

УДК 544.23:539.2

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2026-16-2-75-89>



Исследование процессов взаимодействия графена, модифицированного бором, с атомами щелочных металлов

С.В. Борознин¹✉, И.А. Челнынецв¹

¹ Волгоградский государственный университет
пр. Университетский, д. 100, г. Волгоград 400062, Российская Федерация

✉ e-mail: fna-241_588792@volsu.ru

Резюме

Цель – изучение механизмов адсорбции атомов Li, Na и K на бороуглеродных нанослоях BC, BC₃ и BC₅ с периодическим замещением углерода бором и оценка влияния концентрации бора на энергетические и электронные характеристики, определяющие сенсорный отклик.

Методы. Расчёты выполнены в рамках теории функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP и базиса 6-31G для кластерных моделей нанослоёв. Разорванные связи на границе кластера компенсировали атомами водорода для минимизации влияния краевых эффектов. Адсорбцию моделировали пошаговым сближением атомов щелочных металлов к трём ключевым центрам поверхности (центр гексагона, над атомом C, над атомом B) с шагом 0,2 Å в диапазоне 3,2 Å до равновесных расстояний. По рассчитанным значениям потенциальной энергии строили энергетические профили, определяли равновесные расстояния и энергии взаимодействия.

Результаты. Для всех систем получены устойчивые адсорбционные комплексы: равновесные конфигурации соответствуют отрицательным энергиям взаимодействия, а энергетически предпочтительным адсорбционным центром является центр гексагона. Энергия взаимодействия достигает максимальных по модулю значений для нанослоя BC₅ (до –3,04 эВ для Li, –2,44 эВ для Na и –2,71 эВ для K). Перенос заряда носит выражено донорный характер: атомы металлов приобретают положительный заряд (+0,40...+0,86 e), тогда как атомы бора на поверхности могут аккумулировать отрицательный заряд (до –0,86 e); в спектрах плотности электронных состояний фиксируется появление дополнительных состояний вблизи дна зоны проводимости и смещение уровня Ферми. Максимальная ширина запрещённой зоны характерна для структуры BC₃ (1,25–1,40 эВ).

Заключение. Все бороуглеродные нанослои демонстрируют энергетически выгодную адсорбцию щелочных металлов. Изменение концентрации бора позволяет управлять энергией взаимодействия и электронными характеристиками, что важно для задач сенсорного и сорбционного характера.

Ключевые слова: бороуглеродные нанослои; примеси атомов бора; чувствительные свойства; функционализация; щелочные металлы; полупроводники; запрещенная зона.

Конфликт интересов: Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

Для цитирования: Борознин С.В., Челнынецв И.А. Исследование процессов взаимодействия графена, модифицированного бором, с атомами щелочных металлов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2026. Т. 16, № 2. С. 75-89. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2026-16-2-75-89>.

Поступила в редакцию 06.04.2026

Подписана в печать 25.05.2026

Опубликована 30.06.2026

Study of the interaction between Boron-doped graphene and alkali metal atoms

Sergey V. Boroznin¹✉, Ivan A. Chelnintsev¹

¹ Volgograd State University
100 Universitetskii Ave., Volgograd 400062, Russian Federation

✉ e-mail: fna-241_588792@volsu.ru

Abstract

Purpose. To study the adsorption mechanisms of Li, Na, and K atoms on Boron-Carbon nanolayers (BC , BC_3 , and BC_5) with periodic substitution of Carbon by Boron, and to evaluate the effect of Boron concentration on the energetic and electronic characteristics governing the sensor response.

Methods. The calculations were performed within density functional theory using the hybrid B3LYP functional and the 6-31G basis set for cluster models of the nanolayers. Dangling bonds at the cluster edges were passivated with hydrogen atoms to minimize edge effects. Adsorption was modeled by stepwise approach of alkali metal atoms toward three key surface sites (hexagon center, above a C atom, and above a B atom) with a step of 0.2 Å from 3.2 Å down to the equilibrium separations. Energy profiles were constructed from the computed potential energies, and the equilibrium distances and interaction energies were determined.

Results. Stable adsorption complexes were obtained for all systems: the equilibrium configurations exhibit negative interaction energies, and the hexagon center is the energetically preferred adsorption site. The interaction energy attains the largest magnitudes for the BC_5 nanolayer (up to -3.04 eV for Li, -2.44 eV for Na, and -2.71 eV for K). The charge transfer has a pronounced donor character: the metal atoms acquire a positive charge ($+0.40$ to $+0.86$ e), whereas surface boron atoms can accumulate negative charge (down to -0.86 e). The density-of-states spectra show the emergence of additional states near the conduction band minimum and a shift of the Fermi level. The widest band gap is characteristic of BC_3 (1.25 – 1.40 eV).

Conclusion. All Boron-Carbon nanolayers exhibit energetically favorable adsorption of alkali metals. Varying the boron concentration makes it possible to tune the interaction energy and electronic characteristics, which is important for sensing and sorption applications.

Keywords: Boron-Carbon nanolayers; Boron doping; sensing properties; functionalization; alkali metals; semiconductors; band gap.

Conflict of interest: The Authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

For citation: Boroznin S.V., Chelnintsev I.A.. Study of the interaction between Boron-doped graphene and alkali metal atoms. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2026;16(2):75-89. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2026-16-2-75-89>.

Received 06.04.2026

Accepted 25.05.2026

Published 30.06.2026

Введение

Современные сенсоры всё чаще требуют материалов, которые сочетают простоту изготовления [1], стабильность эксплуатации, высокую чувствительность и технологичность производства [2]. В этом контексте углеродные наноматериалы привлекают значительный исследователь-

ский интерес благодаря уникальному сочетанию свойств, включая высокую удельную поверхность, превосходную электропроводность и термическую стабильность [3]. Эти характеристики открывают широкие перспективы для создания нового поколения сенсоров и функциональных устройств [4].

Помимо сенсорики, углеродные наноматериалы (в том числе на основе графенокисидных нанокомпозитов и углеродных квантовых точек) активно применяются в задачах очистки среды [5] и фотокаталитического разложения загрязнителей [6].

Для целенаправленного управления свойствами углеродных структур активно используется стратегия легирования гетероатомами [7]. Среди них бор занимает особое положение, что обусловлено близостью его атомного радиуса к углероду, обеспечивающей минимальные искажения при встраивании в кристаллическую решетку [8]. Замещение атомов углерода бором, обладающим меньшей электроотрицательностью, инициирует перераспределение электронной плотности и модификацию электронной структуры материала [9]. Это приводит к появлению локализованных электрон-дефицитных областей вблизи атомов бора, что существенно усиливает связывание полярных молекул и атомов металлов [10]. Данный механизм создает основу для прецизионной настройки свойств материала: варьируя концентрацию и распределение боровых центров, можно целенаправленно оптимизировать адсорбционные и электрохимические характеристики для конкретных приложений [11].

Таким образом, борированные углеродные нанослои (БУНС) представляют собой перспективную платформу для создания эффективных сенсорных устройств [12], сочетая большую удельную поверхность, управляемую электронную структуру и отработанную методологию синтеза [13]. Их повышенная активность в процессах сорбции различных атомов и молекул открывает широкие возможности для применения в качестве чувствительных элементов и материалов для электродов, а формируемая электронная неоднородность существенно улучшает функциональные характеристики [14].

