

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«Саратовский национальный исследовательский государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского»

На правах рукописи



ШМЫГИН Дмитрий Сергеевич

**КОЛОННЫЙ ГРАФЕН: ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО
ТРАНСПОРТА, ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПЕРЕТЕКАНИЯ ЗАРЯДА И
ЭЛЕКТРОННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

Специальность

01.04.04 — «Физическая электроника»

Диссертация на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор

Глухова Ольга Евгеньевна

Саратов — 2019

Оглавление

	Стр.
Введение	4
Глава 1. Методы исследования свойств наноструктур.....	12
1.1 Методы расчёта энергетических характеристик наноструктур.....	14
1.1.1 Квантово-механическое описание многоатомных систем.....	14
1.1.2 Одноэлектронное приближение и приближение сильной связи.....	18
1.1.3 Вычисление энергии Ферми.....	22
1.1.4 Метод функционала электронной плотности в приближении сильной связи с самосогласованным вычислением заряда (SCC-DFTB)	25
1.1.5 Модель реактивной эмпирической связи (REBO)	29
1.1.6 Модель реактивной эмпирической связи с межмолекулярным взаимодействием (AIREBO)	32
1.2 Поиск равновесной конфигурации наноструктур.....	35
1.2.1 Метод градиентного спуска	36
1.2.2 Метод сопряженных градиентов	37
1.2.3 Метод молекулярной динамики.....	37
1.2.4 Сравнение производительности метода сопряженных градиентов и метода молекулярной динамики	41
1.3 Метод расчета электропроводности нанообъектов	44
1.3.1 Функция пропускания электронов	44
1.3.2 Методика ускорения расчёта функции пропускания электронов для твёрдотельных тонких плёнок.....	48
1.4 Моделирование заполнения нанополостей колонного графена.....	60
1.5 Заключение к главе I	63
Глава 2. Атомная структура и удельная электропроводность пленок колонного графена	65

2.1	Атомная структура колонного графена.....	71
2.2	Атомная структура пленок колонного графена.....	77
2.3	Функция пропускания электронов для пленок колонного графена.....	80
2.4	Закономерности удельной электропроводности для различных моделей одно- и двухслойного колонного графена.....	100
2.5	Заключение к главе II	103
Глава 3. Электронно-энергетические характеристики колонного графена.		105
3.1	Перетекание заряда и электронно-энергетические характеристики колонного графена без атомов калия	106
3.2	Перетекание заряда и электронно-энергетические характеристики колонного графена при различной массовой доле атомов калия	109
3.3	Заключение к главе III.....	129
Заключение.....		131
Список публикаций по теме диссертации.....		133
Список литературы.....		134

Введение

Актуальность темы. Разработка устройств нанометрового размера является одним из самых актуальных направлений развития современной электроники. Графен (атомарный слой атомов углерода, организованных в гексагональную решетку [1]) и углеродные нанотрубки (УНТ) [2], а также их модификации популярными и перспективными материалами для разработки различных электронных приложений. Высокие эмиссионные свойства УНТ обусловили создание на их основе сверхплоских гибких дисплеев высокого разрешения и автоэмиссионных катодов [3-9]. УНТ нашли своё применение в биоинженерии в качестве углеродных каркасов для биосовместимых композитов [10]. На основе производных графена — графеновых нанолент разрабатываются различные сенсоры [11, 12], транзисторы и т.д. [13, 14].

Несмотря на широкие перспективы применения углеродных наноструктур в электронике, существует ряд актуальных научно-технических проблем, требующих своевременного решения [15]. Одной из таких проблем является проблема использования нанотрубок в эмиссионной электронике, связанная с деформацией и разрушением УНТ под действием сильных внешних электрических полей вследствие разогрева отдельного участка УНТ, что приводит к снижению плотности эмиссионного тока и отрицательно сказывается на долговечности устройства. Другой актуальной проблемой современной электроники является проблема управления током в наноустройствах на основе графена. Для решения сформулированных проблем проводится поиск новых композитных материалов с заданными свойствами, которые могли бы составить основу элементной базы современной электроники.

Перспективным кандидатом на роль материала для создания элементной базы современной электроники является новый углеродный композит, состоящий из листов графена и вертикально расположенных УНТ, ковалентно связанных с

графеном. Этот материал, названный специалистами колонным графеном, был впервые синтезирован в 2011 году методом выращивания на термически расширенном высокоориентированном пиролитическом графите [16]. В частности, превосходные электрохимические свойства колонного графена обусловили его широкое применение в качестве электрода для аккумуляторных батарей [17]. Разработанные на основе колонного графена суперконденсаторы демонстрируют сохранение емкости 98% в течение 30 000 циклов зарядки-разрядки, сохраняя циклическую стабильность и электрохимическую обратимость [18]. Кроме того, колонный графен является перспективным материалом для аккумулялирования и хранения водорода [19], в качестве газоразделительной мембраны [20], в качестве теплового интерфейсного материала для высокопроизводительных систем охлаждения [21], в качестве элементной базы фононных устройств [22-24], а также в качестве наномеханических сенсоров [25].

В то же время электронно-энергетические характеристики и закономерности электронного транспорта в колонном графене остаются до сих пор малоизученными по причине сложного строения объекта и многоатомности его супер-ячейки. В частности, не проводились исследования влияния геометрических параметров колонного графена на его электропроводящие свойства, а также влияния атомов щелочных металлов на электронно-энергетические характеристики колонного графена.

Целью данной работы является изучение электронного транспорта и электронно-энергетических свойств колонного графена, в состав которого входят однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) типа «кресло» диаметром 0.8-1.2 нм, различных топологических конфигураций.

Для достижения поставленной цели решаются следующие **задачи**:

1. Исследование энергетической устойчивости колонного графена.
2. Разработка методики ускорения расчета функции пропускания $T(E)$ электронов (вероятности перехода электрона с энергией E через проводящий канал – молекулярную структуру, заключенную между двумя

контактами (см. р. 1.3.1, рис. 1.6)) для тонких плёнок с многоатомными супер-ячейками (супер-ячейка – минимальная ячейка, трансляция которой позволяет воспроизвести структуру материала).

3. Выявление закономерностей удельной электропроводности G тонких плёнок колонного графена с одним и двумя слоями нанотрубок (колонный графен с одним слоем далее будем называть однослойным, а двумя – двухслойным; модели колонного графена в виде плёнок представлены в п. 2.2).
4. Выявление закономерностей электронно-энергетических свойств тонких плёнок колонного графена и 3D-колонного графена, модифицированных калием.

Методы исследования.

Для решения поставленных в работе задач использовались хорошо зарекомендовавшие себя при изучении наноструктур методы компьютерного моделирования: метод функционала электронной плотности в приближении сильной связи с самосогласованием заряда SCC-DFTB (self-consistent charge density-functional tight-binding) [26, 27] для расчета электронно-энергетических характеристики, формализм Ландауэра-Буттикера и физико-математический аппарат неравновесных функций Грина-Келдыша для расчета электронного транспорта [28], модели реактивной эмпирической связи REBO (Reactive Empirical Bond-Order) [29, 30] и реактивной эмпирической связи с адаптивным межмолекулярным взаимодействием AIREBO (Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond-Order) [31] для поиска равновесных конфигураций атомистических моделей колонного графена в рамках метода молекулярной динамики. Расчёты были выполнены в авторском программном пакете Kvazar (nanokvazar.ru) и открытом ПО DFTB+ (dftbplus.org).

Научная новизна работы:

1. Впервые установлено, что энергетическая устойчивость однослойных и многослойных структур колонного графена возрастает с ростом диаметра ОУНТ в составе композита [1*, 2*].
2. Разработана новая методика ускорения расчета функции пропускания электронов твердотельных тонких плёнок, которая позволяет рассчитывать удельную электропроводность тонких плёнок колонного графена с супер-ячейками из тысячи и более атомов [3*, 4*].
3. Впервые установлена анизотропия удельной электропроводности тонких плёнок колонного графена. В направлении «кресло» графенового листа величина удельной электропроводности выше на 100% и более, по сравнению с направлением «зигзаг», независимо от длины углеродных нанотрубок и количества слоев ОУНТ [3*, 4*].
4. Удельная электропроводность вдоль направления «кресло» меняется скачкообразно в зависимости от расстояния между слоями в пределах от $0.239G_{C0}$ до $1.052G_{C0}$ (G_{C0} – удельная электропроводность колонного графена с ОУНТ (9, 9) 0.6 нм длиной, рассчитанная в направлении «кресло») [3*, 4*].
5. Впервые установлен факт снижения работы выхода тонких плёнок и 3D-структур колонного графена на 1 эВ при 10% массовой доле калия в системе. По мере заполнения нанополостей наблюдается линейная зависимость перераспределенного на углеродный каркас заряда до величины массовой доли ~6%. При дальнейшем увеличении массовой доли калия величина перераспределенного заряда стремится к насыщению, а снижение работы выхода достигает 2.5 эВ [5*, 6*].

Достоверность полученных результатов обеспечивается корректностью используемых методов для описания атомной и электронной структуры многоатомных периодических систем, согласованностью получаемых при расчетах данными методами электронно-энергетических характеристик графена и

углеродных нанотрубок с имеющимися теоретическими и экспериментальными результатами, опубликованными в ведущих отечественных и зарубежных изданиях, широкой апробацией результатов работы.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Удельная электропроводность тонких плёнок колонного графена в направлении «кресло» графенового листа превышает удельную электропроводность в направлении «зигзаг» более чем вдвое, причем величина удельной электропроводности определяется длиной нанотрубок в составе колонного графена [3*, 4*].
2. Увеличение длины углеродных нанотрубок путем последовательного добавления углеродных нитей (рядов атомов по окружности нанотрубок) приводит к осциллирующему изменению удельной электропроводности тонких плёнок колонного графена. При этом резкое увеличение удельной электропроводности наблюдается для кратного трём числа углеродных нитей в составе нанотрубок [3*, 4*].
3. Наибольшее перераспределение электронной плотности в 3D-структурах и тонких плёнках колонного графена происходит в области соединения графена и нанотрубки, содержащей дефекты (негексагональные элементы) атомной сетки, причем величина заряда, перераспределившегося между атомами, не зависит от длины нанотрубок, входящих в состав колонного графена, начиная с 0.6 нм. При заполнении колонного графена калием заряд перетекает от атомов калия на углеродный каркас колонного графена, сосредотачиваясь преимущественно на атомах в области дефектов [5*]. При заполнении колонного графена калием наибольшее перетекание заряда от атомов калия на углеродный каркас происходит при массовой доле калия $4 \div 10\%$.
4. Заполнение свободных полостей 3D-структур и тонких плёнок колонного графена атомами калия приводит к снижению работы выхода графенового композитного материала. При массовой доле 10% работа выхода снижается

на $1 \div 2$ эВ. При одной и той же массовой доле калия уменьшение длины нанотрубок приводит к снижению работы выхода двухслойных тонких плёнок и 3D-структур колонного графена на 0.1 эВ и более. [5*, 6*].

Научная и практическая значимость результатов работы. Результаты исследования электропроводящих и электронно-энергетических свойств колонного графена представляют фундаментальный интерес с позиции физической электроники. На примере рассмотренных в работе топологических моделей колонного графена показано, что этот композитный материал может быть использован в качестве электропроводящего материала, удельная электропроводность которого вдоль направления «кресло» в разы превышает аналогичную характеристику для монослоя графена. Заполненный атомами калия колонный графен, обладающий пониженной (на 1 эВ и более) работой выхода по сравнению с чистым колонным графеном, перспективен в качестве материала для конструирования наноэмиттеров автоэмиссионных катодов. Разработанная методика ускорения расчёта функции пропускания электронов позволяет улучшить исследовательский физико-математический инструментарий изучения электрофизических свойств тонких твердотельных плёнок с любым строением и химическим составом. Данная методика реализована в виде новых модулей программного пакета Kvazar (nanokvazar.ru) и уже применяется в ходе проведения научных исследований и в учебном процессе на базе СГУ им. Н.Г. Чернышевского.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих международных и всероссийских конференциях: Международная выставка и конференция по фотонике, лазерам, биомедицинской оптике «SPIE Photonics West» (Сан-Франциско, США, 2015), Международная школа для молодых ученых по оптике, лазерной физике и биофотонике «Saratov Fall Meeting» (Саратов, 2014, 2015, 2018), Всероссийская конференция молодых ученых «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика» (Саратов, 2014, 2015, 2018), IV Всероссийская научная молодежная конференция «Актуальные

проблемы микро- и наноэлектроники» (Уфа, 2016), Первая российская конференция «Графен: молекула и 2D-кристалл» (Новосибирск, 2015), II Всероссийская микроволновая конференция (Москва, 2014) Всероссийская конференция молодых ученых с международным участием по практической биомеханике (Саратов, 2015).

Исследования проводились при поддержке стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам СП-892.2018.1, грантов ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы» №14.578.21.0234 (RFMEFI57817X0234), Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности №3.1155.2014/К, РФФИ №15-29-01025, РФФИ №15-07-06307, РФФИ №18-32-00610, РФФИ №12-01-31036.

Публикации. По теме работы опубликовано 13 печатных работ, 3 из которых индексируются международными информационно-аналитическими системами научного цитирования Web of Science и Scopus, 3 – изданы в журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, 7 – в трудах конференций. Получено одно свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Личный вклад автора. Все представленные в диссертации результаты были получены лично автором или при его непосредственном участии. Постановка задач и обсуждение полученных результатов проводились при участии научного руководителя д.ф.-м.н., профессора Глуховой Ольги Евгеньевны и соавторов работ. Автор разрабатывал используемый при выполнении работы программный пакет Kvazar, создал программные модули, используемые для ускорения расчёта функции пропускания электронов, проводил расчёты всех приведенных величин и зависимостей.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения и списка литературы (91 наименование). Диссертация изложена на 144 страницах, содержит 8 таблиц и 68 рисунков.

Глава 1. Методы исследования свойств наноструктур

Описание поведения молекулярных систем в рамках компьютерного моделирования может быть проведено с помощью множества методов и подходов. Они различаются точностью, количеством используемых приближений и областью применения. Наиболее точными являются методы *ab initio* (неэмпирические), подразумевающие прямое решение уравнений квантовой механики без использования каких-либо эмпирических данных. Примером таких методов может служить метод Хартри-Фока [32]. Однако, большая вычислительная сложность (расчёты структур, состоящих из ~100 атомов, занимают продолжительное время) и отсутствие возможности учета корреляционной энергии электронов ограничивают применение данного метода. Учесть корреляционную составляющую энергии электронов позволяет метод функционала плотности (DFT, density functional theory, теория функционала электронной плотности), в рамках которого многоэлектронная волновая функция заменяется функцией электронной плотности, а энергия электронной системы выражается через функционал электронной плотности [33]. Для моделирования более крупных молекулярных систем применяются полуэмпирические методы, использующие набор эмпирических параметров для описания взаимодействия ограниченного класса соединений. Одним из самых известных и точных методов этой группы является метод функционала электронной плотности в приближении сильной связи с самосогласованным вычислением заряда - SCC-DFTB [26, 27, 34]. Данный метод применяется для изучения биологических соединений [35], углеродных наноструктур [36] и кремниевых полупроводников [37]. Используя метод SCC-DFTB, можно рассчитывать различные электронно-энергетические характеристики материала, в том числе плотность электронных состояний, зонную структуру, энергию Ферми. При этом для различных молекулярных систем применяются разные наборы эмпирических параметров – одни лучше

подходят для описания биологических молекул, другие – для углеродных структур. Метод SCC-DFTB позволяет рассчитывать структуры, супер-ячейки которых содержат тысячи атомов разного типа.

Для определения оптимальной по энергии конфигурации атомов в молекулярной системе могут использоваться математические модели, в рамках которых энергия молекулы в основном электронном состоянии является функцией координат ее ядер. Собственные значения энергии представляют собой потенциалы межатомного взаимодействия, имеющие различную функциональную форму в зависимости от типа рассматриваемых молекулярных соединений. Модели данного типа обладают меньшей общностью, чем метод SCC-DFTB, но демонстрируют высокую точность в выбранном классе молекулярных соединений. К числу подобных моделей можно отнести модель реактивной эмпирической связи (REBO), применяемую для описания взаимодействия углеводородных соединений путем использования обширного набора эмпирических параметров. Модель REBO не позволяет получить информацию об электронных свойствах рассматриваемых структур, однако с её помощью можно исследовать теплопроводящие и механические свойства многоатомных структур, содержащих десятки и сотни тысяч атомов. В частности, с помощью модели REBO ранее исследовались механические и теплопроводящие свойства углеродных наноструктур [38-41] и алмазных плёнок [29]. Для описания межмолекулярных взаимодействий используется модификация модели REBO, заключающаяся во внесении в выражение потенциальной энергии дополнительных слагаемых, описывающих энергию Ван-дер-ваальса и энергию двухгранных углов. Эта модификация носит название модели AIREBO, как было указано ранее на стр. 6. Для описания поведения системы во времени используется метод молекулярной динамики, основанный на численном решении классических уравнений движения, а потенциальная энергия представляется в виде суммы энергий всех типов описываемых взаимодействий [42-44].

Для описания биомакромолекулярных систем, насчитывающие миллионы атомов, используются эмпирические модели межатомного взаимодействия, которые обладают меньшей вычислительной сложностью, обусловленной простым функционалом потенциальной энергии. К таким моделям относятся эмпирические модели AMBER (Assisted Model Building with Energy Refinement) [45, 46], CHARMM (Chemistry at Harvard Macromolecular Mechanics) [47] и Gromos (GRONingen Molecular Simulation) [48]. С помощью этих моделей невозможно исследовать процессы образования новых химических связей и разрушение имеющихся, однако, можно корректно описывать поведение биомакромолекулярной системы в целом благодаря чрезвычайно обширной эмпирической параметризации.

В силу большой сложности приведенных вычислительных методов зачастую при реализации вычислений возникает необходимость расширения функционала существующих программных решений для проведения конкретных исследований. В данной работе в качестве такой программной основы используется комплекс программ Kvazar (nanokvazar.ru). Кроме того, для решения ряда задач использовалось открытое программное обеспечение - DFTB+ (dftbplus.org).

1.1 Методы расчёта энергетических характеристик наноструктур

1.1.1 Квантово-механическое описание многоатомных систем

Состояние квантовой системы, состоящей из некоторого количества взаимодействующих частиц, описывается *волновой функцией* $\psi(q,t)$, где t – время, а q – совокупность спиновых и пространственных координат всех частиц, входящих в систему [49]. Здесь и далее спиновой составляющей пренебрегается.

Функция является комплекснозначной, её значение в текущий момент времени позволяет определить свойства изучаемой системы. Квадрат модуля $|\psi(q,t)|^2 = \psi^*(q,t) \cdot \psi(q,t)$ (* – комплексное сопряжение) этой функции определяет вероятность нахождения системы в состоянии $\psi(q,t)$ в момент времени t . Поскольку полная вероятность обнаружить систему в каком-либо состоянии соответствует достоверному событию, на волновую функцию накладывается дополнительное ограничение:

$$\int \psi^*(q,t)\psi(q,t)dr = 1, \quad (1.1)$$

которое означает нормировку волновой функции.

Динамика многоатомной системы описывается нестационарным уравнением Шредингера:

$$\hat{H}\psi(q,t) = i\hbar \frac{\partial \psi(q,t)}{\partial t}, \quad (1.2)$$

где \hat{H} – оператор полной энергии системы, известный как *оператор Гамильтона*, гамильтониан. Оператором называют некоторое преобразование \hat{A} , которое ставит в соответствие функции f другую функцию g : $\hat{A}f = g$. В этом случае говорят, что функция g является результатом действия оператора \hat{A} на функцию f . Примером оператора может служить оператор производной $\partial/\partial t$. Действие этого оператора на волновую функцию $\partial\psi(q,t)/\partial t$ приводит к новой функции – производной волновой функции по времени. В квантовой механике считается, что все рассматриваемые операторы линейны. Согласно принципам квантовой механики, любая волновая функция может быть представлена через линейную комбинацию собственных векторов оператора Гамильтона:

$$\psi(q,t) = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \varphi_i(q,t), \quad (1.3)$$

где $\varphi_i(q,t)$ - i -ый собственный вектор гамильтониана, c_i - некоторый постоянный множитель. Таких собственных векторов потенциально бесконечное количество.

Любой измеряемой величине сопоставляется свой оператор, как полной энергии – оператор Гамильтона (гамильтониан) [49]. Среднее значение измеряемой величины, например, полной энергии, определяется через интеграл следующего вида:

$$\langle E \rangle = \int \psi^*(q,t) \hat{H} \psi(q,t) dq = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle, \quad (1.4)$$

где $\langle E \rangle$ - среднее значение полной энергии, а волновые функции обозначены через бра- и кет-векторы (формализм Дирака) [50]. Результатом такой операции является скаляр.

Оператор Гамильтона выражается через операторы кинетической \hat{K} и потенциальной \hat{U} энергии. Для системы, состоящей из N заряженных частиц (заряд каждой частицы по модулю равен заряду электрона), оператор Гамильтона выглядит следующим образом:

$$\hat{H} = \hat{K} + \hat{U} = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (1.5)$$

где ∇_i - производная по координатам i -ой частицы, m_i - её масса, e – заряд электрона, \vec{r}_i, \vec{r}_j - радиус-векторы i -ой и j -ой частиц. Поскольку ядра атомов являются массивными и медленными по сравнению с электронами, то для описания многоатомных систем часто используют *adiaбатическое приближение Борна-Оппенгеймера*, согласно которому описание ядер и электронов атомов производится отдельно [51]. Ввиду этого подхода, оператор Гамильтона можно записать в следующем виде:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{i<j}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I<J}^{N_c} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{r}_I - \vec{r}_J|} + \sum_{I,j}^{N_c, N_e} \frac{Z_I}{|\vec{r}_I - \vec{r}_j|} \right), \quad (1.6)$$

где N_c, N_e – число ядер и электронов, Z_I, Z_J – заряды ядер I -го и J -го атомов, \vec{r}_I, \vec{r}_J – радиус-векторы ядер I -го и J -го атомов. Первое слагаемое уравнения (1.6) обозначает кинетическую энергию электронов, второе – электрон-электронное взаимодействие, третье обозначает межъядерное отталкивание, а четвертое – притяжение электронов к атомным ядрам. Третье слагаемое часто выносится за пределы гамильтониана в виде добавки к полученной в результате решения уравнения энергии для взаимодействующих между собой и с атомными ядрами электронов, поскольку ядра неподвижны на момент решения уравнения для электронной составляющей.

Если оператор потенциальной энергии не зависит от времени, то решение уравнения Шредингера можно найти в виде произведения пространственной и временной компонент:

$$\psi(q,t) = \psi(q)\phi(t). \quad (1.7)$$

Подставив это выражение в уравнение (1.2) и разделив обе его части на $\psi(q)\phi(t)$, легко вывести, что левая часть этого уравнения не будет зависеть от времени, следовательно, правая часть также является постоянной. Обозначим эту постоянную через E :

$$\frac{i\hbar}{\phi(t)} \frac{\partial \phi(t)}{\partial t} = E. \quad (1.8)$$

Решение данного уравнения можно найти, исходя из вида функции $\phi(t) = e^{\beta t}$. Подставив данное выражение в уравнение (1.8), получим следующий вид временной компоненты:

$$\phi(t) = e^{-iE \frac{t}{\hbar}}, \quad (1.9)$$

где E – постоянная величина. Для пространственной компоненты вид уравнения будет следующим:

$$\hat{H}\psi(q) = E\psi(q). \quad (1.10)$$

Данное уравнение называется *стационарным уравнением Шредингера* и его решение подразумевает нахождение собственных значений E оператора Гамильтона, которые соответствуют разрешенным значениям энергии системы. Собственные значения составляют дискретный спектр для структур с конечным числом атомов – молекул, кластеров, а собственные функции описывают локализованные состояния системы.

1.1.2 Одноэлектронное приближение и приближение сильной связи

В уравнении (1.10) волновая функция является многоэлектронной. Решение задачи с многоэлектронной волновой функцией возможно только для очень малого числа атомов в молекулярной системе. Чтобы преодолеть это ограничение, используется одноэлектронное приближение, согласно которому для каждого электрона из системы, содержащей N электронов, можно ввести собственный оператор Гамильтона следующего вида:

$$\hat{H}(\vec{r}_i) = \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_i} + U_{eff}(\vec{r}_i), \quad (1.11)$$

где $U_{eff}(\vec{r}_i)$ означает эффективный потенциал, который создается всеми частицами рассматриваемой системы за исключением i -ой. При использовании одноэлектронного приближения гамильтониан всей системы $\hat{H}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ может быть найден через сумму одноэлектронных гамильтонианов $\hat{H}(\vec{r}_i)$:

$$\hat{H}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i=1}^N \hat{H}(\vec{r}_i). \quad (1.12)$$

Полученные в результате решения одноэлектронного стационарного уравнения Шредингера волновые функции позволяют найти антисимметричную волновую функцию системы из N электронов. Эта функция может быть выражена через *детерминант Слэтера* [52], представляющий собой определитель матрицы, составленной из всех комбинаций одноэлектронных волновых функций:

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (1.13)$$

Эффективный потенциал может быть найден разными способами. Например, он может быть определен из экспериментальных данных, или же с помощью модели электронного газа. В рамках метода Хартри-Фока [32] гамильтониан разделяется на одноэлектронную (кинетическая энергия электронов и взаимодействие электронов с ядрами атомов) и двухэлектронную части (межэлектронное взаимодействие, которое определяется эффективным потенциалом). Формула полной энергии в этом представлении записывается следующим образом:

$$E = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \hat{H}(\vec{r}_i) | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} (\langle \psi_i \psi_j | \hat{H}(\vec{r}_i) | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \hat{H}(\vec{r}_i) | \psi_j \psi_i \rangle), \quad (1.14)$$

где $\hat{H}(\vec{r}_i)$ - одноэлектронный гамильтониан, второе слагаемое определяет кулоновское взаимодействие, а третье – обменное взаимодействие. Последние два слагаемых представляют собой эффективный потенциал в рамках метода Хартри-Фока. Этот потенциал вычислительно сложен, поскольку для его нахождения рассматриваются четырёхцентровые интегралы. Набор уравнений решается самосогласованно – кулоновская и обменная составляющая находятся через некоторое количество приближений. Несмотря на высокую точность описания

энергетических характеристик многоатомных систем методом Хартри-Фока, в нём не учитывается корреляционное взаимодействие электронов, что оказывает своё влияние на границы применимости данного метода. Корреляционная энергия в рамках метода Хартри-Фока представляет собой разность между точным значением энергии и значением, вычисленным с помощью формулы (1.14).

Решение одноэлектронного стационарного уравнения Шредингера возможно несколькими способами, одним из которых является *вариационный метод Рунца* [53]. Согласно этому методу, производится поиск такой одноэлектронной волновой функции, которая соответствует наименьшему собственному значению гамильтониана. В рамках данного подхода одноэлектронная волновая функция представляется в виде комбинации известных независимых базисных функций φ_i , число которых конечно:

$$\psi = \sum_{i=1}^n c_i \varphi_i, \quad (1.15)$$

где c_i – коэффициенты разложения, а n – число базисных функций. В качестве базисных функций удобно использовать молекулярные орбитали в форме *линейной комбинации атомных орбиталей* (ЛКАО) [54], либо набор плоских волн. Подстановка выражения волновой функции в представлении линейной комбинации базисных функций в одноэлектронное стационарное уравнение Шредингера приводит к следующей формуле:

$$\left(E \sum_{i,j} c_j S_{ij} - \sum_{i,j} c_j H_{ij} \right) = 0, \quad (1.16)$$

где $S_{ij} = \int \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}) dr$ – элемент матрицы перекрываний, а H_{ij} можно представить в следующем виде - $H_{ij} = \int \varphi_i^*(\vec{r}) \hat{H}(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}) dr$, где $\hat{H}(\vec{r})$ - одноэлектронный гамильтониан. Легко увидеть, что уравнение (1.16) удобно записать в матричной форме:

$$(ES - H)\vec{c} = 0, \quad (1.17)$$

а сама задача представляет собой алгебраическую задачу на собственные значения.

Для упрощения описания гамильтониана системы вводятся дополнительные предположения, одним из которых является рассмотрение взаимодействий атома только с его ближайшими соседями. При этом предполагается сильная локализованность валентных электронов на атомных ядрах. Иными словами, рассматриваются только те атомы, с которыми существует ковалентная связь. Данное предположение, используемое совместно с ЛКАО, существенно уменьшает сложность построения гамильтониана. Оно носит название *приближения сильной связи*.

Элементы матриц перекрывания и гамильтониана могут быть вычислены через преобразование Слэтера-Костера:

$$\begin{aligned} S_{ij}(\vec{r}_{ij}) &= \sum_k c_{ijk}(\vec{r}_{ij}^0) S_{ijk}(\vec{r}_{ij}) \\ H_{ij}(\vec{r}_{ij}) &= \sum_k c_{ijk}(\vec{r}_{ij}^0) H_{ijk}(\vec{r}_{ij}), \end{aligned} \quad (1.18)$$

где \vec{r}_{ij}^0 - единичный вектор вдоль направления \vec{r}_{ij} , $S_{ijk}(\vec{r}_{ij})$ и $H_{ijk}(\vec{r}_{ij})$ - элементы матриц перекрывания и гамильтониана при расстоянии между атомами \vec{r}_{ij} для орбиталей k (s, p, d и т.д.) в базисном представлении (без учета поворотов орбиталей, определяемых геометрической конфигурацией многоатомной системы), а коэффициенты $c_{ijk}(\vec{r}_{ij}^0)$ вводятся для более точного учета геометрических особенностей рассматриваемой системы. Тем не менее, для многих углеродных наноструктур (графен, углеродные нанотрубки, фуллерены C_{60} и другие) используется π -электронное приближение [55], поскольку именно p_z -электроны вносят основной вклад в электронные свойства материалов, в то время как остальные валентные электроны участвуют в образовании ковалентных

связей. В случае использования такого приближения вид матриц упрощается, поскольку элементы матриц перекрывания и гамильтониана будут ненулевыми только для p_z -орбиталей. Кроме того, в рамках данного приближения структуру можно считать планарной и поворотом орбиталей можно пренебречь. Описанный подход справедлив только при небольших углах пирамидализации [56, 57] в структуре, которые определяют степень регибридизации электронных облаков. В связи с этим, π -электронное приближение используется преимущественно для sp^2 гибридизации (для плоского графена угол пирамидализации равен нуль градусов). Известно, что для фуллерена C_{60} применение π -электронного приближения позволяет получить близкие к наблюдаемым значения энергетических характеристик [56, 57], а максимальный угол пирамидализации для него равен 11.64° . Для рассматриваемых в данной работе моделей углеродных композитов максимальное значение угла пирамидализации составляет 8.69° , что приводит к степени регибридизации менее 0.05 [58].

1.1.3 Вычисление энергии Ферми

Энергией Ферми [28] называют такую величину E_F , для которой справедливо следующее соотношение:

$$2 \sum_{i=1} f(\varepsilon_i, E_F) = N \quad (1.19)$$

где, f – функция Ферми-Дирака, ε_i - значение энергии электрона в состоянии с номером i , N - общее число электронов в системе, а множитель 2 учитывает наличие спина. Функция Ферми-Дирака показывает вероятность нахождения электрона на уровне с энергией ε_i :

$$f(\varepsilon_i, E_F) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_i - E_F}{k_B T}\right)} \quad (1.20)$$

В данном уравнении k_B – постоянная Больцмана, а T – температура, при которой рассматривается молекулярная система. На рис. 1.1 изображен график $f(\varepsilon_i, E_F)$ для различных значений температур.

Как видно из графика, при абсолютном нуле имеет место резкий переход от заполненных состояний к свободным. При увеличении температуры резкость перехода сглаживается, поскольку существует вероятность нахождения электрона в состоянии с более высокой энергией. Значение энергии Ферми для молекулярной структуры при низких температурах и в отсутствии внешнего электрического поля показывает максимальную энергию, которую может иметь электрон, что однозначно определяет работу выхода электрона из материала.

Одним из способов вычисления энергии Ферми является использование выражения следующего вида:

$$N = 2 \int_{E_1}^{E_2} DOS(E) f(E, E_F) dE, \quad (1.21)$$

где значение E_F подбиралось таким образом, чтобы число N было равно полному числу электронов в рассматриваемой системе, E – энергия электрона, DOS – плотность электронных состояний. Число 2 обусловлено наличием спина. Пределами интеграла в формуле (1.21) являются границы диапазона энергий разрешенных состояний.

Второй способ вычисления энергии Ферми не предполагает учёт заполненности электронных состояний. В рамках этого способа энергия Ферми определяется как энергия, находящаяся между ближайшими значениями энергии для уровней НОМО (highest occupied molecular orbital – верхняя заполненная молекулярная орбиталь) и LUMO (lowest unoccupied molecular orbital – нижняя

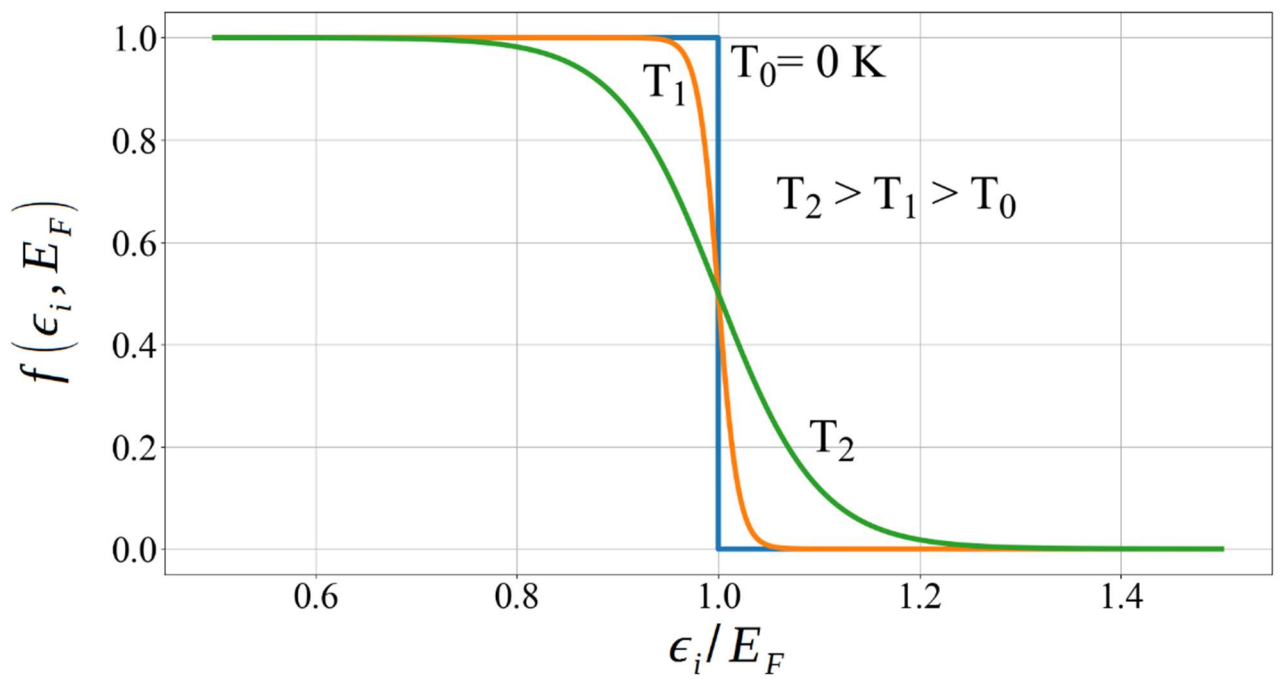


Рисунок 1.1 — Графики функции Ферми-Дирака для трех различных температур.

незаполненная молекулярная орбиталь), и может быть вычислена по зонной структуре материала.

Относительная разница значений E_F , определенных двумя различными способами, для большинства рассмотренных моделей составляла менее одного процента. Относительная разность рассчитывалась по формуле $\delta = |(E_F^I - E_F^{II})/E_F^I|$, где I и II – номера способов вычисления энергии Ферми. Оба способа реализованы в рамках программного пакета Kvazar.

1.1.4 Метод функционала электронной плотности в приближении сильной связи с самосогласованным вычислением заряда (SCC-DFTB)

Согласно теории функционала электронной плотности (ФЭП), существует однозначное соответствие между электронной плотностью и многоэлектронной волновой функцией основного состояния, а энергия основного состояния описывается некоторым функционалом электронной плотности [33]. Данный подход затрачивает меньше ресурсов, поскольку многоэлектронная волновая функция зависит от $3n$ переменных (n – число электронов), а ФЭП от 3 пространственных координат. Способ построения ФЭП системы частиц был предложен Уолтером Коном и Лю Шэмом и заключается в представлении ФЭП в виде двух компонент – функционала электронной плотности системы свободных частиц и действующего на эту систему некоторого внешнего потенциала [59]. Выбор внешнего потенциала, отвечающего за кулоновское и обменно-корреляционное взаимодействие, должен быть сделан таким образом, чтобы ФЭП системы связанных частиц совпадал с новым двухкомпонентным представлением.

Используя приближение сильной связи в рамках метода ФЭП, можно получить следующий вид полной энергии многоатомной системы:

$$E_{TOT} = E_{OCC} + E_{SCC} + E_{REP}. \quad (1.22)$$

Компоненты формулы (1.22) отвечают, соответственно, за энергию занятых электронных состояний, взаимодействие электронов и энергию отталкивания атомных ядер.

Первое слагаемое представляет собой энергию занятых состояний:

$$E_{OCC} = 2 \sum_{\alpha} f(\varepsilon_{\alpha}, E_F) \varepsilon_{\alpha}, \quad (1.23)$$

где f – функция Ферми-Дирака, E_F – энергия Ферми, ε_{α} – собственные значения энергии электрона. Также данная формула может быть написана в следующем виде:

$$E_{OCC} = 2 \sum_{\alpha} f(\varepsilon_{\alpha}, E_F) \sum_{\kappa, \nu} c_{\kappa}^{\alpha} c_{\nu}^{\alpha} H_{\kappa\nu}^0. \quad (1.24)$$

Комплексные коэффициенты $c_{\kappa}^{\alpha}, c_{\nu}^{\alpha}$ являются весовыми в представлении волновой функции в форме ЛКАО, и определяются в результате решения задачи на собственные значения. H^0 – невозмущенный гамильтониан системы.

Второе слагаемое в формуле (1.22) представляет собой энергию взаимодействия электронов и записывается выражением вида:

$$E_{SCC} = \sum_{i,j} \gamma_{ij}(U_i, U_j, R_{ij}) \Delta q_i \Delta q_j, \quad (1.25)$$

где R_{ij} – расстояние между центрами атомов i и j , U_i – параметр Хаббарда, описывающий локальное взаимодействие частиц (численно равен половине от величины второй производной энергии i -ой частицы по заряду [60]), $\Delta q_i, \Delta q_j$ – заряды Малликена (для одного атома – разница между электронной заселенностью этого атома и нескомпенсированным зарядом ядра) [60], параметр γ учитывает кулоновское и обменно-корреляционное взаимодействие (этот параметр будет определен далее). Заряды Малликена вычисляются с помощью коэффициентов разложения волновых функций по базисным волновым функциям

(атомным орбиталям). Например, заряд Малликена на I-ом атоме вычисляется по следующей формуле:

$$\Delta q_I = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} 2f_{\alpha} \sum_{i \in I} \sum_j (c_{i\alpha}^* c_{j\alpha} S_{ij} - c_{j\alpha}^* c_{i\alpha} S_{ji}) - Z_I, \quad (1.26)$$

где Z_I – нескомпенсированный заряд ядра, S – матрица перекрываний, c_j , c_i – весовые коэффициенты в разложении волновой функции. Числовой множитель $1/2$ учитывает перекрывание орбиталей, принадлежащих разным атомам, а числовой множитель 2 учитывает спин. Оператор Гамильтона определяется выражением следующего вида:

$$H_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{H}^1 | \varphi_j \rangle + \frac{1}{2} \sum_{I, J, K \in N_a} \Delta q_K (\gamma_{JK}(U_J, U_K, R_{JK}) + \gamma_{IK}(U_I, U_K, R_{IK})), \quad (1.27)$$

где N_a – число атомов, \hat{H}^1 – часть гамильтониана, не включающая обменно-корреляционное и кулоновское взаимодействие, φ_i , φ_j – атомные орбитали. Поскольку заряды Малликена зависят от матрицы перекрываний, а оператор Гамильтона системы выражается через заряды Малликена, уравнения (1.26) и (1.27) решаются самосогласованно с помощью итерационных методов. Параметр γ_{ij} в полуэмпирических подходах задаётся различным образом, однако всегда выражается через параметр Хаббарда U_{ij} и межатомное расстояние R_{ij} . Форма Клопмана-Оно для γ_{ij} [61]:

$$\gamma_{ij}(U_i, U_j, R_{ij}) = \frac{1}{\sqrt{R_{ij} + 0.25(1/U_i + 1/U_j)^2}}. \quad (1.28)$$

Форма Матага-Нишимото для γ_{ij} [62]:

$$\gamma_{ij}(U_i, U_j, R_{ij}) = \frac{1}{R_{ij} + 0.5(1/U_i + 1/U_j)}. \quad (1.29)$$

Для целей диссертационного исследования используется более сложная форма описания электронного взаимодействия в рамках метода SCC-DFTB, и параметр γ_{ij} представляется в следующем виде [27]:

$$\gamma_{ij} = \frac{1}{R_{ij}} - Y_{ij}(U_i, U_j, R) f_{ij}. \quad (1.30)$$

Здесь Y_{ij} – компонент, отвечающий за экспоненциальное уменьшение параметра γ_{ij} на близком расстоянии между атомами i и j , f_{ij} – дополнительный множитель для легких частиц, таких как водород, который увеличивает отталкивание между частицами на расстоянии 0.1-0.2 нм, позволяя более корректно с физической точки зрения описывать взаимодействие с ними. Выражение для Y_{ij} имеет следующий вид:

$$Y_{ij} = e^{-\tau_i R_{ij}} \left(\frac{\tau_i^4 \tau_j}{2(\tau_i^2 - \tau_j^2)^2} - \frac{\tau_j^6 - 3\tau_j^4 \tau_i^2}{R_{ij}(\tau_i^2 - \tau_j^2)^3} \right) + e^{-\tau_j R_{ij}} \left(\frac{\tau_j^4 \tau_i}{2(\tau_j^2 - \tau_i^2)^2} - \frac{\tau_i^6 - 3\tau_i^4 \tau_j^2}{R_{ij}(\tau_j^2 - \tau_i^2)^3} \right), \quad (1.31)$$

где параметр τ_j зависит от параметра Хаббарда для j -го атома: $\tau_j = 16/5U_j$. Параметр τ_i определяется аналогичным образом. Параметр Хаббарда не зависит от геометрических особенностей структуры, а зависит от типа частиц и может быть вычислен в приближении локальной плотности (LDA – local density approximation) [63].

