсорбции NO_2 в присутствии 18 молекул воды показало энергетическую выгодность такого взаимодействия ($E_b = -0.003$ эВ/атом) и выявило перенос заряда 0.35 |e| от ПГ к аналиту. Высокий показатель величины хеморезистивного отклика (87–93%) даже при малых концентрациях анализаторов на поверхности пленки ФПГ позволяет говорить о многообещающих перспективах использования данной структурной модификации графена в качестве чувствительного элемента высокоселективного сенсора диоксида азота.

Список литературы / References

1. Wang D., Dou Y., Zhang X., Bi K., Panneerselvam I. R., Sun H., Jiang X., Dai R., Song K., Zhuang H., Lu Y., Wang Y., Liao Y., Ding L., Nian Q. Manufacturing and applications of multi-functional holey two-dimensional nanomaterials – A Review. *Nano Today*, 2024, vol. 55, art. 102162. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2024.102162>
2. Nazarian-Samani M., Haghagh-Shishavan S., Nazarian-Samani M., Kashani-Bozorg S. F., Ramakrishna S., Kim K.-B. Perforated two-dimensional nanoarchitectures for next-generation batteries: Recent advances and extensible perspectives. *Progr. Mater. Sci.*, 2021, vol. 116, art. 100716. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100716>
3. Bai J., Zhong X., Jiang S., Duan X. Graphene nanomesh. *Nature Nanotechnology*, 2010, vol. 5, pp. 190–194. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.8>
4. Yang J., Ma M., Li L., Zhang Y., Huang W., Dong X. Graphene nanomesh: New versatile materials. *Nanoscale*, 2014, vol. 6, pp. 13301–13313. <https://doi.org/10.1039/C4NR04584J>
5. 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>
6. Ma R., Zhou Y., Bi H., Yang M., Wang J., Liu Q., Huang F. Multidimensional graphene structures and beyond: Unique properties, syntheses and applications. *Progr. Mater. Sci.*, 2020, vol. 113, art. 100665. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100665>
7. Lin Y., Liao Y., Chen Zh., Connell J. W. Holey graphene: a unique structural derivative of graphene. *Mater. Res. Lett.*, 2017, vol. 5, pp. 209–234. <https://doi.org/10.1080/21663831.2016.1271047>
8. Liu T., Zhang L., Cheng B., Hu X., Yu J. Holey Graphene for Electrochemical Energy Storage. *Cell Reports Phys. Sci.*, 2020, vol. 1, art. 100215. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2020.100215>
9. Yang K., Li J., Zhou L., Zhang T., Fu L. Synthetic strategies of two-dimensional porous materials towards highly effective catalysts. *Flat Chem.*, 2019, vol. 15, art. 100109. <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2019.100109>
10. Kim M., Safron N. S., Han E., Arnold M. S., Gopalan P. Fabrication and Characterization of Large-Area, Semiconducting Nanoperforated Graphene Materials. *Nano Lett.*, 2010, vol. 10, pp. 1125–1131. <https://doi.org/10.1021/nl9032318>
11. Liang X., Jung Y. S., Wu S., Ismach A., Olynick D. L., Cabrini S., Bokor J. Formation of Bandgap and Subbands in Graphene Nanomeshes with Sub-10 nm Ribbon Width Fabricated via Nanoimprint Lithography. *Nano Lett.*, 2010, vol. 10, pp. 2454–2460. <https://doi.org/10.1021/nl100750v>
12. Yang C.-H., Huang P.-L., Luo X.-F., Wang C.-H., Li C., Wu Y.-H., Chang J.-K. Holey Graphene Nanosheets with Surface Functional Groups as High-Performance Supercapacitors in Ionic-Liquid Electrolyte. *Chem. Sus. Chem.*, 2015, vol. 8, pp. 1779–1786. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500030>
13. Sammed K. A., Pan L., Asif M., Usman M., Cong T., Amjad F., Imran M. A. Reduced holey graphene oxide film and carbon nanotubes sandwich structure as a binder-free electrode material for supercapacitor. *Sci. Rep.*, 2020, vol. 10, art. 2315. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-58162-9>
14. Su F., Zheng S., Liu F., Zhang X., Su F., Wu Z.-S. Nitrogen-doped holey graphene nanoscrolls for high-energy and high-power supercapacitors. *Chin. Chem. Lett.*, 2021, vol. 32, pp. 914–917. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2020.07.025>
15. Jeong J. H., Lee G.-W., Kim Y. H., Choi Y. J., Roh K. C., Kim K.-B. A holey graphene-based hybrid supercapacitor. *Chem. Eng. J.*, 2019, vol. 378, art. 122126. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122126>
16. Yang D., Xu B., Zhao Q., Zhao X. S. Three-dimensional nitrogen-doped holey graphene and transition metal oxide composites for sodium-ion batteries. *J.*