Особый практический интерес представляет взаимодействие БУНС с щелочными металлами – литием, натрием и калием, играющими ключевую роль в развитии современных энергетических технологий [15]. Эти металлы, обладая различными атомными радиусами и электроотрицательностью, демонстрируют отличающееся поведение при адсорбции, что позволяет проводить сравнительный анализ природы адсорбционных процессов [16]. В частности, теоретические исследования показывают, что бороуглеродные наноструктуры, включая нанослои, способны обратимо аккумулировать щелочные металлы [17], обеспечивая высокую расчётную ёмкость [18] и низкое рабочее напряжение [19], что делает их перспективными анодными материалами для Li/Na-ионных систем [20].

Несмотря на значительный прогресс в изучении отдельных аспектов боросодержащих нанослоёв, продемонстрированный в работах по адсорбции лития на BC_3 [21], по сенсорным характеристикам BC_5 [22] и по электронным свойствам BC [23], комплексные исследования, направленные на установление зависимости механизма и энергетики адсорбции щелочных металлов от стехиометрического состава этих нанослоёв, по-прежнему остаются актуальной научной задачей. Углубление знаний в этой области служит необходимым условием для целенаправленного создания высокоэффективных функциональных материалов.

Целью данной работы является компьютерное исследование механизмов функционализации поверхности БУНС с различными концентрациями примесей бора (BC , BC_3 и BC_5) путем изучения процесса адсорбции атомов щелочных металлов (Li, Na, K) на поверхности слоёв. Это включает расчёт энергий взаимодействия и построение энергетических профилей, анализ изменений в электронной структуре, а также непосредственно изучение зависимости потенциальной энергии системы от расстояния между атомом металла и поверхностью нанослоя.

Материалы и методы

Моделирование процессов адсорбции атомов щелочных металлов на поверхности боросодержащих углеродных нанослоев проводилось в рамках теории функционала плотности (DFT). Данный метод является фундаментальным подходом для вычисления электронной структуры атомов, молекул и твердых тел и обеспечивает оптимальный баланс между точностью и вычислительной стоимостью при моделировании сложных наносистем. Основной идеей метода является использование электронной плотности $p(r)$ в качестве ключевой переменной. Система описывается этой плотностью в соответствии с уравнением

$$p(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2, \quad (1)$$

где $\psi_i(r)$ – одноэлектронные орбитали Кона – Шэма; N – число занятых орбиталей, а суммирование ведётся по всем занятым орбиталам системы. Данный подход позволяет свести многоэлектронную задачу к системе независимых одночастичных уравнений.

Расчеты были выполнены с использованием гибридного функционала B3LYP, который сочетает точный обменный компонент из метода Хартри – Фока и эмпирические корреляционные функции. Его общая форма может быть записана в виде выражения, соответствующего стандартной параметризации:

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_{XC}^{LDA} + a(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + b(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + c(E_C^{GGA} - E_C^{LDA}), \quad (2)$$

где E_{XC}^{B3LYP} – обменно-корреляционная энергия (функционал B3LYP), E_X^{HF} – обменная энергия Хартри – Фока (точный обмен); E_X^{GGA} – обменная энергия в обобщённом градиентном приближении (функционал Беке); E_C^{GGA} – корреляционная энергия в обобщённом градиентном приближении (функционал Ли, Янга и Парра); E_{XC}^{LDA} – обменно-корреляционная

энергия в приближении локальной плотности; E_X^{LDA} и E_C^{LDA} соответствуют обменной и корреляционной энергиям в приближении локальной плотности; a , b , c – эмпирические параметры, принимающие значения 0,20; 0,72 и 0,81 соответственно. Выбор этого функционала обусловлен его способностью корректно описывать как ковалентные, так и ионные типы связей, что критически важно для моделирования процессов адсорбции. Тем не менее метод имеет и определённые ограничения. Он может быть менее точным при описании систем, содержащих переходные металлы, а также в тех случаях, когда важны слабые межмолекулярные взаимодействия, такие как ван-дер-ваальсовы силы.

Несмотря на эти ограничения, B3LYP продолжает оставаться стандартом для большинства вычислительных задач в химии и материаловедении. Его точность и универсальность позволяют использовать его для предсказания широкого спектра молекулярных характеристик, а гибридная структура даёт возможность оптимально сочетать точность и вычислительную эффективность. В данной работе выбор B3LYP оправдан, т. к. этот метод обеспечивает необходимую точность для определения ключевых характеристик процесса адсорбции. Наиболее важной из них является энергия адсорбции E_{ads} , которая служит прямым критерием термодинамической устойчивости образующегося комплекса и рассчитывается по формуле

$$E_{ads} = E_{comp} - (E_{sub} + E_{atom}), \quad (3)$$

где E_{comp} , E_{sub} и E_{atom} – полные энергии системы «адсорбат – подложка», чистой подложки и изолированного атома адсорбата соответственно. Расчёт этой величины, наряду с анализом молекулярной геометрии и изменений электронной структуры, особенно важен при изучении взаимодействия щелочных металлов с боруглеродными нанослоями.

Для описания электронных оболочек всех элементов применялся базисный

набор 6-31G, обеспечивающий достаточную точность вычислений при умеренных вычислительных затратах.

Первым шагом в нашей работе стало построение бороуглеродных нанослоёв с периодически распределёнными атомами бора на поверхности. Для систематического изучения влияния концентрации замещённых атомов бора на сенсорные свойства (в частности, взаимодействие с металлами)

были созданы несколько типов структур: BC – слой с равновесной концентрацией атомов бора и углерода; BC₃ – слой с приблизительным содержанием бора ~25%; BC₅ – слой с минимальной (~15%) равномерно распределённой концентрацией бора, где один атом в углеродном шестиугольнике замещён атомом бора. Все модели представлены на рисунке 1.

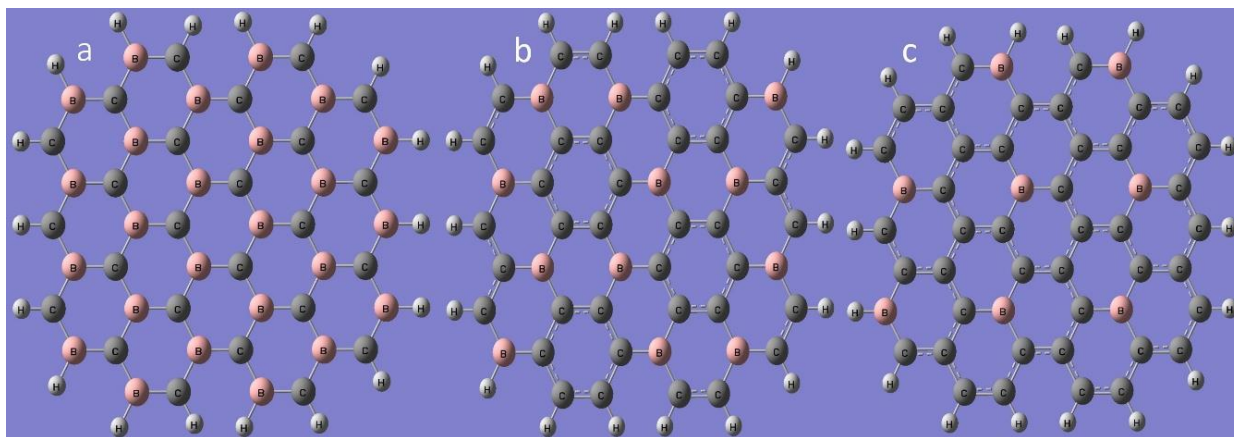


Рис. 1. Строение исследуемых бороуглеродных нанослоёв: а – BC; б – BC₃; в – BC₅

Fig. 1. Structures of the studied boron-carbon nanolayers: а – BC; б – BC₃; в – BC₅

Таким образом, были построены три модели БУНС, содержащие периодически распределённые замещённые атомы бора на их поверхности. Псевдоатомы, которые представляли собой атомы водорода, использовались для компенсации разорванных связей на границе кластера, это позволило минимизировать влияние краевых состояний. Выбор данных моделей обусловлен необходимостью анализа локализованных процессов адсорбции в условиях, приближенных к экспериментальным. Полученные модели хорошо апробированы для изучения процессов сенсорного и сорбционного взаимодействия. Это не требует много машинного времени, но в то же время корректно воспроизводит точечные процессы на поверхности нанослоёв, которые включают случаи сенсорного взаимодействия.