Последнее слагаемое в выражении полной энергии (1.22) определяет энергию отталкивания ядер V_{IJ} , которая зависит от межатомного расстояния r_{IJ} . Для системы, состоящей из N ядер, запишем:

$$E_{REP} = \sum_{I>J} V_{IJ}(\bar{r}_{IJ}). \quad (1.32)$$

Частный вид формулы потенциальной энергии V_{IJ} подбирается на основе эмпирических данных или на основе данных, полученных при помощи метода ФЭП.

Как было сказано выше, компоненты E_{OCC} и E_{SCC} вычисляются в ходе самосогласованной процедуры, поскольку гамильтониан системы зависит от величины зарядов Малликена, которые, в свою очередь, выражаются через матрицу перекрываний S и коэффициенты разложения c_i , c_j одноэлектронных волновых функций по атомным орбиталям. Коэффициенты разложения могут быть получены в ходе нахождения собственных значений гамильтониана. Метод реализован в рамках ПО Kvazar и DFTB+.

1.1.5 Модель реактивной эмпирической связи (REBO)

Модель реактивной эмпирической связи, разработанная Бреннером [30], основывается на модели Терсоффа [64] и используется для описания взаимодействия атомов углеродных и углеводородных соединений. Согласно этой модели энергия взаимодействия ковалентно связанных атомов представляется в следующем виде:

$$E_b = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{at}} \left(\sum_{j \neq i} (V_R(r_{ij}) - b_{ij} V_A(r_{ij})) \right), \quad (1.33)$$

где $V_A(r_{ij})$ и $V_R(r_{ij})$ представляют собой парные функции для описания притяжения и отталкивания между атомами первой группы по отношению к i -му, определяемые типами атомов и расстоянием между ними r_{ij} (i, j — номера атомов), N_{at} — число атомов; индекс j принимает значения всех номеров атомов первой группы, находящихся вблизи i -ого атома. Многочастичная компонента b_{ij} называется порядком связи, она изменяет энергию взаимодействия данной пары атомов $i-j$, учитывая взаимодействие σ - и π -электронных облаков:

$$\bar{b}_{ij} = \frac{1}{2} [b_{ij}^{\sigma-\pi} + b_{ji}^{\sigma-\pi}] + b_{ij}^{\pi}. \quad (1.34)$$

Здесь элемент $b_{ij}^{\sigma-\pi}$ рассчитывается согласно следующему выражению:

$$b_{ij}^{\sigma-\pi} = \left[1 + \sum_{k \neq (i,j)} f_{ik}^c(r_{ik}) G(\cos(\theta_{ijk})) e^{\lambda_{ijk}} + P_{ij}(N_i^C, N_i^H) \right]^{-\frac{1}{2}}. \quad (1.35)$$

где G – сплайн, полученный на основании эмпирических данных об углах между связями в ряде углеводородных соединений; θ_{ijk} – угол между отрезком, соединяющим атомы i и j , и отрезком, соединяющим атомы i и k (между связями $i-j$ и $i-k$); f – функция отсечки; λ_{ijk} – параметр, применяемый для сглаживания функции вычисления потенциальной энергии; переменные N_i^C, N_i^H отражают количество атомов углерода и водорода вокруг атома i в зависимости от расстояния:

$$N_i^H = \sum_{k \neq j}^{\text{hydrogens}} f_{ik}^c(r_{ik}) \quad (1.36)$$

$$N_i^C = \sum_{k \neq j}^{\text{carbons}} f_{ik}^c(r_{ik})$$

а само P_{ij} – значение бикубического сплайна, построенного из табличных значений энергии связей для различных N_i^C, N_i^H [30].

Взаимодействие π -электронных облаков учитывается в слагаемом b_{ij}^{π} , которое записывается следующим образом:

$$b_{ij}^{\pi} = \pi_{ij}^{RC} + b_{ij}^{DH}. \quad (1.37)$$

Первое слагаемое рассчитывается при помощи трикубического сплайна, основанного на табличных значениях для разных молекул:

$$\pi_{ij}^{RC} = F_{ij}(N_i^t, N_j^t, N_{ij}^{conj}). \quad (1.38)$$

N_i^t обозначает суммарное количество связанных с i -ой частицей атомов углерода и водорода ($N_i^C + N_i^H$), а N_{ij}^{conj} показывает количество связей j -го атома без учета i -го:

$$N_{ij}^{conj} = 1 + \sum_{k \neq i, j}^{carbons} f_{ik}(r_{ik})F(x_{ik}) + \sum_{l \neq i, j}^{carbons} f_{jl}(r_{jl})F(x_{jl}). \quad (1.39)$$

Все упоминаемые значения количества связей не обязательно являются целыми числами. В формуле (1.39):

$$x_{ik} = N_{ik}^{tot} - f_{ik}(r_{ik}),$$

$$F(x_{ik}) = \left\{ \begin{array}{l} 1, x_{ik} < 2 \\ \frac{1 + \cos(\pi(x_{ik} - 2))}{2}, 2 < x_{ik} < 3 \\ 0, x_{ik} \geq 3 \end{array} \right\}. \quad (1.40)$$

Оставшийся компонент из формулы (1.37):

$$b_{ij}^{DH} = T_{ij}(N_i^t, N_j^t, N_{ij}^{conj}) \left[\sum_{k \neq i, j} \sum_{l \neq i, j} (1 - \cos^2(\theta_{ijkl})) f_{ik}^c(r_{ik}) f_{jl}^c(r_{il}) \right], \quad (1.41)$$

где T_{ij} также является значением, полученным при помощи трикубического сплайна, построенного по известным значениям энергии для различных молекул. Формула (1.41) описывает вклад взаимного расположения четверок атомов с номерами i, j, k, l в потенциальную энергию системы.

Функции для описания притяжения и отталкивания выглядят следующим образом:

$$V_R(r_{ij}) = f_{ij}(r_{ij}) D_{ij}^{(e)} / (S_{ij} - 1) e^{-\sqrt{2S_{ij}} \beta_{ij} (r - R_{ij}^{(e)})}, \quad (1.42)$$

$$V_R(r_{ij}) = f_{ij}(r_{ij}) D_{ij}^{(e)} / (S_{ij} - 1) e^{-\sqrt{2S_{ij}} \beta_{ij} (r - R_{ij}^{(e)})}, \quad (1.42)$$

$$V_A(r_{ij}) = f_{ij}(r_{ij}) D_{ij}^{(e)} S_{ij} / (S_{ij} - 1) e^{-\sqrt{2S_{ij}} \beta_{ij} (r - R_{ij}^{(e)})}, \quad (1.43)$$

где функция $f_{ij}(r_{ij})$ ограничивает взаимодействие до ближайших соседей и сглаживает возникающие при этом скачки энергии взаимодействия. Вид этой функции задается следующим образом:

$$f_{ij}(r) = \left\{ \begin{array}{l} 1, r < R_{ij}^{(1)}. \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos\left(\frac{\pi(r - R_{ij}^{(1)})}{2(R_{ij}^{(2)} - R_{ij}^{(1)})}\right), R_{ij}^{(1)} < r < R_{ij}^{(2)}, \\ 0, r > R_{ij}^{(2)}. \end{array} \right\} \quad (1.44)$$

где $R_{ij}^{(1)}$ и $R_{ij}^{(2)}$ — характерные расстояния для атомов типа i и j . Например, для углерода они составляют 1.7 Å и 2.0 Å соответственно. Иными словами, считается, что ковалентная связь отсутствует при расстоянии более 2 Å и плавно спадает до нуля на промежутке от 1.7 до 2 Å.

Параметры $D_{ij}^{(e)}, R_{ij}^{(e)}, \beta_{ij}, S_{ij}$ в формулах (1.42) и (1.43) зависят только от типов атомов i и j и задают глубину потенциальной ямы (энергию взаимодействия в равновесной конфигурации), равновесные расстояния, корреляцию между притяжением и отталкиванием.

1.1.6 Модель реактивной эмпирической связи с межмолекулярным взаимодействием (AIREBO)

Модель реактивной эмпирической связи может быть расширена для учета ван-дер-ваальсова и многочастичного (часто называемого торсионным)

взаимодействий для тех структур, где эти компоненты вносят существенный вклад. Эта модификация называется моделью реактивной эмпирической связи с межмолекулярным взаимодействием (AIREBO). В рамках модели AIREBO потенциальная энергия определяется выражением следующего вида [31]:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \left(E_{ij}^{REBO} + E_{ij}^{LJ} + \sum_{k \neq i, j} \sum_{l \neq i, j, k} E_{ijkl}^{tors} \right). \quad (1.45)$$

Слагаемое E_{ij}^{LJ} , описывающее ван-дер-ваальсово взаимодействие, задается функцией Леннарда-Джонса V_{ij}^{LJ} для потенциальной энергии с несколькими множителями:

$$E_{ij}^{LJ} = S(t_r(r_{ij}))S(t_b(b_{ij}))C_{ij}V_{ij}^{LJ}(r_{ij}) + [1 - S(t_r(r_{ij}))]C_{ij}, \quad (1.46)$$

основной задачей которых является «включение» и «выключение» данного взаимодействия на различных расстояниях атомов i и j друг от друга, поскольку на близком расстоянии химическое взаимодействие играет большую роль, нежели ван-дер-ваальсово (определение функций S и t , как и переменной C будет дано далее). Функция Леннарда-Джонса V_{ij}^{LJ} для парного взаимодействия имеет известный вид:

$$V_{ij}^{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{r_{ij}^o}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{r_{ij}^o}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (1.47)$$

где r_{ij} — расстояние между частицами с номерами i и j , r_{ij}^o — равновесное расстояние между ними (энергия взаимодействия равна нулю), ε_{ij} — глубина потенциальной ямы.

Функция $S(t)$ называется «переключающей», область определения которой может быть разделена на три интервала:

$$S(t) = \begin{cases} 1, t < 0 \\ \Theta(-t) + \Theta(t)\Theta(1-t)(1-t^2(3-2t)), 0 \leq t \leq 1 \\ 0, t > 1 \end{cases}. \quad (1.48)$$

На промежутке между 0 и 1 функция убывает до 0, а её вид определяется гладкой функцией — кубическим сплайном. В формуле (1.48) $\Theta(t)$ представляет собой функцию Хевисайда, b_{ij} представляет собой гипотетический порядок связи в том случае, если бы $r_{ij} = r_{ij}^{min}$. Сами расстояния между атомами в момент вычисления данной величины остаются неизменными.

Функция $t_r(r_{ij})$ называется «масштабирующей» и имеет следующий вид:

$$t_r(r_{ij}) = \frac{r_{ij} - r_{ij}^{min}}{r_{ij}^{max} - r_{ij}^{min}}. \quad (1.49)$$

Функция $t_b(b_{ij})$ нужна для отсечения ван-дер-ваальсова взаимодействия при большом значении порядка связи. Если атомы i и j не связаны через два или менее атома, то переключением функции управляет следующая переменная:

$$C_{ij} = 1 - \max\{\omega_{ij}(r_{ij}), \omega_{ik}(r_{ik})\omega_{kj}(r_{kj}), \forall k, \omega_{ik}(r_{ik})\omega_{kl}(r_{kl})\omega_{lj}(r_{lj}), \forall k, l\}, \quad (1.50)$$

Где

$$\omega_{ij}(r_{ij}) = S'(t_c(r_{ij})) = \Theta(-t) + \frac{1}{2}\Theta(t)\Theta(1-t)(1 + \cos(\pi t)). \quad (1.51)$$

Энергия взаимодействия четверок атомов i, j, k, l , образующих двугранный угол, вычисляется следующим образом:

$$E_{kijl}^{tors} = \omega_{ki}(r_{ki})\omega_{ij}(r_{ij})\omega_{jl}(r_{jl})V^{tors}(\omega_{kijl}), \quad (1.52)$$

где ω_{kijl} - двугранный угол. Для вычисления функции $V_{kijl}^{tors}(\omega_{kijl})$ используется следующая формула:

$$V_{kijl}^{tors} = \frac{256}{405} \omega_{kijl} \cos^{10} \left(\frac{\omega_{kijl}}{2} \right) - \frac{1}{10} \omega_{kijl}, \quad (1.53)$$

параметры в которой подобраны на основании экспериментальных данных для углеводородных систем. Модели REBO и AIREBO используются в рамках ПО Kvazar.

1.2 Поиск равновесной конфигурации наноструктур

Предполагаемое положение частиц в молекулярной системе, как правило, не соответствует равновесной конфигурации. Равновесным принято считать такое строение, которое отвечает глобальному минимуму полной энергии. Первоначальная конфигурация является лишь отправной точкой для поиска равновесной конфигурации рассматриваемой системы согласно выбранной модели для вычисления потенциальной энергии. Существуют различные подходы к решению данной задачи. Наиболее распространённым является подход, в котором первоначальная конфигурация атомистической модели по возможности делается как можно более близкой к экспериментально известному положению частиц, после чего осуществляется поиск такого положения частиц, которое приводит к *глобальному* минимуму полной энергии. Для этого подхода могут быть использованы несколько различных способов расчёта. В работе рассмотрены только несколько из них.

1.2.1 Метод градиентного спуска

В рамках метода градиентного спуска для поиска минимума аргумент функции уменьшается на вектор, направленный противоположно градиенту полной энергии.

Пусть \vec{r}_n — положение частиц рассматриваемой молекулярной системы в некоторый момент времени n . Обозначим $U(\vec{r}_n)$ энергию системы в текущий момент времени.

$$\vec{r}_{n+1} = \vec{r}_n - \lambda_n \nabla U(\vec{r}_n). \quad (1.54)$$

Коэффициент λ_n может быть выбран разными способами. В простейшем случае он является постоянным и выбирается на основании некоторых предположений о характере функции. В этом случае алгоритм может расходиться. Также этот коэффициент может последовательно уменьшаться на каждом шаге работы алгоритма. Такой алгоритм всегда сходится. Существует ещё один способ выбора коэффициента λ_n , в котором находится некоторое оптимальное значение этого коэффициента для данной итерации — решается одномерная задача оптимизации для λ_n . Метод градиентного спуска в последнем случае называется методом наискорейшего спуска и обладает несколькими преимуществами перед остальными перечисленными — скорость его сходимости гораздо выше, как и точность определения минимума. Метод реализован в ПО Kvazar (nanokvazar.ru).

1.2.2 Метод сопряженных градиентов

В отличие от метода градиентного спуска, в методе сопряженных градиентов [65] используется информация о значениях градиента энергии на предыдущих итерациях.

Положение частиц в момент времени $n+1$ находится согласно следующей формуле:

$$\vec{r}_{n+1} = \vec{r}_n - k_n \vec{g}_n, \quad (1.55)$$

где

$$\begin{aligned} \vec{g}_n &= \nabla U(\vec{r}_n) + \gamma_n \vec{h}_{n-1}, \\ k_n &= \frac{(\nabla U(\vec{r}_n))^2}{(\nabla U(\vec{r}_{n-1}))^2} \gamma. \end{aligned} \quad (1.56)$$

Метод гарантированно сходится. Реализован в программе DFTB+.

1.2.3 Метод молекулярной динамики

В рамках метода молекулярной динамики находится численное решение классических уравнений движения для всех частиц молекулярной системы. Сама структура представляется в виде набора материальных точек, её потенциальная энергия может быть вычислена с использованием различных функций, описывающих межатомное взаимодействие. В рамках классической молекулярной механики связи между атомами молекулярной системы являются упругими, а в эмпирических моделях порядка связи, и тем более в случае

полуэмпирических и первопринципных моделей возможно перестроение молекул без сохранения первоначальных связей.

Уравнение движения, записанное для взаимодействующих частиц молекулярной системы, записывается следующим образом:

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2} = \vec{F}_i(r_i(t)), \quad (1.57)$$

где m_i — масса i -ой частицы, \vec{F}_i — действующая на данную частицу сила, \vec{r}_i — положение частицы в пространстве в момент времени t . Сила, действующая на i -ую частицу, вычисляется через градиент выбранной функции для потенциальной энергии. Уравнения движения интегрируются при помощи алгоритмов Верле [66] и Leapfrog [67].

Списки Верле и пространственная декомпозиция

Функции для вычисления потенциальной энергии взаимодействия частиц включают/могут включать в себя различные компоненты. Например, потенциальная энергия может представлять собой сумму нескольких слагаемых, которые отвечают за взаимодействие частицы с ближайшим окружением и с атомами, которые не связаны химическими связями с текущей рассматриваемой частицей. Модель Леннарда-Джонса описывает взаимодействие Ван-дер-ваальса, сила которого быстро убывает с увеличением расстояния. Формула (1.44) показывает, как рассчитывается энергия взаимодействия частиц согласно данной модели.

Рассмотрим пример при $\varepsilon_{ij} = 1$ и $r_{ij}^o = 1$. Характерный вид функции для потенциальной энергии приведен на рис. 1.2-1.3.

Из рис. 1.2 видно, что, начиная с некоторого расстояния, энергия взаимодействия между частицами близка к нулю. Следовательно, взаимодействием между частицами, находящимися на этом расстоянии и дальше,

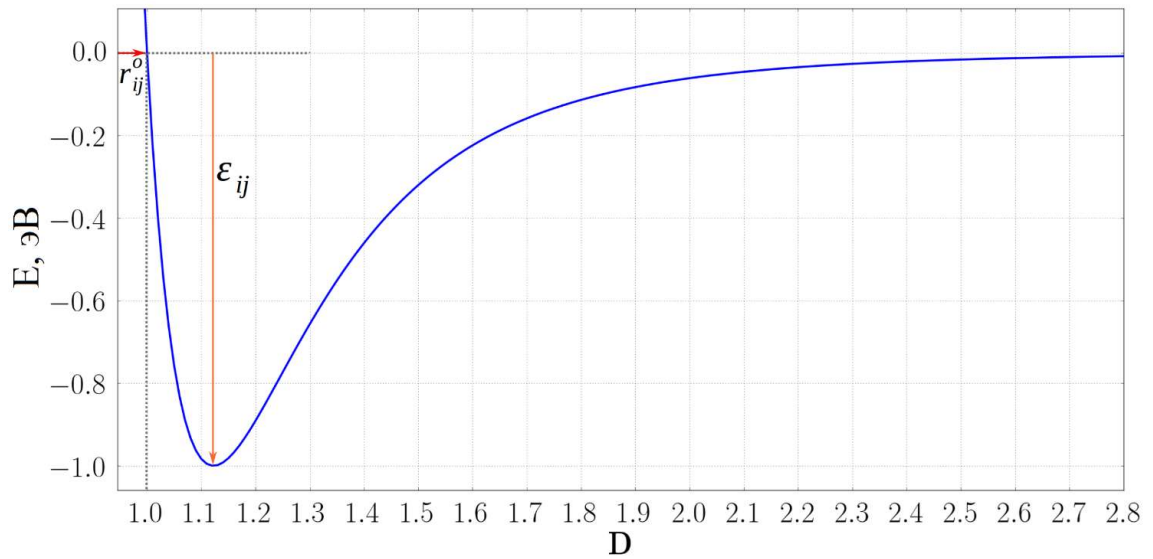


Рисунок 1.2 — Зависимость энергии взаимодействия от расстояния, характерная для модели Леннарда-Джонса.

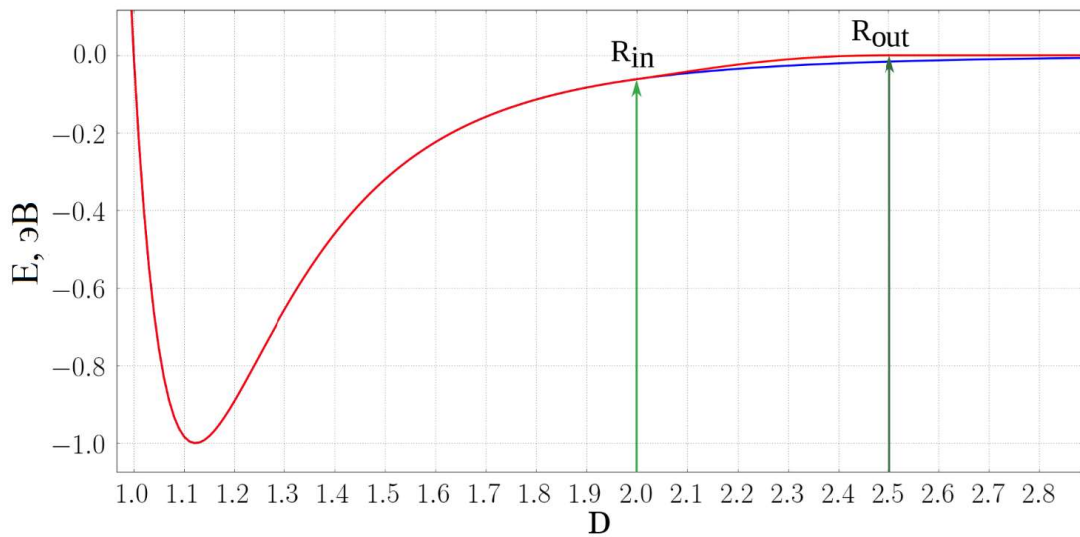


Рисунок 1.3 — Зависимость энергии взаимодействия от расстояния, характерная для модели Леннарда-Джонса. Красная кривая получена при использовании радиуса отсечения (R_{out}), синяя — без него. R_{in} — расстояние, начиная с которого начинает действовать сглаживающая функция.

можно пренебречь. Это факт положен в основу общепринятой методики ускорения молекулярно-динамических расчётов, а расстояние, начиная с которого пренебрегают взаимодействием, называется радиусом отсечения. Вид функции потенциальной энергии необходимо изменить для использования радиуса отсечения, в связи с чем вводятся дополнительные сглаживающие функции, обеспечивающие плавное приближение энергии к нулю на расстоянии, равном радиусу отсечения. Как правило, это расстояние имеет величину 2.5σ . Энергия взаимодействия при таком расстоянии составляет порядка 0.01 от глубины ϵ потенциальной ямы. Плавное приближение потенциальной энергии к нулю необходимо для того, чтобы избежать скачкообразного изменения энергии в момент, когда в ходе расчёта частица пересечёт окружность с радиусом отсечения. Графики изменения потенциальной энергии системы частиц в случае введения сглаживающей функции и без нее приведены на рис. 1.3. В данном случае на рис 1.3 R_{out} обозначает радиус отсечения, R_{in} - расстояние, начиная с которого начинает действовать сглаживающая функция. Значение энергии взаимодействия для расстояния D из интервала $[R_{in}, R_{out}]$ необходимо умножить на значение сглаживающей функции в этой точке:

$$S(D) = \begin{cases} 1, D \leq R_{in}, \\ \left(R_{out}^2 - D^2 \right)^2 \frac{\left(R_{out}^2 + 2D^2 - 3R_{in}^2 \right)}{\left(R_{out}^2 - R_{in}^2 \right)^3}, \\ 0, D \geq R_{out}. \end{cases} \quad (1.58)$$

Вид функции (1.58) может быть иным и зависит от используемой модели для вычисления потенциальной энергии.

Совокупность индексов атомов, которые располагаются внутри сферы с центром в рассматриваемом атоме и радиусом, равным радиусу отсечения, принято называть *списком Верле* [66]. Для каждой частицы моделируемой системы формируется свой список Верле. Исходя из значения радиуса отсечения, рассматриваемая область разбивается на некоторое количество относительно

малых объёмов таким образом, чтобы ненулевая энергия взаимодействия была только между частицами в соседних областях. Таким образом, соседними для частицы являются те атомы, что расположены в одной с ней области и смежных с нею. Форма областей — обычно куб (в двумерном случае — квадрат), длина ребра которого несколько больше радиуса отсечения. Это условие необходимо для того, чтобы не пересчитывать списки Верле на каждом шаге, а только в том случае, если хотя бы один атом сдвинулся в ходе расчёта на расстояние, превышающее разницу между длиной ребра куба и радиусом отсечения. В ходе моделирования учитываются только взаимодействия в текущей области и соседних с нею областях для каждой частицы, что позволяет уменьшить время расчёта. Такой подход называется *пространственной декомпозицией*.

Нахождение равновесной конфигурации системы частиц методом молекулярной динамики происходит путем введения коэффициента диссипации для скорости частиц на каждом шаге интегрирования. Амплитуда колебаний каждой частицы системы уменьшается в ходе симуляции, в результате чего снижается общая кинетическая энергия системы. Данный метод реализован в программном пакете Kvazar.

1.2.4 Сравнение производительности метода сопряженных градиентов и метода молекулярной динамики

Проведем сравнение производительности метода сопряженных градиентов и метода молекулярной динамики на примере двух объектов: фрагмента деформированного графенового листа (рис. 1.4) и ОУНТ, содержащей дефект (рис. 1.5). Структура, изображенная на рис. 1.4, содержит 32 атома. При расчёте использовались периодические граничные условия — рассматриваемый фрагмент сегмент являлся частью бесконечного графенового листа. Для описания межатом-

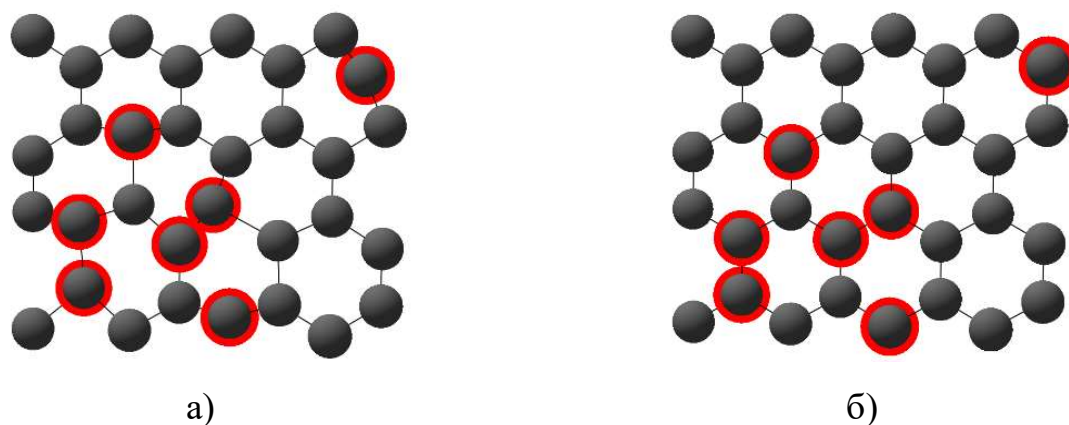


Рисунок 1.4 — Атомная структура деформированного участка графенового листа в исходном состоянии (а) и в равновесном (б). Красным выделены атомы, изменившие свое положение в ходе поиска равновесной конфигурации.

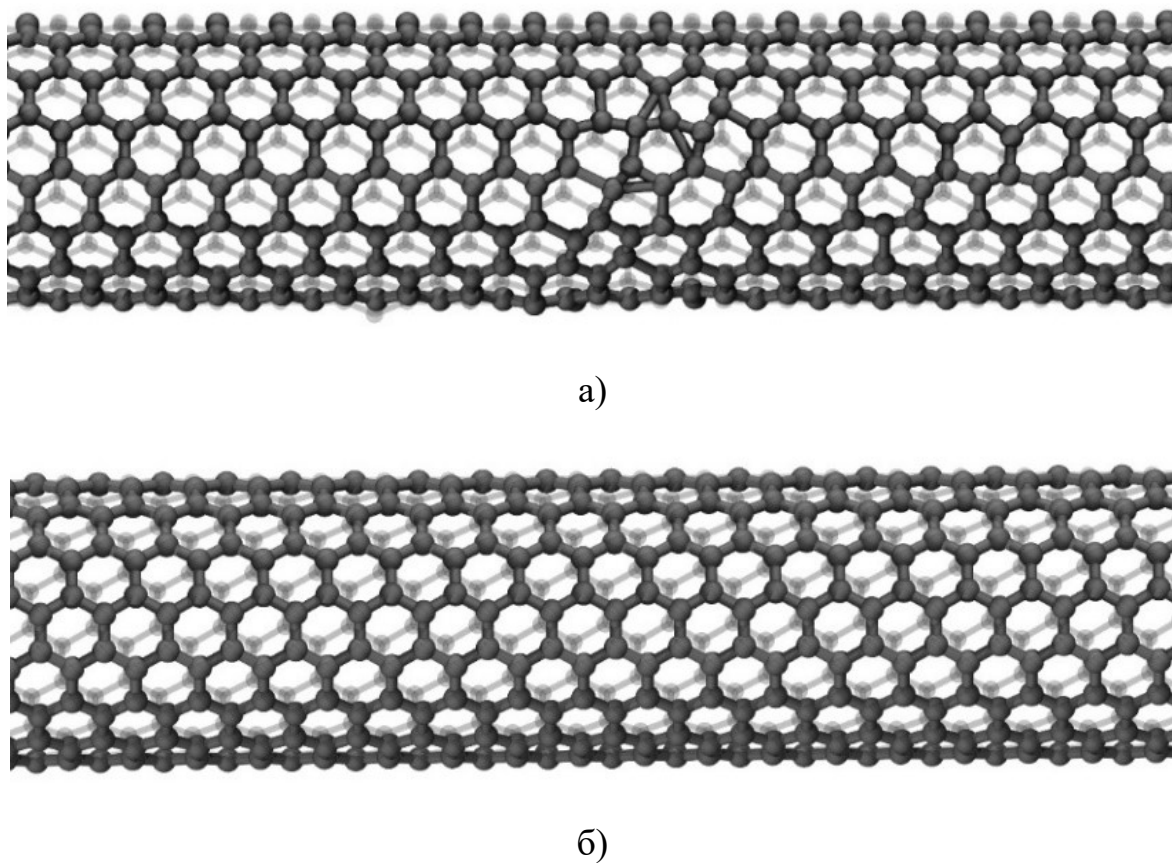


Рисунок 1.5 — Атомная структура ОУНТ, содержащей дефект, до (а) и после (б) нахождения равновесной конфигурации.

ного взаимодействия была выбрана модель AIREBO (см. п. 1.1.5). Энергия листа графена в исходном состоянии составляла -191.79 эВ. После нахождения равновесной конфигурации многоатомной системы методом сопряженных градиентов полная энергия структуры составляет -237.05 эВ, что характеризует энергетически более выгодное состояние по отношению к первоначальному. Нахождение равновесной конфигурации рассматриваемой системы методом молекулярной динамики (100 шагов расчёта, шаг интегрирования — 0.5 фс) занимает в 8.36 раз больше времени, чем решение той же задачи методом сопряженных градиентов (не более 100 итераций расчета энергии системы, точность — 0.01 эВ). Тем не менее, количество атомов рассматриваемых систем, как правило, значительно больше, чем во фрагменте графена, изображенного на рис. 1.4 (32 атома).

Рассмотрим процесс нахождения равновесной конфигурации на примере модели ОУНТ типа «кресло», содержащей 800 атомов углерода (рис. 1.5). Полная энергия структуры в исходной конфигурации составляет -5735.76 эВ. Время, затрачиваемое на выполнение данной задачи при использовании метода сопряженных градиентов (точность 0.01 эВ, число итераций 100), в 4.35 раза превышает время, затрачиваемое на расчет той же структуры методом молекулярной динамики (шаг интегрирования 0.5 фс, число итераций — 400). Оба подхода реализованы в рамках программного пакета Kvazar (nanokvazar.ru). В процессе расчета не использовался алгоритм отсечения взаимодействия между далеко расположенными атомами. Полная энергия ОУНТ с равновесной конфигурацией, составляет порядка -5842.37 эВ, что на 106.61 эВ меньше энергии структуры в исходном состоянии. Таким образом, оба подхода приводят к идентичным результатам расчета и могут быть использованы для поиска равновесной конфигурации молекулярных структур. Метод молекулярной динамики применяется в тех случаях, когда число частиц в рассматриваемых моделях наноструктур велико, поскольку обладает большим быстродействием, чем метод сопряженных градиентов.

1.3 Метод расчета электропроводности нанобъектов

1.3.1 Функция пропускания электронов

Для расчета удельной электропроводности в работе применяется аппарат неравновесных функций Грина-Келдыша и формализм Ландауэра-Буттикера [28]. Контакты считаются массивными по сравнению с проводящим каналом между ними (рис. 1.6) и находятся в состоянии равновесия (энергии Ферми обоих контактов одинаковы) в отсутствии приложенного напряжения. Если прикладывается напряжение, то происходит сдвиг энергии Ферми, электроны перемещаются с одного контакта на другой через локализованные состояния проводящего канала. При расчетах использовалась модель *когерентного транспорта* электронов, согласно которой при движении электрона через канал происходят только упругие столкновения с атомами кристаллической решетки и не происходит потеря энергии. В токопереносе участвуют только те состояния, положение которых находится в интервале между энергиями Ферми контактов. Уходящие через канал электроны контакта восполняются за счёт массивности самих контактов. Электроны, пришедшие на другой контакт, имеют энергию выше энергии Ферми для данного контакта. Переходя на более низкие уровни энергии, они рассеивают избыток энергии. По причине массивности контактов тепловыделением в ходе такого процесса можно пренебречь.

Расчет энергии и зонной структуры исследуемых в работе объектов проводится методом SCC-DFTB [26, 27, 35, 68] в рамках программного пакета Kvazar (nanokvazar.ru). При этом использовался базисный набор pbc-0-3 [68, 69].

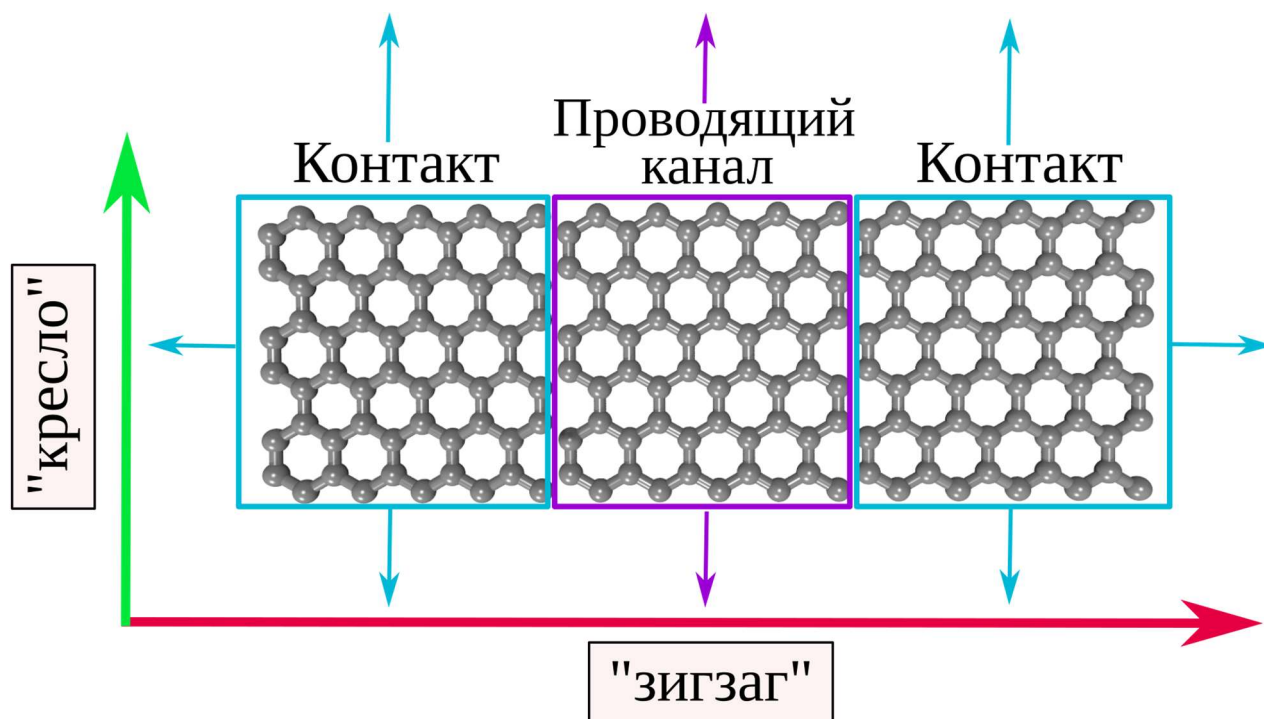


Рисунок 1.6 — Проводящий канал, заключенный между двумя контактами, в структуре графена. Токперенос рассматривается вдоль направления «зигзаг». Направления «кресло» и «зигзаг» обозначены зеленой и красной стрелками соответственно. Остальные стрелки указывают направления, в которых происходит трансляция участка структуры (согласно цвету).

Электропроводность определяется выражением следующего вида:

$$G = \frac{I}{V} = \frac{2e^2}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(E) F_T(E - E_F) dE, \quad (1.59)$$

где $T(E)$ — функция пропускания электронов (ФПЭ), характеризующая квантово-механическую прозрачность проводящего канала (участка молекулярной структуры, заключенного между двумя контактами) в зависимости от энергии движущегося по нему электрона, E_F — энергия Ферми материала контактов, к которым подсоединен исследуемый объект, e — заряд электрона, h — постоянная Планка. e^2/h — квант проводимости, величина для единственного канала проводимости. Это значение удваивается для учёта спина электронов.

Функция теплового уширения $F_T(E)$ рассчитывается по формуле:

$$F_T(E) = \frac{1}{4k_b T} \operatorname{sech}^2 \frac{E}{2k_b T}, \quad (1.60)$$

где k_b — постоянная Больцмана, T — температура. При расчете удельной электропроводности интеграл в формуле (1.59) рассматривается по выбранному небольшому интервалу энергии ввиду характера функции теплового уширения.

ФПЭ определяется выражением следующего вида:

$$T(E) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \operatorname{Tr}(\Gamma_S(E) G_C^A(E) \Gamma_D(E) G_C^R(E)), \quad (1.61)$$

где $G_C^A(E)$, $G_C^R(E)$ — опережающая и запаздывающая матрицы Грина, описывающие взаимодействие с контактами, $\Gamma_S(E)$, $\Gamma_D(E)$ — матрицы уширения уровней для истока и стока.

Использование аппарата функций Грина-Келдыша позволяет решать нестационарное уравнение Шредингера для сложных систем. В представлении базисных волновых функций оператор Грина будет являться матрицей. Матрицы Грина рассчитываются согласно следующему выражению:

$$G_C^R(E) = \left(E^+ S_C - H_C - \sum_i \Sigma_i(E) \right)^{-1}, \quad (1.62)$$

где E^+ - единичная матрица, чей ранг совпадает с рангом матрицы перекрытий S_C проводящего канала, умноженная на величину энергии электрона E и к которой добавлена бесконечно малая комплексная добавка; H_C - гамильтониан проводящего канала, а Σ_i - матрица собственных энергий i -го контакта. Опережающая матрица Грина связана с запаздывающей через операцию эрмитова сопряжения. Матрицы собственных энергий обозначают поправки к гамильтониану, которые обусловлены взаимодействием проводящего канала с контактами:

$$\Sigma_i(E) = (E^+ S_i^+ - \tau_i^+) G_0^i(E) (E^+ S_i - \tau_i), \quad (1.63)$$

где τ_i - часть гамильтониана системы, характеризующая взаимодействие проводящего канала и i -го контакта, G_0^i - матрица Грина для изолированного i -го контакта, которая вычисляется по формуле (1.62). Матрицы собственных энергий являются комплексными, в которых действительная часть связана со сдвигом энергетических уровней проводящего канала, а мнимая - с их уширением [28]; матрицы уширения уровней для каждого из контактов представляют собой удвоенные мнимые части матриц собственных энергий тех же контактов:

$$\Gamma_i(E) = i(\Sigma_i(E) - \Sigma_i^*(E)). \quad (1.64)$$

ФПЭ обозначает вероятность перехода через проводящий канал электрона с энергией E , суммированную по всем каналам проводимости. Для кристаллических структур функция пропускания в одной точке обратного пространства имеет ступенчатый вид с целыми значениями на каждой ступеньке.

Функция $T(E)$ отыскивается суммированием по всей зоне Бриллюэна (ЗБ). Точность расчета $T(E)$ определяется разбиением обратного пространства. Разбиение считается достаточным, когда с увеличением числа точек обратного пространства \mathbf{k} функция $T(E)$ не меняется. Например, для ЗБ в виде конечного

отрезка (a, b) функция $T(E)$ сходится к своему истинному виду при $N \geq 10^3$. Для материалов, у которых супер-ячейка содержит порядка нескольких сотен атомов и тысячи атомов, расчет функции $T(E)$ для фиксированного k занимает продолжительное время. Таким образом, проведение 10^3 вычислений становится невозможным. Например, для ячейки 2D-кристалла с 472 атомами расчёт функции пропускания, усредненной по 288 точкам обратного пространства, занимает почти 4 суток при параллельном расчёте на 24 узлах вычислительной системы (Intel(R) Xeon(R) CPU E5-2660 v2 @ 2.20GHz). Если ЗБ является не отрезком, а двумерной/трехмерной фигурой, число N возрастает на порядки.

В рамках проводимого диссертационного исследования разработан новый способ ускорения расчёта ФПЭ, который включает в себя пост-обработку полученных в результате грубого расчета значений ФПЭ, а также модификацию самой схемы расчёта.