- Mater. Chem. A*, 2019, vol. 7, pp. 363–371. <https://doi.org/10.1039/C8TA09188A>
17. Esfandiar A., Kybert N. J., Dattoli E. N., Han G. H., Lerner M. B., Akhavan O., Irajizad A., Johnson A. T. C. DNA-decorated graphene nanomesh for detection of chemical vapors. *Applied Physics Letters*, 2013, vol. 103, art. 183110. <https://doi.org/10.1063/1.4827811>
18. Chen Z., Zhang Y., Yang Y., Shi X., Zhang L., Jia G. Hierarchical nitrogen-doped holey graphene as sensitive electrochemical sensor for methyl parathion detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, vol. 336, art. 129721. <https://doi.org/10.1002/cssc.201501169>
19. Eldeeb M. S., Fadlallah M. M., Martyna G. J., Maarouf A. A. Doping of large-pore crown graphene nanomesh. *Carbon*, 2018, vol. 133, pp. 369–378. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.03.048>
20. Huang L., Miao S., Wang X., Yang X. DFT study of gas adsorbing and electronic properties of unsaturated nanoporous graphene. *Molecular Simulation*, 2020, vol. 46, pp. 853–863. <https://doi.org/10.1080/08927022.2020.1778171>
21. Rabchinskii M. K., Saveliev S. D., Stolyarova D. Yu., Brzhezinskaya M., Kirilenko D. A., Baidakova M. V., Ryzhkov S. A., Shnitov V. V., Sysoev V. V., Brunkov P. N. Modulating nitrogen species via N-doping and post annealing of graphene derivatives: XPS and XAS examination. *Carbon*, 2021, vol. 182, pp. 593–604. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.06.057>
22. Shnitov V. V., Rabchinskii M. K., Brzhezinskaya M., Stolyarova D. Yu., Pavlov S. V., Baidakova M. V., Shvidchenko A. V., Kislenko V. A., Kislenko S. A., Brunkov P. N. Valence band structure engineering in graphene derivatives. *Small*, 2021, vol. 17, art. 2104316. <https://doi.org/10.1002/smll.202104316>
23. Barkov P. V., Slepchenkov M. M., Glukhova O. E. Electrophysical properties of thin films of perforated graphene functionalized with carbonyl groups. *Technical Physics*, 2024, vol. 94, iss. 3, pp. 426–432 (in Russian).
24. Elstner M., Porezag D., Jungnickel G., Elsner J., Haugk M., Frauenheim Th., Suhai S., Seifert G. Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties. *Phys. Rev. B*, 1998, vol. 58, pp. 7260–7268. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.7260>
25. Aradi B., Hourahine B., Frauenheim Th. DFTB+, a sparse matrix-based implementation of the DFTB method. *J. Phys. Chem. A*, 2007, vol. 111, iss. 26, pp. 5678–5684. <https://doi.org/10.1021/jp070186p>
26. Hourahine B., Aradi B., Blum V., Bonafé F., Buccheri A., Camacho C., Cevallos C., Deshaye 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. et al. DFTB+, a software package for efficient approximate density functional theory based atomistic simulations. *J. Chem. Phys.*, 2020, vol. 152, iss. 12, art. 124101. <https://doi.org/10.1063/1.5143190>
27. Elstner M., Seifert G. Density functional tight binding. *Philos. Trans. Royal Soc. A*, 2014, vol. 372, art. 20120483. <https://doi.org/10.1098/rsta.2012.0483>
28. Monkhorst H. J., Pack J. D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Phys. Rev. B*, 1976, vol. 13, pp. 5188–5192. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
29. Datta S. *Quantum Transport: Atom to Transistor*. Cambridge, Cambridge University Press, 2005. xiv + 404 p.
30. 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. *J. Phys. Chem. C*, 2016, vol. 12, pp. 28261–28269. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b08758>
31. Sakkaki B., Saghai H. R., Darvish G., Khatir M. Electronic and optical properties of passivated graphene nanomeshes: An ab initio study. *Opt. Mater.*, 2021, vol. 122, art. 111707. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111707>
32. Zhang J., Zhang W., Ragab T., Basaran C. Mechanical and electronic properties of graphene nanomesh heterojunctions. *Comp. Mater. Sc.*, 2018, vol. 153, pp. 64–72. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.06.026>
33. 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, no. 4, pp. 392–396. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2021-4-392-396>
34. Slepchenkov M. M., Barkov P. V., 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/10.18500/1817-3020-2024-2-114-125>
35. Rabchinskii M. K., Sysoev V. V., Glukhova O. E., Brzhezinskaya M., Stolyarova D. Yu., Varezhnikov A. S., Solomatin M. A., Barkov P. V., Kirilenko D. A., Pavlov S. I., Baidakova M. V., Shnitov V. V., Struchkov N. S., Nefedov D. Yu., Antonenko A. O., Cai P., Liu Z., Brunkov P. N. Guiding graphene derivatization for the on-chip multisensor arrays: From the synthesis to the theoretical background. *Adv. Mater. Technol.*, 2022, vol. 7, art. 2101250. <https://doi.org/10.1002/admt.202101250>

Поступила в редакцию 14.04.2025; одобрена после рецензирования 19.06.2025; принята к публикации 10.07.2025; опубликована 28.11.2025

The article was submitted 14.04.2025; approved after reviewing 19.06.2025; accepted for publication 10.07.2025; published 28.11.2025