Размер самого кластера (17 гексагонов) выбирался так, чтобы адсорбируе-

мый атом металла находился в центральной области нанослоя. Это гарантирует достаточную удаленность металла от водородного окружения (не менее 4,7 Å), благодаря чему их прямое взаимодействие пренебрежимо мало. Основной вклад в энергию связи при этом вносят атомы подложки в непосредственной близости от точки адсорбции, а влияние границ кластера остаётся минимальным для всех исследованных концентраций.

После мы проводили моделирование процесса адсорбции путем пошагового приближения атомов лития, натрия и калия к трем ключевым адсорбционным центрам на поверхности каждого нанослоя: к центру гексагональной ячейки, к положению над атомом углерода и к положению над атомом бора. В качестве примера на рисунке 2 представлен исследованный бороуглеродный нанослой BC₃ с адсорбирующимся на поверхности атомом лития.

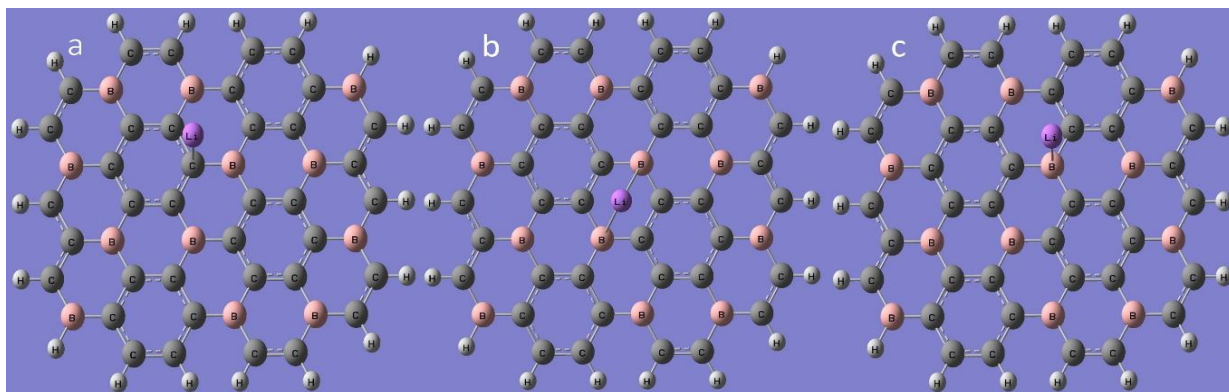


Рис. 2. Положения атома Li над ключевыми адсорбционными центрами поверхности нанослоя BC_3 : а – над атомом C; б – над центром гексагона; с – над атомом B. Данная модель является геометрическим приближением

Fig. 2. Li adsorption configurations on the BC_3 nanolayer at three surface adsorption sites: a – above a surface C atom; б – hexagon center; с – above a surface B atom. This model is a geometric approximation

Методика моделирования опиралась на алгоритм, апробированный ранее в работе [24]. Шаг приближения составлял $0,2 \text{ \AA}$ в диапазоне от $3,2 \text{ \AA}$ до расстояния, на котором наблюдается рост профиля потенциальной энергии, обусловленный возрастанием сил отталкивания из-за малого расстояния между исследуемыми объектами. Выбор $3,2 \text{ \AA}$ в качестве верхней границы интервала обусловлен тем, что на данном удалении взаимодействие между атомами металлов и бороуглеродными нанослоями существенно ослабевает, а профиль энергии демонстрирует монотонный характер уменьшения. Дальнейшее увеличение расстояния не влияло на возможность однозначно установить положение энергетического минимума и подтвердить отсутствие активационных барьеров на пути сближения.

Данные металлы были выбраны для анализа ввиду их различных атомных радиусов и электроотрицательности. Легкие металлы, взаимодействуя с углеродными структурами, демонстрируют формирование стабильных адсорбционных комплексов за счёт π -электронов углеродных нанослоев. Они имеют низкий потенциал ионизации, что способствует их активной адсорбции на углеродных и боросодержащих поверхностях, а также могут изменять проводимость и сорбционные свойства материала.

Для каждой конфигурации системы «нанослой – атом металла» рассчитывалось значение потенциальной энергии, строились энергетические профили и определялись равновесные геометрические параметры, энергии взаимодействия E_{int} и другие характеристики. Энергетическая щель E_{gap} была выбрана в качестве величины, определяющей электронные свойства рассматриваемого наноматериала. Она рассчитывалась как разность между энергией нижней свободной молекулярной орбитали E_{LUMO} и энергией высшей занятой молекулярной орбитали E_{HOMO} по формуле

$$\Delta E_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}. \quad (4)$$

Программа GaussSum использовалась для анализа электронной структуры, расчета плотностей состояний (DOS) и распределения заряда образовавшихся адсорбционных комплексов.

Результаты и их обсуждение

После проведенного компьютерного моделирования методом теории функционала плотности были получены количественные характеристики адсорбции атомов щелочных металлов на поверхности бороуглеродных нанослоев BC, BC_3 и BC_5 . Основные значения энергии взаимодействия и соответствующие равновесные расстояния (положения энергетических минимумов) для всех исследованных систем представлены в таблице 1.

Таблица 1. Основные параметры взаимодействия между нанослоями и некоторыми атомами щелочных металлов**Table 1.** Key parameters of the interaction between the nanolayers and selected alkali metal atoms