1.3.2 Методика ускорения расчёта функции пропускания электронов для твердотельных тонких плёнок

На данный момент известна только одна методика ускорения расчёта функции пропускания электронов [70]. Приведенная в указанной работе схема применима для ускорения расчёта ФПЭ двумерных материалов путём уменьшения количества используемых в расчёте значений k – волновых векторов. В работе [70] методика использовалась для пост-обработки значений ФПЭ ряда двумерных углеродных наноструктур, полученных в программном пакете TranSiesta [71]. Результаты всех проведенных вычислений показали ускорение расчёта ФПЭ в 5 и более раз. Суть пост-обработки значений ФПЭ заключалась в применении алгоритма Дейкстры [72] для нахождения кратчайшего пути:

1. Рассчитывалась ФПЭ для выбранного разбиения по энергии и для различных k . В результате была получена не только результирующая кривая, но и семейство ступенчатых ломаных, по одной на каждое значение k .
2. Если расстояние между любыми двумя точками одной ломаной велико, то добавлялись дополнительные точки согласно выбранному максимальному расстоянию между ними.
3. На основании полученных данных строились матрицы смежности для каждой пары соседних ломаных, где элементы матриц были определены как псевдоевклидовы «расстояния» в координатах $E, T(E)$. В расчёте «расстояний» перед координатами $(E, T(E, k))$ таких точек находились весовые коэффициенты, позволяющие направить ход алгоритма расчёта кратчайшего пути, увеличив «стоимость» перехода между положениями с разными значениями функции пропускания электронов. «Стоимость» перехода из вершины 1 в вершину 2 того же графа идентична обратному переходу, матрица симметрична.
4. Применялся алгоритм Дейкстры для расчёта кратчайших расстояний на основании полученной на втором шаге матрицы смежности взвешенного графа.
5. На определённые на четвертом шаге направления добавлялись дополнительные значения, позволяющие сгладить переход от одной ломаной к другой.

По результатам применения данного подхода ускорения расчёта ФПЭ преимуществами методики являются:

1. Существенное снижение времени расчёта для всех рассмотренных ситуаций, поскольку для получения правильной формы ФПЭ достаточно значительно меньшего количества рассматриваемых точек обратного пространства. Ускорение расчёта было пятикратным и более для всех тестовых ситуаций.

2. Возможность использования для любых двумерных периодических молекулярных систем.
3. Универсальность работы метода при различном поведении функции пропускания электронов в соседних (согласно расчёту) значениях k .

Несмотря на значительные плюсы применения данного подхода, он обладает и рядом недостатков:

1. Решение проблемы ускорения расчёта ФПЭ при помощи метода Дейкстры снижает возможную величину ускорения расчётов.
2. Универсальность подхода относительно поведения ФПЭ позволяет получить плавные переходы между ступенчатыми функциями для большого количества ситуаций, однако сделанное в ходе работы алгоритма предположение о поведении функции в промежуточных значениях точек обратного пространства может быть ошибочным, если разбиение по k изначально было недостаточным. В промежуточных значениях могут наблюдаться «выбросы» значений ФПЭ как в меньшую, так и большую сторону. В результате применения данной методики такие области, в которых снова необходим прямой расчёт, могут остаться незамеченными.

Из перечисленных недостатков описанной методики следует, что необходима разработка другого подхода, характеризующегося более частным решением, который позволит:

1. Достичь более существенного ускорения расчёта ФПЭ двумерных структур там, где это возможно, отказавшись от алгоритма Дейкстры и рассмотрения матрицы смежности.
2. Получить информацию об областях карты ФПЭ в координатах (E, k) , где первоначальное разбиение по энергии и обратному пространству является потенциально недостаточным для выдвижения правомерного предположения о значении ФПЭ в промежуточных точках.

Таким образом, новая методика позволит достичь более значительного снижения времени расчёта ФПЭ, а также позволит идентифицировать области недостаточного разбиения.

Приведем описание алгоритма такой методики на примере его применения для вычисления ФПЭ графенового листа вдоль направления «зигзаг» (рис. 1.7).

На рис. 1.7а изображена элементарная ячейка графенового листа, подсоединенная к контактам. В расчёте проводимости графена в качестве контактов выступают такие же структуры. Ячейки, являющиеся контактами, транслируются на бесконечность вдоль направления «кресло» (Y), а вдоль X являются полубесконечными (левый контакт транслируется противоположно направлению X , правый — согласно направлению оси абсцисс). Центральная ячейка транслируется на бесконечность по Y . Таким образом, координата точки обратного пространства k_y меняется в пределах $(-\pi/a_y; \pi/a_y)$, где a_y — размер элементарной ячейки вдоль направления «кресло» (как показано на рис. 1.7а). Рассчитанные функции $T(E)$ с различным количеством точек N приведены на рис. 1.7б. Для малого шага разбиения $dk=0.1 \text{ 1/\AA}$ ($N=15$) функция имеет ступенчатый вид, при уменьшении шага до 0.0015 1/\AA ($N=984$) кривая принимает правильный вид, хорошо известный для монослоя графена. Функция пропускания электронов представлена в квантах проводимости $2e^2/h$. Изображенная на рис. 1.7 зависимость получается в результате сложения значений ФПЭ для одинаковых значений энергии, но для разных точек обратного пространства. Результирующая сумма делится на количество рассмотренных k . На рис. 1.8 изображена трехмерная картина зависимости значений ФПЭ от энергии и текущей точки обратного пространства.

Полученная зависимость ФПЭ для каждой точки обратного пространства от энергии дополнительно обрабатывается — уточняются значения вблизи перехода между ступенями, чтобы сделать их более точными. Для этого используется аналог метода половинного деления, который позволяет получить в 16 раз более точное значение границы между ступенями за 4 дополнительных шага вычисле-

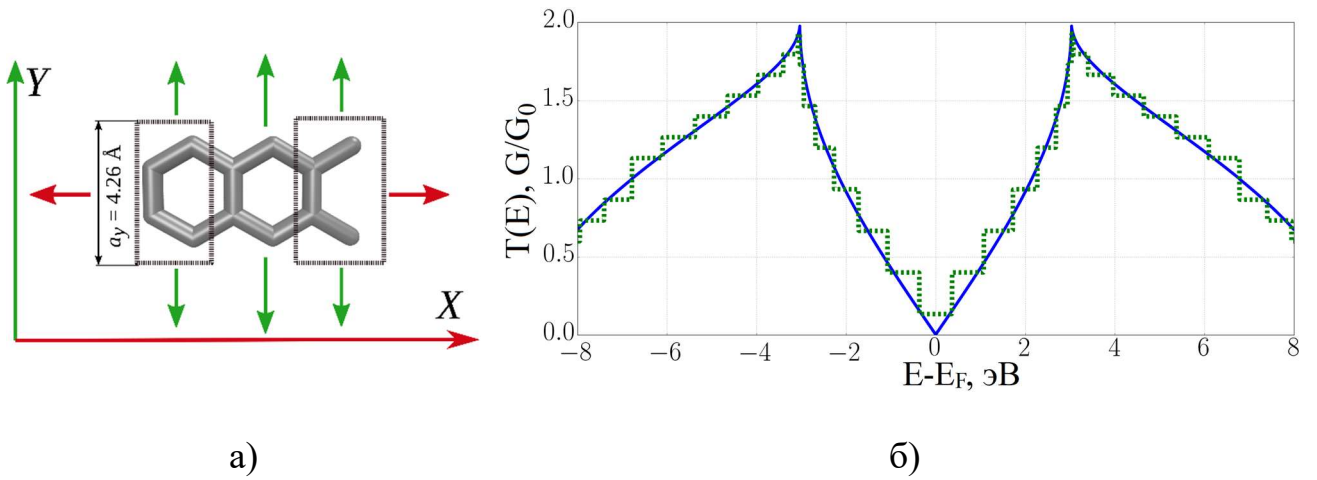


Рисунок 1.7 — Графен: а) элементарные ячейки исследуемого материала (посередине) и контактов (выделены пунктиром); б) функция пропускания электронов для графена (пунктирная – при $dk=0.1 \text{ 1/\AA}$, сплошная – для $dk=0.0015 \text{ 1/\AA}$)

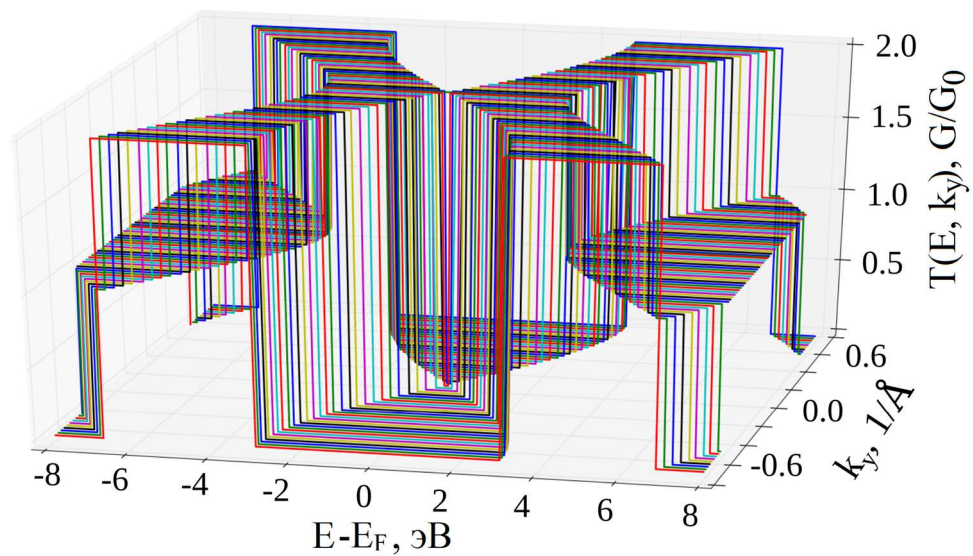


Рисунок 1.8 — Графики $T(E, \mathbf{k})$ монослоя графена ($dk = 0.025 \text{ \AA}^{-1}$).

ния ФПЭ. Можно пояснить и проиллюстрировать данное утверждение (рис. 1.9-1.11).

На рис. 1.9 разница между E_1 и E_2 велика — ступенчатая форма ФПЭ не наблюдается ввиду недостаточно подробного разбиения по энергии, однако существует способ сделать переход более резким без уточнения разбиения в целом. На первой итерации рассчитывается значение $T(E_3)$, где $E_3 = (E_1 + E_2) / 2$. $T(E_3)$ может принимать только одно из двух значений: T_1 или T_2 . Если же это не так, то первоначально выбранного разбиения недостаточно и его необходимо уточнить, поскольку в промежутке E_1 - E_2 находится ещё не менее одной ступени. Если же наблюдается только один переход и, например, $T(E_3) = T_2$, то картина зависимости $T(E)$ имеет вид, демонстрируемый на рис. 1.10.

Следующая итерация разделит пополам интервал между E_1 и E_3 аналогичным образом — будет рассчитано $T(E_4)$, где $E_4 = (E_1 + E_3) / 2$. Если $T(E_4) = T_1$, тогда зависимость ФПЭ от E выглядит так, как показано на рис. 1.11.

Третья и четвертая итерации аналогичны предыдущим двум. Две итерации приводят к уточнению в 4 раза, $3 \rightarrow 8$, $4 \rightarrow 16$ раз, поскольку каждая из них делит рассматриваемый интервал пополам.

Данный подход является реализацией известного метода — метода половинного деления, примененного в решении возникшей задачи.

Для устранения ступенчатого вида конечной функции пропускания электронов нами проводится интерполяция функции $T(E)$ между двумя соседними точками обратного пространства. На рис. 1.12а показаны графики $T(E)$ для трех различных значений k_y . Для осуществления интерполяции, у каждой точки ломаной линии, которая представляет собой график функции пропускания электронов для некоторого значения k_y , определяются ближайшие по энергии точки, имеющие то же самое значение функции $T(E)$ и принадлежащие соседним ломаным.

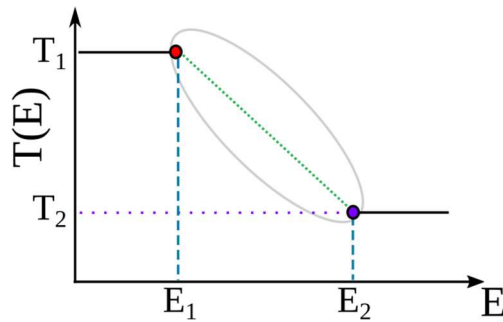


Рисунок 1.9 — Участок графика $T(E)$ вблизи значений E_1 и E_2 для некоторого \mathbf{k} .

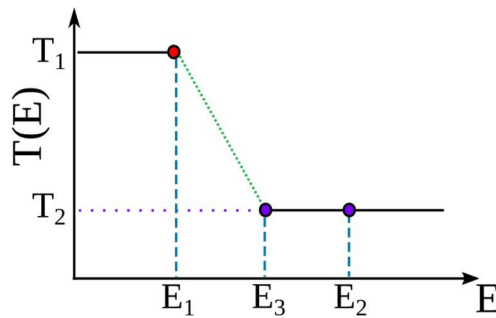


Рисунок 1.10 — Участок графика $T(E)$ вблизи значений E_1 и E_2 для некоторого \mathbf{k} с добавленной точкой, которая характеризуется значением энергии E_3 и величиной $T_2 = T(E_3)$.

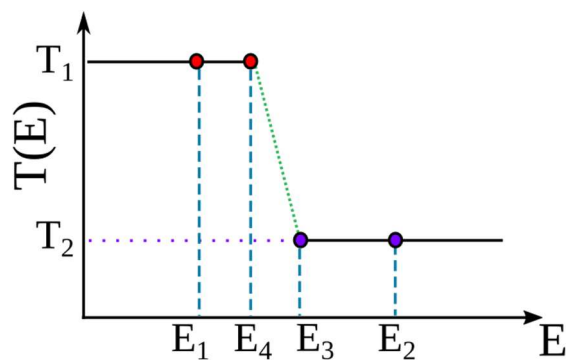
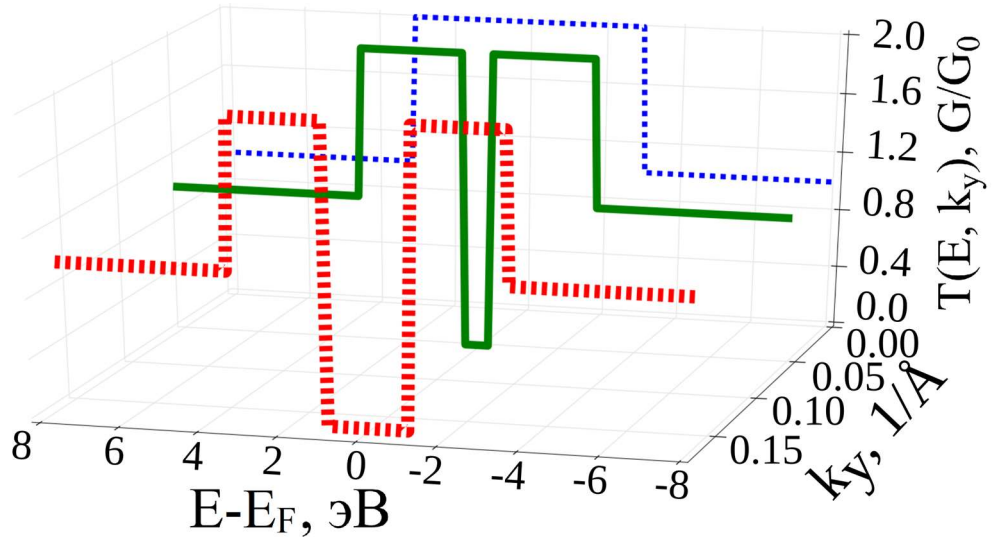


Рисунок 1.11 — Участок графика $T(E)$ вблизи значений E_1 и E_2 для некоторого \mathbf{k} с добавленной точкой, которая характеризуется значением энергии E_4 и величиной $T_1 = T(E_4)$.

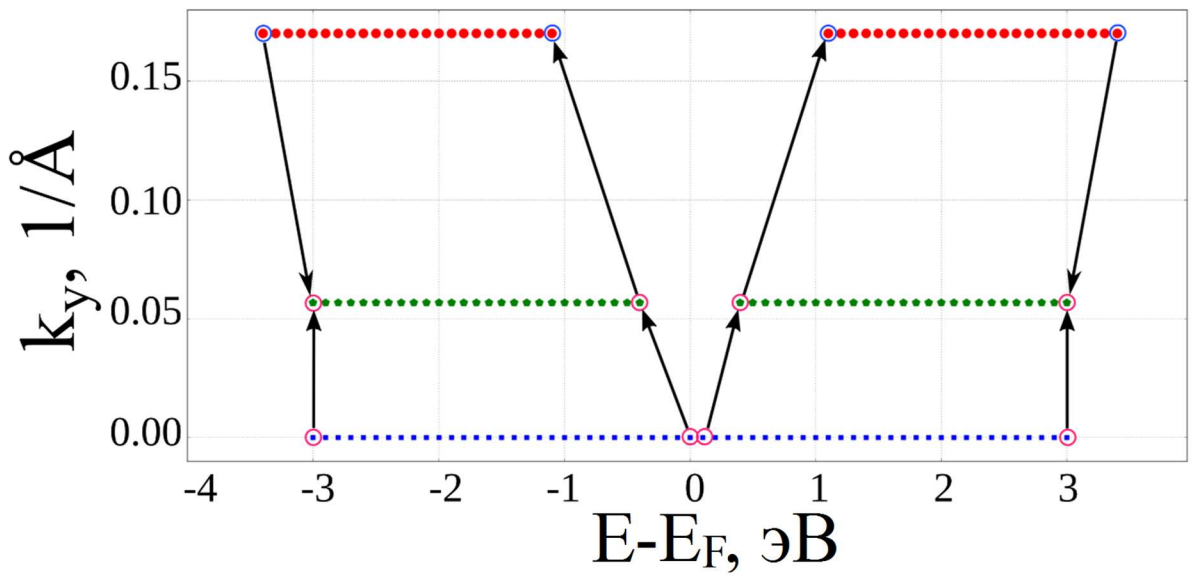
Картина распределения точек при этом имеет вид, показанный на рис. 1.12б (представлены точки исходных ломаных при $T(E) = 2$, стрелками показаны ближайшие точки с соседних кривых (только те, что расположены на границах ступеней)). Т.е. сначала отыскиваются все точки соседних ломаных, имеющие одинаковое значение ФПЭ, а затем по модулю разности энергий выбираются ближние. Если у ломаной линии есть две соседних, то у каждой точки этой ломаной может быть не более одной ближней точки с каждой стороны. В случае единственной соседней ломаной будет не более одной ближней точки для каждой точки на рассматриваемой ломаной. Если функция пропускания меняется при переходе более чем на 1 по модулю, то в пространство между ступенями добавляются дополнительные точки. Например, если для некоторого значения k_y функция пропускания испытывает скачок при переходе от точки с энергией E_i к точке с энергией E_{i+1} , причем $T_{i+1} - T_i = 2$, то на эту ломаную будет добавлена дополнительная точка. Эта точка характеризуется значением энергии $0.5(E_{i+1} + E_i)$ и ФПЭ в этой точке равна $T_i + 1$. Это необходимо для того, чтобы можно было найти ближайшую точку со значением ФПЭ $T_i + 1$. Если $T_{i+1} - T_i > 2$, то добавляется $(T_{i+1} - T_i) - 1$ новых точек, ФПЭ в которых принимает целочисленные значения из данного промежутка.

На отрезке, соединяющем ближайшие точки, которые принадлежат разным ломаным, выбираются дополнительные точки. Все дополнительные точки характеризуются тем же значением $T(E)$, что и точки на концах отрезка. Число добавленных точек зависит от длины отрезка: чем больше длина отрезка, тем больше дополнительных точек добавляется. Исходные точки и добавленные используются для построения интерполирующей двумерной функции $T_1(E, k_y)$, которая используется для нахождения значений ФПЭ в точках, не содержащихся в первоначальном наборе (E, k_y) .

На рис. 1.13а представлены карты $T(E)$: сверху – до проведения процедуры интерполирования; внизу – после применения построенной интерполирующей функции $T_1(E, k_y)$.



а)



б)

Рисунок 1.12 — ФПЭ фрагмента графеновой пленки: а) графики $T(E)$ для графена в соседних k_y ; б) точки графика $T(E)$ для разных энергий и величин k_y , в которых $T(E) = 2$

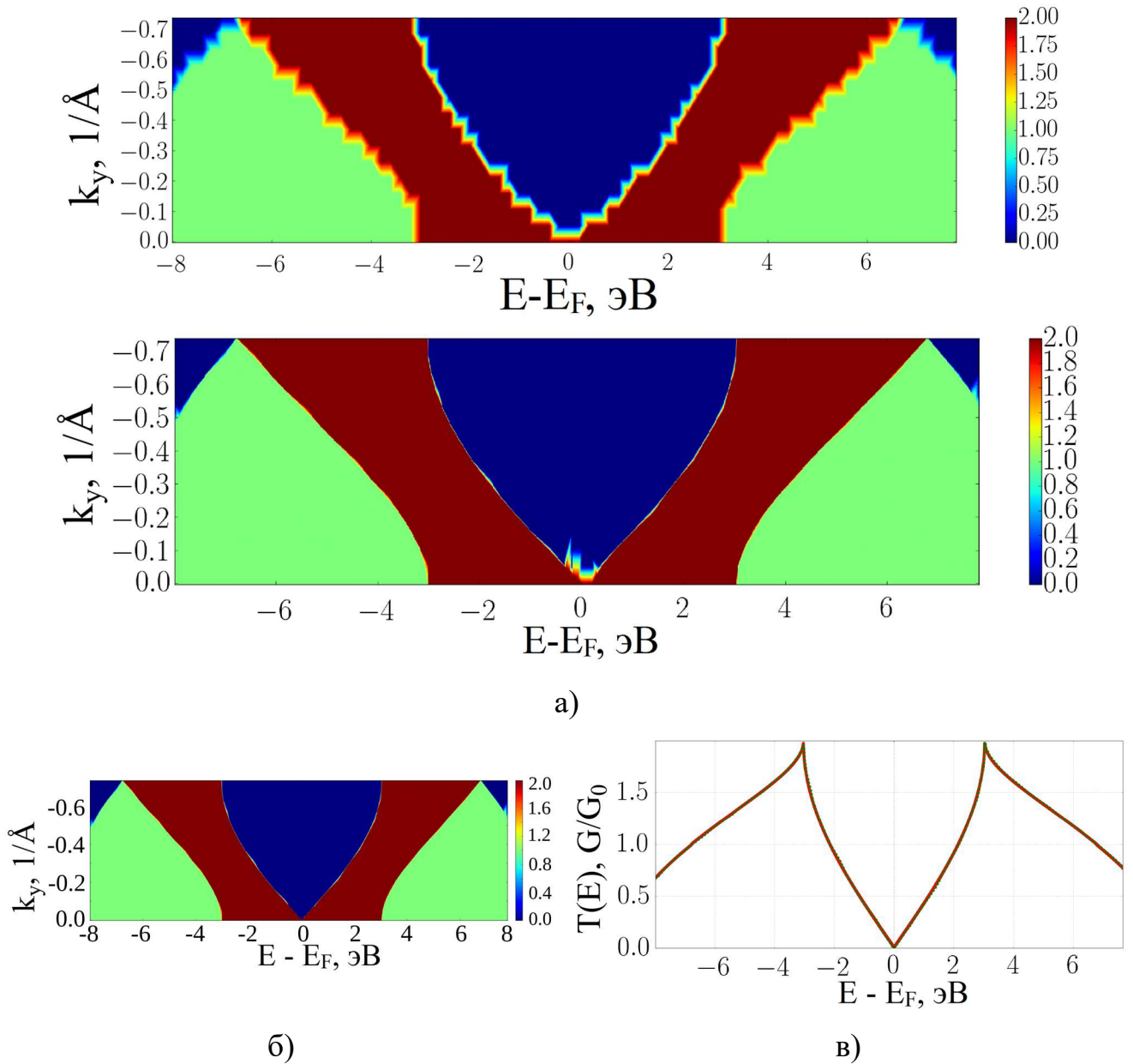
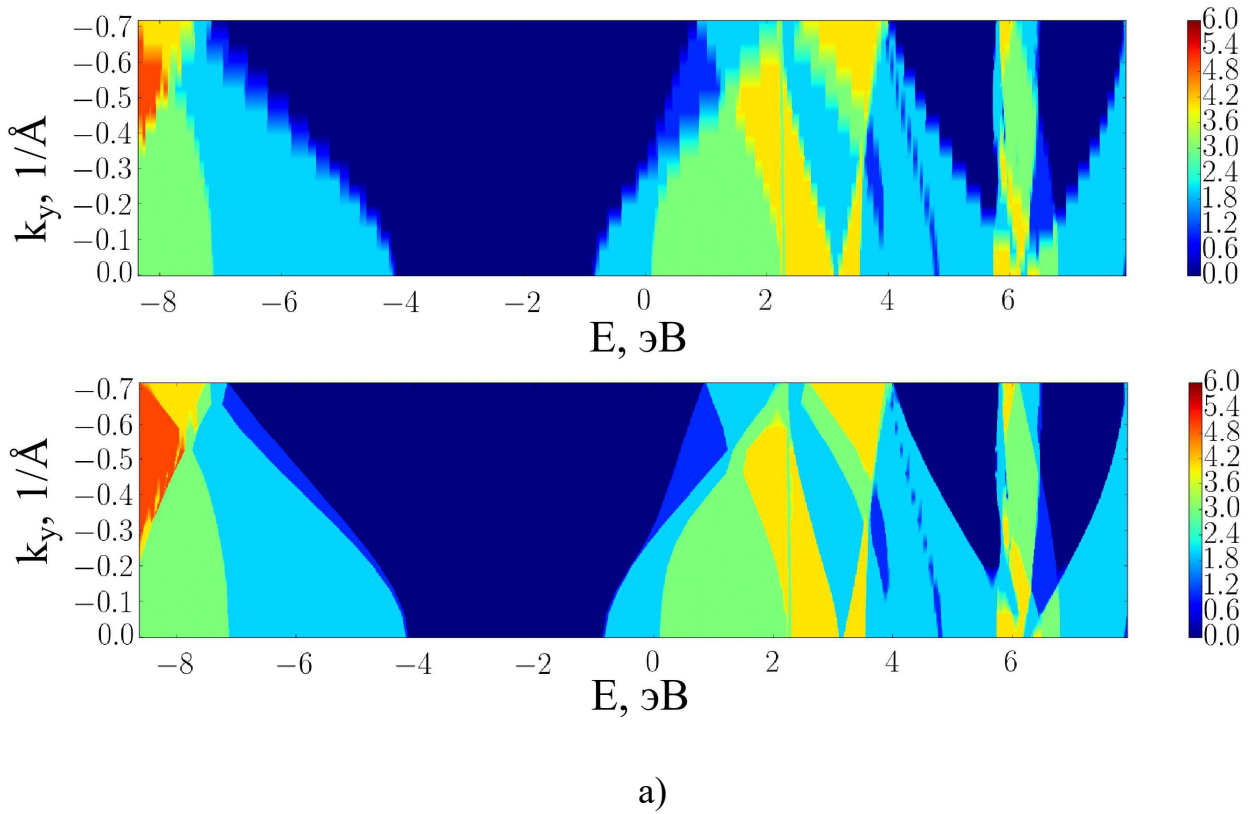


Рисунок 1.13 — ФПЭ для графена: а) карта ФПЭ при $N = 15$ и после применения интерполирующей функции б) $T_1(E, k_y)$; в) $T_2(E, k_y)$; ФПЭ при усреднении по всем k_y (сплошная линия — результат интерполяции, пунктирная — результат подробного расчёта)

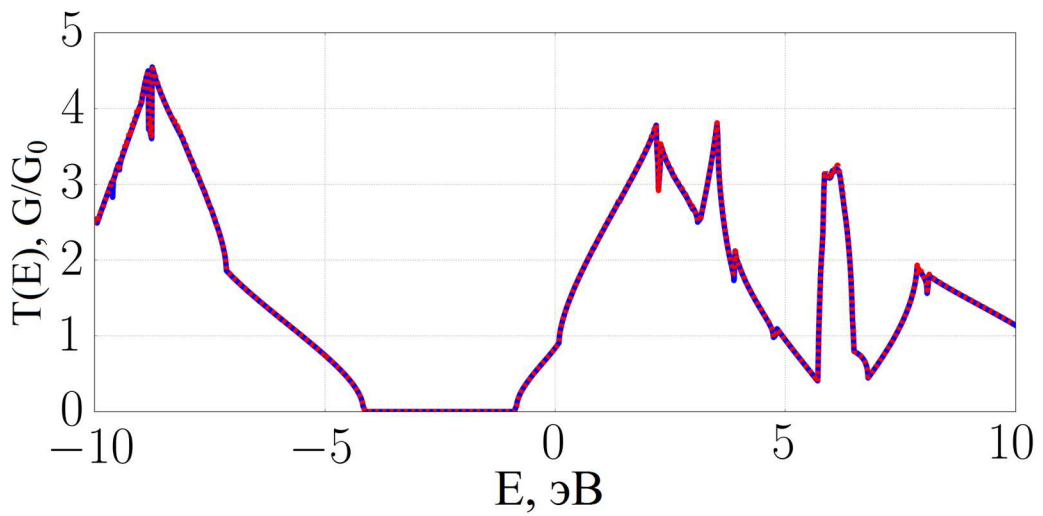
Разрывный характер поведения функции $T(E)$ исчез повсюду, кроме области вблизи энергии Ферми. Существуют «особые области», для которых изначальное разбиение по k_y было слишком грубым и предположить значение ФПЭ в них затруднительно. Такие области можно определить по двумерной карте ФПЭ. Для них необходимо провести дополнительные расчеты с более детальным разбиением, но уже в узком диапазоне значений: k_y изменяется от 0 до 0.2 1/\AA ; а E – от -0.3 до 0.3 эВ. Далее производится построение новой интерполирующей функции $T_2(E, k_y)$, входными данными которой являются все значения, включая новые. На рис. 1.13б можно видеть карту функции пропускания, полученную при помощи $T_2(E, k_y)$ для различных значений энергии k_y , а на рис. 1.13в – усредненную по всем k_y функцию пропускания в зависимости от энергии. Сплошная кривая показывает результат, полученный при разбиении интервала в обратном пространстве на отрезки через 0.0015 1/\AA , пунктирная – график ФПЭ, полученный в результате применения разработанной методики. Относительная погрешность составляет 1.79% при использовании интегральной нормы.

Были проведены аналогичные расчеты для графана. Результаты приведены на рис. 1.14. Относительная погрешность, рассчитанная тем же способом, что и для графена, составляет $\sim 1\%$.

При вычислении ФПЭ с использованием разработанной методики на примере моделей графена и графана было достигнуто ускорение расчётов в 14.38 и 19.92 раза соответственно. Разработанная методика применима для ускорения расчётов ФПЭ для любых тонких плёнок, которые могут быть описаны двумя векторами трансляции. Однако скорость расчётов ограничена сложностью графика $T(E, \mathbf{k})$. Иными словами, если переходы между ступеньками для одного k_y чередуются слишком часто, сократить используемый в расчёте набор значений энергии не получится. Аналогична ситуация возникает и с разными k_y . Области, в которых предположение значения ФПЭ в промежуточных точках может быть потенциально ошибочным, определяются однозначно по карте функции пропускания.



а)

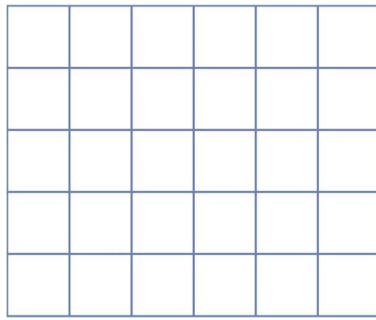


б)

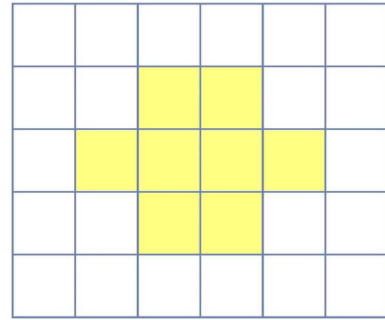
Рисунок 1.14 — а) карта ФПЭ для грубого разбиения по k_y (сверху) и после применения найденной интерполянты $T_1(E, k_y)$; б) ФПЭ при усреднении по выбранным точкам обратного пространства (пунктиром изображен результат уточнения и интерполяции, сплошной линией — точный расчет)

1.4 Моделирование заполнения нанополостей колонного графена

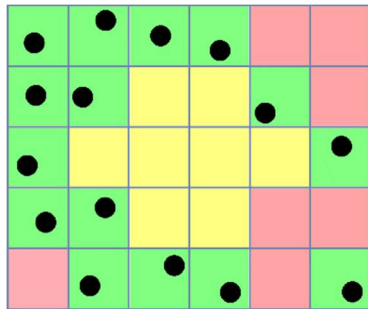
С целью рассмотрения колонного графена в присутствии атомов калия необходимы начальные координаты всех атомов исследуемой системы. Поскольку заранее неизвестно, где будут располагаться атомы калия, принято решение в качестве начальной ситуации рассмотреть случайное их расположение относительно углеродного каркаса, исключив возможность расположения на слишком малых расстояниях атомов калия друг относительно друга и относительно атомов углеродного каркаса (< 0.2 нм). Чтобы случайным образом расположить атомы калия, была написана программа на языке Python. Основной ход заполнения изображен на рис. 1.15-1.16 (для удобства представлена двумерная схема). На рис. 1.15а изображено разбиение исходной области пространства, которое строится на основании информации о ковалентных радиусах частиц в системе. Поскольку нас интересовало заполнение атомами калия (ковалентный радиус 0.235 нм) углеродного композита (для углерода — 0.077 нм), то длина ребра одной ячейки такой сетки составляла 0.33 нм. Добавленные частицы располагались внутри данных ячеек. Большая, нежели сумма ковалентных радиусов, длина ребра сетки использовалась для увеличения разброса в расположении частиц — они смещались относительно центра ячеек на малый случайный вектор. На рис. 1.15б желтым цветом схематично отмечены ячейки, которые содержат атомы углерода достаточно близко к центру ячеек. Эти ячейки не используются для начального размещения добавленных частиц. Заполнение всех свободных областей означает $\sim 100\%$ от возможной массовой доли частиц калия для данной структуры. Однако в процессе расчётов рассматривалась различная степень заполненности. В зависимости от искомой массовой доли, определялось количество ячеек, которые не использовались. Какие именно ячейки не попадали в рассмотрение, определялось случайным образом — из списка всех ячеек исключалось подходящее их число, вне зависи-



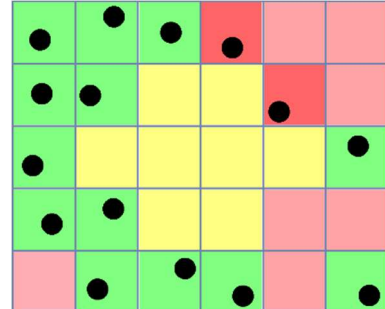
а)



б)



в)



г)

Рисунок 1.15 — Двумерная схема заполнения структуры частицами: а) исходная сетка; б) заполненные углеродными атомами ячейки; в) размещение дополнительных точек в свободные ячейки; г) фильтрация точек, которые располагаются слишком близко к каркасу или ранее добавленным точкам.

0, 0 0	0, 1 1	0, 2 2	0, 3 3
1, 0 4	1, 1 5	1, 2 6	1, 4 7
2, 0 8	2, 1 9	2, 2 10	2, 3 11
3, 0 12	0, 1 13	3, 2 14	3, 3 15

а)

0, 0 0	0, 1 1	0, 2 2	0, 3 3
1, 0 4	1, 1 5	1, 2 6	1, 4 7
2, 0 8	2, 1 9	2, 2 10	2, 3 11
3, 0 12	0, 1 13	3, 2 14	3, 3 15

б)

Рисунок 1.16 — Двумерная сетка с номерами ячеек — двумерными и линеаризованными: а) без граничных периодических условий; б) с периодическими граничными условиями.

мости от расположения. На рис. 1.15в розовым отмечены области, которые не должны быть заполнены согласно текущему значению массовой доли. Окрашенные зеленым цветом ячейки из рис. 1.15в обозначают заполненные ячейки. Добавленные частицы смещены относительно центров ячеек. На следующем этапе проверяется взаиморасположение добавленных частиц между собой, а также расстояние между добавленными частицами и составляющими исходную заполняемую структуру. Поскольку атомы углерода могут находиться и внутри окрашенных зелёным ячеек, эта проверка является необходимой. Если наблюдается слишком близкое расположение частиц друг к другу, например, менее 0.2 нм, то такая добавленная частица исключается из рассмотрения (ячейки отмечены красным цветом). Относительно удаленности добавленных частиц от заполняемой структуры выполняется только то условие, что величина рассматриваемой прямоугольной области отличается не более чем на 0.5 нм от минимальной и максимальной соответствующей координаты. Данное условие используется только в случае отсутствия периодических граничных условий в данном направлении. Если же это не так, то в качестве границ прямоугольной области используются значения по осям периодической коробки. Для ускорения расчётов не происходит сравнение расстояний между выбранной частицей и всеми остальными. Рассматриваются только ближайшие ячейки (рис. 1.16).

Двумя числами обозначаются индексы ячеек двумерной сетки, которые для удобства линеаризуются — преобразуются к единственному числу. Аналогичный подход используется и в трехмерном случае, где одним числом обозначается ячейка, имеющая три индекса. Формула для перехода:

$$I = i \cdot M \cdot N + j \cdot N + k, \quad (1.65)$$

где i , j , k — соответствующие индексы в трехмерном пространстве по направлениям X , Y , Z . M — число ячеек по направлению Y , N — число ячеек по направлению Z . На рис. 1.16 изображена двумерная сетка с нумерованными ячейками. На рис. 1.16а желтым цветом отмечены ячейки, соседние с ячейкой с индексом 0, зелёным — с ячейкой 10. Голубым цветом отмечен общий сосед для 0

и 10 — ячейка 5. Если же по вертикальному и горизонтальному направлению применяются периодические граничные условия, то соседними ячейками могут являться ячейки, находящиеся с противоположной стороны расчётной области. Такие ячейки отмечены для нулевой на рис. 1.16б зелёным цветом. Поскольку заполнение структуры может приводить к разному числу добавленных частиц вследствие использования случайных чисел, то данная процедура проводилась 100 и более раз для каждой структуры. После проведенных попыток заполнения, в качестве результата возвращалась модель структуры с максимальным числом добавленных атомов.

1.5 Заключение к главе I

В данной главе был проведен обзор методов моделирования наноструктур и прогнозирования их свойств. По итогам выполненного обзора для нахождения равновесной структуры однослойного колонного графена и расчёта электронно-энергетических характеристик был выбран метод SCC-DFTB с оптимизацией по энергии расположения частиц методом сопряженных градиентов, поскольку он обладает оптимальным соотношением точности и вычислительной ресурсоемкости для поставленных задач. Для нахождения равновесных конфигураций двухслойного колонного графена и 3D-структуры колонного графена был выбран метод молекулярной динамики с моделью AIREBO, т.к. размер рассматриваемых супер-ячеек колонного графена велик, а модель AIREBO является одной из самых точных среди эмпирических моделей, используемых для описания углеродных наноструктур.

С целью ускорения расчёта ФПЭ для тонких плёнок была разработана оригинальная методика, позволяющая получить существенный прирост скорости вычислений (14 и 19 раз для монослоев графена и графана) за счёт сокращения на порядок числа рассматриваемых точек обратного пространства без значительных

потерь точности (1-2%). Данная методика позволит рассчитывать ФПЭ тонких плёнок, супер-ячейка которых включает в себя 1000 и более атомов.

Процесс добавления калия в колонный графен для получения случайного распределения атомов щелочного металла в нанополостях материала был автоматизирован с целью исследования электронно-энергетических характеристик колонного графена в присутствии калия.

Глава 2. Атомная структура и удельная электропроводность пленок колонного графена

Колонный графен представляет собой углеродный композит, состоящий из углеродных нанотрубок, соединенных ковалентными связями с графеновыми листами, расположенными перпендикулярно УНТ (рис. 2.1-2.2). Композит с ортогональным расположением графеновых листов формируется путем выращивания УНТ на подвешенном графене. Первоначально осуществляется синтез графена на медной фольге при атмосферном давлении методом химического парофазного осаждения. Затем графеновые слои переносятся на кварцевую подложку, и при температуре 750 °С наблюдается образование УНТ [73]. Производство колонного графена описывается в работах [16, 74, 75].

Одна из первых работ о свойствах схожего с колонным графеном материала была выпущена в 2002 году [76]. В ней рассматривалась аналогичная схема соединения ОУНТ и графена, но в качестве исследуемого материала использовалась однослойная структура, в которой ОУНТ разной длины с открытыми и закрытыми концами были расположены в шахматном порядке на поверхности графенового листа (рис. 2.3). Также были рассмотрены структуры, в которых было два графеновых листа. Рассматривались углеродные нанотрубки типа «кресло», их киральность – (6, 6) (рис. 2.3). С помощью метода сильной связи была вычислена зонная структура таких материалов. Однако вычислений для структур, полностью аналогичных тем, что рассматриваются в данной работе, проведено не было. Для рассматриваемых в рамках диссертационного исследования атомистических моделей ранее не рассчитывалась ФПЭ и удельная электропроводность.