Тип нанослоя / Type of nanolayer	Место взаимодействия / Place of interaction	r , Å	E_{int} , эВ	E_{gap} , эВ	Заряд / Charge
Li					
BC	Центр	1,8	-2,36	0,53	0,40 (Li)
	Атом С	2,0	-2,25	0,58	0,49 (Li), -0,015 (C)
	Атом В	2,2	-2,20	0,55	0,57 (Li), -0,61 (B)
BC ₃	Центр	1,8	-2,63	1,12	0,50 (Li)
	Атом С	2,0	-2,50	1,27	0,57 (Li), -0,12 (C)
	Атом В	2,0	-2,31	1,18	0,59 (Li), -0,83 (B)
BC ₅	Центр	1,8	-3,04	0,95	0,53 (Li)
	Атом С	2,0	-2,77	0,98	0,62 (Li), -0,14 (C)
	Атом В	2,0	-2,64	1,00	0,65 (Li), -0,68 (B)
Na					
BC	Центр	2,4	-1,93	0,58	0,68 (Na)
	Атом С	2,4	-1,90	0,59	0,69 (Na), 0,17 (C)
	Атом В	2,4	-1,90	0,57	0,70 (Na), -0,62 (B)
BC ₃	Центр	2,2	-2,15	1,25	0,71 (Na)
	Атом С	2,4	-2,12	1,34	0,73 (Na), 0,034 (C)
	Атом В	2,4	-2,03	1,28	0,75 (Na), -0,86 (B)
BC ₅	Центр	2,2	-2,44	0,95	0,73 (Na)
	Атом С	2,4	-2,34	0,97	0,77 (Na), 0,021 (C)
	Атом В	2,4	-2,30	0,99	0,79 (Na), -0,76 (B)
K					
BC	Центр	3,0	-2,30	0,58	0,808(K)
	Атом С	3,0	-2,31	0,59	0,807(K), 0,23 (C)
	Атом В	3,0	-2,31	0,58	0,804(K), -0,48 (B)
BC ₃	Центр	2,8	-2,50	1,36	0,829(K)
	Атом С	2,8	-2,47	1,40	0,821(K), 0,087 (C)
	Атом В	2,8	-2,43	1,37	0,828(K), -0,79 (B)
BC ₅	Центр	2,8	-2,71	0,96	0,854 (K)
	Атом С	2,8	-2,66	0,97	0,851 (K), 0,071 (C)
	Атом В	2,8	-2,63	0,97	0,859 (K), -0,683 (B)

Примечание. В таблице применены следующие обозначения: r – расстояние взаимодействия; E_{int} – энергия взаимодействия; E_{gap} – ширина энергетической щели.

Для детального анализа процесса адсорбции были также построены профили потенциальной энергии взаимодействия E_{int} в зависимости от расстояния r между атомом металла и поверхностью нанослоя. Полученные зависимости сгруппированы по типу адсорбируемого атома. На рисунке 3,а представлены энергетические

кривые взаимодействия атома лития с поверхностью бороуглеродных нанослоёв BC, BC₃ и BC₅ для всех трёх центров адсорбции: над атомом бора, над атомом углерода и над центром гексагона. Аналогичные графики для атома натрия и калия показаны на рисунках 3,б и 3,с.

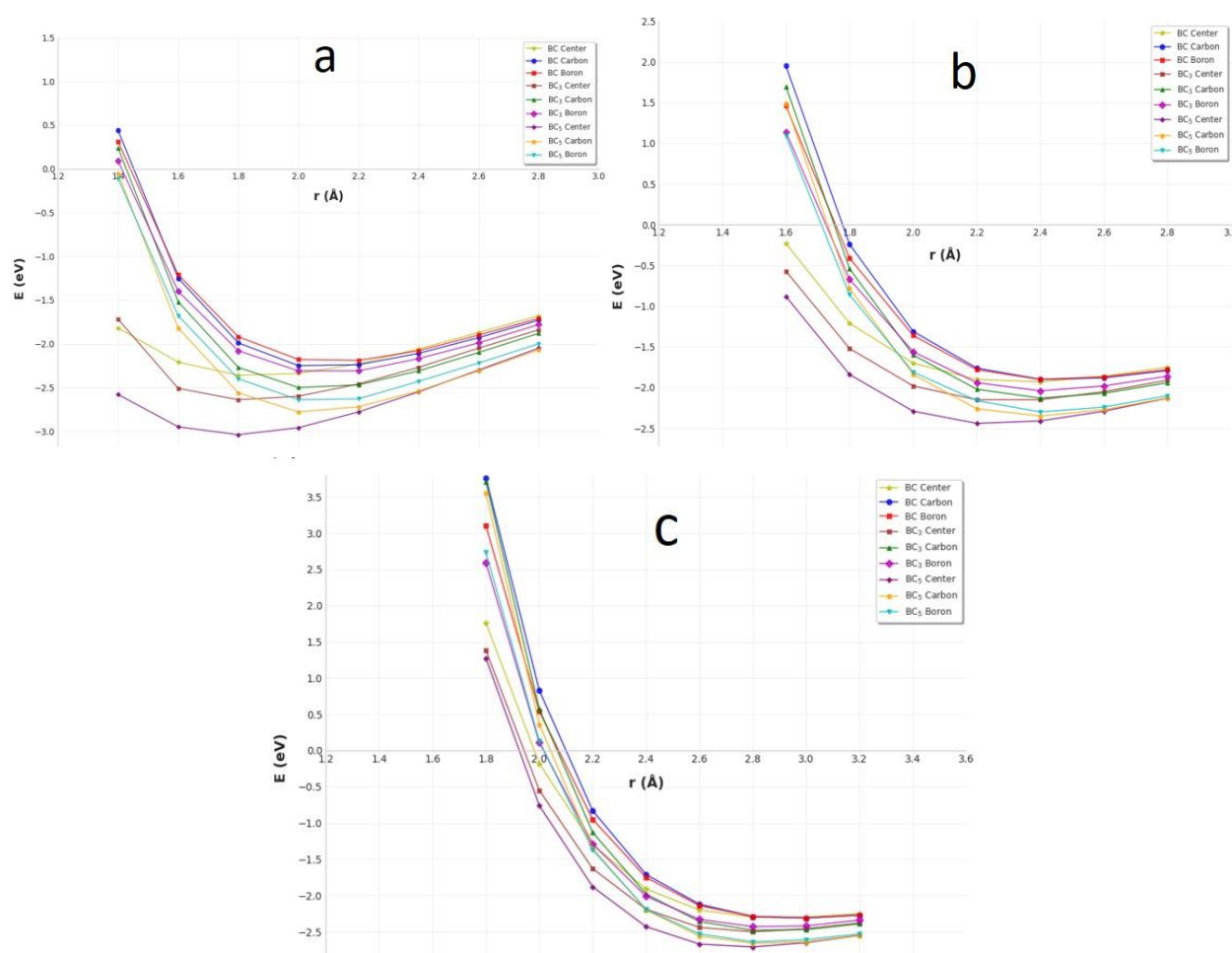


Рис. 3. Энергетические кривые, характеризующие зависимость энергии взаимодействия атомов щелочных металлов (а – Li; б – Na; в – K) с бороуглеродными нанослоями BC, BC₃ и BC₅ от расстояния до поверхности в трёх положениях адсорбции: над центром гексагона (Center), над атомом углерода (Carbon) и над атомом бора (Boron). По оси абсцисс отложено расстояние r (Å); по оси ординат – энергия взаимодействия E_{int} (эВ)

Fig. 3. Energy curves showing the dependence of the interaction energy of alkali metal (a – Li; b – Na; c – K) atoms with boron-carbon nanosheets BC, BC₃, and BC₅ on the distance to the surface for three adsorption positions: above the hexagon center (Center), above a carbon atom (Carbon), and above a boron atom (Boron). The x-axis is the distance r (Å); the y-axis is the interaction energy E_{int} (eV)

Анализ энергий взаимодействия E_{int} показал, что все рассматриваемые нанослои образуют устойчивые адсорбционные комплексы с атомами металлов, о чем свидетельствуют отрицательные значения энергии во всех случаях. Наблюдается нетривиальная зависимость от концентрации бора в нанослое. Наибольшей энергией связи характеризуется нанослой BC₅ с наименьшим содержанием бора, для которого значения энергии сорбции достигают –3,04 эВ для лития, –2,44 эВ для натрия и –2,71 эВ для калия.