Существуют работы, посвященные исследованию теплопроводящих [21-24], механических [77] свойств колонного графена различных конфигураций (с УНТ разного типа и размера), которые показали высокую теплопроводность и механи-

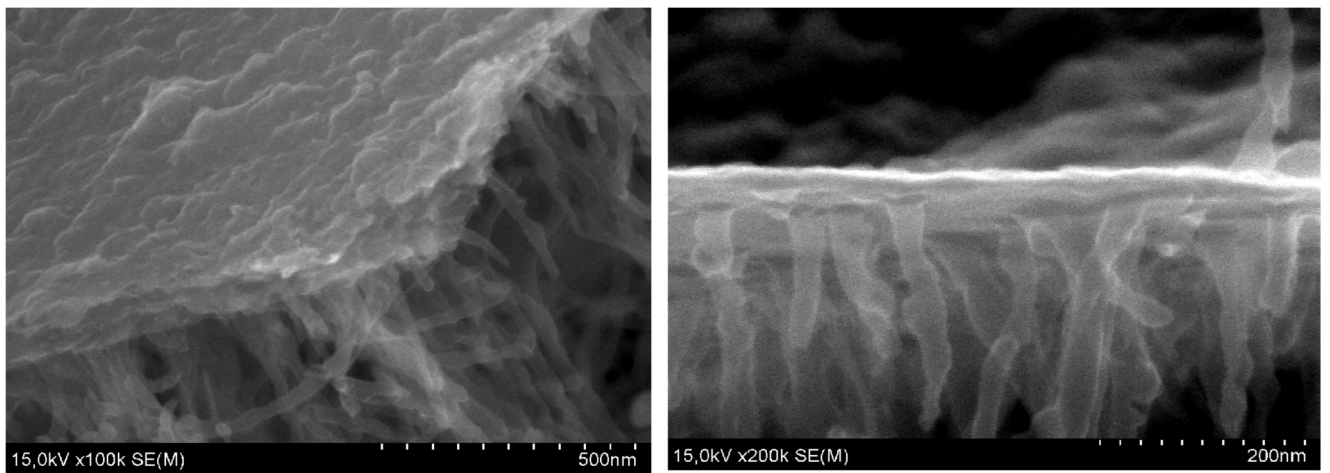


Рисунок 2.1 — Композит УНТ-графен. [73]

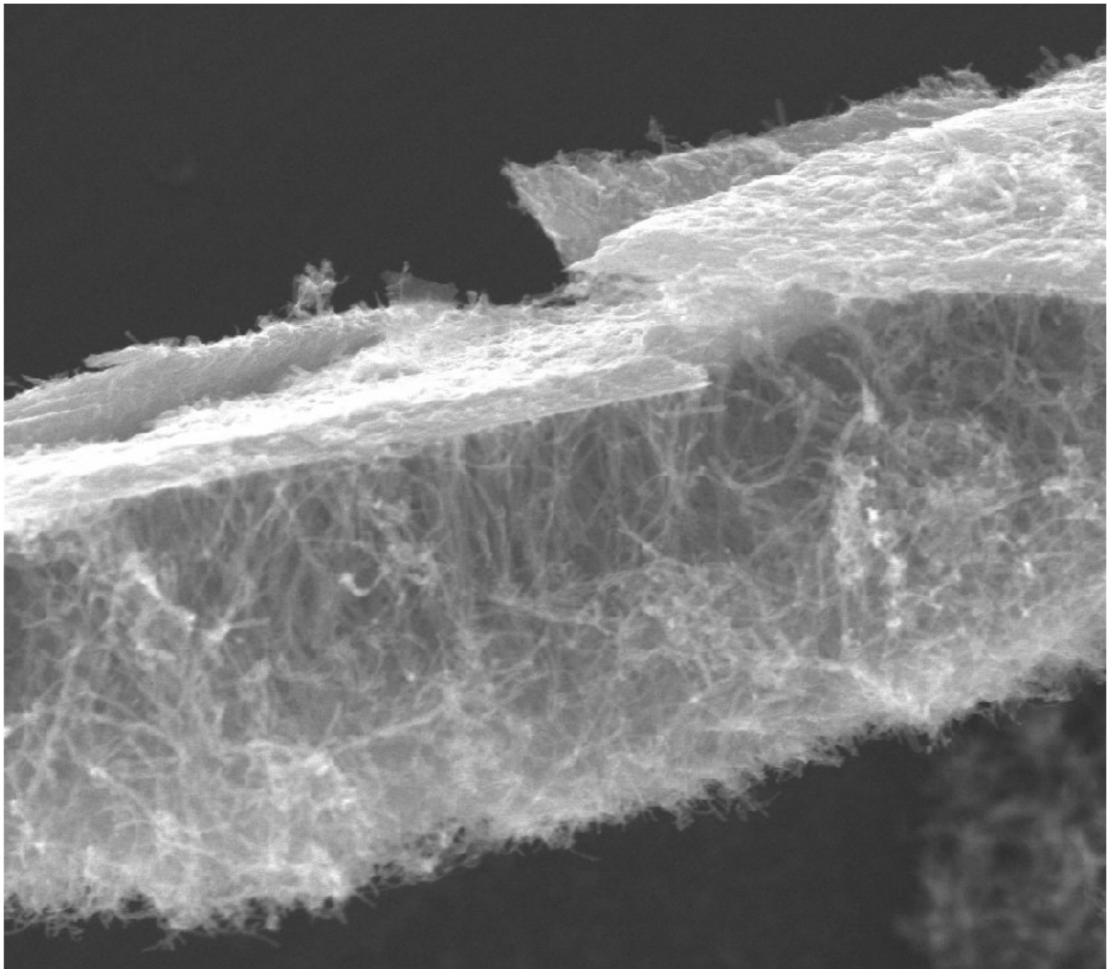


Рисунок 2.2 — Массив УНТ на графеновом листе. [73]

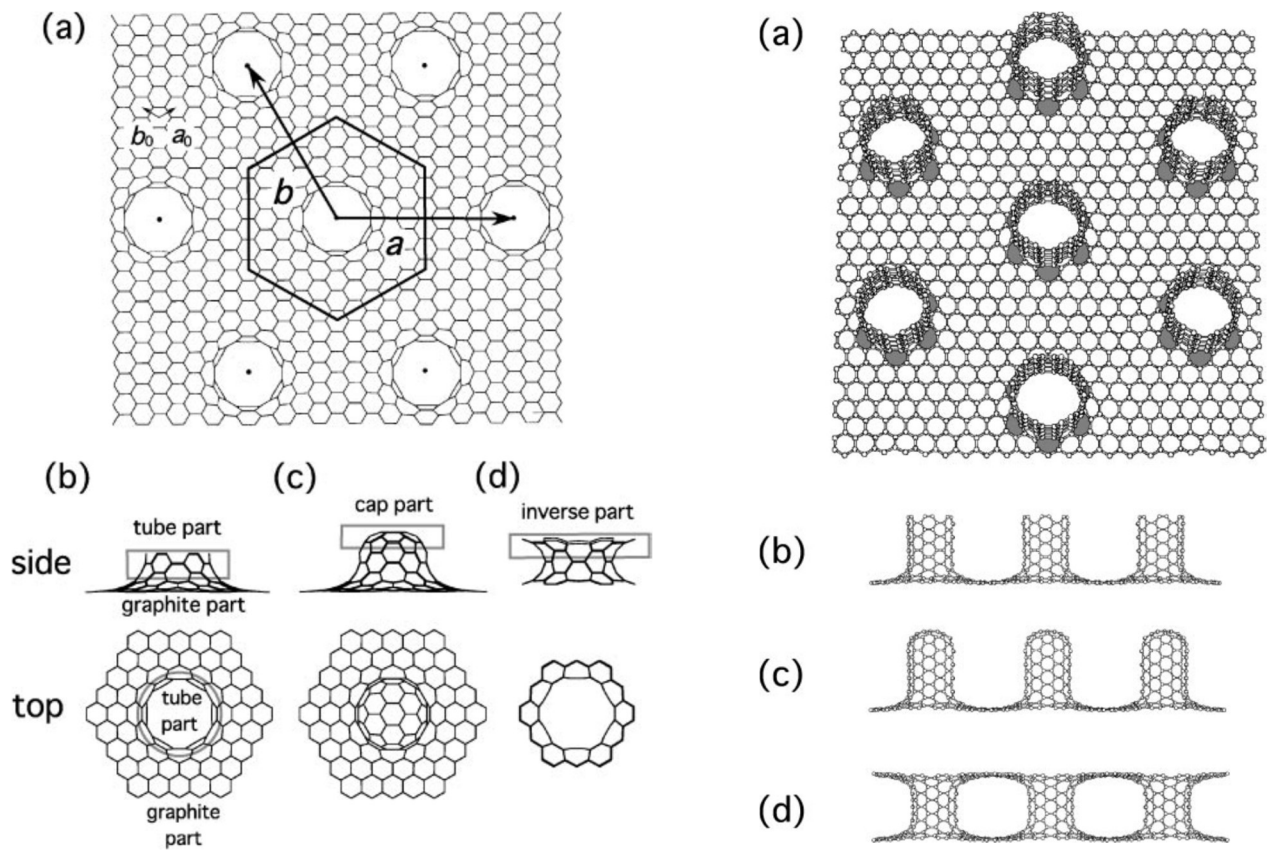


Рис. 2.3 — Модели колонного графена с шахматным порядком расположения ОУНТ и одним графеновым листом [76].

ческую прочность композита. Прочность места соединения определялась максимальным напряжением, которое предшествовало разрыву связей. Эта величина составила ~ 120 ГПа и она наблюдалась для ОУНТ (6, 6). Для соединения с ОУНТ того же диаметра, но иной киральности, наблюдалось снижение механической прочности. Рассчитанная теплопроводность в плоскости графеновых листов достигала $\sim 350-390$ Вт/м/К, что говорит о высоких теплопроводящих свойствах композитов, превышающих аналогичные характеристики для медных нанопроводов (70 Вт/м/К) [78].

Схожий материал активно применяется в сфере разработки ионисторов [17], поскольку его сопротивление меняется незначительно при различных радиусах изгиба (рис. 2.4).

В работе [79] рассматривался электронный транспорт между графеновыми слоями, соединенными ОУНТ (4, 4), (8, 0). В работе было показано, что электропроводность линейно снижается при увеличении длины полупроводниковых ОУНТ в составе структуры; а для металлических ОУНТ электропроводность зависит от области соединения ОУНТ и графена.

Исследование энергетических характеристик однослойного колонного графена также проводилось в работе [80], где были рассмотрены различные виды соединений ОУНТ и графена в композите. Рассматривались ОУНТ (6, 6). Было показано, что наличие семиугольников в месте образования связей между ОУНТ и графеном оказывает существенное влияние на плотность электронных состояний материала, служит причиной размерного эффекта – ширина запрещенной зоны зависит от длины ОУНТ в составе композита.

В экспериментальных работах по синтезу углеродных наноструктур часто исследуются системы размером порядка одного микрометра. Однако эмпирическими и полуэмпирическими методами можно исследовать только модели существенно меньшего размера (десятки нанометров) (рис. 2.5). При этом размеры моделируемых структур ограничены выбором вида функционала потенциальной энергии и тем, какие свойства объекта планируется исследовать.

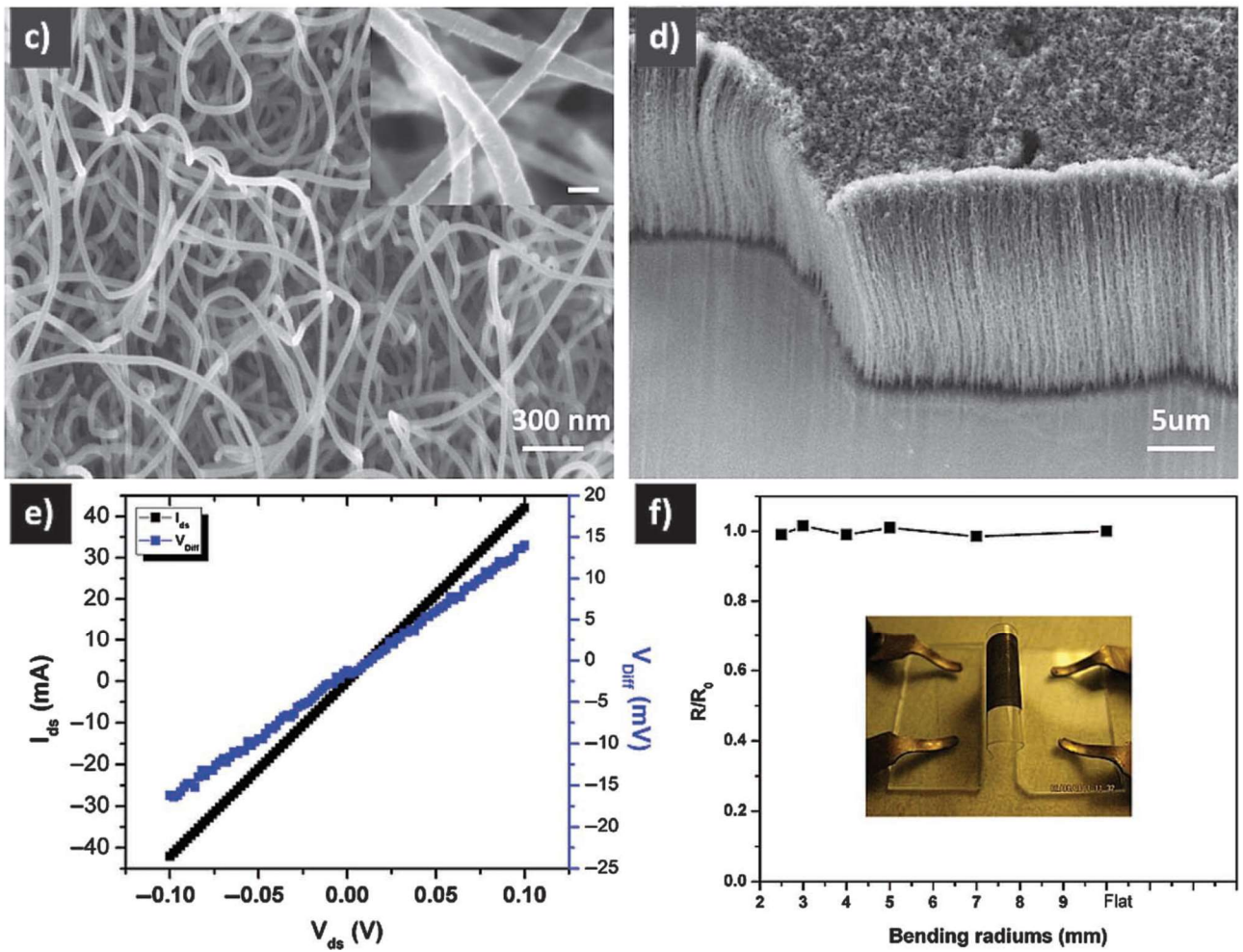


Рисунок 2.4 — Снимки участков графена с вертикально-ориентированными УНТ [17], ВАХ, изменение сопротивления материала при изгибе.

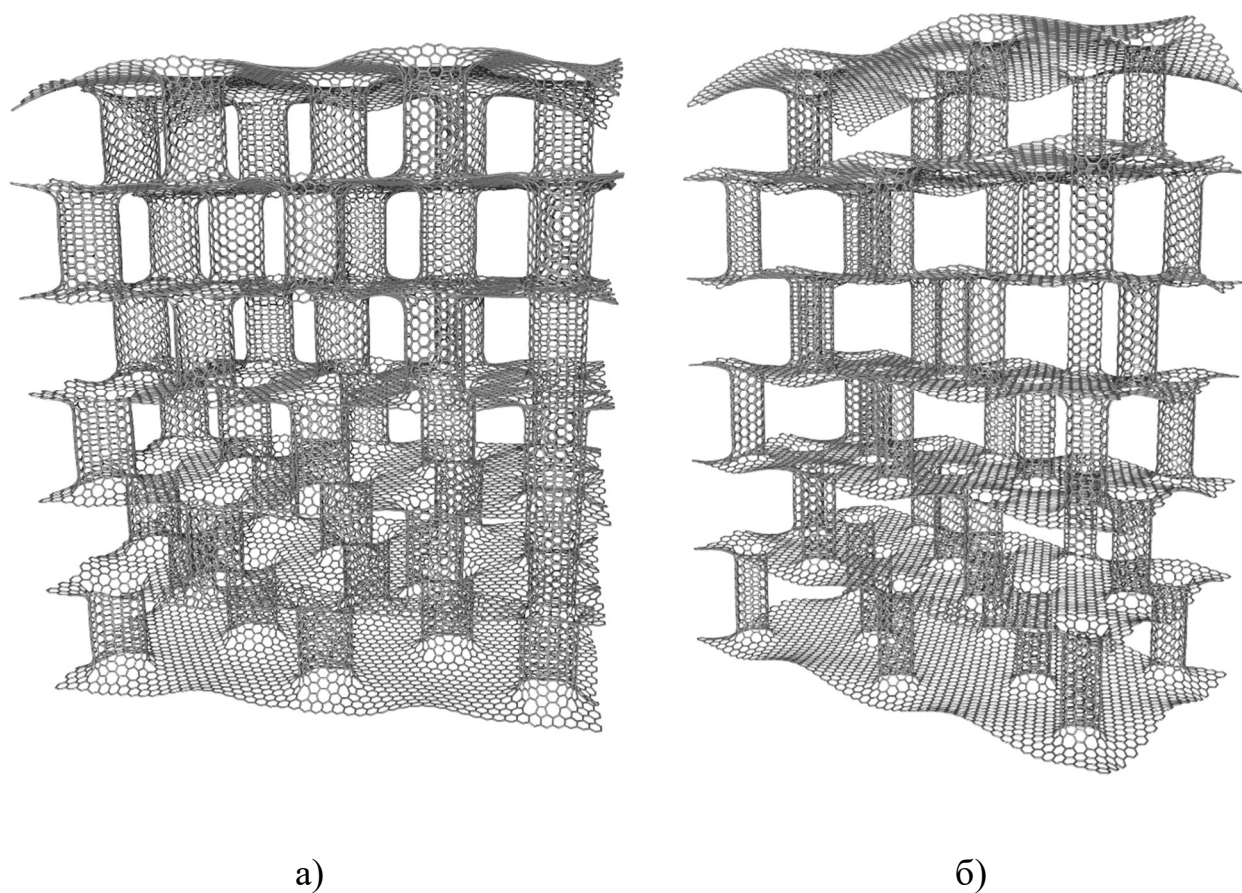


Рисунок 2.5 — Атомистические модели колонного графена, в которые входят ОУНТ с диаметром 1.21 нм (а), 0.8 нм (б) и длиной 2.09 нм. Количество атомов углерода в модели: 30510 и 28350. Размеры моделей: длина — 12.06 нм, ширина — 6.25 нм, высота — 12.3 нм.

Основным ограничением при моделировании выступает не топологическая сложность моделируемой структуры, а её размер. На рис. 2.5 показан пример атомистических моделей колонного графена, которые могут быть рассмотрены с помощью методов компьютерного моделирования.

2.1 Атомная структура колонного графена

Чтобы исследовать свойства колонного графена путём численного эксперимента, было проведено исследование энергетической стабильности различных атомистических моделей. Для дальнейших расчётов подразумевается, что в процессе участвует равновесная (энергетически устойчивая) конфигурация начальной структуры. Стабильность определялась согласно значению энергии образования — разности между энергией составных частей композита и энергией конечной структуры:

$$\Delta U = U_{opt} - \sum_i U_i \quad (2.1)$$

В случае образования устойчивой конфигурации величина ΔU отрицательна. Были рассмотрены композиты с различными диаметрами и длинами трубок, входящих в их состав. На данном этапе рассматривались композиты малого размера, в состав которых входят два графеновых листа и одна ОУНТ (рис. 2.6)

Процесс исследования стабильности композитов можно разделить на следующие несколько этапов:

1. Оптимизация (поиск равновесной конфигурации атомов композита, которая характеризуется минимумом полной энергии) отдельных составляющих системы с помощью метода молекулярной динамики с применением модели AIREBO [29-31] и поиск значений полной энергии

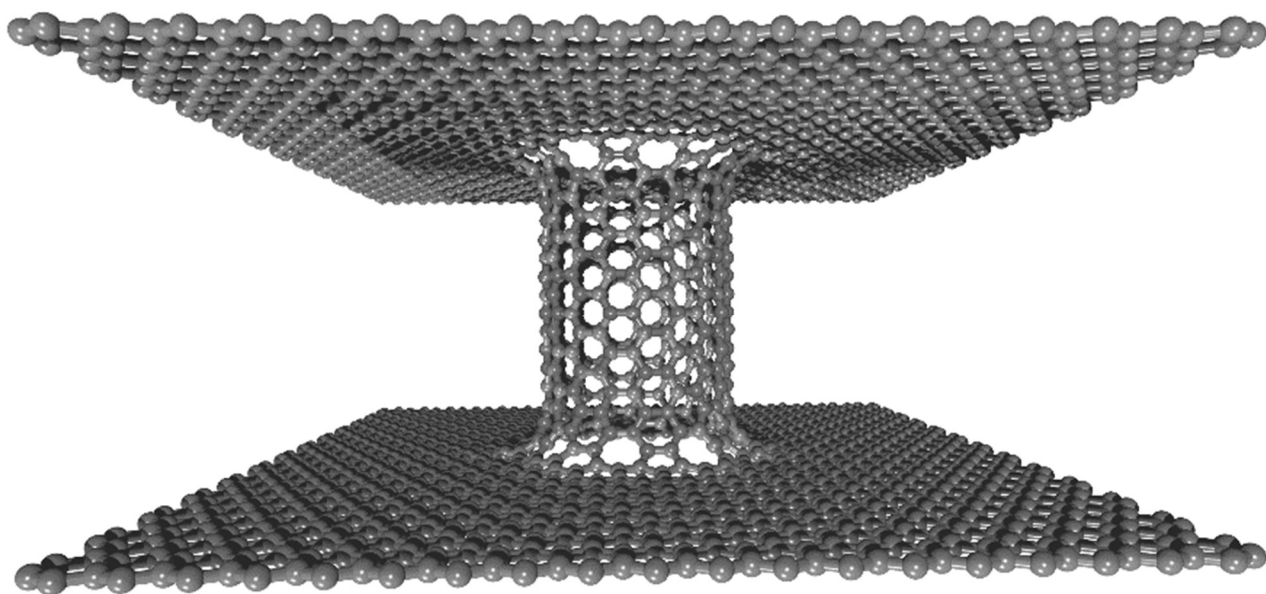


Рисунок 2.6 — Пример атомистической модели композита, в состав которого входят два графеновых листа и одна углеродная нанотрубка с длиной 1.845 нм и диаметром 1.212 нм.

для оптимальных конфигураций.

2. Расчёт суммарной энергии всех частей системы.
3. Оптимизация всей системы и нахождение её полной энергии.
4. Определение энергии образования как разности полной энергии системы и суммарной энергии её составляющих (формула (2.1)).

Рассчитывалась величина энергии образования в зависимости от длины ОУНТ для композитов с трубками разного диаметра (5.24 Å, 8.01 Å, 10.76 Å, 12.12 Å). На рис. 2.7 изображены графики зависимости энергии образования от длины ОУНТ для разных диаметров нанотрубок [1*, 2*]. Также после проведения процедуры оптимизации было замечено, что места соединения ОУНТ и графеновых листов содержат дефекты, расположенные осесимметрично (рис. 2.8). Симметрия расположения дефектов сохранялась для всех диаметров. Этот факт был также отмечен в работе [19].

Полученные данные позволяют утверждать, что во всех рассматриваемых композитах реализован устойчивый по энергии способ соединения ОУНТ и графена, причем стабильность возрастает с увеличением диаметра ОУНТ, входящих в состав композита. Все рассмотренные атомистические модели изучались на предмет энергетической устойчивости без применения периодических граничных условий.

В рамках модели REBO было проведено дополнительно исследование энергетической устойчивости моделей колонного графена, содержащих множество углеродных нанотрубок и графеновых листов. В частности, приведенный на рис. 2.5а композит характеризуется величиной энергии образования -0.45 эВ/атом, что свидетельствует об устойчивости подобной сложной конфигурации. Наиболее устойчива конфигурация с максимальным диаметром из рассмотренных, поэтому в дальнейших расчётах варьировалась длина трубки, а диаметр был постоянным — ~ 1.21 - 1.23 нм. Также был проведен численный эксперимент по заполнению пор (9, 9) и полостей тонких плёнок графенового композитного материала атомами калия в ходе молекулярно-дина-

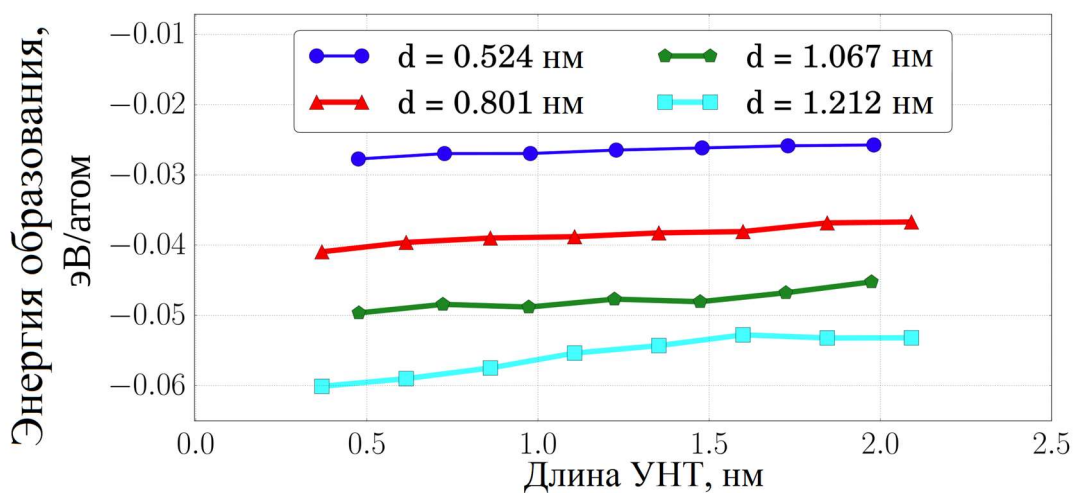


Рисунок 2.7 — Зависимость энергии образования от длины и диаметра ОУНТ в составе композита [1*].

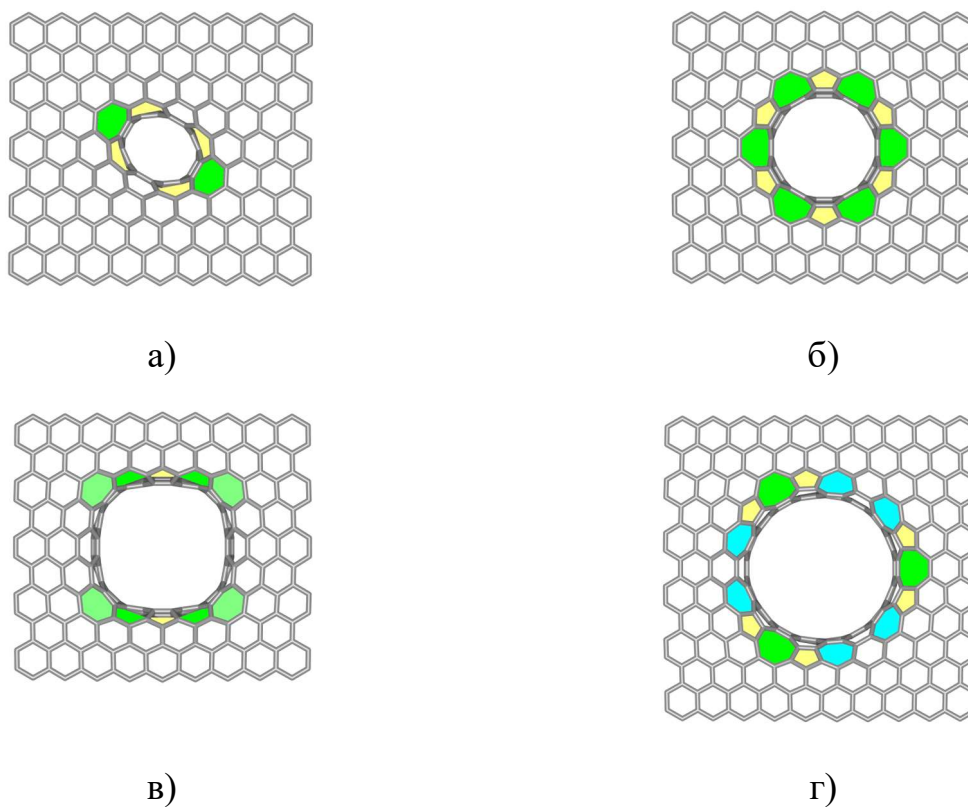


Рисунок 2.8 — Места соединения ОУНТ и графена в колонном графене при различных диаметрах ОУНТ: а) 0.524 нм; б) 0.801 нм; в) 1.076 нм; г) 1.212 нм. Выделены дефекты — не гексагональные элементы, которые насчитывают 5, 7 и 8 атомов углерода [1*].

мической симуляции, который показал устойчивость данных структур при различных скоростях движущихся атомов калия ($2e-4 - 5e-4$ нм/фс)

Модели супер-ячеек трехмерных композитов, которые в результате применения периодических граничных условий могут быть использованы для описания свойств протяженной структуры, представлены на рис. 2.9.

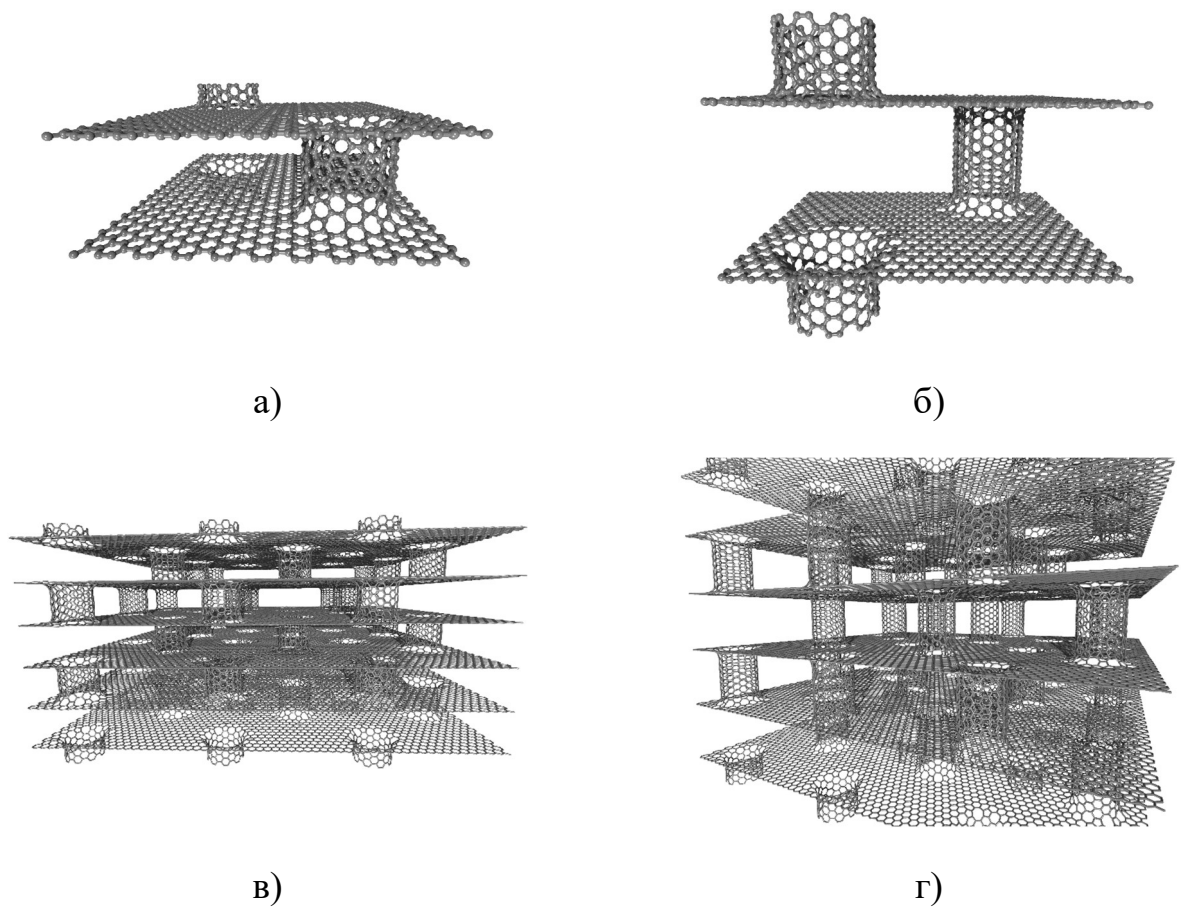


Рисунок 2.9 — Супер-ячейки трехмерных протяженных композитов, трубки в которых имеют длину 1.102 нм и 1.844 нм (а, б), а также примеры структур, получающиеся после трансляции соответствующих супер-ячеек (в, г) по трем направлениям (целые коэффициенты при трансляции изменялись от 0 по 2).

2.2 Атомная структура пленок колонного графена

Были исследованы свойства однослойных и двуслойных пленок колонного графена (трансляция вдоль третьей оси отсутствует). Исследуемые композиты были составлены из ОУНТ наибольшего диаметра из рассматриваемых — тип «кресло» (9, 9), поскольку, согласно проведенному исследованию стабильности, они наиболее устойчивы. Расстояние между углеродными нанотрубками во всех атомистических моделях было одинаковым и составляло 2.1 нм. Так как однослойная пленка может быть составлена из достаточно небольшой ячейки (рис. 2.10-2.11), для расчёта таких структур может быть использован более точный полуэмпирический метод, например — SCC-DFTB (п. 1.3).

Представленная на рис. 2.10 супер-ячейка композита включает в себя 472 атома. На рис. 2.11 приведены самая маленькая и самая крупная супер-ячейки однослойной пленки графенового композитного материала, состоящие из 400 и 580 атомов углерода.

Были исследованы двуслойные композиты с тремя различными длинами ОУНТ в их составе: 0.607 нм, 1.102 нм, 1.844 нм. Число атомов в супер-ячейках таких пленок достаточно велико и составляет 2400, 2544, 2760 атомов углерода. На рис. 2.12 приведены ячейки двуслойных композитов.

Несмотря на использование методики ускорения расчёта, задача нахождения проводимости подобных структур является вычислительно сложной и время расчёта нелинейно зависит от числа атомов супер-ячейки. По этой причине расчёт моделей, содержащих более длинные трубки или обладающих тремя и более слоями, остается вычислительно сложным.

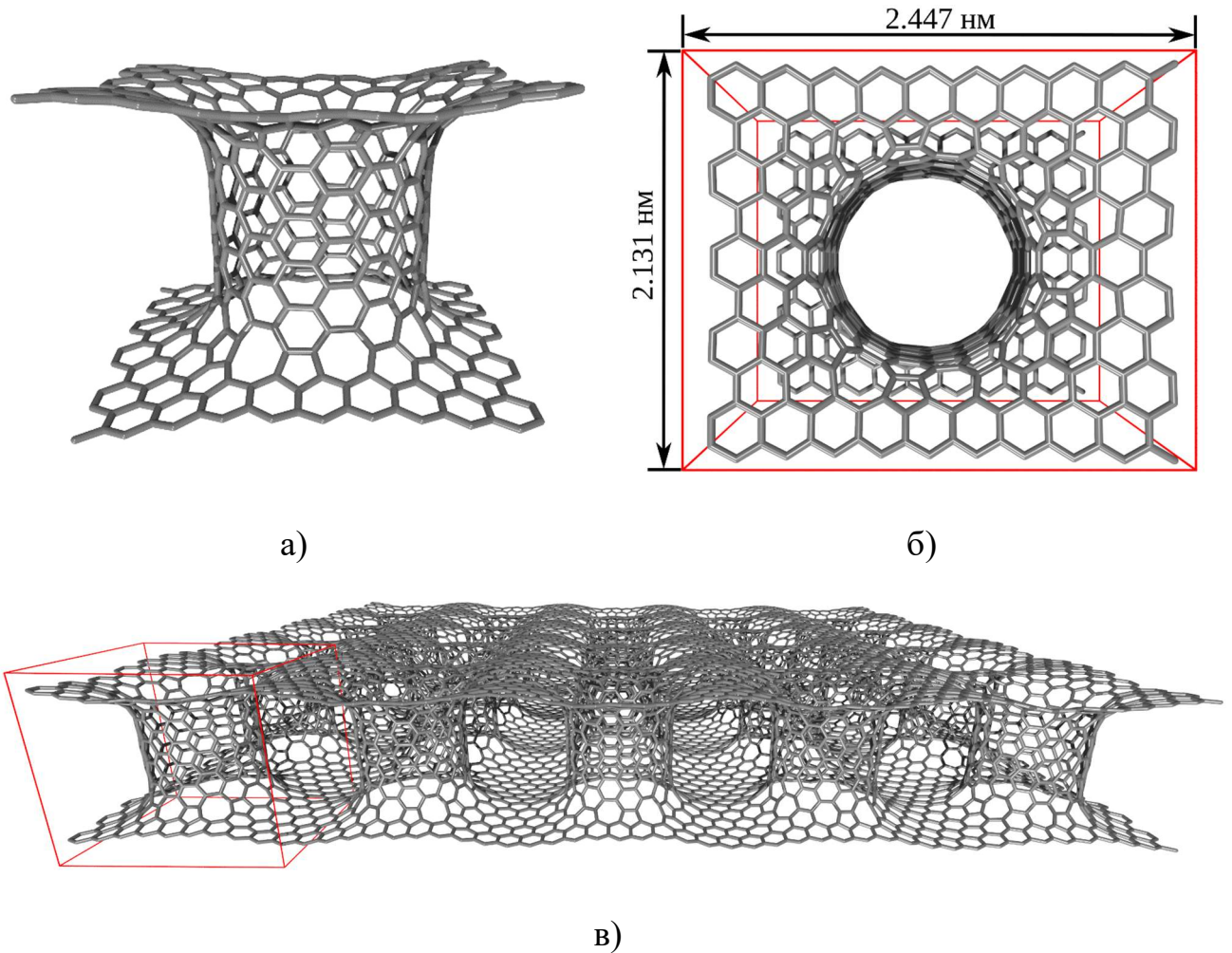


Рисунок 2.10 — Однослойная пленка колонного графена (в), в состав которой входят углеродные нанотрубки диаметром 1.23 нм и длиной 1.102 нм, составленная на основе супер-ячейки (выделена красным на б, в), изображенной на (а, б).

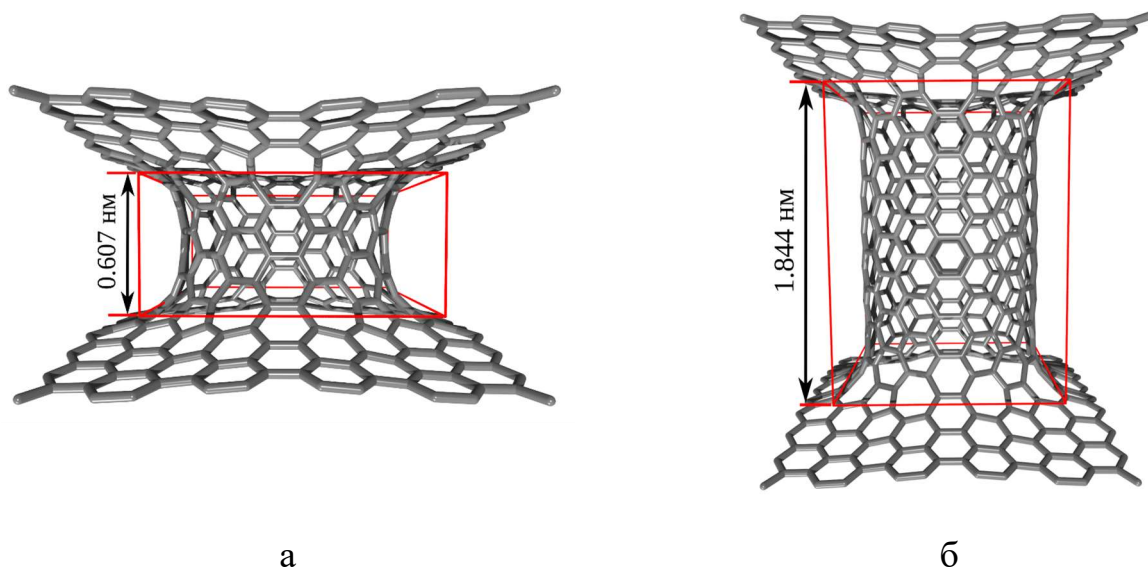


Рисунок 2.11 — Супер-ячейки пленок колонного графена.

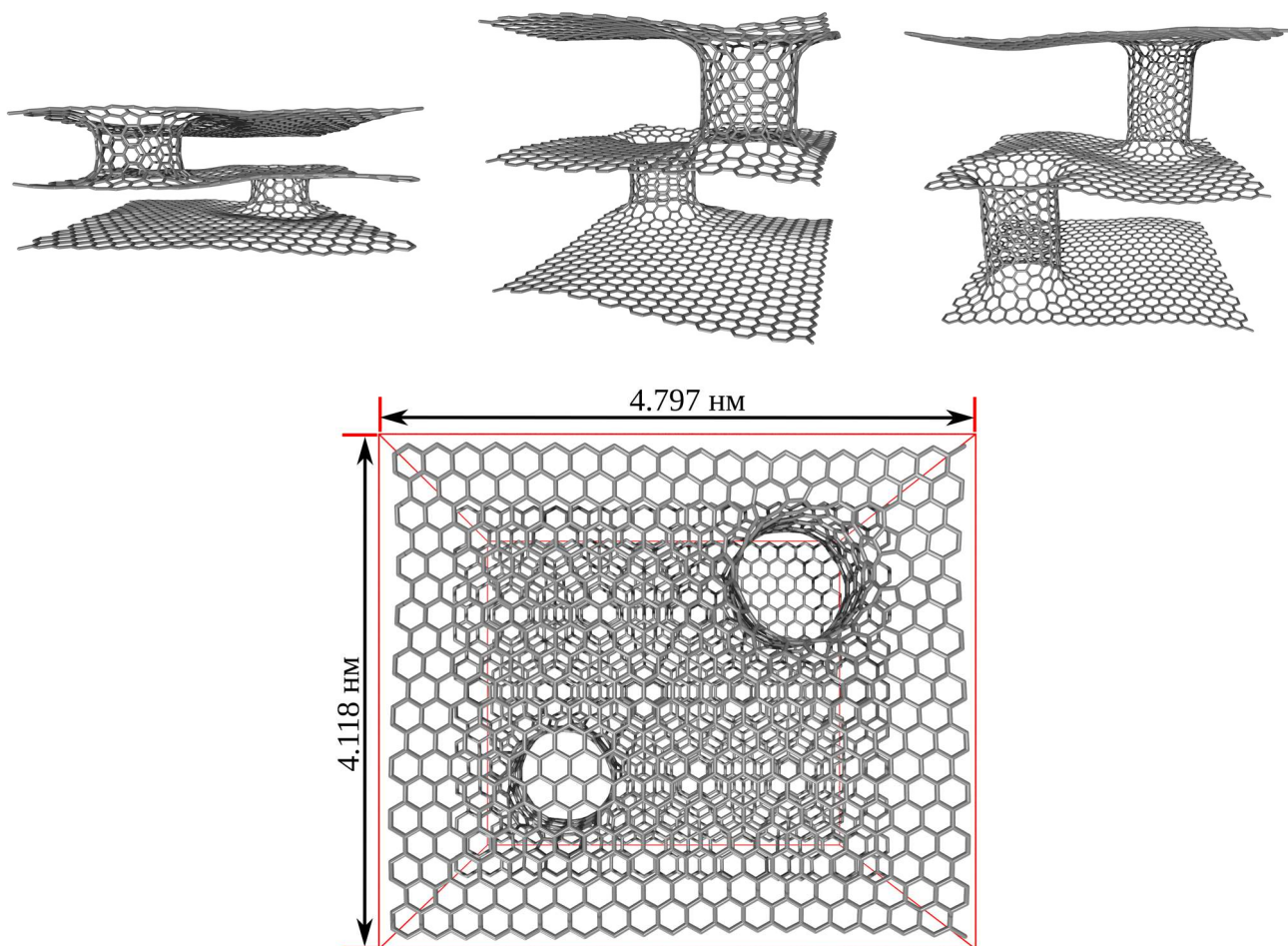


Рисунок 2.12 — Супер-ячейки, из которых составляются протяженные структуры пленок колонного графена. Размеры вдоль поверхности графенового листа одинаковы для всех ячеек и указаны с учетом периодических граничных условий.