Энергия взаимодействия демонстрирует зависимость не только от стехиометрии нанослоя, но и от выбранного адсорбционного центра. Для всех металлов наиболее предпочтительной является позиция в центре гексагона, за исключением калия, который при взаимодействии с BC нанослоем будет размещаться без особых различий между всеми адсорбционными центрами. Оптимальные расстояния адсорбции (r) закономерно увеличиваются с ростом атомного радиуса металла: для Li 1,8–2,2 Å; для Na 2,2–2,4 Å; для K 2,8–3,0 Å.

Все энергетические профили демонстрируют характерные минимумы, соответствующие стабильным конфигурациям адсорбционных комплексов. Кривые имеют плавный характер без энергетических барьеров.

Переходя от энергетических кривых к анализу электронной структуры, были построены спектры плотности состояний (DOS) для систем с адсорбированными металлами на поверхностях БУНС. В качестве примера мы приведём DOS для адсорбционных комплексов лития. Натрий и калий получили качественно аналогичные распределения. Для всех представленных зависимостей принята единая схема: Occupied orbitals – занятые электронами орбитали валентной зоны отображаются в виде вертикальных линий в области низких энергий

(левая часть графиков). Самая высокоэнергетическая занятая орбиталь соответствует уровню НОМО (ВЗМО). Virtual orbitals – виртуальные (пустые) орбитали, формирующие зону проводимости, представлены линиями в правой части спектра. Нижняя граница этой зоны соответствует уровню LUMO (НСМО). DOS spectrum – общая плотность состояний, показывающая количество доступных энергетических уровней в конкретном диапазоне энергий. Чем выше пик, тем больше орбиталей сосредоточено в этой области. Энергетический разрыв между уровнями НОМО и LUMO определяет ширину запрещенной зоны материала, значения которой приведены в таблице 1.

На рисунке 4 показаны DOS-спектры для нанослоя ВС.

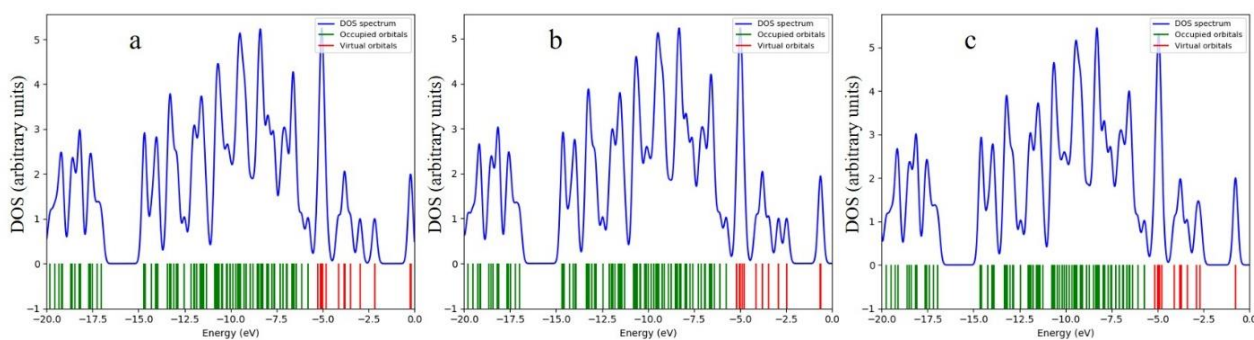


Рис. 4.1. Плотность электронных состояний (DOS) системы Li-BC при различных координациях адсорбата: а – над центром гексагона (1,8 Å); б – над атомом углерода (2,0 Å); в – над атомом бора (2,2 Å). По оси абсцисс - энергия взаимодействия (эВ); по оси ординат – плотность состояний

Fig. 4.1. Electronic density of states (DOS) of the Li-BC system for different adsorbate coordinations: а – above the hexagon center (1.8 Å); б – above a carbon atom (2.0 Å); в – above a boron atom (2.2 Å). The x – axis is the interaction energy (eV); the y – axis is the density of states

В данной конфигурации система находится в синглетном состоянии, что характеризуется полным совпадением спиновых каналов α и β . Уровень НОМО (зеленые линии) зафиксирован в районе $-5,4$ эВ, в то время как LUMO (красные линии) располагается вблизи $-5,2$ эВ. Наблюдаемая ширина запрещенной зоны (над центром $0,53$ эВ, над углеродом $0,58$ эВ, над бором $0,55$ эВ) позволяет классифицировать данный наноматериал как узкозонный полупроводник.

На рисунке 4.2 представлены DOS-спектры для адсорбционного комплекса лития на поверхности ВС₃.

В отличие от предыдущего слоя ВС данная система характеризуется возникновением выраженной спиновой поляризации, что переводит её в дублетное состояние. Это проявляется в асимметрии профилей α и β каналов (синяя и зеленая кривые), вследствие чего происходит разделение занятых и электронных орбиталей на α (бирюзовые, фиолетовые линии) и β соответственно (чёрные, светло-зелёные линии).

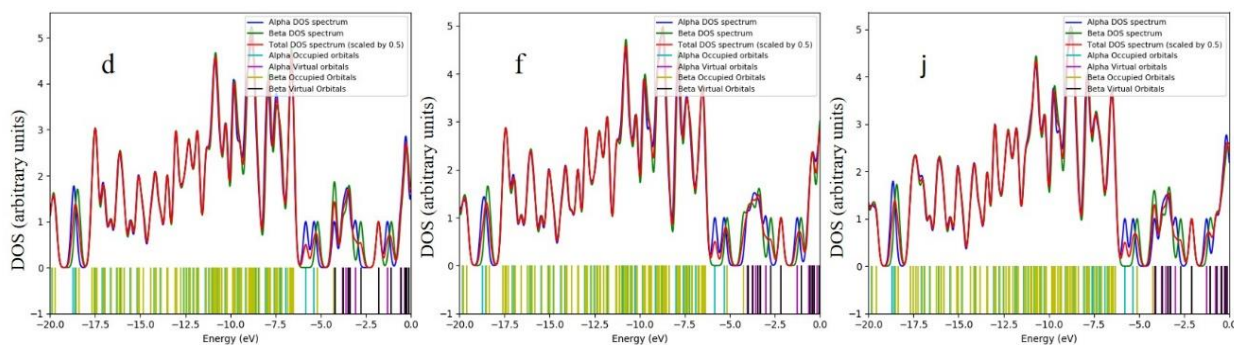


Рис. 4.2. Плотность электронных состояний (DOS) системы Li-BC₃ при различных координациях адсорбата: d – над центром гексагона (1,8 Å); f – над атомом углерода (2,0 Å); j – над атомом бора (2,0 Å). По оси абсцисс – энергия взаимодействия (эВ); по оси ординат – плотность состояний

Fig. 4.2. Electronic density of states (DOS) of the Li-BC₃ system for different adsorbate coordinations: d – above the hexagon center (1.8 Å); f – above a carbon atom (2.0 Å); j – above a boron atom (2.0 Å). The x – axis is the interaction energy (eV); the y – axis is the density of states

При нахождении атома Li над центром гексагона значение E_{gap} составляет 1,12 эВ, над атомом бора – 1,18 эВ, а в позиции над атомом углерода щель достигает своего максимума – 1,27 эВ. Такое увеличение энергетической щели свиде-

тельствует об упрочнении полупроводниковых свойств системы при модификации её структуры литием.

Аналогично система Li-BC₅ на рисунке 4.3 также находится в спин-поляризованном дублетном состоянии.

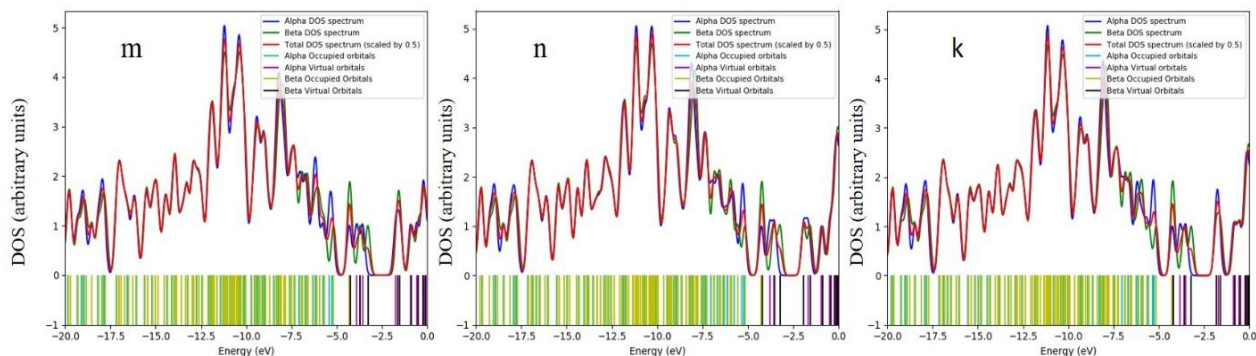


Рис. 4.3. Плотность электронных состояний (DOS) системы Li-BC₅ при различных координациях адсорбата: m – над центром гексагона (1,8 Å); n – над атомом углерода (2,0 Å); k – над атомом бора (2,0 Å). По оси абсцисс - энергия взаимодействия (эВ); по оси ординат – плотность состояний

Fig. 4.3. Electronic density of states (DOS) of the Li-BC₅ system for different adsorbate coordinations: m – above the hexagon center (1.8 Å); n – above a carbon atom (2.0 Å); k – above a boron atom (2.0 Å). The x-axis is the interaction energy (eV); the y-axis is the density of states

Однако в сравнении с BC₃ она демонстрирует более узкую запрещенную зону и высокую стабильность электронных характеристик относительно точки адсорбции. Для центральной позиции гексагона величина E_{gap} составляет 0,95 эВ, для позиции над углеродом – 0,98 эВ, а над атомом бора – 1,0 эВ.

На полученных DOS видно, что s-орбитали щелочных металлов вносят вклад в проводящую зону, тогда как валентная зона преимущественно формируется p-орбиталями бора и углерода.

Как следует из таблицы 1, при адсорбции металлы теряют электронную плотность: заряд металлов оказывается поло-

жительным (в диапазоне $+0,40...+0,86$ е), что указывает на передачу электронов от металла слою. При этом над атомами бора на подложке в системах наблюдаются заметные отрицательные заряды (до $-0,86$ е), тогда как углеродные атомы под металлами почти не изменяют заряд (максимум $+0,23$ е).

Анализ DOS-спектров показывает значительное перераспределение электронной плотности в системе, адсорбция щелочных металлов вызывает появление дополнительных состояний вблизи дна проводящей зоны и смещение уровня Ферми вперёд. Это означает донорный характер металлов: их электроны частично переходят в проводящую зону модели.

Полученные данные по распределению зарядов свидетельствуют о переносе электронной плотности от атомов щелочных металлов к боросодержащим слоям: во всех случаях металлы оказываются электронодефицитными, а атомы подложки – насыщенными. При адсорбции именно бор аккумулирует большую часть электронов, приобретая значительный отрицательный заряд, что обусловлено его меньшей электроотрицательностью по сравнению с углеродом. Углеродные атомы, напротив, получают лишь слабоположительный заряд, т. е. практически не участвуют в сверхтонком перераспределении. Эти результаты указывают, что химическая природа подложки играет ключевую роль в принятии электронов от адсорбата. Ширина запрещённой зоны оказалась максимальной для структуры BC_3 , что может быть связано с оптимальным соотношением атомов, обеспечивающим наибольшее локальное нарушение сети и, как следствие, расширение энергетической щели. В то же время крайне насыщенная модель BC и слаболегированная BC_5 демонстрируют меньшие энергетические щели, что говорит о более плотном распределении энергетических уровней в этих системах. Небольшая зависимость запрещённой зоны от позиции адсорбата

(центр гексагональной ячейки, над C или над B) указывает, что основное влияние на электронные свойства оказывает доля борных атомов в материале.

Вывод

Результаты моделирования механизмов адсорбционного взаимодействия атомов щелочных металлов (Li , Na , K) с бор-углеродными нанослоями BC , BC_3 и BC_5 показывают, что все рассмотренные системы способны регистрировать присутствие выбранных атомов металлов и являются стабильными. Адсорбция в каждом случае оказывается энергетически выгодной – равновесные положения соответствуют отрицательным значениям, причём предпочтительная по энергии позиция адсорбата – центр гексагона. При этом перенос заряда от металла к слою носит выражено донорный характер: атомы металлов приобретают положительный заряд, а атомы бора на поверхности аккумулируют отрицательный заряд, что подтверждается рассчитанными распределениями зарядов и появлением в DOS донорных состояний вблизи дна зоны проводимости.

Анализ влияния концентрации бора выявил важную, нефункциональную зависимость: BC_5 обеспечивает наибольшие по модулю энергии связи и максимальный абсолютный перенос заряда, что делает эту структуру наиболее эффективной для адсорбции. В свою очередь, BC_3 демонстрирует наибольшую ширину запрещённой зоны ($1,25-1,40$ эВ); это создаёт условия для более заметного относительного изменения проводимости при малых дополняющих зарядах, т. е. высокой относительной чувствительности. Высокая доля бора в BC не приводит к пропорциональному усилению отклика: чрезмерное содержание вызывает искажение электронной структуры и ослабление эффективности отдельных адсорбционных центров, что делает BC в целом менее предпочтительным для задач сенсорного обнаружения в рассматриваемом диапазоне условий.

Практические последствия этих закономерностей таковы, что слои BC_3 будут давать более крупный абсолютный сигнал, тогда как BC_3 лучше подходит для многократных и высокочувствительных приборов, где важна большая относительная амплитуда отклика и быстрая воспроизводимость результата. Центровая позиция адсорбции и локализация заряда на борных центрах определяют механизм отклика: при адсорбции возникает локальная поляризация и появление дополнительных состояний вблизи уровня Ферми (это заметно на DOS), что и обеспечивает изменение проводимости, основу сенсор-

ного сигнала. Следовательно, выбор конкретной структуры должен определяться техническим требованием устройства (одно- или многократный суперчувствительный детектор против многократного датчика с быстрой регенерацией).

Пространственное распределение и локальная концентрация атомов бора позволяют тонко регулировать чувствительность, селективность и обратимость сенсорных элементов на основе бороуглеродных нанослоев. Дальнейшее изучение покрытий позволит перейти от теоретических прогнозов к рабочим сенсорным устройствам.