2.3 Функция пропускания электронов для пленок колонного графена

Была исследована ФПЭ для однослойных тонких плёнок колонного графена с одним и двумя графеновыми листами, двухслойных пленок колонного графена. Длина трубок в композите с одним слоем и двумя графеновыми листами менялась с величины 0.6 нм по 1.84 нм включительно, расстояние между ОУНТ было 2.1 нм. Расчеты ФПЭ проводились вдоль обоих направлений трансляции, как X, так и Y (рис. 2.13).

Усредненная ФПЭ получена при помощи, в том числе, разработанной методики пост-обработки полученных значений с целью уменьшения времени расчёта (рис. 2.14). Из рис. 2.14 видно, что после процедуры уточнения осталось достаточно много областей, нуждающихся в дополнительных расчетах. Конечный профиль ФПЭ для рассматриваемого композита получен после уточнения значений ФПЭ в областях плавного градиента.

На рис. 2.15-2.16 представлены результаты для композитов со всеми рассмотренными длинами ОУНТ. Расстояние между трубками было одинаковым во всех случаях — 2.1 нм. Из рисунков видно, что вдоль направления «кресло» проводимость выше во всех рассмотренных ситуациях. Значение энергии Ферми для композитов колеблется в пределах от -4.88 до -4.73 эВ. Однако для каждой ситуации используется отдельное рассчитанное значение энергии Ферми, поскольку оно оказывает значительное влияние на значения электропроводности и сопротивления, которые рассчитываются на основе ФПЭ.

Были выполнены дополнительные расчёты для понимания рельефа ФПЭ и закономерности формирования этого рельефа. Здесь и далее под параметром G_{Co} подразумевается проводимость вдоль направления «кресло» монослоя колонного графена с ОУНТ длиной 0.6 нм в его составе.

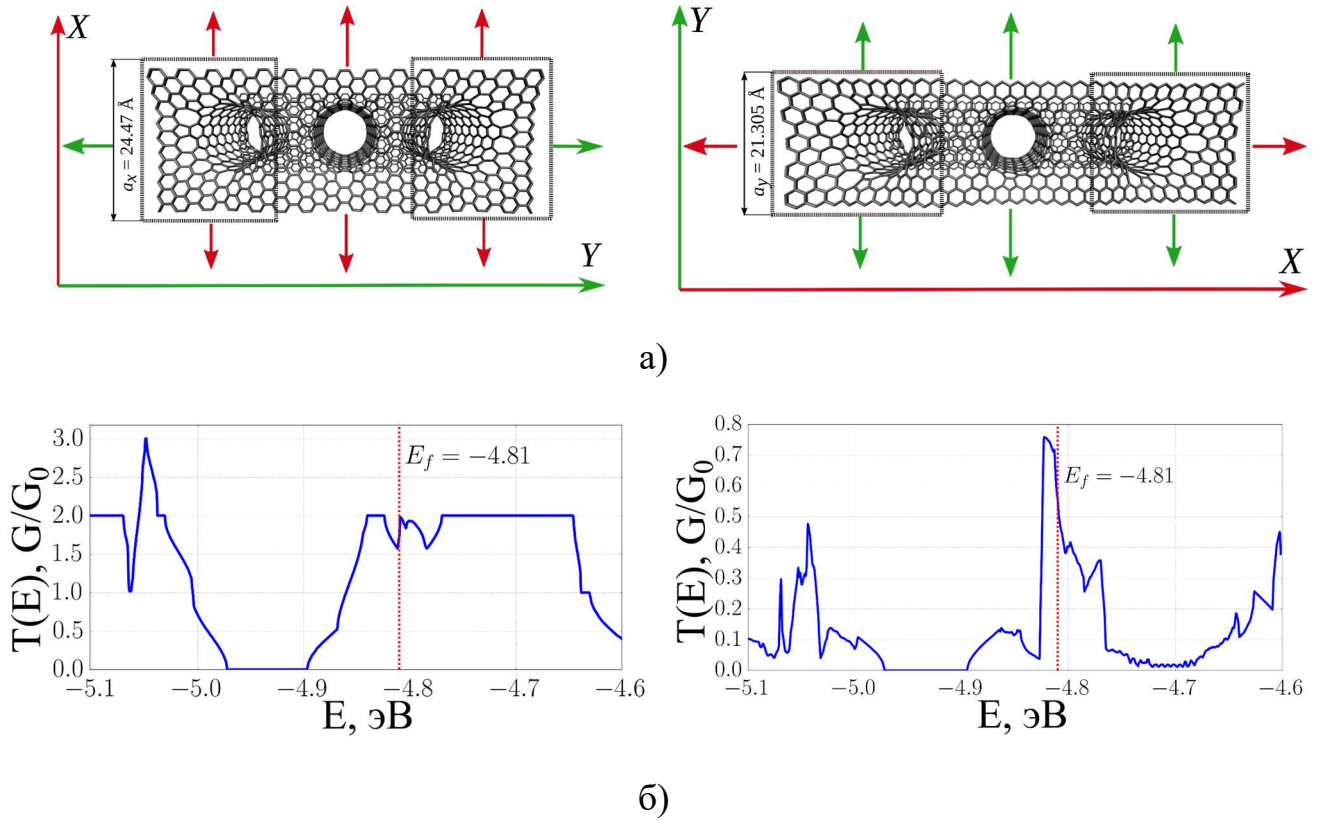
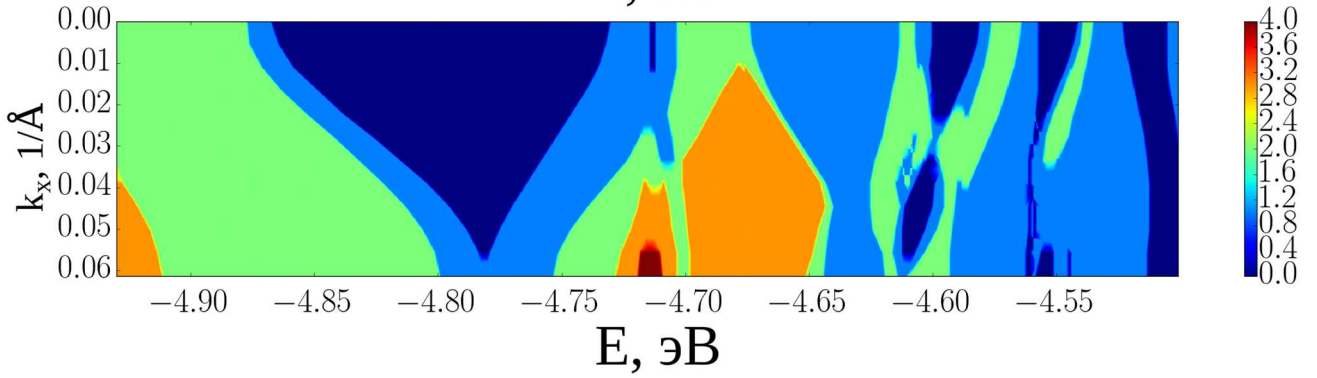
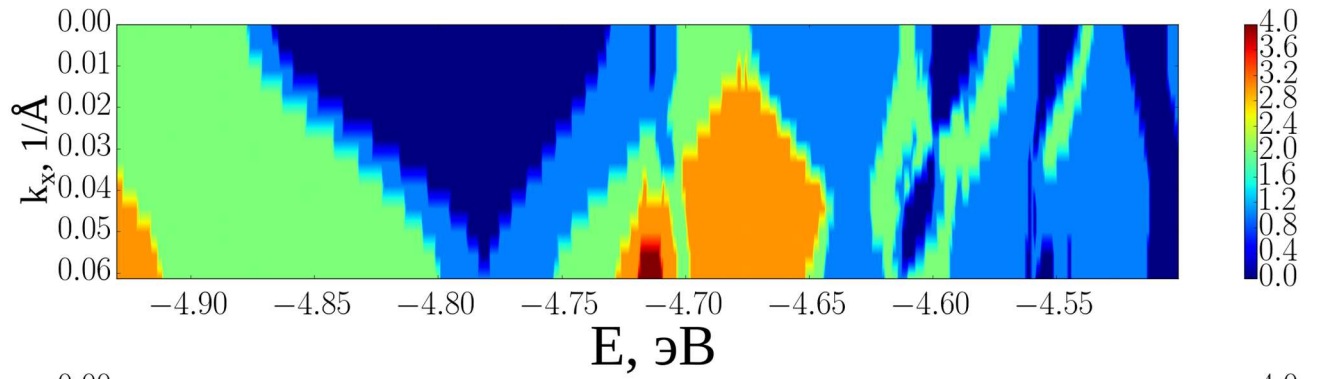
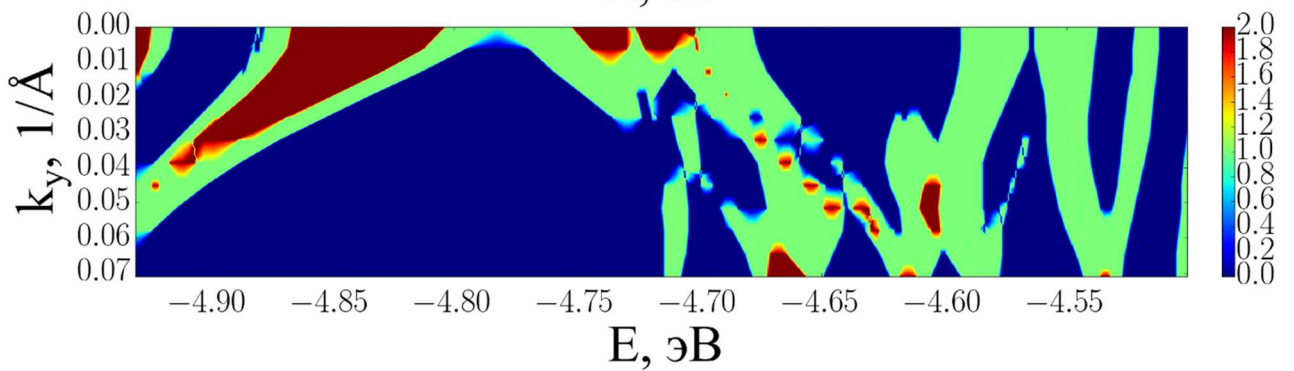
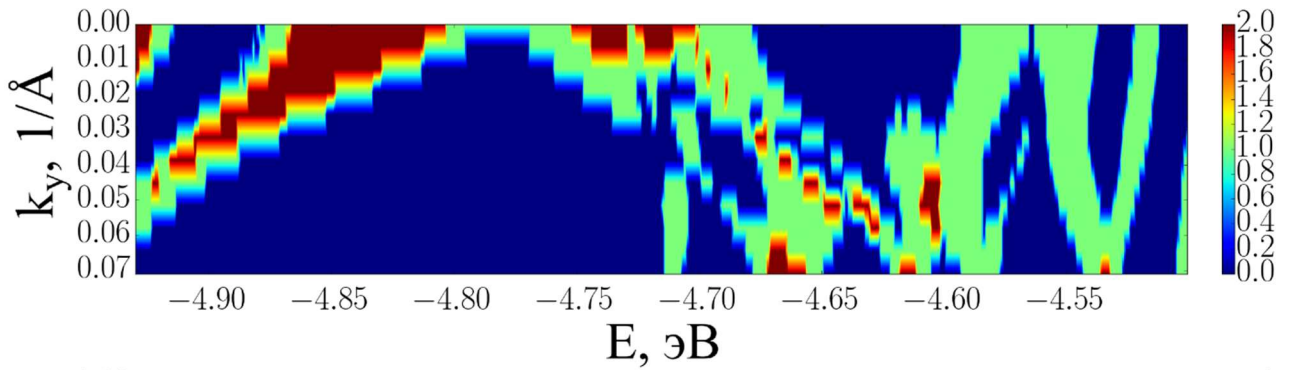


Рисунок 2.13 — Пленка колонного графена с ОУНТ (9, 9) и длиной 1.84 нм: а) ячейка композита, заключенная между контактами, которые представлены аналогичными ячейками, при электронном транспорте вдоль направления «кресло» (слева) и вдоль «зигзаг» (справа); б) функции пропускания электронов вдоль направления «кресло» (слева) и вдоль «зигзаг» (справа).

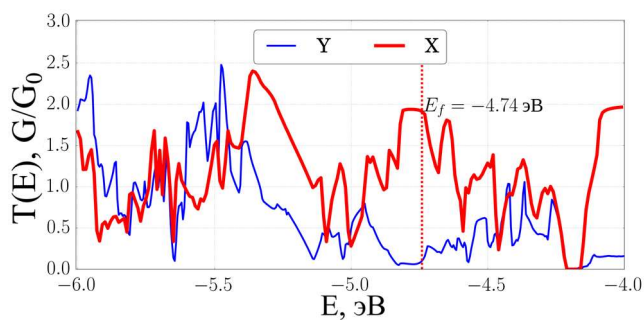


а)

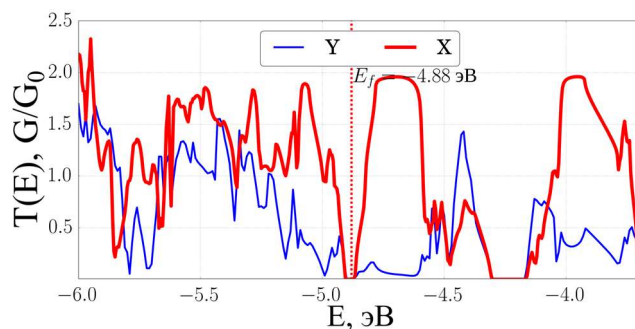


б)

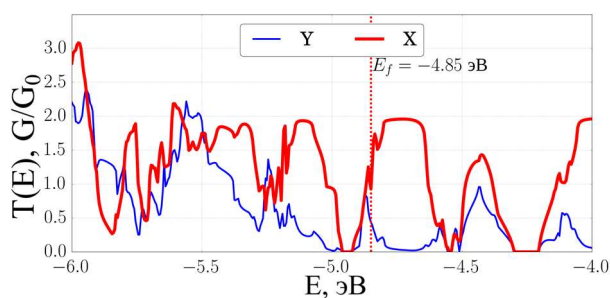
Рисунок 2.14 — Профиль ФПЭ до процедуры уточнения и после неё для композита, в состав которого входят ОУНТ длиной 0.607 нм: а) вдоль направления «кресло»; б) вдоль направления «зигзаг».



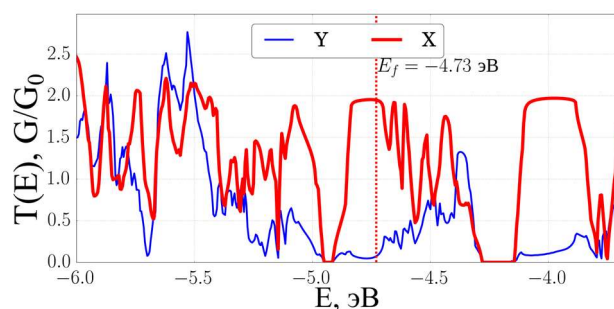
а)



б)

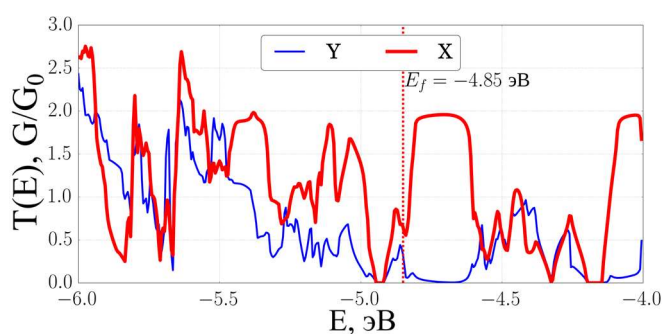


в)

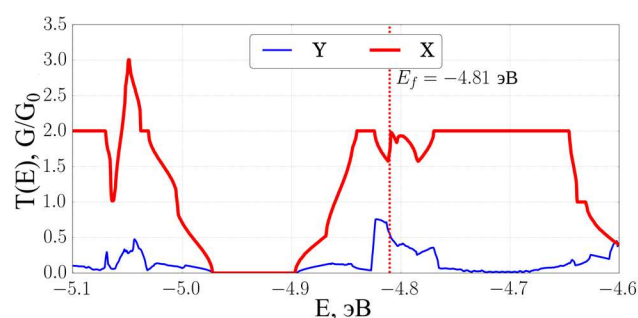


г)

Рисунок 2.15 — ФПЭ для однослойной пленки колонного графена при разных длинах ОУНТ в её составе: а) $L = 0.61$ нм; б) $L = 0.85$ нм; в) 1.1 нм; г) 1.34 нм. X, Y — направления трансляции ячейки проводящего канала (перпендикулярно направлению токопереноса).



а)



б)

Рисунок 2.16 — ФПЭ для однослойной пленки колонного графена при различных длинах ОУНТ в её составе: а) $L = 1.6$ нм; б) $L = 1.84$ нм. X, Y — направления трансляции ячейки проводящего канала (перпендикулярно направлению токопереноса).

- 1) Были рассмотрены графеновые наноленты типа «кресло» и «зигзаг», размеры которых соотносились с размерами рассматриваемых ячеек однослойного колонного графена (рис. 2.17). Графеновые ленты являются одномерными структурами, трансляционная симметрия которых описывается единственным вектором трансляции. Направление токопереноса на рис. 2.17б-2.17в для нанолент: параллельно оси X (б), оси Y (в). Для таких лент были получены значения ФПЭ вдоль соответствующих направлений токопереноса (рис. 2.18). Из рис. 2.18 видно, что графеновые наноленты типа «зигзаг» характеризуются более высоким значением функции пропускания электронов на энергии Ферми, чем наноленты типа «кресло» [3*, 4*]. Из полученных значений ФПЭ можно получить значения удельной электропроводности для рассмотренных систем. Они составили 35.081 мкСм для наноленты типа «кресло» и 173.877 мкСм для нанолент типа «зигзаг».
- 2) Была рассчитана ФПЭ для протяженной ОУНТ типа «кресло» с киральностью (9, 9). Поскольку отсутствует зависимость ФПЭ для протяженной ОУНТ от размера рассматриваемой ячейки, для супер-ячеек разной длины получены одинаковые значения ФПЭ (рис. 2.19). Нанотрубка типа «кресло», представленная на рис. 2.19, обладает металлической проводимостью с двумя каналами проводимости на энергии Ферми.
- 3) Была исследована ФПЭ для сегмента графенового листа с отверстием, который представлял собой элементарную ячейку графеновой пленки с порами (рис. 2.20, 2.21). Поры располагаются регулярно. Величина поры определялась диаметром ОУНТ типа «кресло» (9, 9) — 1.23 нм, которые использовались затем в качестве компонент колонного графена. Была найдена равновесная конфигурация атомистической структуры, для чего использовался метод сопряженных градиентов, а межатомное взаимодействие рассчитывалось согласно методу SCC-DFTB с параме-

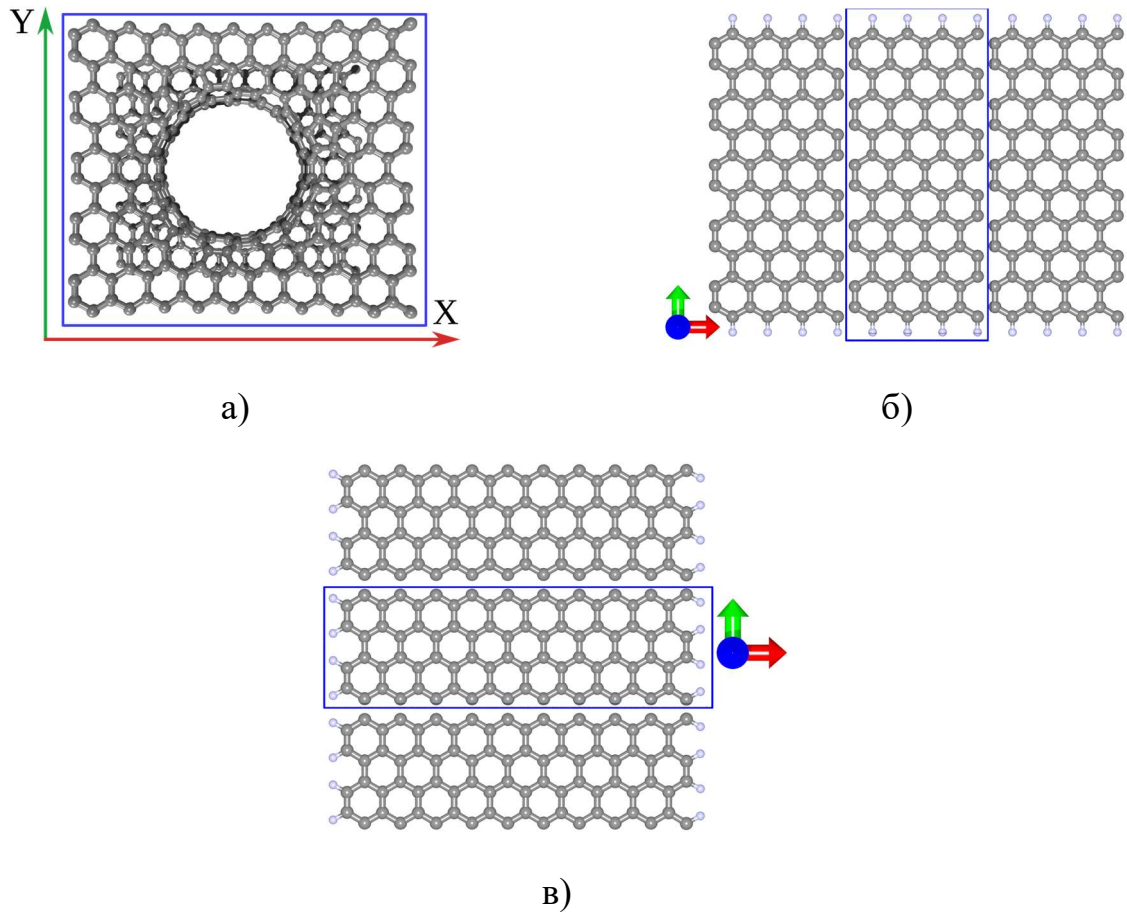


Рисунок 2.17 — Ячейка однослойного колонного графена (а) и соразмерные ей наноленты типа «зигзаг» (б) и «кресло» (в).

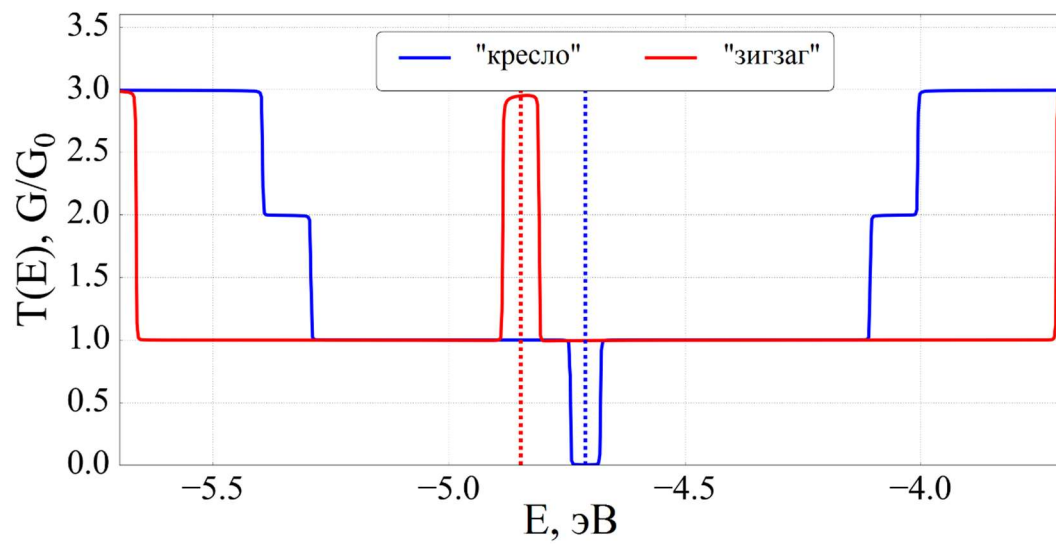
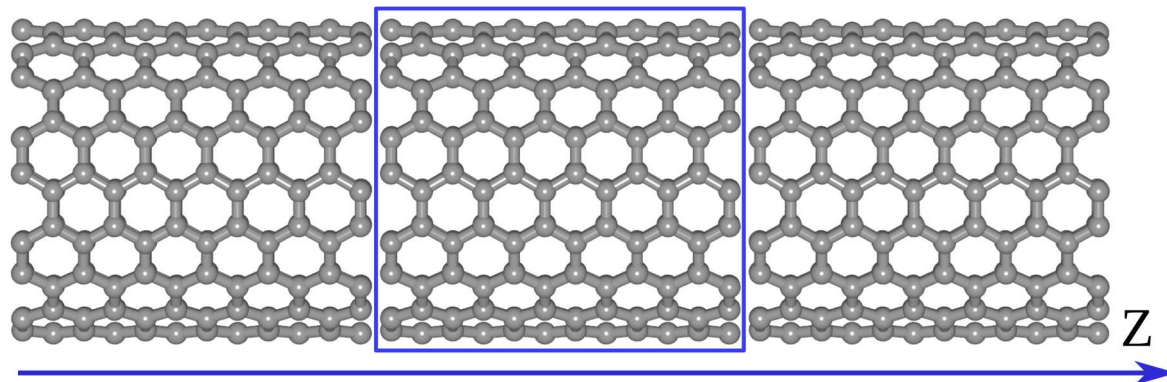
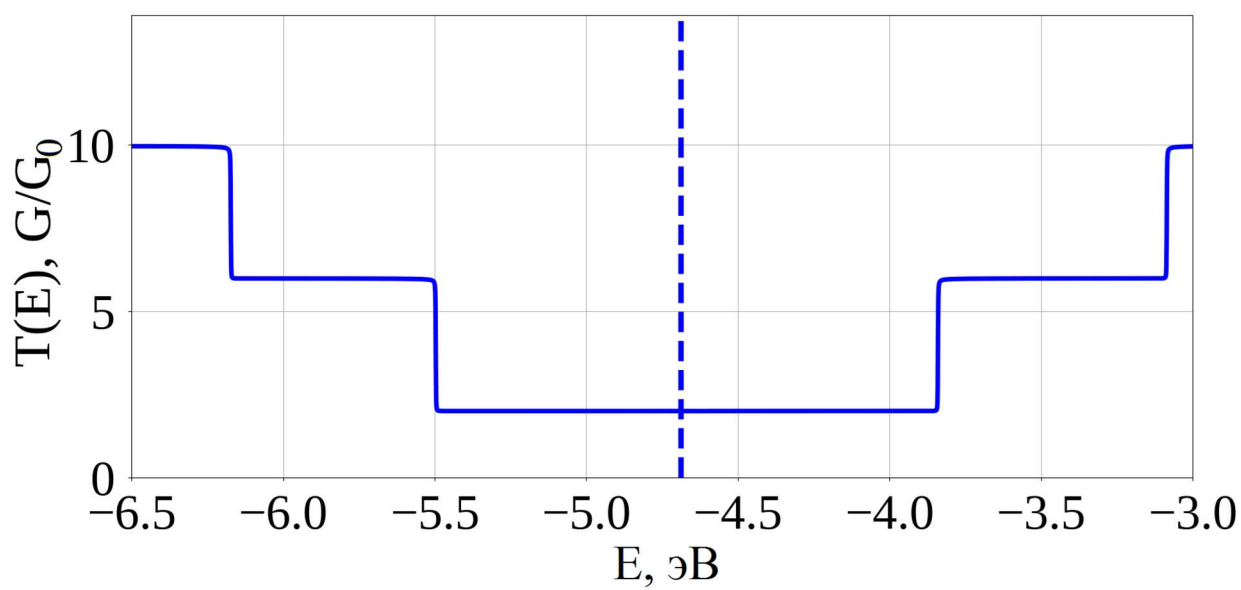


Рисунок 2.18 — ФПЭ графеновых нанолент типа «кресло» и «зигзаг».



а)



б)

Рисунок 2.19 — Атомистическая модель ОУНТ типа «кресло» киральности (9, 9) и длиной ячейки 1.487 нм (а) и ФПЭ для протяженных ОУНТ с киральностью (9, 9) (б).

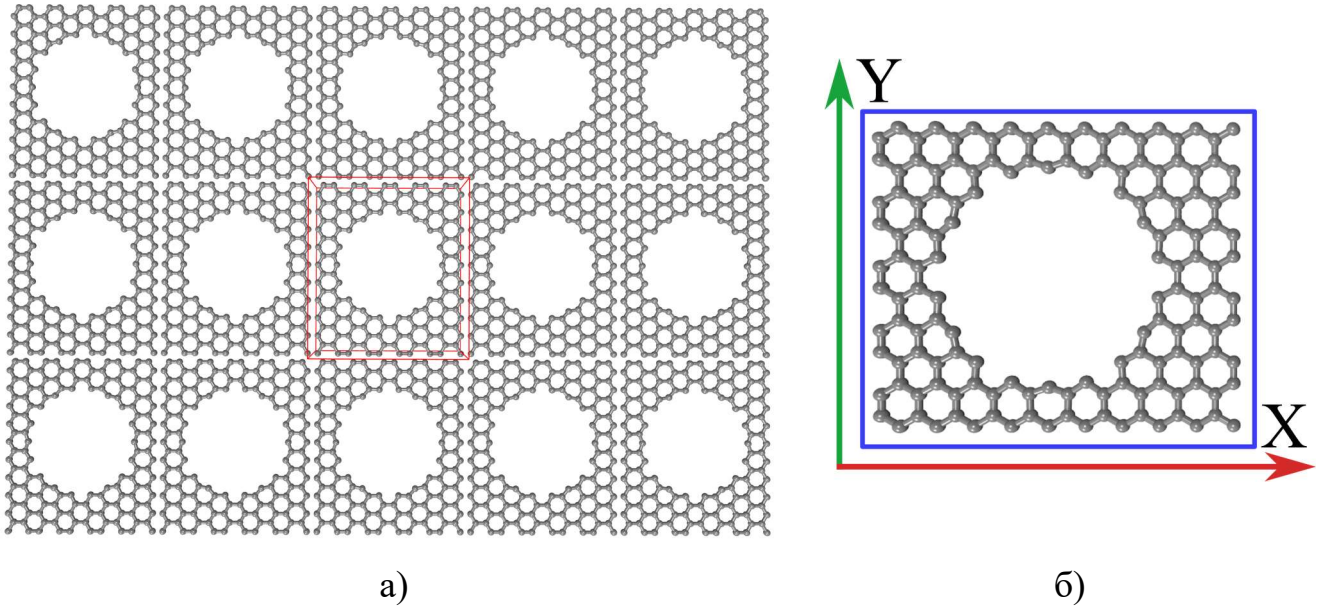


Рисунок 2.20 — Атомистическая модель монослоя графена, содержащего пору, (а) и его элементарной ячейки (б).

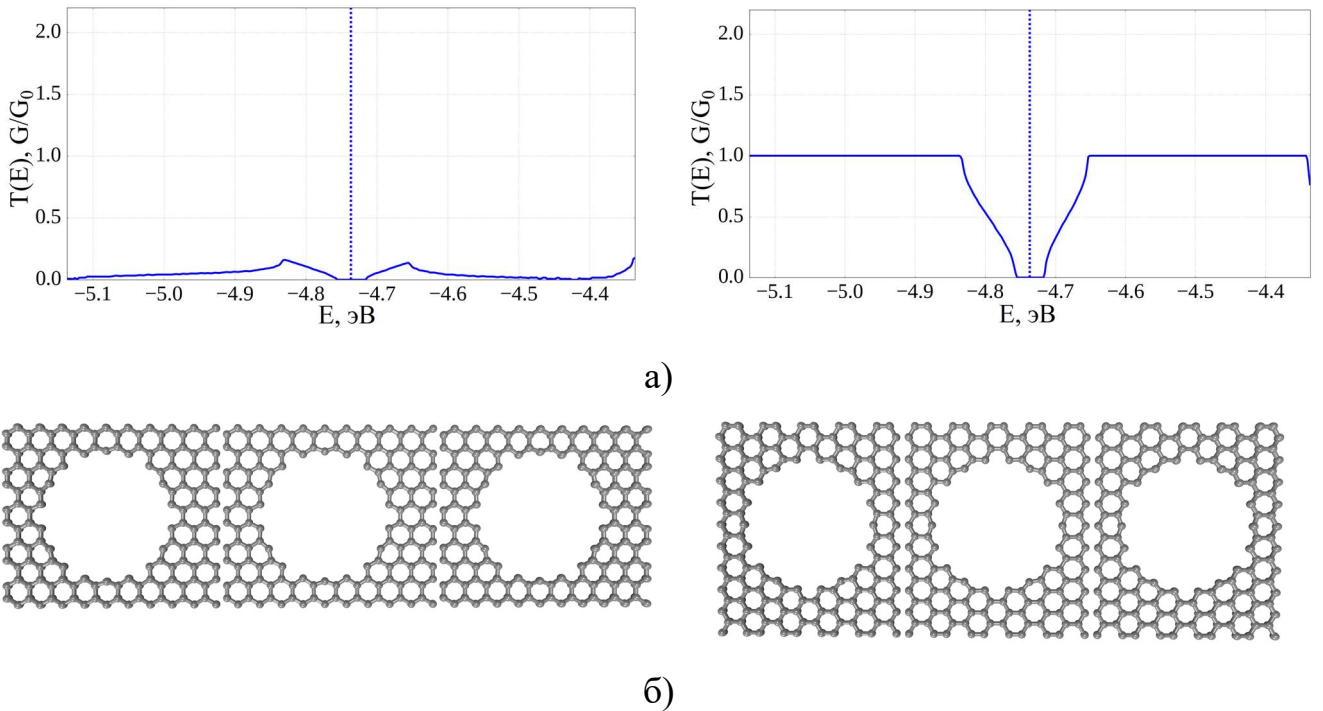


Рисунок 2.21 — ФПЭ для монослоя графена с порами вдоль направлений X и Y (а) и соответствующие расчётам атомистические модели (б).

тризацией rbc-0-3 . На рис. 2.21 приведены графики ФПЭ и рисунки атомистических моделей колонного графена с одним графеновым листом, используемых для вычисления функции пропускания электронов. Из рис. 2.21 заметно влияние регулярных пор на электропроводность графеновых плёнок. Наиболее значительные изменения произошли при электронном транспорте вдоль направления «зигзаг» - вместо пика проводимости с 3-мя каналами на энергии Ферми наблюдалось нулевое значение ФПЭ, а ширина участка нулевой проводимости зоны стала равна 0.045 эВ; пики по бокам обусловлены видом ФПЭ для графена. В направлении «кресло» вид ФПЭ качественно аналогичен виду ФПЭ для графеновой наноленты той же ширины. Ширина участка нулевой проводимости незначительно уменьшилась: с 0.051 эВ до 0.041 эВ. Увеличилась область ФПЭ вблизи энергии Ферми, где $T(E) < 1$: с 0.051 эВ до ~ 0.184 эВ. Удельная электропроводность таких структур составляет $0.149 G_{C0}$ и $0.027 G_{C0}$ вдоль направлений токопереноса «кресло» и «зигзаг» соответственно (рис. 2.22).

- 4) Далее был проведён численный эксперимент по поэтапному наращиванию длины ОУНТ в поре графенового листа. Наращивание производилось добавлением углеродных нитей (рядов кольцевых атомов по окружности ОУНТ), составляющих ОУНТ (рис. 2.23, одна нить выделена красным). Сначала формируется переходная область между ОУНТ и графеновым листом, которая содержит дефекты в виде пяти-, семи- и восьмиугольников (см. п. 2.1.). На рис. 2.24 представлены атомистические модели с двумя углеродными нитями в поре.

Вид ФПЭ вблизи энергии Ферми качественно не изменился для обоих направлений токопереноса. Наблюдаемое различие в области $[-5.4; -5.2]$ окажет незначительное влияние на значение удельной электропроводности материала, которая составляет $0.065 G_{C0}$ вдоль направления «кресло» и $0.024 G_{C0}$ вдоль направления «зигзаг» для колонного графена с одним листом и двумя слоями углеродных нитей. Ширина участка нулевой проводимости равна 0.069 эВ для

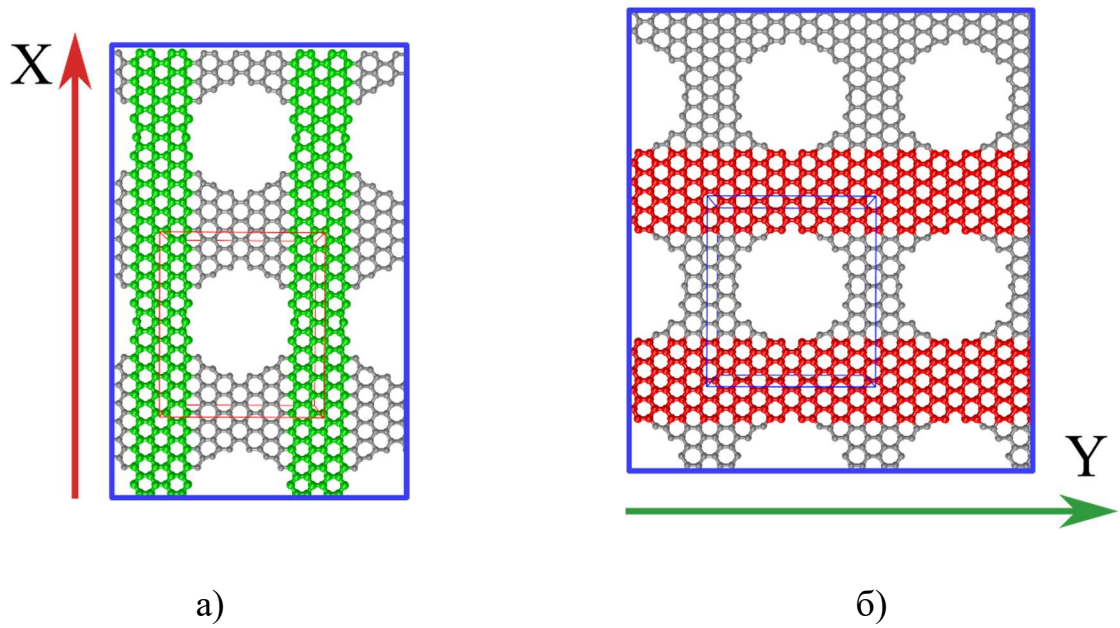


Рисунок 2.22 — Атомистические модели плёнок графена с порами, выделены дорожки в направлении: а) «зигзаг»; б) «кресло».