Список литературы

1. Rapid, repetitive and selective NO_2 gas sensor based on boron-doped activated carbon fibers / D.-W. Kim, S. Ha, Y. Ko, J.-H. Wee, H.-J. Kim, S.Y. Jeong [et al.] // *Applied Surface Science*. 2020. Vol. 531. Art. 147395. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147395>.
2. Selective NO_2 gas sensors employing Nitrogen- and Boron-doped and Co-doped reduced graphene oxide / C. Walleni, S.B. Malik, G. Missaoui, M.A. Alouani, M.F. Nsib, E. Llobet // *ACS Omega*. 2024. Vol. 9, no. 11. P. 13028–13040. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c09460>.
3. Phosphorous- and Boron-doped graphene-based nanomaterials for energy-related applications / M.K. Ubhi, M. Kaur, J.K. Grewal, V.K. Sharma // *Materials*. 2023. Vol. 16, no. 3. Art. 1155. <https://doi.org/10.3390/ma16031155>.
4. Graphene-like Boron carbide monolayer as an electronic and work function-type sensor for dopamine drug / W. Ding, X. Zhang, Y.L. Wu, L. Wu // *Journal of Molecular Graphics and Modelling*. 2020. Vol. 99. Art. 107644. <https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2020.107644>.
5. Synthesis of CaFe_2O_4 -NGO nanocomposite for effective removal of heavy metal ion and photocatalytic degradation of organic pollutants / M. Kaur, M. Kaur, D. Singh, A.C. Oliveira, V.K. Garg, V.K. Sharma // *Nanomaterials*. 2021. Vol. 11. Art. 1471. <https://doi.org/10.3390/nano11061471>.
6. Carbon quantum dot-titanium doped strontium ferrite nanocomposite: Visible light active photocatalyst to degrade nitroaromatics / J.K. Grewal, M. Kaur, K. Mondal, V.K. Sharma // *Catalysts*. 2022. Vol. 12. Art. 1126. <https://doi.org/10.3390/catal12101126>.
7. Boron-doped graphene synthesis by pulsed laser co-deposition of Carbon and Boron / Y. Bleu, F. Bourquard, T. Tite, A.-S. Loir, C. Maddi, C. Donnet [et al.] // *Applied Surface Science*. 2020. Vol. 513. Art. 145843. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145843>.
8. Density functional theory analysis of the impact of boron concentration and surface oxidation in Boron-doped graphene for sodium and Aluminum storage / M.S. Ritopečki, N.V. Skordumova, A.S. Dobrota, I.A. Pašti // *C - Journal of Carbon Research*. 2023. Vol. 9, no. 4. Art. 92. <https://doi.org/10.3390/c9040092>.
9. Gharehzadeh S.S., Nasrollahpour M., Vafaei M. Investigation of Boron-doped graphdiyne as a promising anode material for sodium-ion batteries: A computational study // *ACS Omega*. 2020. Vol. 5. P. 10034-10041. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00422>.

10. Alkali metal decorated BC₃ monolayer as sensing material for warfare agents / S. Munsif, K. Ayub, M. Nur-e-Alam, D. Nerukh, Z. Ul-Haq // *Computational and Theoretical Chemistry*. 2024. Vol. 1234. Art. 114531. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2024.114531>.
11. Optimization of the properties of functionalized BC₃ monolayer for superior electrode of solid-state sodium-ion batteries / K. Vudumula, A.K. Yadav, G.K. Maurya, R. Singh, K.S. Nikhil, S.K. Pandey // *Advanced Theory and Simulations*. 2025. Vol. 8. Art. e00782. <https://doi.org/10.1002/adts.202500782>.
12. Поверхностно-модифицированные нитрогруппой бороуглеродные BC₅ нанотрубки как элемент сенсорного устройства: теоретические исследования / И.В. Запороцкова, Е.С. Дрючков, М.Ф. Чешева, Д.А. Звонарева // *НБИ Технологии*. 2021. Т. 15, № 3. С. 27-34. <https://doi.org/10.15688/NBIT.jvolsu.2021.3.5>.
13. Halide-free synthesis of metastable graphitic BC₃ / D. McGlamery, C. McDaniel, D.M. Ladd, Y. Ha, M.A. Mosquera, M.T. Mock [et al.] // *Chemical Science*. 2024. Vol. 15, no. 12. P. 4358-4363. <https://doi.org/10.1039/D3SC06837D>.
14. First-principles study of BC₃ monolayer as anodes for Lithium-ion and Sodium-ion batteries applications / K. Belasfar, M. Houmad, M. Boujnah, A. Benyoussef, A. El Kenz // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2020. Vol. 139. Art. 109319. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.109319>.
15. Nanoengineering of Boron-based materials for Lithium batteries: advances, challenges, and prospects / J. Huang, M. Tabish, S. Ajmal, A. Kumar, J. Guo, M.M. Alam [et al.] // *Small Methods*. 2025. Vol. 9, no. 8. Art. 2500208. <https://doi.org/10.1002/smt.202500208>.
16. Novel two-dimensional B₂C₃ monolayer as a high theoretical capacity anode material for Li or Na ion batteries / X. Zhu, K. Wu, B. Ma, X. Wang, D. Kong, Y. Wang [et al.] // *Scientific Reports*. 2025. Vol. 15. Art. 15902. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-00754-4>.
17. Versatile defect-laden boronizing hard carbon for superior sodium-ion battery efficacy / J. Wen, C. Liu, M. Jing, D. Li, H. Hu, H. Liu // *Chemical Engineering Journal*. 2025. Vol. 520. Art. 166436. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.166436>.
18. DFT and AIMD evaluation of Boron-doped biphenylene as an anode material in Lithium- and Sodium-ion batteries / M. Fardi, M. Hosseini, M. Nasrollahpour, M. Vafaei // *Advanced Materials Interfaces*. 2024. Vol. 11, no. 35. Art. 2400522. <https://doi.org/10.1002/admi.202400522>.
19. Nitrogen and Boron doped Carbon layer coated multiwall carbon nanotubes as high performance anode materials for lithium ion batteries / B. Liu, X. Sun, Z. Liao, X. Lu, L. Zhang [et al.] // *Scientific Reports*. 2021. Vol. 11, no. 1. Art. 5633. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-85187-5>.
20. Feng J., Rong J. Metallic B₂C monolayer as a promising anode material for Li/Na ion storage // *Chemical Engineering Journal*. 2021. Vol. 406. Art. 126812. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126812>.
21. Thomas S., Ajith K.M., Asle Zaeem M. Stone-wales defect induced performance improvement of BC₃ monolayer for high capacity Lithium-ion rechargeable battery anode applications // *Journal of Physical Chemistry C*. 2020. Vol. 124, no. 11. P. 5910-5919. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b11441>.
22. Unveiling adsorption characteristics of BC₅ monolayer: high electronic anisotropy and gas sensing performance / N. Yang, G. Liu, T. Chen, X. Dong, Y. Li, Z. Xu // *Applied Surface Science*. 2023. Vol. 615. Art. 156226. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.156226>.
23. Excitonic effects in the optoelectronic properties of graphene-like BC monolayer / P. Mishra, D. Singh, Y. Sonvane, R. Ahuja // *Optical Materials*. 2020. Vol. 110. Art. 110476. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110476>.
24. Mechanism of adsorption of chlorine atoms on BC₃ Boron-Carbon nanotubes of types A and B / S.V. Boroznin, I.V. Zaporotskova, N.P. Boroznina, E.S. Dryuchkov // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2023. Vol. 14. P. 1020-1023. <https://doi.org/10.1134/S2075113323040081>.

References

1. Kim D.-W., Ha S., Ko Y., Wee J.-H., Kim H.-J., Jeong S.Y., et al. Rapid, repetitive and selective NO₂ gas sensor based on boron-doped activated Carbon fibers. *Applied Surface Science*. 2020;531:147395. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147395>.
2. Walleni C., Malik S.B., Missaoui G., Alouani M.A., Nsib M.F., Llobet E. Selective NO₂ gas sensors employing nitrogen- and Boron-doped and Co-doped reduced graphene oxide. *ACS Omega*. 2024;9(11):13028-13040. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c09460>.
3. Ubhi M.K., Kaur M., Grewal J.K., Sharma V.K. Phosphorous- and Boron-doped graphene-based nanomaterials for energy-related applications. *Materials*. 2023;16(3):1155. <https://doi.org/10.3390/ma16031155>.
4. Ding W., Zhang X., Wu Y.L., Wu L. Graphene-like Boron carbide monolayer as an electronic and work function-type sensor for dopamine drug. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*. 2020;99:107644. <https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2020.107644>.
5. Kaur M., Kaur M., Singh D., Oliveira A.C., Garg V.K., Sharma V.K. Synthesis of CaFe₂O₄-NGO nanocomposite for effective removal of heavy metal ion and photocatalytic degradation of organic pollutants. *Nanomaterials*. 2021;11:1471. <https://doi.org/10.3390/nano11061471>.
6. Grewal J.K., Kaur M., Mondal K., Sharma V.K. Carbon quantum dot-titanium doped Strontium Ferrite nanocomposite: Visible light active photocatalyst to degrade nitroaromatics. *Catalysts*. 2022;12:1126. <https://doi.org/10.3390/catal12101126>.
7. Bleu Y., Bourquard F., Tite T., Loir A.-S., Maddi C., Donnet C., et al. Boron-doped graphene synthesis by pulsed laser co-deposition of Carbon and Boron. *Applied Surface Science*. 2020;513:145843. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145843>.
8. Ritopečki M.S., Skorodumova N.V., Dobrota A.S., Pašti I.A. Density functional theory analysis of the impact of Boron concentration and surface oxidation in Boron-doped graphene for Sodium and Aluminum storage. *C- Journal of Carbon Research*. 2023;9(4):92. <https://doi.org/10.3390/c9040092>.
9. Gharehzadeh S.S., Nasrollahpour M., Vafaei M. Investigation of Boron-doped graphdiyne as a promising anode material for Sodium-ion batteries: A Computational Study. *ACS Omega*. 2020;5:10034-10041. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00422>.
10. Munsif S., Ayub K., Nur-e-Alam M., Nerukh D., Ul-Haq Z. Alkali metal decorated BC₃ monolayer as sensing material for warfare agents. *Computational and Theoretical Chemistry*. 2024;1234:114531. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2024.114531>.
11. Vudumula K., Yadav A.K., Maurya G.K., Singh R., Nikhil K.S., Pandey S.K. Optimization of the properties of functionalized BC₃ monolayer for superior electrode of solid-state sodium-ion batteries. *Advanced Theory and Simulations*. 2025;8:e00782. <https://doi.org/10.1002/adts.202500782>.
12. Zaporotskova I.V., Dryuchkov E.S., Chesheva M.F., Zvonareva D.A. Surface-modified boron-carbon BC₃ nanotubes by nitro group as an element of a sensor device: theoretical investigations. *NBI Technologies*. 2021;15(3):27-34. (In Russ.) <https://doi.org/10.15688/NBIT.jvolsu.2021.3.5>.
13. McGlamery D., McDaniel C., Ladd D.M., Ha Y., Mosquera M.A., Mock M.T., et al. Halide-free synthesis of metastable graphitic BC₃. *Chemical Science*. 2024;15(12):4358-4363. <https://doi.org/10.1039/D3SC06837D>.
14. Belasfar K., Houmad M., Boujnah M., Benyoussef A., El Kenz A. First-principles study of BC₃ monolayer as anodes for Lithium-ion and Sodium-ion batteries applications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2020;139:109319. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.109319>.
15. Huang J., Tabish M., Ajmal S., Kumar A., Guo J., Alam M.M., et al. Nanoengineering of Boron-based materials for Lithium batteries: advances, challenges, and prospects. *Small Methods*. 2025;9(8):2500208. <https://doi.org/10.1002/smt.202500208>.

16. Zhu X., Wu K., Ma B., Wang X., Kong D., Wang Y., et al. Novel two-dimensional B₂C₃ monolayer as a high theoretical capacity anode material for Li or Na ion batteries. *Scientific Reports*. 2025;15:15902. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-00754-4>.
17. Wen J., Liu C., Jing M., Li D., Hu H., Liu H. Versatile defect-laden boronizing hard Carbon for superior Sodium-ion battery efficacy. *Chemical Engineering Journal*. 2025;520:166436. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.166436>.
18. Fardi M., Hosseini M., Nasrollahpour M., Vafaei M. DFT and AIMD evaluation of Boron-doped biphenylene as an anode material in Lithium- and Sodium-ion batteries. *Advanced Materials Interfaces*. 2024;11(35):2400522. <https://doi.org/10.1002/admi.202400522>.
19. Liu B., Sun X., Liao Z., Lu X., Zhang L., Hao G.-P. Nitrogen and Boron doped Carbon layer coated multiwall Carbon nanotubes as high performance anode materials for Lithium ion batteries. *Scientific Reports*. 2021;11(1):5633. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-85187-5>.
20. Feng J., Rong J. Metallic B₂C monolayer as a promising anode material for Li/Na ion storage. *Chemical Engineering Journal*. 2021;406:126812. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126812>.
21. Thomas S., Ajith K.M., Asle Zaeem M. Stone-wales defect induced performance improvement of BC₃ monolayer for high capacity Lithium-ion rechargeable battery anode applications. *Journal of Physical Chemistry C*. 2020;124(11):5910-5919. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b11441>.
22. Yang N., Liu G., Chen T., Dong X., Li Y., Xu Z. Unveiling adsorption characteristics of BC₃ monolayer: high electronic anisotropy and gas sensing performance. *Applied Surface Science*. 2023;615:156226. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.156226>.
23. Mishra P., Singh D., Sonvane Y., Ahuja R. Excitonic effects in the optoelectronic properties of graphene-like BC monolayer. *Optical Materials*. 2020;110: 110476. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110476>.
24. Boroznin S.V., Zaporotskova I.V., Boroznina N.P., Dryuchkov E.S. Mechanism of adsorption of Chlorine Atoms on BC₃ Boron–Carbon nanotubes of types A and B. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2023;14:1020-1023. <https://doi.org/10.1134/S2075113323040081>.

Информация об авторах / Information about the Authors

Борознин Сергей Владимирович, доктор физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой судебной экспертизы и физического материаловедения, Волгоградский государственный университет, г. Волгоград, Российская Федерация, e-mail: boroznin@volsu.ru, ORCID: 0000-0003-0110-2271, Researcher ID: F-1124-2014

Sergey V. Boroznin, Dr. Sci. (Physical and Mathematical), Associate Professor, Head of the Forensic Examination and Physical Materials Science Department, Volgograd State University, Volgograd, Russian Federation, e-mail: boroznin@volsu.ru, ORCID: 0000-0003-0110-2271, Researcher: ID F-1124-2014

Челнынецов Иван Аркадьевич, аспирант кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения, Волгоградский государственный университет, г. Волгоград, Российская Федерация, e-mail: fna-241_588792@volsu.ru, ORCID: 0000-0002-9601-5754

Ivan A. Chelnintsev, Postgraduate Student, Post of the Forensic Examination and Physical Materials Science Department, Volgograd State University, Volgograd, Russian Federation, e-mail: fna-241_588792@volsu.ru, ORCID: 0000-0002-9601-5754