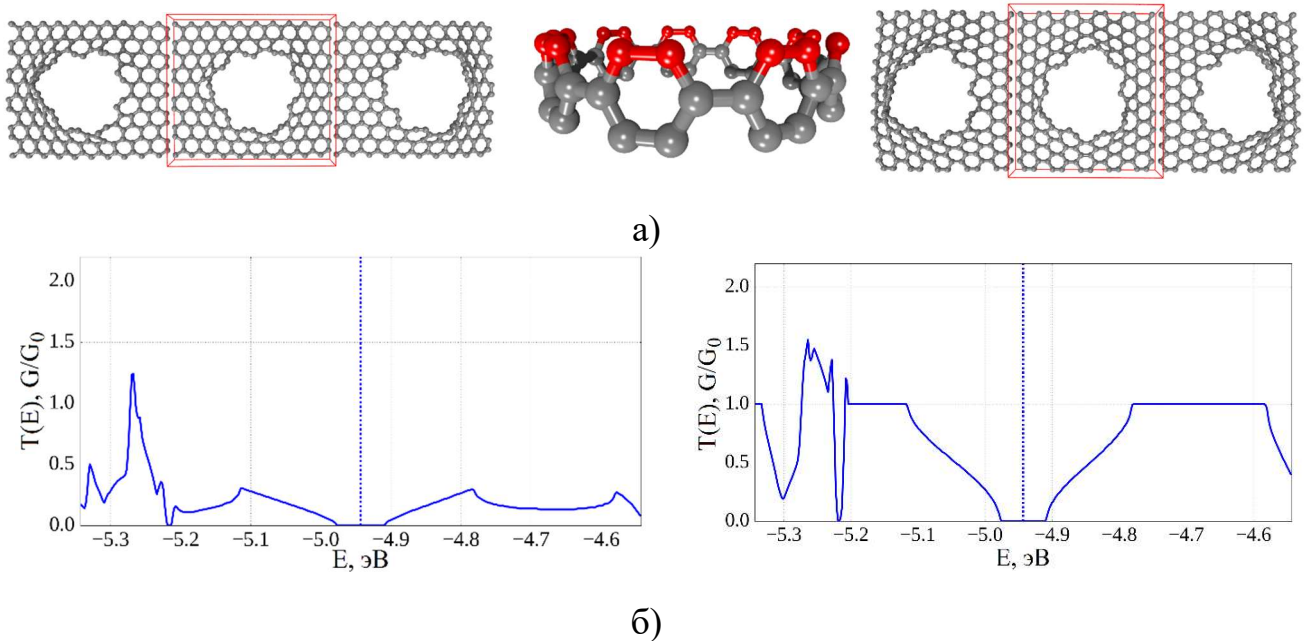
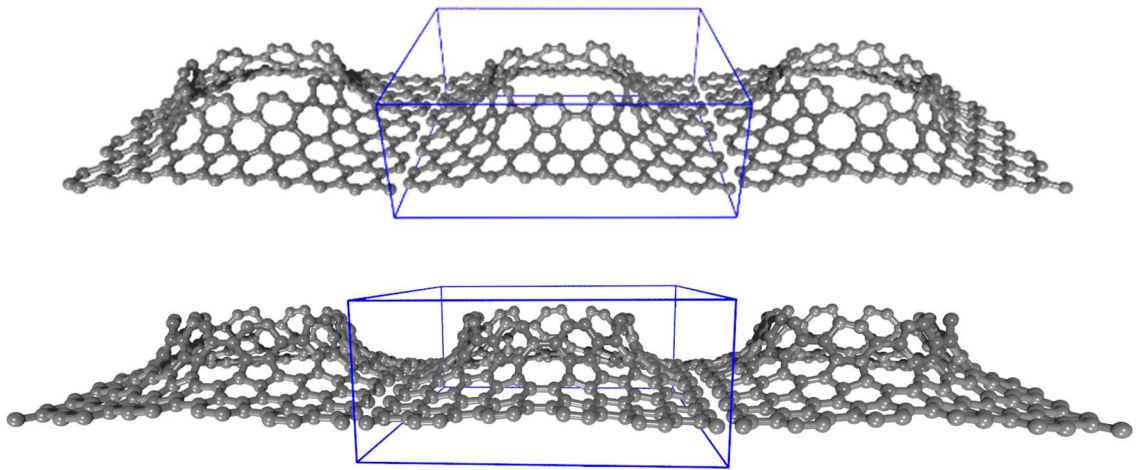
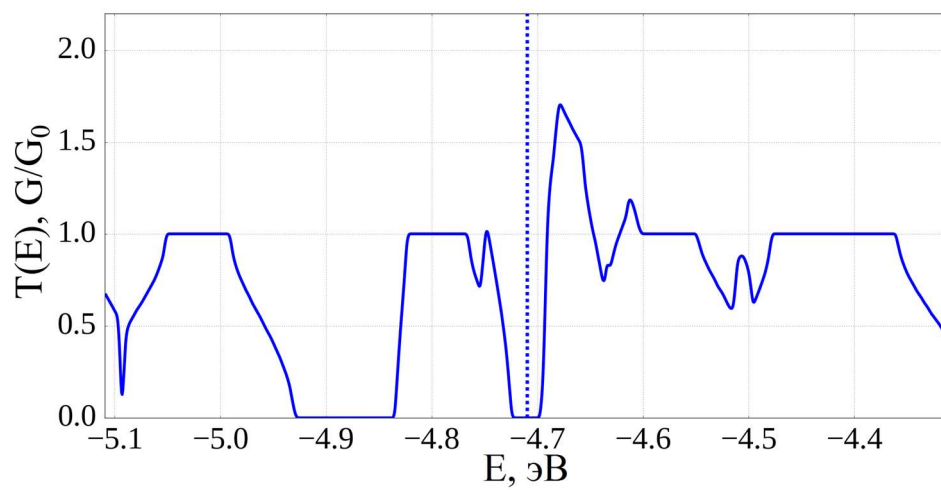
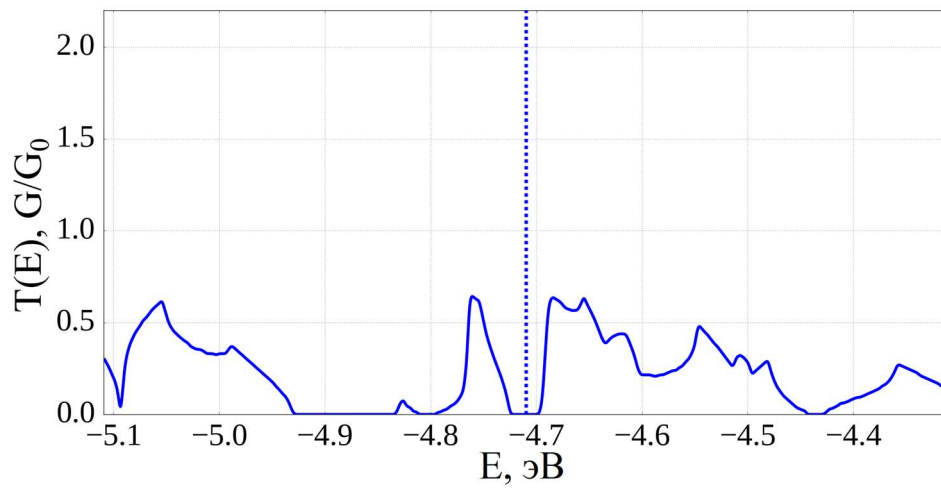


Рисунок 2.23 — Атомистические модели колонного графена с одним графеновым листом и двумя углеродными нитями (а) и соответствующие моделям ФПЭ (б).



a)



б)

Рисунок 2.24 — Атомистические модели колонного графена с тремя углеродными нитями (а) и соответствующие моделям ФПЭ (б).

обоих направлений.

При добавлении следующей нити получаем первый слой ОУНТ (рис. 2.24). По сравнению с предыдущими результатами, для такой структуры наблюдается резкий сдвиг энергии Ферми в направлении нуля. Для данной ситуации характерно значение энергии Ферми -4.709 эВ, в то время как для структуры с двумя углеродными нитями это значение составляет -4.943 эВ. Наблюдаемый в предшествующих случаях участок нулевой проводимости находится левее текущего значения энергии Ферми. Ширина участка нулевой проводимости значительно уменьшается и составляет 0.028 для обоих направлений. Удельная электропроводность такой структуры повышается многократно и составляет $0.396 G_{CO}$ для направления «кресло» и $0.176 G_{CO}$ для направления «зигзаг».

Дальнейшее увеличение длины ОУНТ позволило сделать вывод о том, что на некоторых этапах построения происходит резкое повышение удельной электропроводности колонного графена с одним графеновым листом в обоих направлениях токопереноса. На рис. 2.25 приведены полученные значения удельной электропроводности в зависимости от числа углеродных нитей в составе ОУНТ. Подобная зависимость напрямую коррелирует со значением энергии Ферми колонного графена, графики идентичны (рис. 2.26):

Поскольку вид графиков зависит от длины ОУНТ в составе колонного графена, были проведены расчёты электронных спектров ОУНТ конечного размера с киральностью (9, 9) и диаметром 1.23 нм. На рис. 2.27 приведена зависимость энергии НОМО-уровня и энергетической щели от количества углеродных нитей в составе ОУНТ.

Из рис. 2.27 видно, что резкие скачки наблюдаются для ОУНТ из 3, 6, 9 и 12 углеродных нитей (54, 108, 162 и 216 атомов соответственно). Данный факт изучался подробно авторами [83-85] и объяснялся тем, что ОУНТ конечного размера образуют три различных вида соединений: сеть Кекуле, неполная сеть Клэр (5, 8, 11 нитей) и полная сеть Клэр (3, 6, 9, 12 нитей).

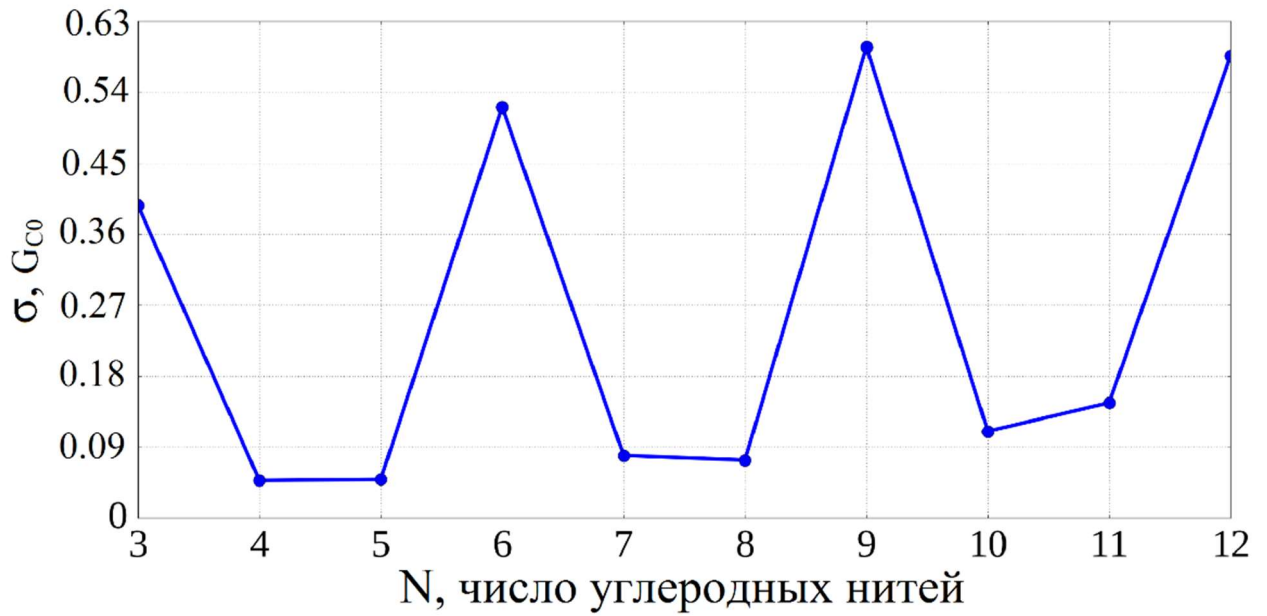


Рисунок 2.25 — Зависимость удельной электропроводности от количества углеродных нитей в составе колонного графена (ОУНТ (9, 9) и один лист графена).

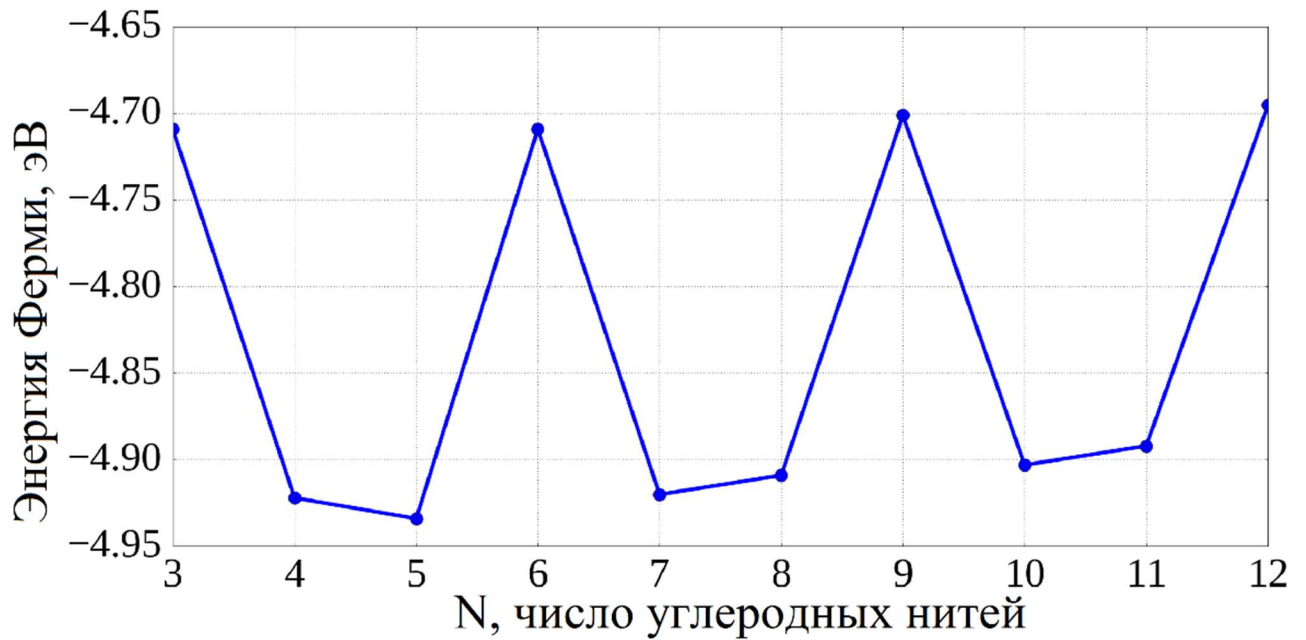
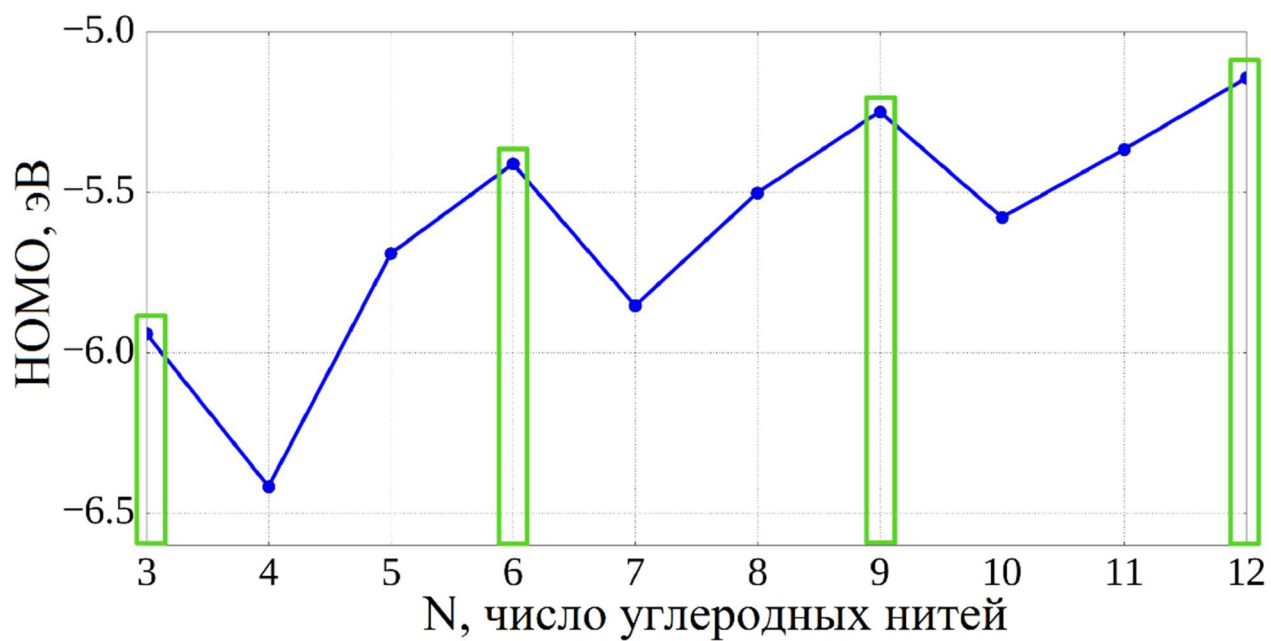
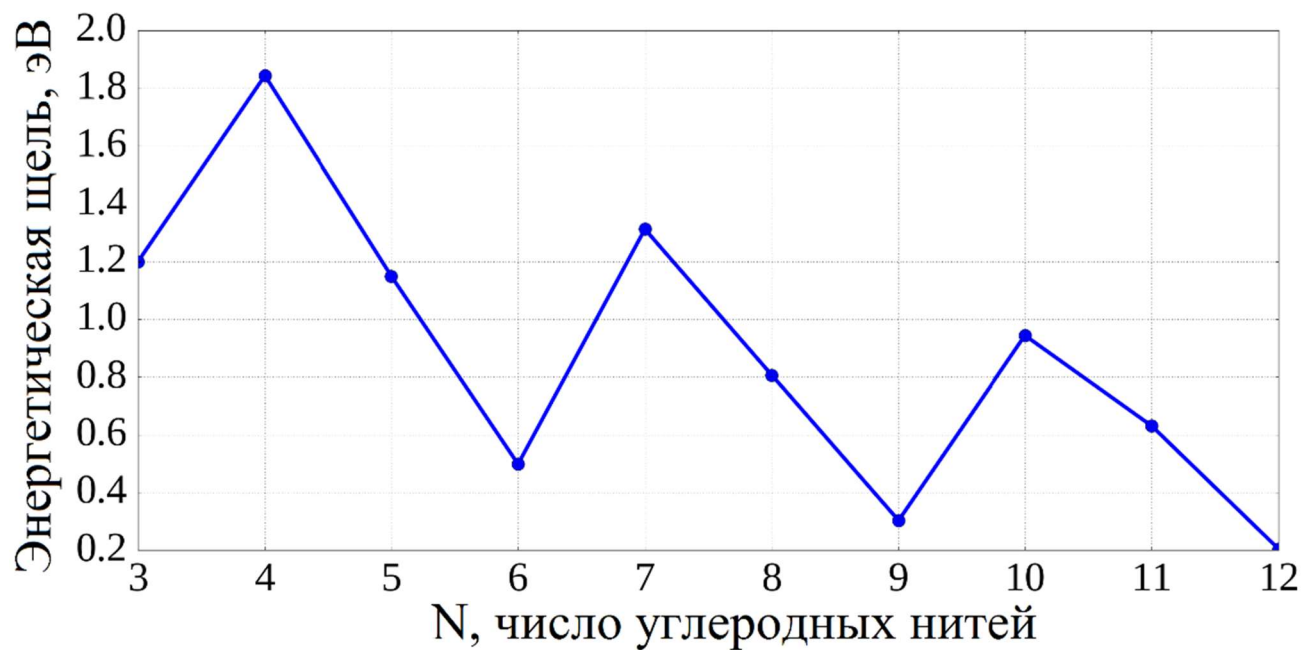


Рисунок 2.26 — Зависимость энергии Ферми от количества углеродных нитей в составе ОУНТ (9, 9) колонного графена с одним листом.



а)



б)

Рисунок 2.27 — Зависимость положения НОМО-уровня (а) и энергетической щели (б) от количества углеродных нитей в составе углеродной нанотрубки (9, 9).

Эти три вида соединений определяются количеством целых секций, состоящих из трёх нитей, в составе ОУНТ (на рис. 2.28 сети Кекуле соответствуют структуры из 4, 7, 10 нитей). Аналогичный характер зависимости приведённых характеристик наблюдался для ОУНТ (5, 5) в работах [83, 85]. Для колонного графена схожих закономерностей ранее обнаружено не было.

На рис. 2.28 представлен график ФПЭ вдоль направления «кресло» колонного графена с одним графеновым листом и ОУНТ (9, 9), состоящей из 6 углеродных нитей. Из графика видно, что значение ФПЭ на энергии Ферми больше нуля, а ширина участка нулевой проводимости равна нулю.

Наблюдалось более высокое значение удельной электропроводности вдоль направления «кресло» для всех рассмотренных длин ОУНТ в составе колонного графена с одним листом. Полученные для ОУНТ и колонного графена с одним графеновым листом результаты были сведены в таблицу 2.1.

На основе полученных результатов может быть сделан вывод о том, что более высокая электропроводность вдоль направления «кресло» обусловлена геометрическими особенностями графена, содержащего поры.

Подобные исследования были проведены для колонного графена с одним листом и ОУНТ (6, 6) – в этом случае также наблюдалась более высокая электрическая проводимость вдоль направления «кресло» и зависимость значения проводимости от длины ОУНТ в составе композита (таблица 2.2).

Согласно таблицам 2.1 и 2.2, проводимость колонного графена с одним листом и нанотрубками обоих диаметров выше вдоль направления «кресло».

Удельная электропроводность плёнок колонного графена с ОУНТ (9, 9) выше удельной электропроводности композита с ОУНТ (6, 6) вдоль обоих направлений.

В графиках ФПЭ колонного графена присутствуют четко выраженные ступеньки с величиной проводимости равной двум. Это значение обусловлено тем, что в состав супер-ячейки колонного графена входят два сегмента графена с порой.

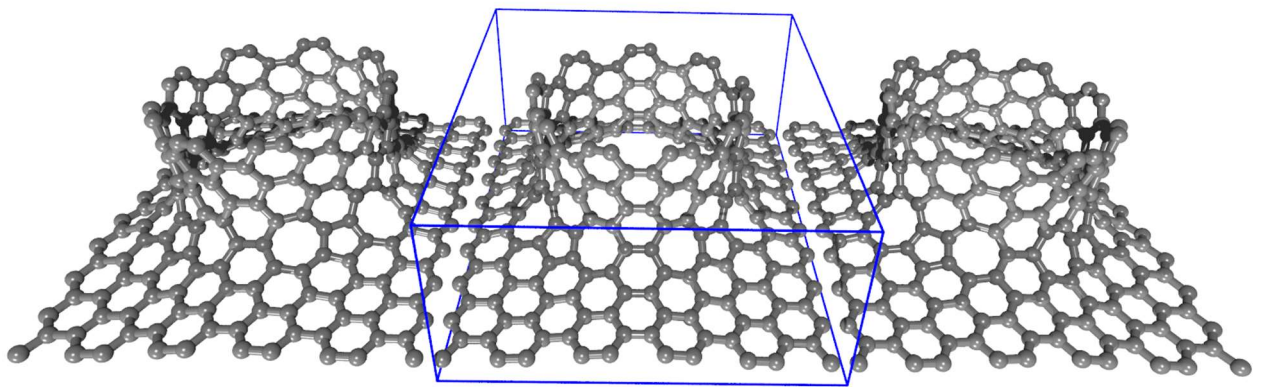
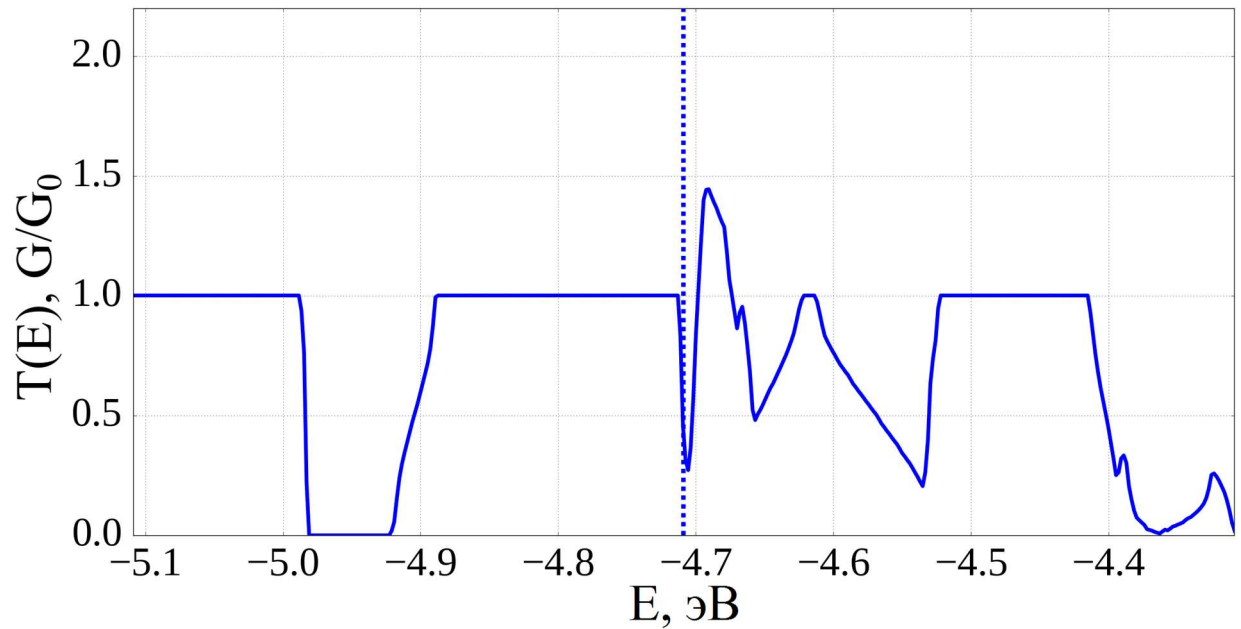


Рисунок 2.28 — ФПЭ для колонного графена с одним листом и ОУНТ (9, 9) вдоль направления «кресло» и соответствующая расчётам атомистическая модель (ОУНТ содержит 6 углеродных нитей).

Таблица 2.1 — Электронно-энергетические и электропроводящие характеристики колонного графена с одним графеновым листом для разных длин ОУНТ (9, 9) в его составе.

Число углеродных нитей	Энергия Ферми, эВ	Удельная электропроводность, G_{C0}		Ширина участка нулевой проводимости, эВ		Энергетическая щель ОУНТ, эВ
		Y	X	Y	X	
3	-4.709	0.396	0.177	0.028	0.028	1.2
4	-4.922	0.048	0.013	0.111	0.112	1.844
5	-4.934	0.049	0.014	0.109	0.112	1.15
6	-4.709	0.521	0.155	0.0	0.0	0.498
7	-4.92	0.079	0.022	0.092	0.095	1.312
8	-4.909	0.073	0.016	0.113	0.116	0.807
9	-4.701	0.597	0.175	0.0	0.005	0.303
10	-4.903	0.110	0.031	0.075	0.076	0.944
11	-4.892	0.146	0.036	0.069	0.069	0.63
12	-4.695	0.587	0.181	0.0	0.003	0.204

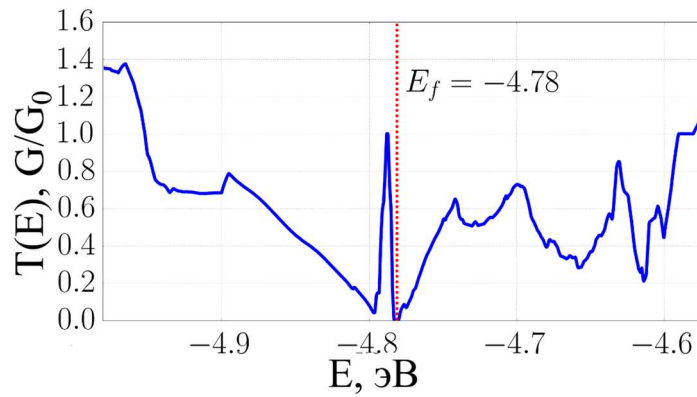
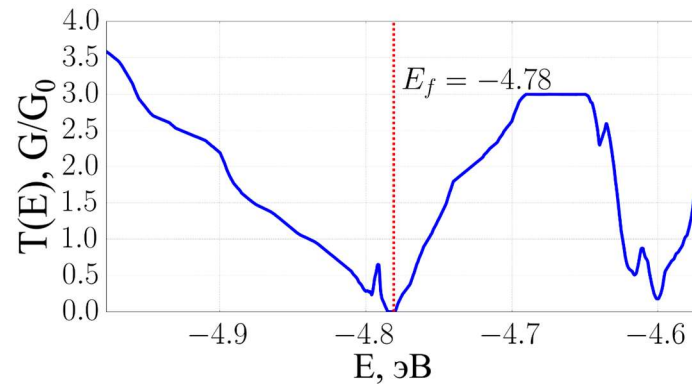
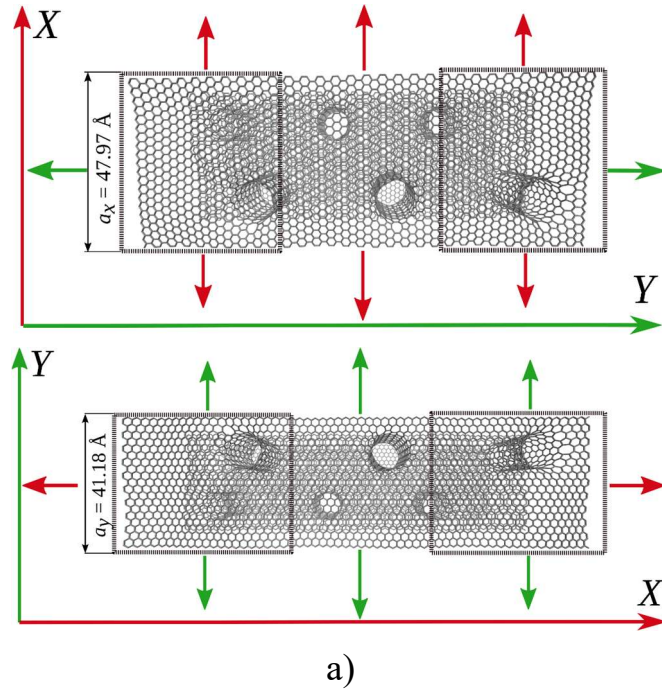
Таблица 2.2 — Электронно-энергетические и электропроводящие характеристики колонного графена с одним графеновым листом, в составе которого есть ОУНТ (6, 6).

Число углеродных нитей	Энергия Ферми, эВ	Удельная электропроводность, G_{C0}	
		Y	X
3	-4.622	0.163	0.067
4	-4.642	0.141	0.054
5	-4.637	0.097	0.034
6	-4.630	0.158	0.061
7	-4.638	0.154	0.048
8	-4.639	0.101	0.035
9	-4.632	0.166	0.063

Полученные данные позволяют предположить, что для колонного графена будут наблюдаться более высокие значения электропроводности при кратной трём длине ОУНТ, выраженной через число углеродных нитей в её составе.

Для трех различных длин трубок была рассчитана ФПЭ для двухслойных пленок колонного графена (рис. 2.29). Размеры изучаемых систем составляли 4.26 нм вдоль оси Y и 4.8 нм вдоль оси X (трубки ориентированы вдоль оси Z). Расстояние между УНТ составляло внутри одного слоя 3.07 нм по оси Y и 3.66 нм по оси X.

На рис. 2.30 приведены ФПЭ вдоль обоих направлений для всех рассмотренных ситуаций. ФПЭ были получены с использованием разработанной методики ускорения расчётов. Величина $T(E) = 3$ обусловлена наличием трех графеновых листов с порами, а сдвиг энергии Ферми в случае самой короткой трубки – количеством целых секций из 3-х нитей в составе ОУНТ. На рис. 2.31 представлены графики ФПЭ для однослойного и двухслойного композитов с одинаковыми длинами трубок $L = 1.844$ нм.



б)

Рисунок 2.29 — Двухслойная тонкая плёнка колонного графена на базе ОУНТ (9,9) ($L = 1.844$ нм): а) атомарные модели, для которых проводился расчёт ФПЭ (контакты и сама система); б) ФПЭ для структур из пункта (а) - вдоль направлений Y и X.

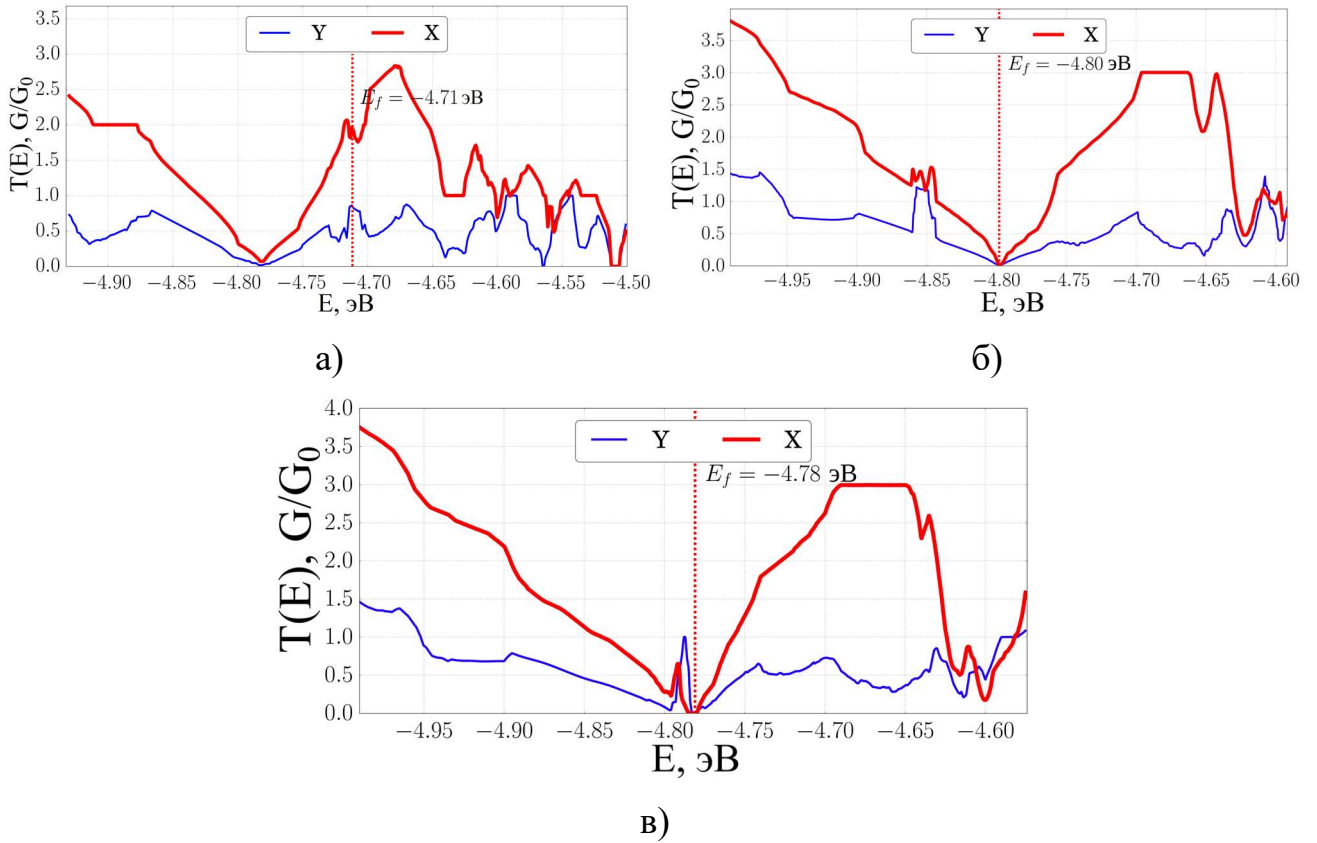


Рисунок 2.30— Графики ФПЭ для двухслойной пленки колонного графена при разных длинах ОУНТ в её составе: а) $L = 0.607$ нм; б) $L = 1.102$ нм; в) $L = 1.844$ нм; X, Y — направления трансляции ячейки проводящего канала.

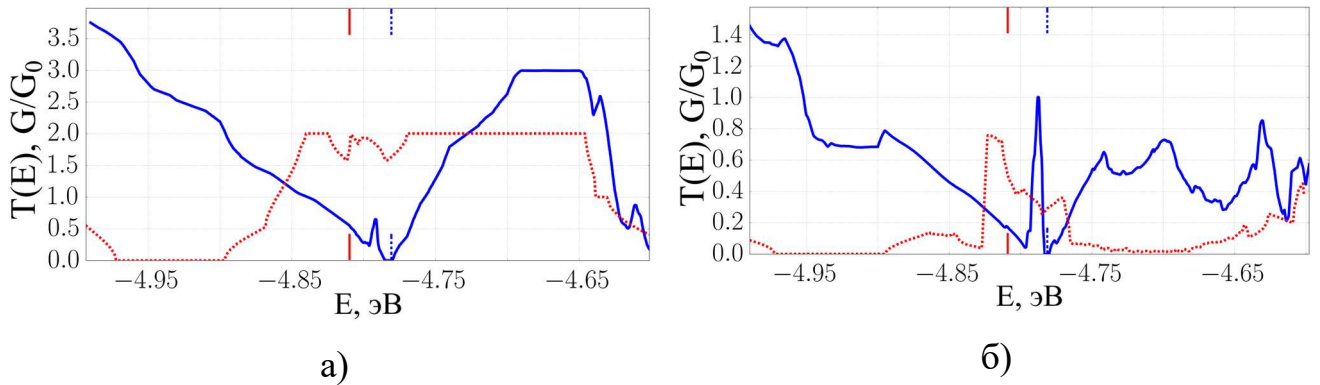


Рисунок 2.31 — Графики ФПЭ для двухслойного (сплошной) и однослойного (пунктирный) композитов (длина трубки в композите 1.844 нм) в направления «кресло» (а), «зигзаг» (б). Отмечены значения энергии Ферми (сплошные отрезки — для однослойного и пунктирные — для двухслойного)

2.4 Закономерности удельной электропроводности для различных моделей одно- и двухслойного колонного графена

По рассчитанным значениям $T(E)$ вычислены удельная электропроводность и сопротивление пленки колонного графена. В таблице 2.3 приведены необходимые данные для однослойной пленки колонного графена: длина используемой ОУНТ, количество атомов в супер-ячейке пленки, значение энергии Ферми, электропроводность, сопротивление. Как видно из табличных данных, значение энергии Ферми находится в интервале $(-4.88; -4.73)$, т.е. сдвигается по сравнению с идеальными ОУНТ, обладающими тем же диаметром $(-4.69$ эВ). Для однослойных композитов в направлении «кресло» среднее значение сопротивления составило $1.767 R_{C0}$, а в направлении «зигзаг» $9.34 R_{C0}$. Максимальное отклонение от среднего значения — $2.417 R_{C0}$ по направлению «зигзаг» и $4.888 R_{C0}$ в направлении «кресло». Аналогичные исследования были проведены для двухслойного колонного графена (таблица 2.4). Среднее сопротивление вдоль оси X составило $2.708 R_{C0}$, вдоль оси Y — $6.707 R_{C0}$. Максимальное отклонение от среднего значения: $1.374 R_{C0}$ по направлению «кресло» и $3.849 R_{C0}$ вдоль направления «зигзаг». Энергия Ферми отличается от значения для ОУНТ на величину $0.05-0.13$ эВ. На рис. 2.32 изображена зависимость удельной электропроводности однослойных пленок ОУНТ/графен по двум направлениям.

Из полученных результатов видно, что для однослойного и двухслойного колонного графена наблюдается характер зависимости значений удельной электропроводности, установленный для колонного графена с одним графеновым листом — значение удельной электропроводности всегда выше вдоль направления «кресло» и резко повышается в тех случаях, когда в состав композита входят ОУНТ, состоящие из кратного трём числа углеродных нитей. В исследовании токопереноса в направлении «зигзаг» в однослойном колонном графене наблю-

Таблица 2.3 — Электронно-энергетические и электропроводящие характеристики супер-ячеек исследуемых однослойных тонких плёнок колонного графена.

Длина трубки, нм (углеродных нитей)	Число атомов в супер-ячейке композита	Направление трансляции	Энергия Ферми, эВ	Удельная электропроводность, G_{C0}	Сопротивление, R_{C0}
0.61 (6)	400	X	-4.74	1.0	1.0
		Y		0.093	10.733
0.85 (8)	436	X	-4.88	0.239	4.186
		Y		0.070	14.229
1.10 (10)	472	X	-4.85	0.678	1.474
		Y		0.210	4.757
1.34 (12)	508	X	-4.73	1.052	0.951
		Y		0.088	11.373
1.59 (14)	544	X	-4.85	0.532	1.881
		Y		0.111	8.976
1.84 (16)	580	X	-4.81	0.898	1.113
		Y		0.167	5.979

Таблица 2.4 — Электронно-энергетические и электропроводящие характеристики супер-ячеек исследуемых двухслойных тонких плёнок колонного графена

Длина трубки, нм (углеродных нитей)	Число атомов в супер-ячейке композита	Направление трансляции	Энергия Ферми, эВ	Удельная электропроводность, G_{C0}	Сопротивление, R_{C0}
0.61 (6)	2400	X	-4.712	0.530	1.887
		Y		0.182	5.492
1.10 (10)	2544	X	-4.798	0.318	3.142
		Y		0.132	7.551
1.84 (16)	2760	X	-4.781	0.323	3.097
		Y		0.141	7.081

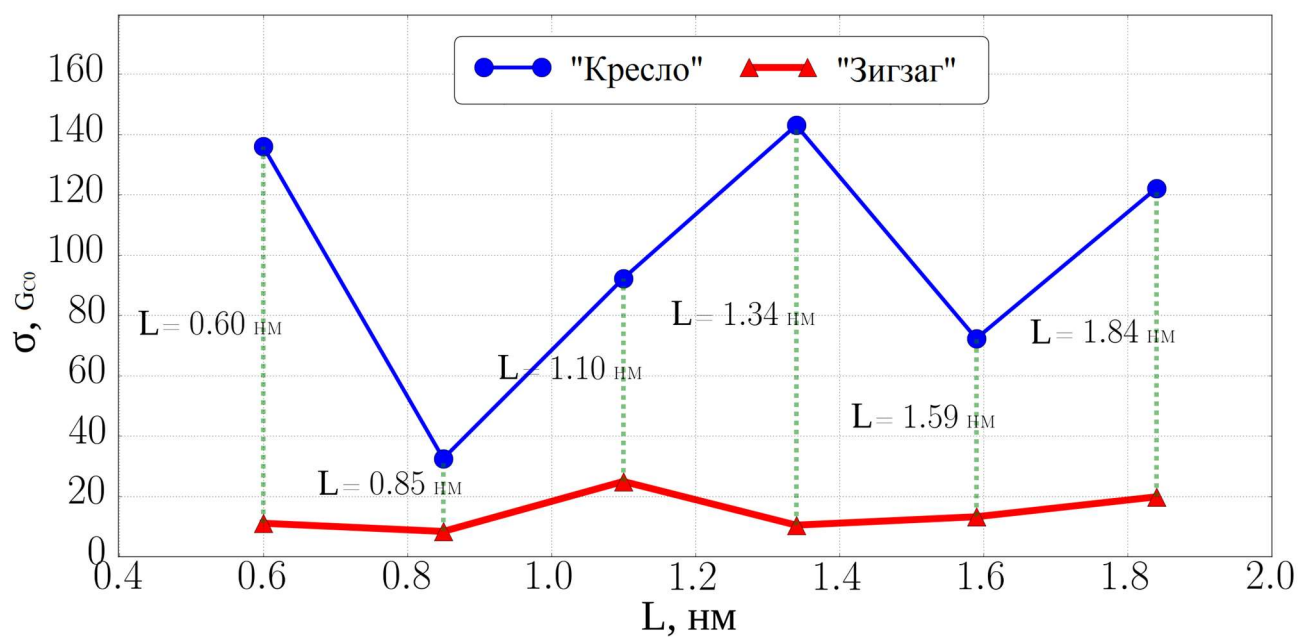


Рисунок 2.32 — Удельная электропроводность однослойной пленки колонного графена в зависимости от расстояния между графеновыми листами (длины ОУНТ).

дался сдвиг энергии Ферми для структур с кратным трём числом углеродных нитей, также, как и для колонного графена с одним графеновым листом, однако однозначной зависимости между этим сдвигом и величиной удельной электропроводности не наблюдалось.

Закономерность изменения потенциала ионизации ОУНТ типа «кресло» малой длины известна – значение потенциала ионизации зависит от числа углеродных нитей в составе ОУНТ и резко изменяется при числе нитей, кратном трем. Однако зависимость значения электропроводности вдоль графенового листа от длины ОУНТ для колонного графена ранее обнаружена не была.

2.5 Заключение к главе II

Методами численного эксперимента исследована энергетическая устойчивость (стабильность) композитов ОУНТ-графен — колонного графена. Рассчитана энергия образования для соединений, состоящих из двух графеновых слоев и углеродной нанотрубки между ними, краями (типа «кресло») присоединенной к листам. Установлено, что все структуры обладают отрицательной энергией образования и являются энергетически устойчивыми. Результаты расчетов показали, что дефекты в области соединения ОУНТ и графенового листа в колонном графене располагаются осесимметрично. Данный факт соответствует установленной ранее закономерности расположения атомов углерода в области соединения торца ОУНТ и отверстия в графеновом листе [5, 13, 17]. Наиболее устойчивыми из рассмотренных являются системы, в которых диаметр углеродных нанотрубок наибольший — 1.23 нм, что можно объяснить большим, чем для остальных ОУНТ, количеством связей между углеродной нанотрубкой и графеновым листом.

Нормирование удельной электропроводности проводилось на размер образца в соответствующем направлении в нанометрах. Для перевода в

макропараметр существует ограничение, связанное с некорректностью прямого перехода. При больших размерах рассматриваемых ячеек необходимо учесть размерный эффект, длину свободного пробега электрона.

Рассчитанные характеристики пленок колонного графена — удельная электропроводность и сопротивление в направлениях «кресло» и «зигзаг» графенового листа показывают, что сопротивление вдоль направления «кресло» для обоих типов композитов ниже, чем в направлении «зигзаг». Величина удельной электропроводности в данном направлении зависит от числа углеродных нитей, из которых состоят ОУНТ, входящие в состав композита. Высокая удельная электропроводность вдоль направления «кресло» обусловлена видом ФПЭ графена, содержащего поры.

В направлении «кресло» графенового листа электропроводность меняется с большей амплитудой, в 2-3 раза превышающей по абсолютному значению аналогичный показатель для направления «зигзаг» — сопротивление сильно меняется с увеличением длины УНТ.

Следует отметить, что возросшее сопротивление вдоль направления «зигзаг» и уменьшившееся для направления «кресло» показывают более сглаженные проводящие характеристики двухслойного композита в зависимости от направления токопереноса.

В целом, можно прийти к важному выводу, что пленки колонного графена с нанотрубками диаметром 1.23 нм, а также плёнки колонного графена с одним графеновым листом и ОУНТ (9, 9) и (6, 6) характеризуются сравнительно высокой удельной электропроводностью, а их характеристики можно контролировать через длину ОУНТ в составе композита. В связи с высокой прочностью и проводимостью, плёнки колонного графена могут с успехом применяться в электронных устройствах и в качестве электродов аккумуляторных батарей. Кроме того, их структура содержит множество пор и полостей, что позволяет заполнение различными необходимыми соединениями.

Глава 3. Электронно-энергетические характеристики колонного графена

Зависимость электронно-энергетических характеристик колонного графена от геометрических параметров его компонентов не была исследована. На данный момент нет работ и о влиянии атомов щелочных металлов на данные характеристики. Однако известно, что одним из способов изменения электронно-энергетических характеристик углеродных материалов является их интеркалирование атомами щелочных металлов, таких как литий, цезий, калий [81, 86-91]. Обнаружено, что присутствие щелочных металлов в УНТ приводит к снижению работы выхода [81, 87-89]. В работе [88] показано, что работа выхода многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) уменьшилась на величину ~ 0.4 эВ при интеркаливании МУНТ атомами лития. В работе [91] также отмечается снижение работы выхода МУНТ на величину ~ 0.46 эВ. Покрытие УНТ атомами калия и цезия приводит к существенному снижению работы выхода, что было показано в работе [87] в результате проведенных экспериментов. В результате экспериментальных исследований было обнаружено, что существует зависимость величины работы выхода от времени нанесения цезия и калия на исследуемые эмиттеры на базе МУНТ (рис. 3.4). Показано, что снижение значения работы выхода составило 1.6 эВ и 1.8 эВ при нанесении атомов цезия и калия соответственно. Подобное изменение свойств материала приводит к росту эмиссионных токов и снижению пороговых полей для низковольтной автоэлектронной эмиссии [5*].

В данной главе рассматривается распределение заряда по атомам углеродного каркаса колонного графена, не содержащего атомы калия, а также после их добавления. Исследуется влияние атомов калия на работу выхода и DOS колонного графена с применением методов математического моделирования.

3.1 Перетекание заряда и электронно-энергетические характеристики колонного графена без атомов калия

В первую очередь были исследованы электронно-энергетические характеристики колонного графена, не содержащего атомы калия. На рис. 3.1 приведено распределение зарядов по атомам однослойной пленки колонного графена. Распределение зарядов было получено в ходе оптимизации геометрических параметров однослойных пленок по энергии методом сопряженных градиентов в рамках метода функционала электронной плотности с процедурой самосогласования величины заряда (SCC-DFTB). Из рис. 3.1 видно, что заряд перераспределяется в местах дефектов (негексагональных элементов) более активно, нежели внутри бездефектной части углеродной нанотрубки или графенового листа. Заряд не только сосредотачивается в местах дефектов, но и его величина на атомах в дефектах существенно не зависит от длины ОУНТ, входящих в состав композитов.

Ситуация с распределением зарядов для двухслойных пленок колонного графена полностью аналогична предыдущему случаю — распределение заряда активно идёт в месте соединения ОУНТ и графеновых листов. Методика расчёта распределения заряда в данном случае совпадала с используемой ранее, однако процесс оптимизации был проведен с использованием модели AIREBO, поскольку расчёт методом SCC-DFTB столь больших структур занимает продолжительное время.

Аналогичен ход решения задачи для трёхмерного колонного графена.

Распределение заряда соответствует определенной ранее закономерности. Значения энергии Ферми пленок и трехмерного колонного графена без атомов калия представлены в таблице 3.1.

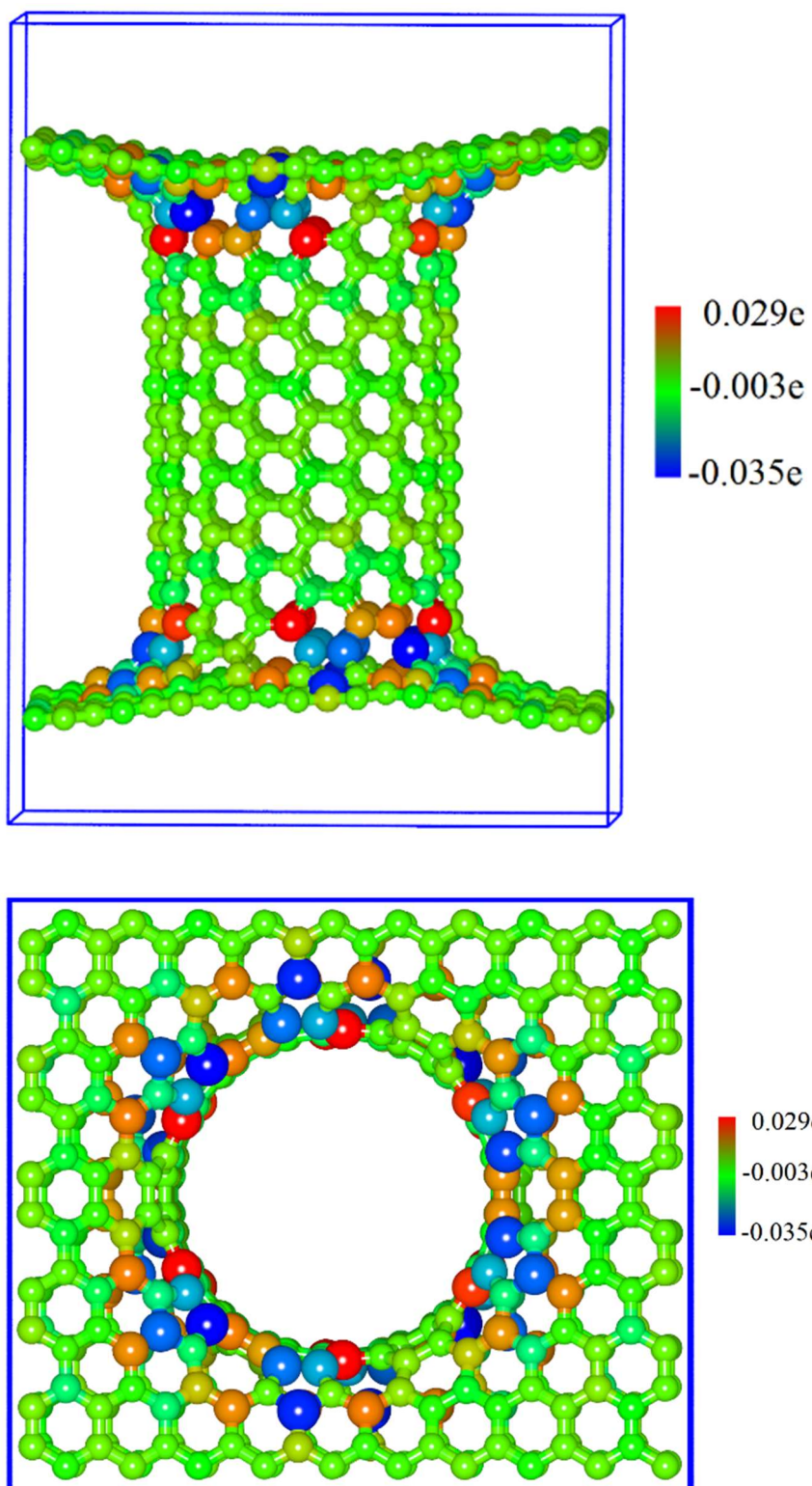


Рисунок 3.1 — Распределение заряда в ячейках однослойного колонного графена с длиной ОУНТ 1.84 нм. Дополнительно указаны периодические границы.

Таблица 3.1 — Работа выхода для композитных пленок и 3D-колонного графена при различных длинах ОУНТ в составе композита.

Длина трубки, нм	Количество атомов в ячейке	Работа выхода, эВ
<i>Однослойные пленки</i>		
0.60	400	4.616
0.85	436	4.666
1.10	472	4.624
1.34	508	4.631
1.59	544	4.646
1.84	580	4.626
<i>Двухслойные пленки</i>		
0.60	2400	4.505
1.10	2544	4.507
1.84	2760	4.506
<i>Трехмерный композит</i>		
0.60	1600	4.492
1.10	1744	4.482
1.84	1960	4.475

Из данных таблицы видно, что работа выхода немного ниже для двухслойных пленок относительно однослойных (~ 0.129 эВ). В 3D-композите работа выхода ещё незначительно снижается (~ 0.022 эВ).

DOS для пленок и 3D-композитов без атомов калия представлена на рис. 3.2 и 3.3. Все приведенные графики нормированы на число частиц супер-ячейки. Согласно распределению DOS, материал имеет разрешенные состояния вблизи энергии Ферми. Графики схожи между собой, поскольку общий вид структур топологически одинаков. Тем не менее, нормированная на число частиц DOS вблизи энергии Ферми различается для рассматриваемых моделей. Например, из рис. 3.2 видно, что для колонного графена с длиной ОУНТ 1.84 нм DOS выше у однослойной чистой пленки, а меньше всего в случае двухслойной пленки. Такой же вывод можно сделать из рис. 3.3 для колонного графена с ОУНТ длиной 0.6 нм.

3.2 Перетекание заряда и электронно-энергетические характеристики колонного графена при различной массовой доле атомов калия

На данном этапе проводилось исследование электронно-энергетических характеристик колонного графена, содержащего различное число атомов калия. Атомы калия добавлялись в систему согласно методике заполнения нанополостей, описанной в п. 1.4. Рассматривались модели тонких плёнок колонного графена, а также модели 3D-колонного графена. Для тонких плёнок учитывалась трансляционная симметрия в двух направлениях, а для 3D-моделей – в трёх направлениях, что влияло на ход работы методики заполнения нанополостей. Координаты атомов каждой получившейся структуры уточнялись через процедуру поиска равновесной конфигурации из п.1.2.

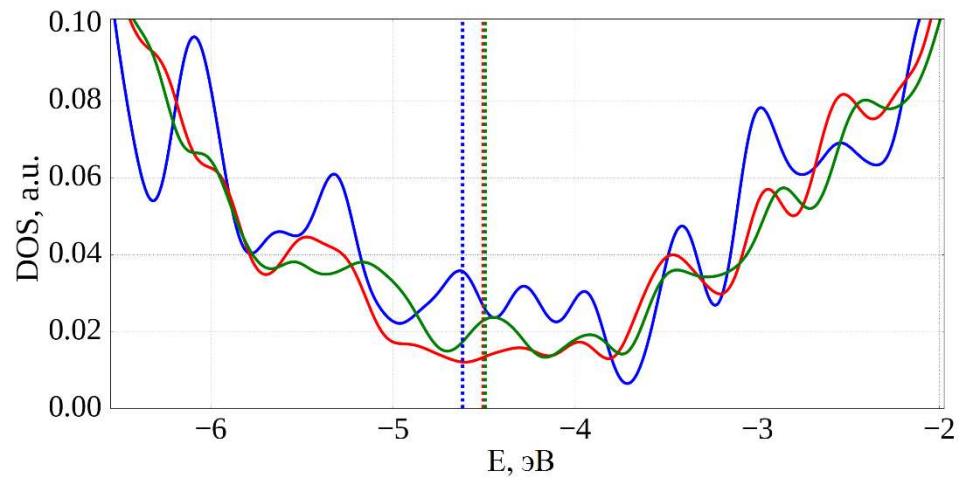
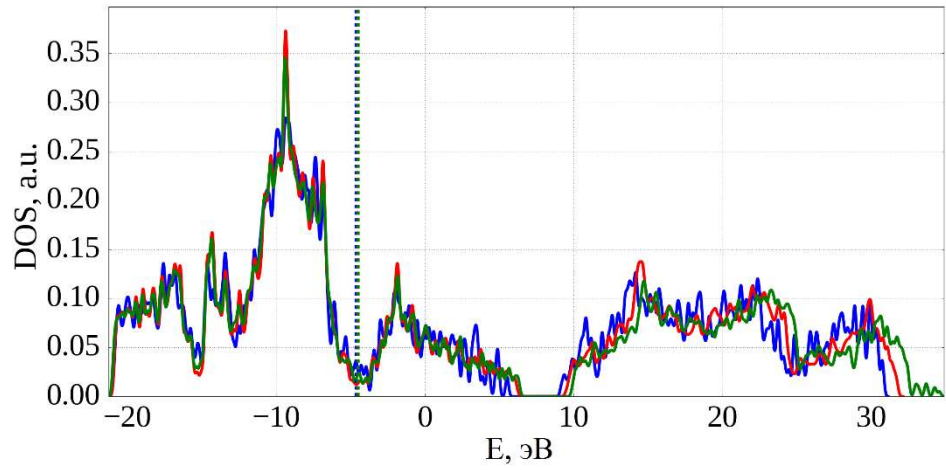


Рисунок 3.2 — DOS однослойного (синий), двухслойного (красный) и 3D-композиатов (зеленый) при длине ОУНТ 0.6 нм.

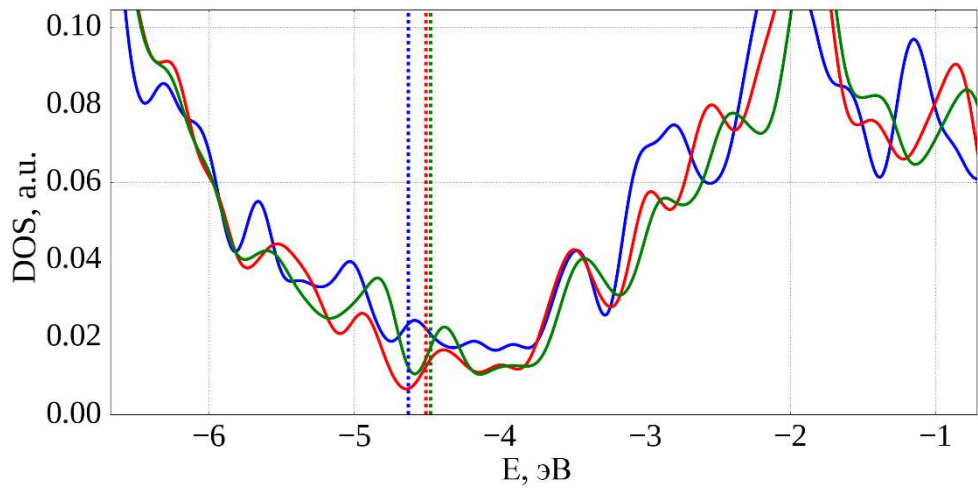


Рисунок 3.3 — DOS однослойного (синий), двухслойного (красный) и 3D-композиатов (зеленый) при длине ОУНТ 1.84 нм.

В рамках проводимого численного эксперимента атомы калия сначала добавлялись к супер-ячейкам однослойной пленки колонного графена, как показано на рис. 3.5. Результаты расчета энергии образования однослойной пленки с атомами калия представлены на рис. 3.6. Из графика на рис. 3.6 видно, что энергия образования отрицательна для всех рассмотренных ситуаций, что свидетельствует об устойчивости данных конфигураций. При возрастании числа атомов калия энергия образования увеличивается, что обусловлено отталкиванием между атомами щелочного металла. Среднее расстояние между атомами калия и углеродным каркасом составляет 2.997-3.004 Å для всех рассмотренных ситуаций. Установлено, что при взаимодействии интеркалированных атомов и углеродного композита происходит перетекание заряда на колонный графен. График изменения величины перераспределившегося заряда для однослойного колонного графена при различных массовых долях калия в системе приведен на рис. 3.7. На рис. 3.8 величина перераспределившегося заряда нормируется на количество атомов калия в системе. Как видно из представленных графиков, величина перераспределившегося заряда зависит от массовой доли калия – её рост нелинеен. Будет правомерным утверждение, что с некоторого значения массовой доли атомов калия в системе наступит насыщение. Данное поведение характерно для всех рассматриваемых атомистических моделей композита.

На рис. 3.9 приведены изображения распределения зарядов по атомам молекулярной системы в случае максимального значения массовой доли атомов калия из рассмотренных. Как видно из рисунков, перетекший с атомов калия заряд распределяется в углеродном композите не равномерно, а сосредотачивается преимущественно в области дефектов. Также локализация заряда зависит от близости интеркалированных атомов к атомам колонного графена.

На рис. 3.10-3.11 представлены графики зависимости работы выхода и DOS от разной массовой доли калия. Из рис. 3.10 видно, что интеркалирование атомами калия однослойной пленки колонного графена привело к существенному

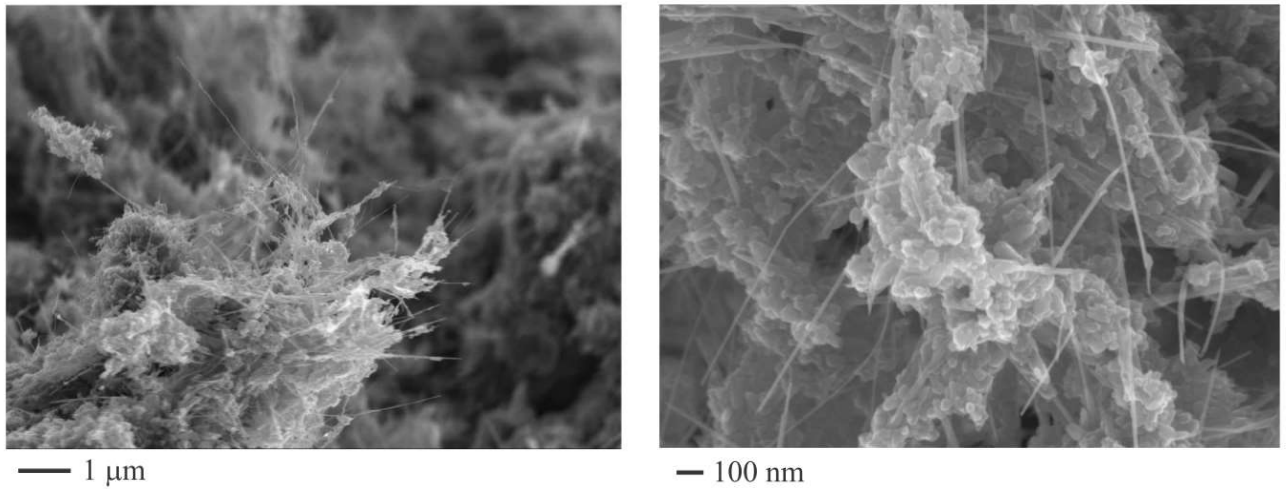


Рисунок 3.4 — Участок поверхности эмиттера с многослойными УНТ, выходящими из катодного депозита, выращенного в электрической дуге, при разном увеличении [87].

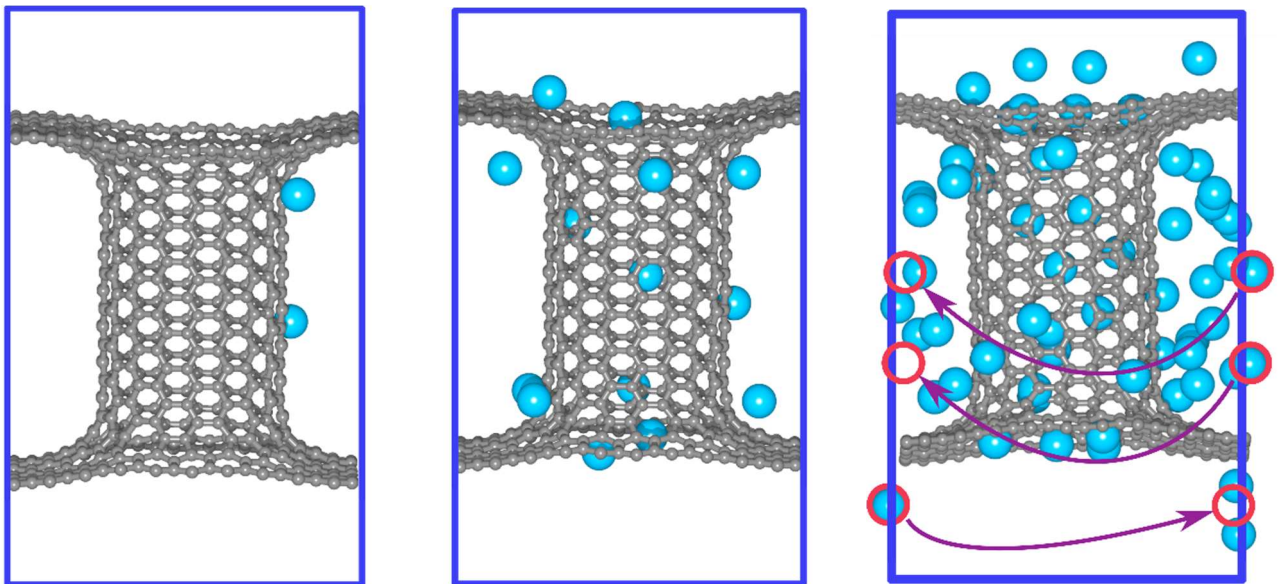


Рисунок 3.5 — Супер-ячейки однослойного колонного графена с ОУНТ длиной 1.84 нм с калием — 2, 14, 61 атом. Стрелками указаны положения атомов, которые использовались в расчётах, учитывая границы периодической ячейки.

По вертикали ячейки не периодичны.

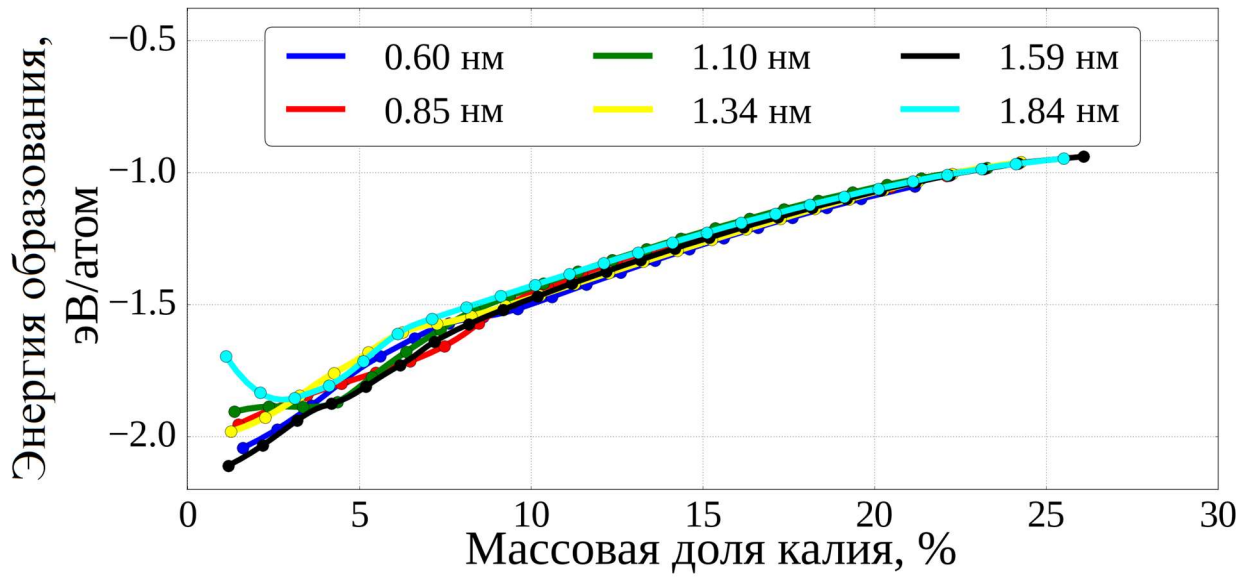


Рисунок 3.6 — Энергия образования для различного числа атомов калия в системе для всех различных длин ОУНТ в системе.

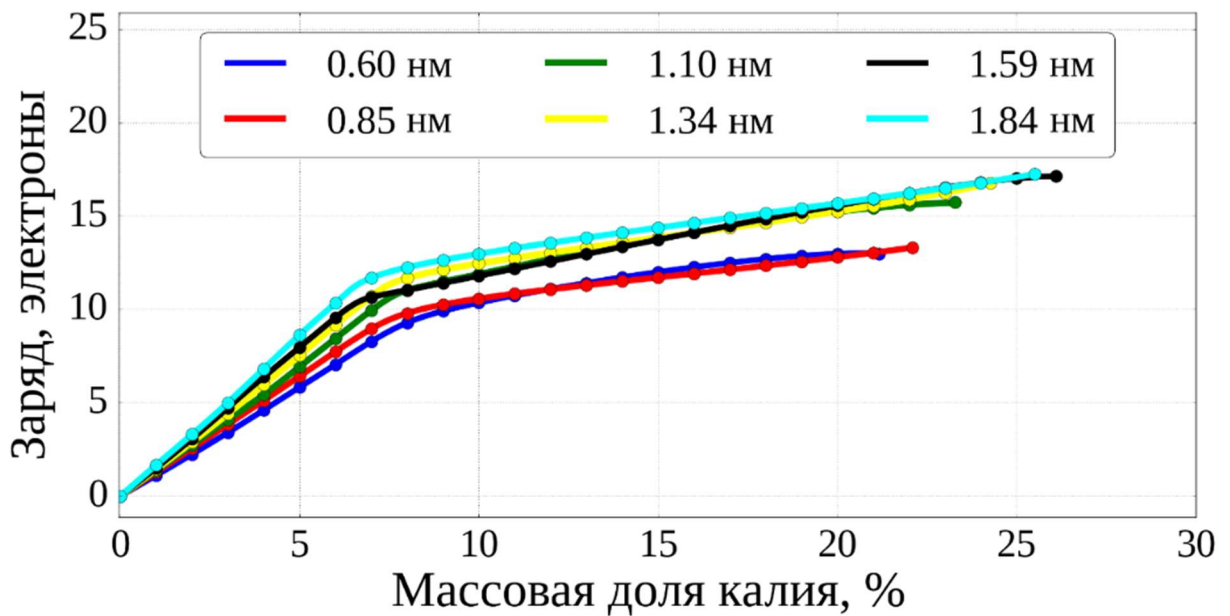


Рисунок 3.7 — Величина перераспределённого заряда с атомов калия на углеродный каркас ячейки однослойного колонного графена при различных массовых долях калия в системе.

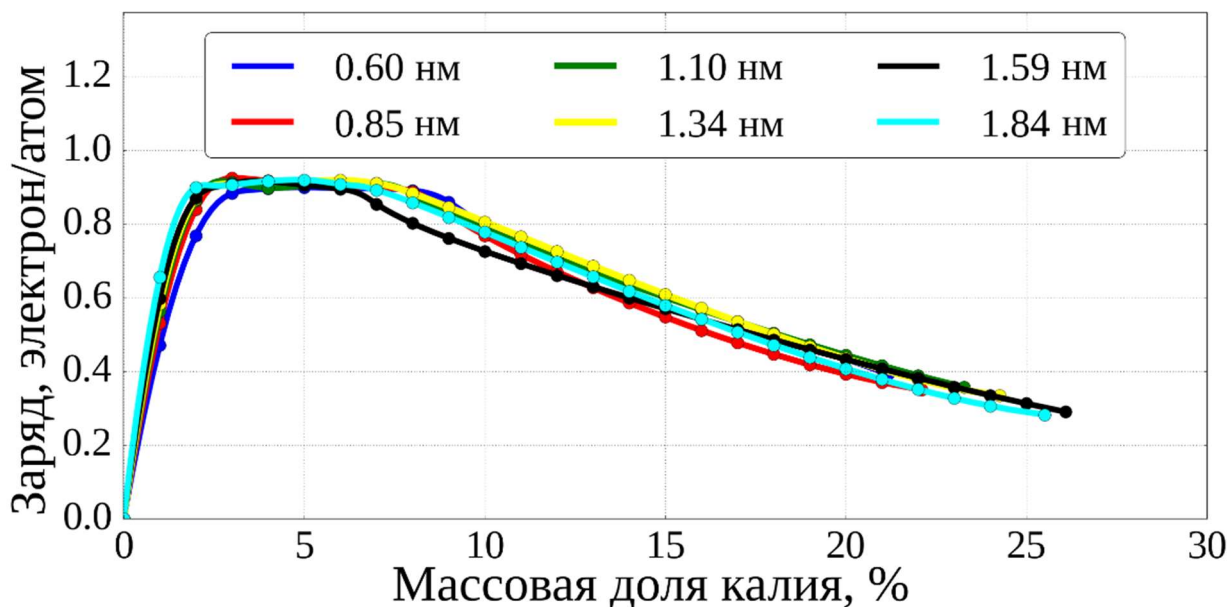


Рисунок 3.8 — Величина перераспределенного заряда с атомов калия на однослойный колонный графен при различных массовых долях калия в системе, нормированная на количество атомов калия в системе.

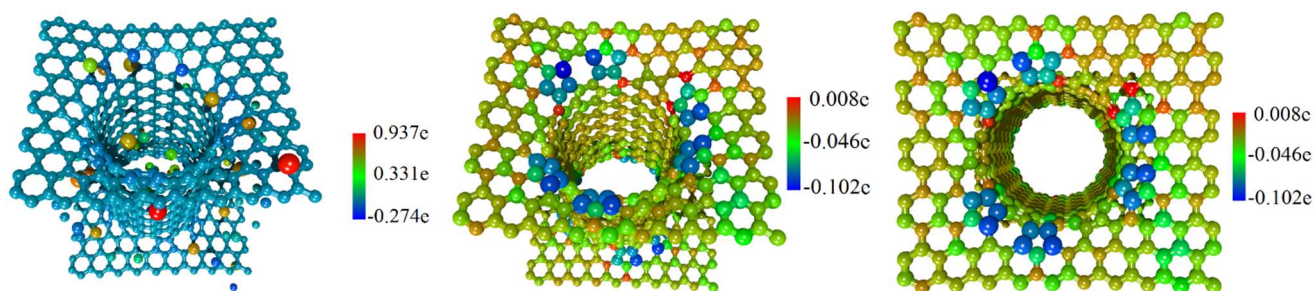


Рисунок 3.9 — Распределение заряда в однослойном колонном графене с длиной углеродной нанотрубки 1.84 нм. Количество атомов калия в системе — 61.

Периодические границы не указаны.

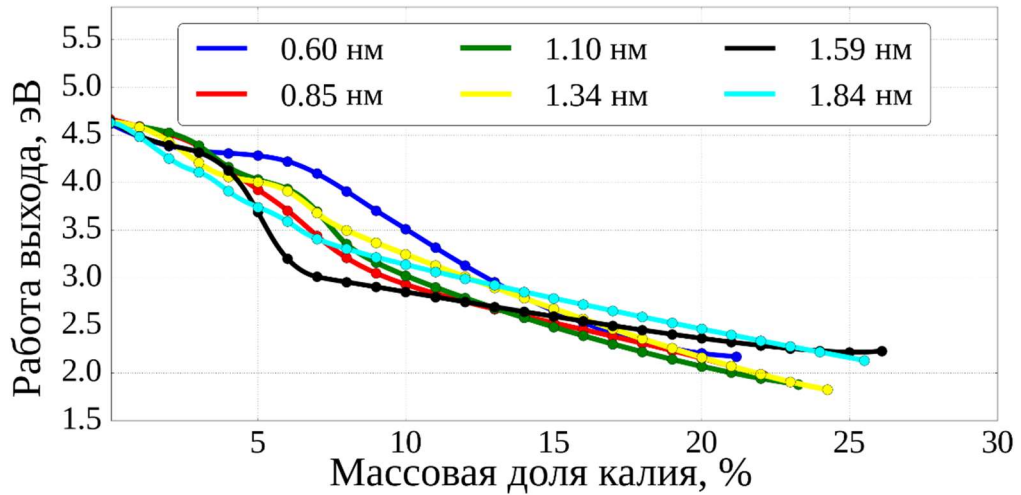


Рисунок 3.10 — Значение работы выхода однослойного колонного графена при различных массовых долях калия в системе.

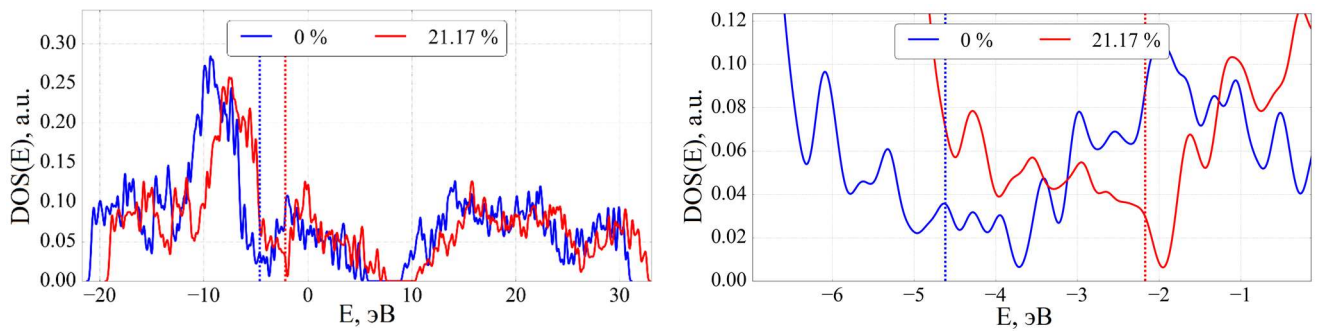


Рисунок 3.11 — Плотность электронных состояний для однослойного колонного графена с длиной ОУНТ 0.6 нм при отсутствии атомов калия и с их максимальным количеством из исследуемых.

снижению значения энергии Ферми и, соответственно, работы выхода в ней. Показано, что разница между работой выхода чистого композита и интеркалированного может составлять порядка 2.4 эВ.

Для всех рассмотренных атомистических моделей композитов были рассчитаны распределения DOS. Распределение DOS для однослойного композита с самыми короткими ОУНТ в его составе представлено на рис. 3.11. Представленный на рисунке график показывает, что в интервале энергий вблизи энергии Ферми для супер-ячейки с наименьшей длиной ОУНТ в своём составе существуют разрешенные состояния, которые могут быть заполнены, как при отсутствии добавленных атомов, так и при их наибольшей массовой доле из рассмотренных. Схожая картина наблюдается для однослойного колонного графена с другими ОУНТ.

В таблице 3.2 приведены результаты расчета электронно-энергетических характеристик ячеек пленок однослойного колонного графена при максимальной массовой доле атомов калия в супер-ячейке в сравнении с ячейками чистых плёнок. Из табличных данных следует, что с ростом массовой доли калия работа выхода пленок колонного графена снижается, однако для некоторых ячеек наблюдается уменьшение числа доступных электронных состояний вблизи энергии Ферми, а для других — его возрастание. С увеличением длины ОУНТ DOS вблизи энергии Ферми для чистых композитов падает, для насыщенных калием — колеблется возле значения 0.029 без четко выраженного спада или роста.

Аналогичные исследования были проведены для двухслойных пленок колонного графена. Супер-ячейки рассматриваемых атомистических моделей колонного графена и результаты расчета распределения заряда по атомам приведены на рис. 3.12-3.13.

Величина перераспределившегося заряда зависит от массовой доли калия в супер-ячейке, а также от его расположения. В связи с этим, изображенная на рис. 3.14 зависимость может быть объяснена тем, что при наличии достаточно боль-

Таблица 3.2 — Электронно-энергетические характеристики однослойных пленок колонного графена с различными длинами ОУНТ до и после добавления атомов калия. E_1 – энергия Ферми до интеркалирования, E_2 – с максимальной массовой долей калия в системе.

Длина ОУНТ, нм	0.60	0.85	1.10	1.34	1.59	1.84
Массовая доля атомов калия, %	21.17	22.10	23.28	24.26	26.09	25.50
Перераспределённый заряд, электроны	12.973	13.309	15.723	16.764	17.122	17.234
Работа выхода без атомов калия, эВ	4.616	4.666	4.624	4.631	4.646	4.626
Работа выхода, эВ	2.171	1.969	1.878	1.823	2.230	2.132
Снижение работы выхода, %	52.97	57.81	59.38	60.63	52.01	53.92
DOS(E_1)	0.0356	0.0337	0.029	0.0251	0.0305	0.0235
DOS(E_2)	0.0299	0.0262	0.0313	0.0299	0.0310	0.0298
DOS(E_2) / DOS(E_1)	0.840	0.777	1.079	1.191	1.016	1.264

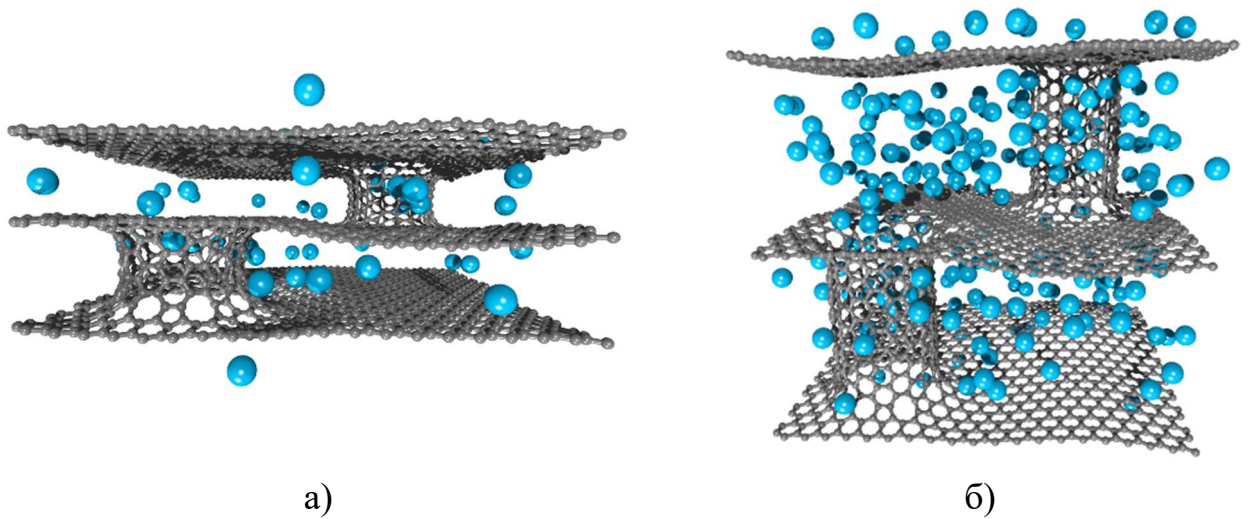


Рисунок 3.12 — Супер-ячейки атомистических моделей двухслойного колонного графена, наполненные атомами калия: а) 43 атома, длина ОУНТ 0.6 нм; б) 226 атомов калия, длина ОУНТ — 1.84 нм. Периодические границы не указаны.

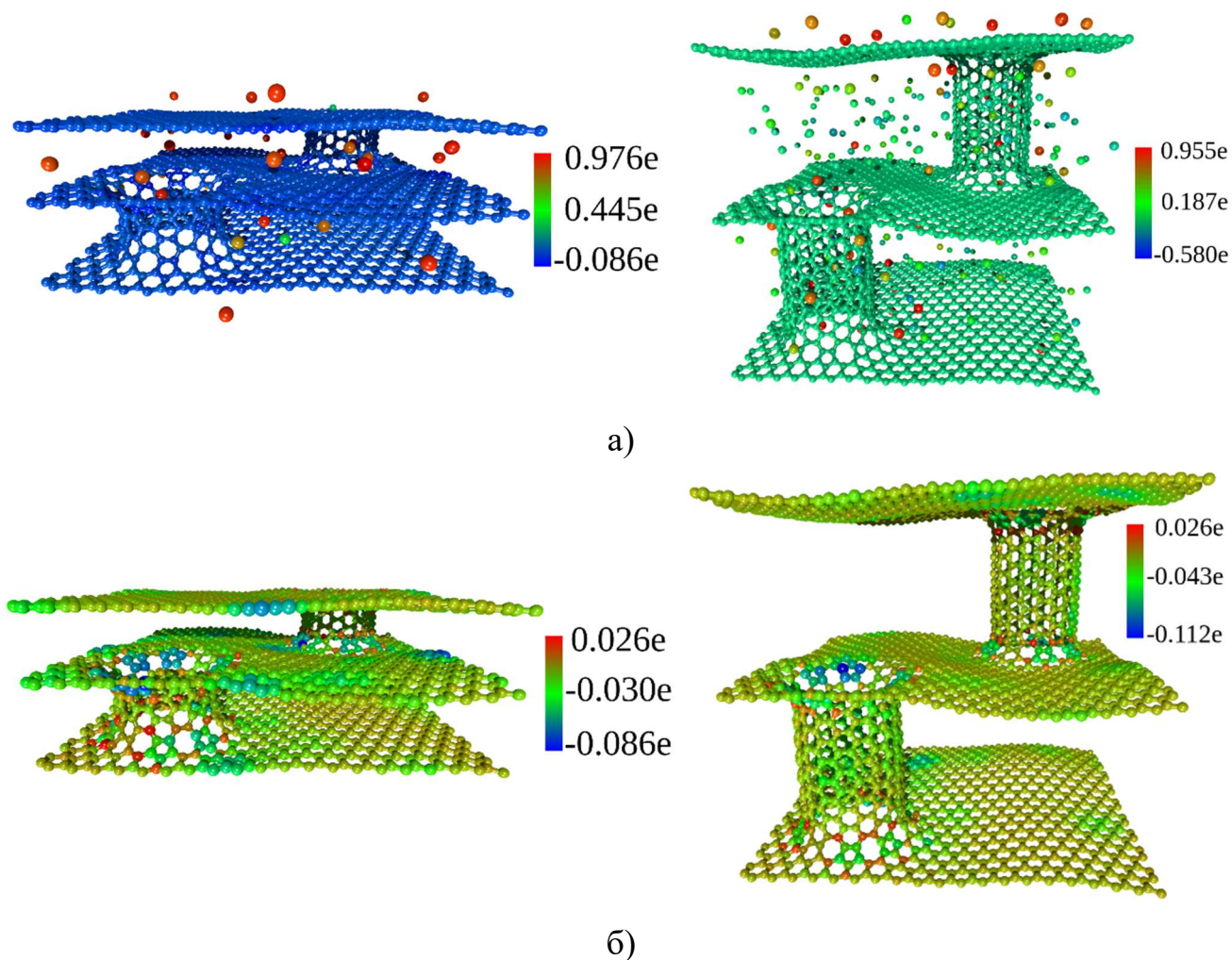


Рисунок 3.13 — Распределение заряда в супер-ячейках моделей двухслойного колонного графена, наполненных атомами калия: а) присутствуют атомы калия для составления градиентной картины; б) атомы калия не вносят вклад в градиентную картину. Периодические границы не указаны.

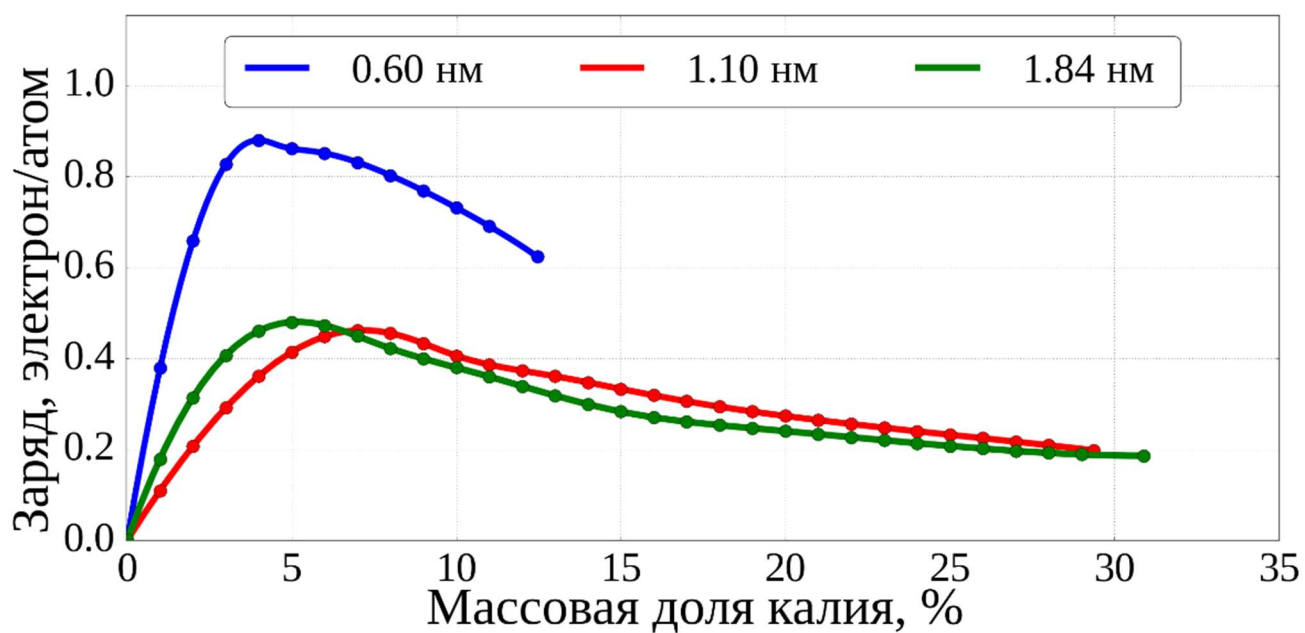


Рисунок 3.14 — Нормированная на число атомов углерода величина перераспределившегося заряда с атомов калия на углеродный каркас ячейки двухслойного колонного графена.

ших полостей (например, в случае самой длинной из рассматриваемых трубок) в двухслойной пленке возможно такое размещение атомов калия в ней, что ближние к углеродному каркасу атомы экранируют остальные. То есть, перетекание заряда вблизи углерода идет более активно, а вдали от него — существенно меньше. Величина перераспределившегося заряда вблизи каркаса колонного графена может составлять около $0.95e$, а вдали от него варьируется от -0.31 до 0.32 электрона.

Установлено, что работа выхода двухслойных пленок колонного графена снижается для всех рассматриваемых атомистических моделей на $\sim 2.28-2.62$ эВ, но при различной массовой доле калия: для пленки с ОУНТ длиной 0.6 нм при массовой доле 12.46% , для пленки ОУНТ длиной 1.10 нм - при 29.37% и для двухслойного колонного графена с ОУНТ длиной 1.84 нм - 30.89% (рис. 3.15).

DOS для двухслойного композита представлена на рис. 3.16. Графики DOS для двухслойных пленок колонного графена с разными длинами ОУНТ схожи между собой ввиду топологической идентичности их атомистических моделей. Однако в распределении DOS двухслойного колонного графена наблюдаются различия вблизи энергии Ферми для разных массовых долей калия — для всех случаев с максимальной долей калия в системе величина DOS выше.

На рис. 3.17 приведены зависимости плотности тока автоэмиссии из колонного графена при разных массовых долях калия в системе.

В таблице 3.3 приведены результаты расчета электронно-энергетических характеристик ячеек двухслойного колонного графена при максимальной массовой доле атомов калия в супер-ячейке в сравнении с ячейками чистых плёнок.

Повышение DOS позволяет утверждать, что электронно-энергетические свойства интеркалированного двухслойного графена выше не только по причине снижения работы выхода, но и потому, что большее число электронов будет находиться вблизи энергии Ферми (рис. 3.16). С увеличением длины ОУНТ наблюдается рост DOS вблизи энергии Ферми для двухслойных пленок колонно-

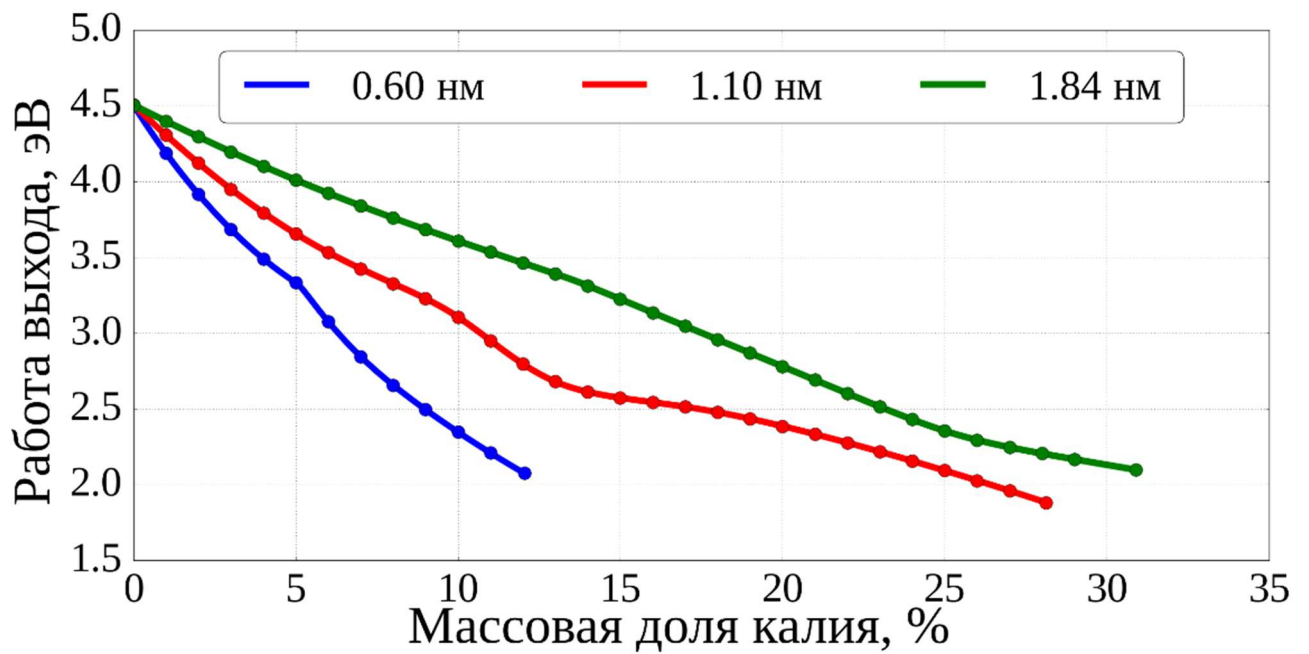
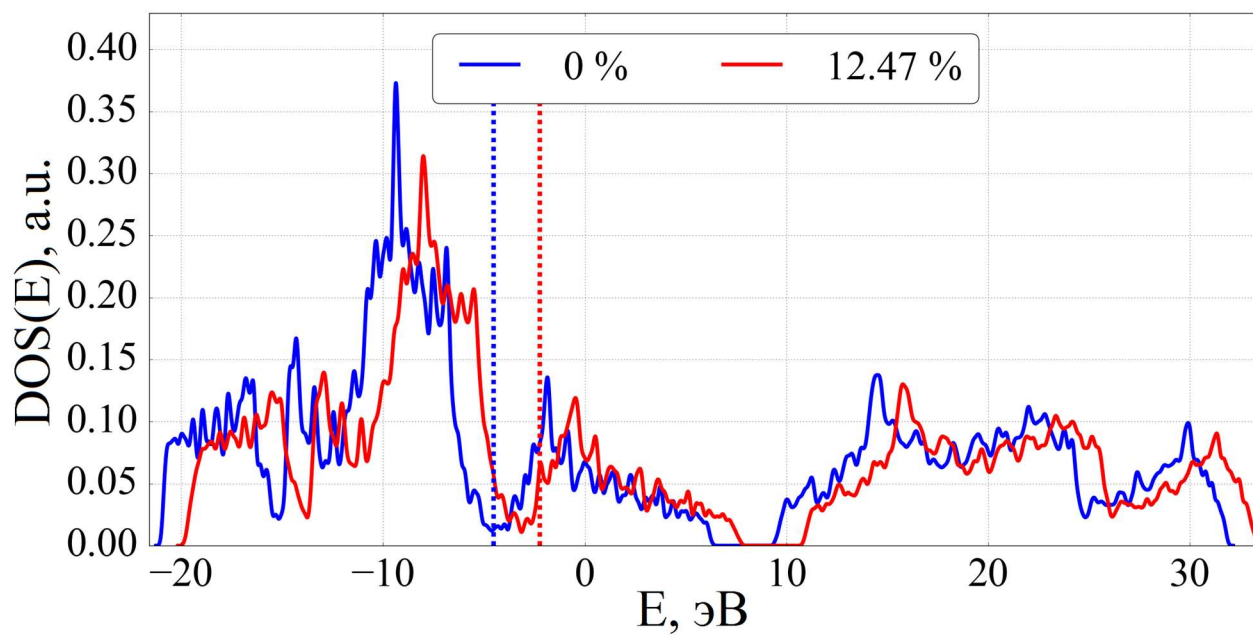
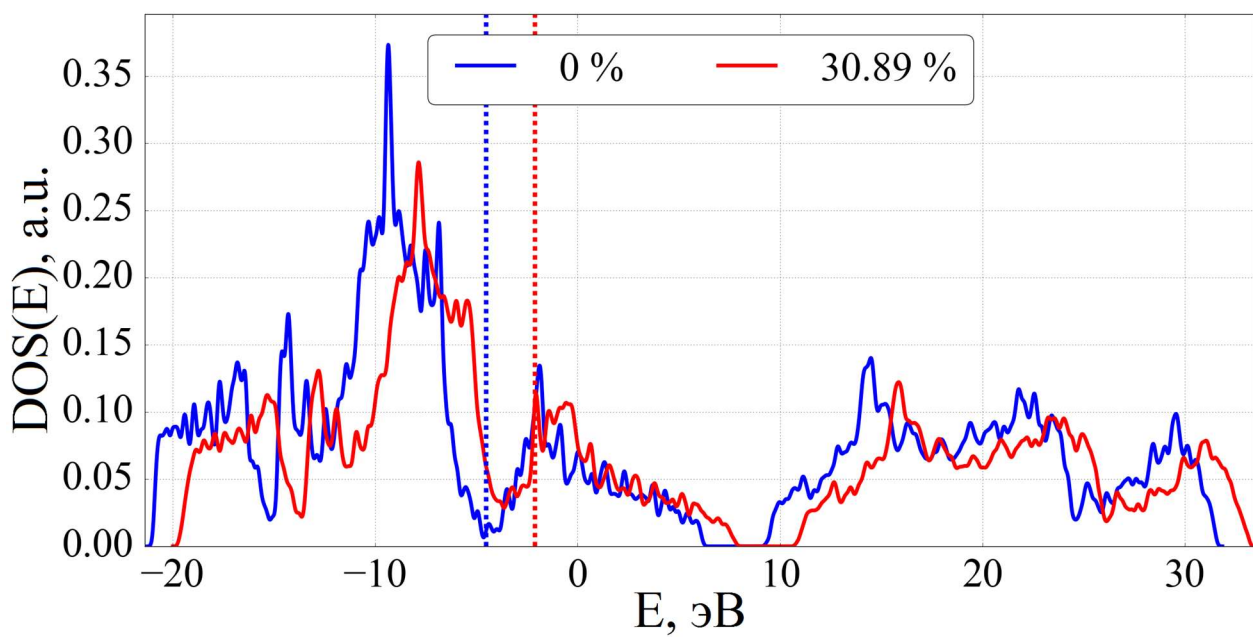


Рисунок 3.15 — Зависимость работы выхода двухслойного колонного графена при различных массовых долях калия в системе.



а)



б)

Рисунок 3.16 — DOS двухслойного колонного графена с длиной ОУНТ 0.6 нм (а), и 1.84 нм (б) при разном числе атомов калия. Дополнительно отмечены значения энергии Ферми.

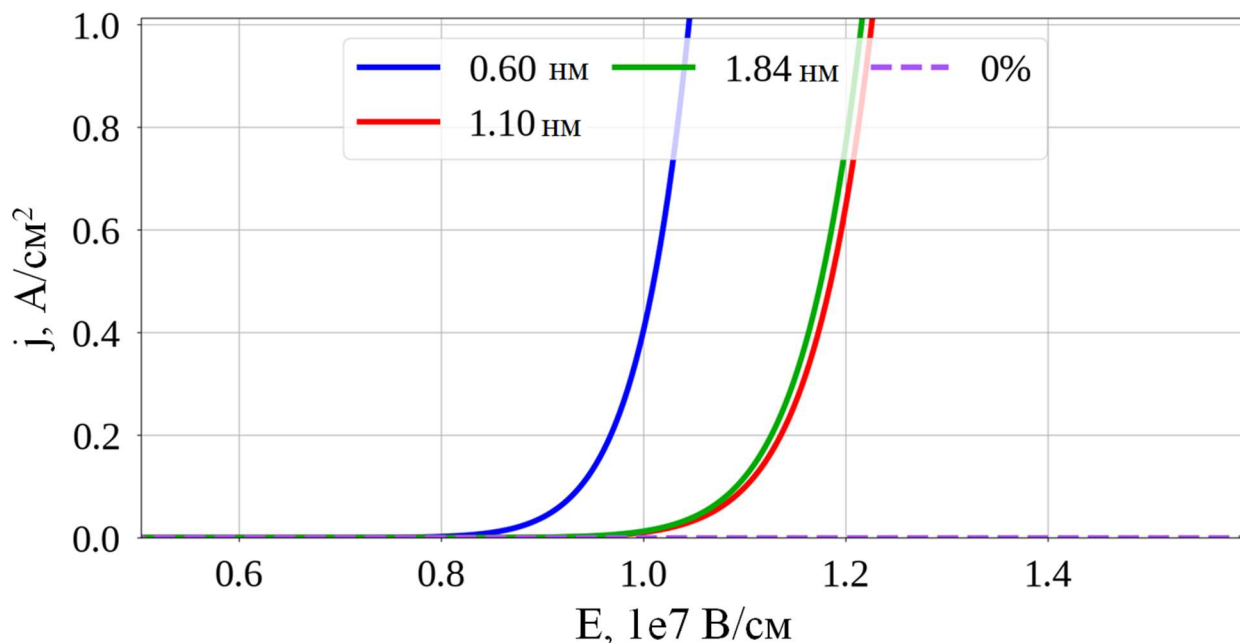


Рисунок 3.17 — Зависимость плотности тока автоэмиссии из 3D-колонного графена с плоской поверхностью при максимальных массовых долях калия в системе.

Таблица 3.3 — Электронно-энергетические характеристики двухслойной пленки колонного графена до и после добавления атомов калия. E_1 – энергия Ферми системы без атомов калия, E_2 – с максимальной массовой долей калия в системе.

Длина ОУНТ, нм	0.60	1.10	1.84
Массовая доля атомов калия, %	12.47	29.37	30.89
Перераспределённый заряд, электроны	65.451	64.312	70.506
Работа выхода без атомов калия, эВ	4.505	4.507	4.506
Работа выхода, эВ	2.223	1.887	2.099
Снижение работы выхода, %	50.65	58.13	53.42
DOS(E_1)	0.0132	0.0126	0.0125
DOS(E_2)	0.0646	0.1095	0.1102
DOS(E_2) / DOS(E_1)	4.894	8.690	8.816

го графена с калием

Для 3D-колонного графена были рассчитаны те же электронно-энергетические характеристики, что и для одно- и двухслойных пленок. Общая тенденция, заключающаяся в перераспределении заряда с атомов калия на углеродный композит, сопровождающаяся снижением работы выхода материала, сохраняется (рис. 3.19).

Установлено, что величина работы выхода 3D- колонного графена может быть снижена на $\sim 2.27-2.49$ эВ при массовой доле случайным образом расположенных атомов калия 15.04% для пленки с ОУНТ длиной 0.6 нм, 25.46% для пленки ОУНТ длиной 1.10 нм и 36.43% для 3D-колонного графена с трубкой в его составе, имеющей длину 1.84 нм (рис. 3.19).

На рис. 3.20 приведены графики DOS вблизи энергии Ферми для 3D-колонного графена в зависимости от длины ОУНТ в составе композита и массовой доли калия в нём. В таблице 3.4 приведены результаты расчета электронно-энергетических характеристик ячеек 3D-колонного графена при максимальной массовой доле атомов калия в супер-ячейке в сравнении с ячейками чистых плёнок. Из данных рисунка и таблицы видно, что для 3D-колонного графена после добавления атомов калия наблюдается повышение DOS, как и для двухслойных пленок колонного графена. Величина DOS снижается с ростом длины ОУНТ в чистом 3D-колонном графене и повышается в 3D-колонном графене, содержащем атомы калия.

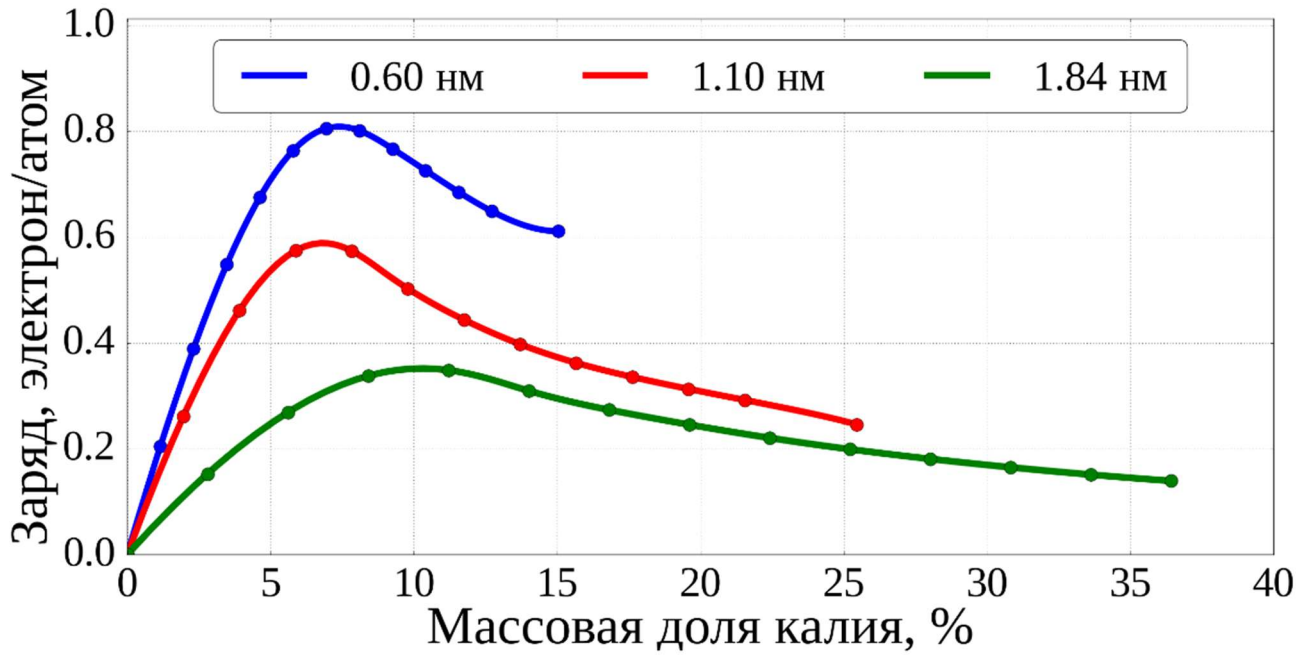


Рисунок 3.18 — Нормированная на число атомов углерода величина перераспределившегося заряда с атомов калия на углеродный каркас ячейки 3D-колонного графена.

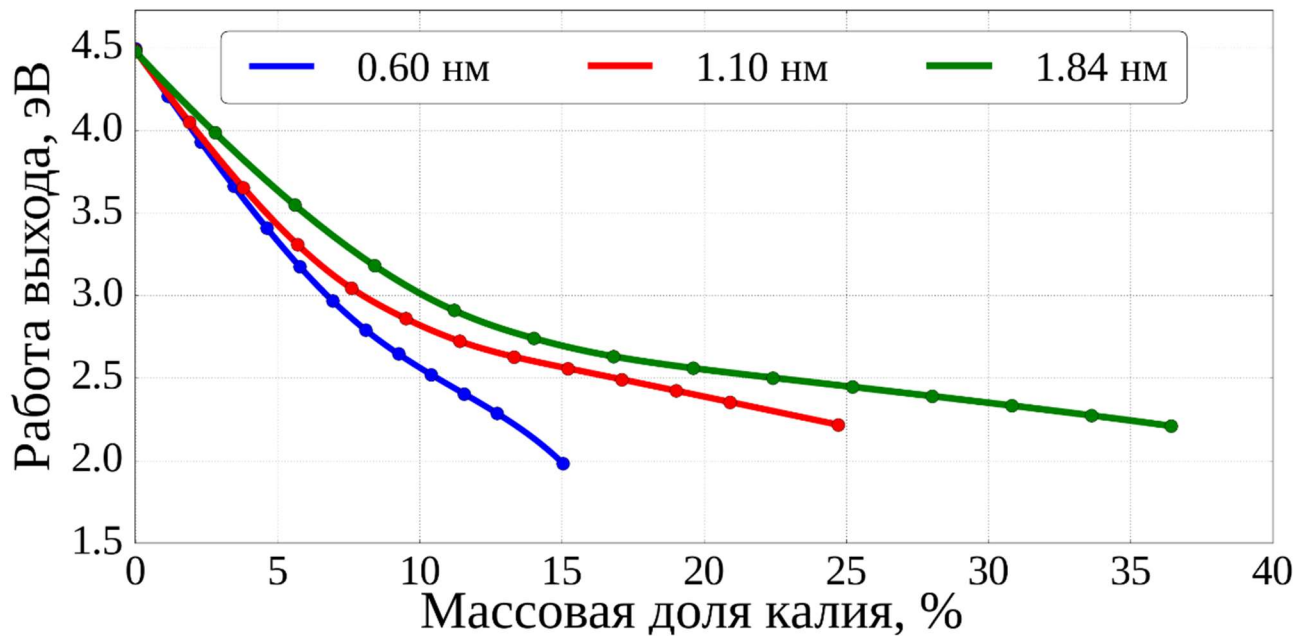
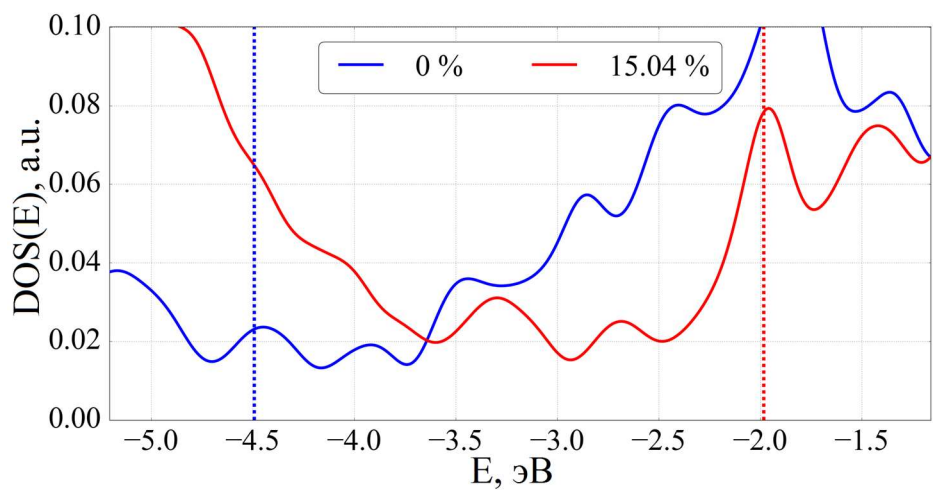
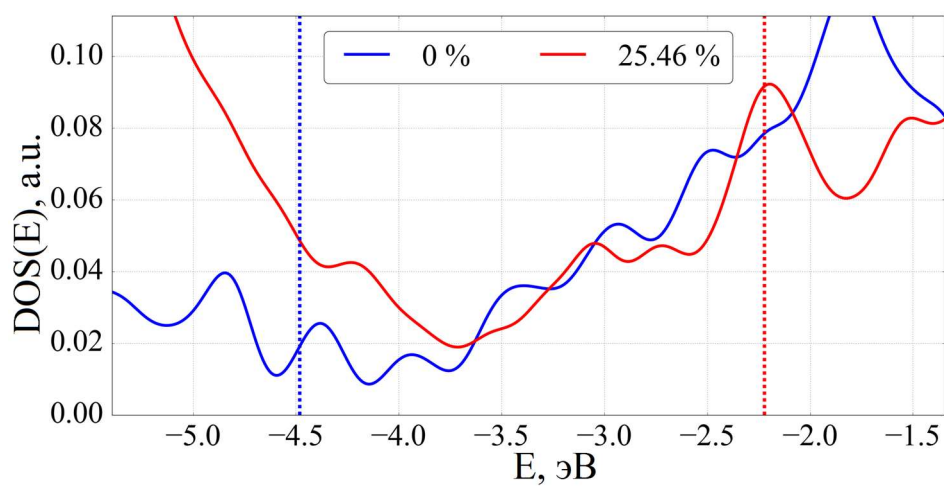


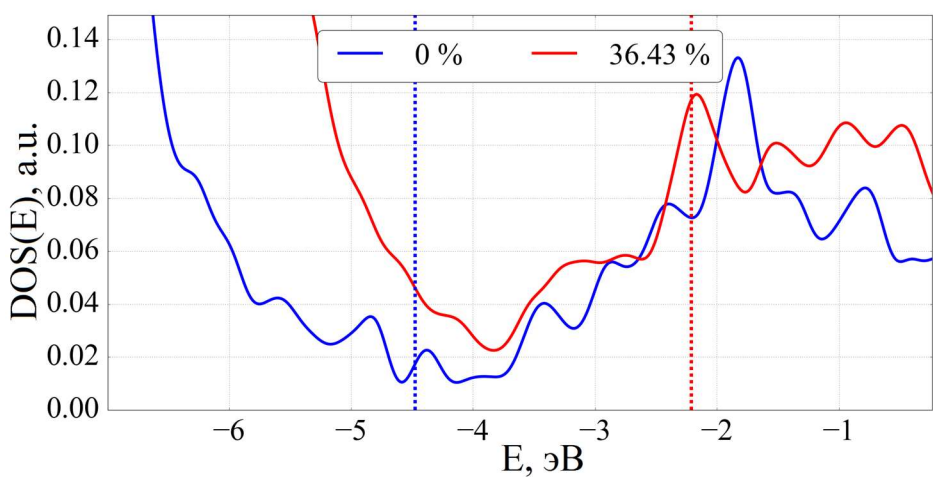
Рисунок 3.19 — Зависимость работы выхода 3D-колонного графена при различных массовых долях калия в системе.



а)



б)



в)

Рисунок 3.20 — DOS 3D-колонного графена с длиной ОУНТ 0.6 нм (а), 1.10 нм (б) и 1.84 нм (в) при разных массовых долях калия. Пунктирными линиями отмечены значения энергии Ферми.

Таблица 3.4 — Электронно-энергетические характеристики 3D-колонного графена до и после добавления атомов калия. E_1 – энергия Ферми до интеркалирования, E_2 – с максимальной массовой долей калия в системе.

Длина ОУНТ, нм	0.60	1.10	1.84
Массовая доля атомов калия, %	15.04	25.46	36.43
Перераспределенный заряд, электроны	53.172	45.009	48.101
Работа выхода без атомов калия, эВ	4.505	4.507	4.506
Работа выхода, эВ	1.983	2.222	2.209
Снижение работы выхода, %	55.98	50.70	50.98
DOS(E_1)	0.0231	0.0191	0.0173
DOS(E_2)	0.0783	0.0917	0.1173
DOS(E_2) / DOS(E_1)	3.390	4.801	6.780

3.3 Заключение к главе III

Исследованы электронно-энергетические характеристики однослойного, двухслойного и 3D-колонного графена в зависимости от длины ОУНТ, входящих в состав супер-ячейки, а также массовой доли атомов калия в порах и полостях графенового композита.

Установлены закономерности изменения работы выхода и DOS в зависимости от вида ячейки колонного графена, не содержащей атомов калия, и длины ОУНТ в ней. Было выявлено, что среднее значение работы выхода в двухслойных пленках ниже аналогичной величины однослойных на 0.129 эВ. У 3D-композита работа выхода ниже на ~ 0.022 эВ работы выхода двухслойных плёнок. Показано, что максимальная величина DOS наблюдается у однослойных пленок, а самая низкая - у двухслойных.

Результаты расчета энергии образования однослойных пленок колонного графена с добавленными атомами калия показали энергетическую стабильность таких соединений.

Установлено снижение работы выхода колонного графена для всех рассмотренных в работе атомистических моделей при росте числа добавленных атомов калия. При этом существенное снижение работы выхода (не менее 1 эВ) наблюдается для всех рассмотренных случаев при массовой доле калия 10%. Дальнейшее увеличение числа добавленных атомов калия приводит к ещё большему снижению работы выхода — более 50% относительно первоначальной величины (~ 2.5 эВ). Влияние атомов щелочных металлов на работу выхода МУНТ и ОУНТ исследовалось в работах [81, 87-91], однако для колонного графена подобные исследования ранее не проводились и были выполнены впервые в рамках диссертационного исследования.

Выявлено, что закономерности поведения DOS носят неоднозначный характер. Для однослойных пленок колонного графена наблюдается снижение

данной величины на энергии Ферми для композитов с двумя наименьшими по длине ОУНТ и повышение для остальных рассматриваемых структур (относительно не содержащих калия ячеек). Для двухслойных пленок и 3D-колонного графена при добавлении атомов калия наблюдается ярко выраженное возрастание DOS на энергии Ферми — от 3.390 до 8.816.

Заключение

Основные результаты работы заключаются в следующем:

1. Установлены закономерности удельной электропроводности плёнок колонного графена различной топологии. Найдена зависимость величины удельной электропроводности от длины ОУНТ в составе композита. Было показано, что удельная электропроводность плёнок колонного графена зависит от направления токопереноса – удельная электропроводность вдоль направления «кресло» для однослойного и двухслойного колонного графена выше, чем в направлении «зигзаг».
2. Выявлено, что величина удельной электропроводности колонного графена скачкообразно увеличивается, когда число углеродных нитей в составе ОУНТ кратно трём.
3. Показано, что с увеличением диаметра ОУНТ удельная электропроводность пленок колонного графена вдоль направления «кресло» и «зигзаг» увеличивается.
4. Разработана новая методика ускорения расчёта функции пропускания электронов для тонких плёнок. Данная методика позволила проводить расчёты ФПЭ для колонного графена с меньшими ресурсозатратами.
5. Установлены закономерности изменения электронно-энергетических характеристик колонного графена при заполнении его полостей атомами калия. Было установлено, что наличие атомов калия в нанополостях колонного графена приводит к снижению работы выхода на 1 эВ при 10% массовой доле щелочного металла в системе. Плотность электронных состояний на энергии Ферми для двухслойного и 3D-колонного графена увеличивается с ростом массовой доли калия в системе.

6. Показано, что перераспределение заряда в колонном графене преимущественно происходит в области соединения графена и нанотрубки, содержащей дефекты атомной сетки. Суммарная величина заряда, перераспределившегося между атомами, не зависит от длины нанотрубок, входящих в состав колонного графена.

В заключение автор выражает благодарность научному руководителю Глухой О.Е. за помощь в освоении методов исследования изучаемых объектов, написании научных статей, а также за ценные советы и указания в течение всего хода работы. Автор благодарит Слепченкова М.М. за помощь и поддержку на всех этапах выполнения работы. Также автор благодарит Савостьянова Г.В. за консультации по техническим вопросам, связанным с выполнением данной работы.

Список публикаций по теме диссертации

Из них Web of Science и Scopus:

1. Глухова О.Е., Слепченков М.М., Шмыгин Д.С. и др., Атомная структура энергетически устойчивых композитов углеродные нанотрубки/графен // Физика твердого тела. — 2015. — Т. 57, Вып. 5. — С. 994-998.
2. Glukhova O.E., Slepchenkov M.M., Shmygin D.S. and etc., Atomic structure of energetically stable composites, based on carbon nanotubes and graphene // Proc. of SPIE. — 2015. — VII. — 93390W.
3. Glukhova O.E., Shmygin D.S., The electrical conductivity of CNT/graphene composites: a new method for accelerating transmission function calculations // Beilstein J. Nanotechnol. — 2018. — Vol. 9. — P. 1254–1262 (IP - 2.97).

Другие публикации в журналах из перечня ВАК:

4. Глухова О.Е., Шмыгин Д.С., Закономерности электрической проводимости графен-нанотрубных пленок: новая универсальная методика вычисления функции пропускания // Нано- и микросистемная техника. — 2018. — Т. 20, № 2. — С. 78-86.
5. Глухова О. Е., Кириллова И.В., Шмыгин Д.С. и др., Методы повышения эмиссионной способности углеродных нанотрубок // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия «Физика» — 2014. — Т. 14, Вып. 2. — С. 15-21.
6. Глухова О.Е., Слепченков М.М., Шмыгин Д.С. и др., Перспективный композитный материал на основе нанотрубок и графена для эмиссионной электроники // Радиотехника. — 2015. — № 3. — С. 64-69.

Список литературы

1. Geim A. K., Novoselov K. S., The rise of graphene // *Nature materials*. — 2007. — Vol. 6. — P. 183-191.
2. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*. — 1991. — Vol. 354. — P. 56–58.
3. Gulyaev Yu. V., Chernozatonskii L. A., Kosakovskaja Z. Ja., Sinitsyn N. I., Torgashov G. V., Zakharchenko Yu. F. Field emitter arrays on nanotube carbon structure films // *Journal of Vacuum Science & Technology B*. — 1995. — Vol. 13. — P. 435–436. — doi: 10.1116/1.587964.
4. Елецкий А. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // *Успехи физических наук*. — 2002. — Т. 172, № 4. — С. 401—438.
5. Park J.-H., Son G.-H., Moon J.-S., Han J.-H., Berdinsky A.S., etc. Screen printed carbon nanotube field emitter array for lighting source application // *Journal of Vacuum Science & Technology B*. — 2005. — Vol. 23. — P. 749–752. — doi: 10.1116/1.1851535.
6. Suzuki K., Matsumoto H., Minagawa M., Tanioka A., Hayashi Y., Fukuzono K., and Amaratunga G. A. J. Carbon nanotubes on carbon fabrics for flexible field emitter arrays // *Applied Physics Letters*. — 2008. — Vol. 93, 053107. — P. 1–3. — doi: 10.1063/1.2967868.
7. Yilmazoglu O., Popp A., Pavlidis D., and Schneider J. J. Flexible field emitter arrays with adjustable carbon nanotube distances and bundle generation arrays // *Journal of Vacuum Science & Technology B*. — 2010. — Vol. 28. — P. 268–272. — doi: 10.1116/1.3298889.
8. Li C., Zhang Y., Mann M., Hasko D., Lei W. et al. High emission current density, vertically aligned carbon nanotube mesh, field emitter array // *Applied Physics Letters*. — 2010. — Vol. 97, 113107. — P. 1–3. — doi: 10.1063/1.3490651.

9. Sato H., Takegawa H., Yamaji H., Miyake H., Hiramatsu K., Saito Y. Fabrication of carbon nanotube array and its field emission property // *Journal of Vacuum Science & Technology B*. — 2004. — Vol. 22. — P. 1335–1337. — doi: 10.1116/1.1667515.
10. Герасименко А. Ю. Лазерное структурирование ансамбля углеродных нанотрубок для создания биосовместимых упорядоченных композиционных материалов // *Конденсированные среды и межфазные границы*. — 2017. — 19(4). — С. 489-501.
11. Heerema S. J., Dekker C. Graphene nanodevices for DNA sequencing // *Nature Nanotechnology*. — 2016. — Vol. 11. — P. 127–136. — doi: 10.1038/nnano.2015.307.
12. Pour M. M., Lashkov A., Radocea A., et al. Laterally extended atomically precise graphene nanoribbons with improved electrical conductivity for efficient gas sensing // *Nature Communications*. — 2016. — Vol. 8. — P. 820-1–820-9. — doi: 10.1038/s41467-017-00692-4.
13. Llinas J. P., Fairboth A., Barin G. B., et al. Short-channel field-effect transistors with 9-atom and 13-atom wide graphene nanoribbons // *Nature Communications*. — 2017. — Vol. 8. — P. 633-1–633-6. — doi: 10.1038/s41467-017-00734-x.
14. Liao L., Bai J., Lin Y.-C., Qu Y., Huang Y., Duan X. High-Performance Top-Gated Graphene-Nanoribbon Transistors Using Zirconium Oxide Nanowires as High-Dielectric-Constant Gate Dielectrics // *Advanced Materials*. — 2010. — Vol. 22. — P. 1941–1945. — doi: 10.1002/adma.200904415.
15. Zhang G., Chen J., Deng S. Z., She J. C., Xu N. S. Damages of screen-printed carbon nanotube cold cathode during the field emission process // *Ultramicroscopy*. — 2009. — Vol. 109. — P. 385–389. — doi: 10.1016/j.ultramic.2008.11.002.
16. Du F., Yu D., Dai L., Ganguli S., V. Varshney, and Roy A. K. Preparation of Tunable 3D Pillared Carbon Nanotube Graphene Networks for High-Performance

- Capacitance // *Chemistry of Materials*. — 2011. — Vol. 23. — P. 4810–4816. — doi: 10.1021/cm2021214.
17. Lin J., Zhong J., Bao D., Reiber-Kyle J., Wang W., Vullev V., Ozkan M., and Ozkan C. S. Supercapacitors Based on Pillared Graphene Nanostructures // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. — 2012. — Vol. 12, no. No. 3. — P. 1770–1775. — doi: 10.1166/jnn.2012.5198.
 18. Wang W., Ozkan M., Ozkan C. S. Ultrafast high energy supercapacitors based on pillared graphene nanostructures // *Journal of Materials Chemistry A*. — 2016. — Vol. 4. — P. 3356–3361. — doi: 10.1039/c5ta07615c.
 19. Dimitrakakis G. K., Tylianakis E., Froudakis G. E. Pillared Graphene: A New 3-D Network Nanostructure for Enhanced Hydrogen Storage // *NANO LETTERS*. — 2008. — Vol. 8, no. 10. — P. 3166-3170.
 20. Wesołowski R. P., Terzyk A. P. Dynamics of effusive and diffusive gas separation pillared graphene // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2016. — Vol. 18. — P. 17018-17023. — DOI: 10.1039/C6CP02392D.
 21. Modeling of Thermal Transport in Pillared-Graphene Architectures / Varshney V., Patnaik S.S., Roy A.K., Froudakis G., Farmer B. // *ACS NANO*. — 2010. — Vol. 4, 2. — P. 1153–1161.
 22. Single mode phonon scattering at carbon nanotube-graphene junction in pillared graphene structure / Lee J., Varshney V., Brown J. S., Roy A.K., Farmer B. L. // *APL*. — 2012. — Vol. 100. — 183111. — P. 1-4.
 23. Loh G. C., Teo E. H. T., Tay B. K. Interpillar phononics in pillared-graphene hybrid nanostructures // *Journal of Applied Physics*. — 2011. — Vol. 110, 083502. — DOI: 10.1063/1.3651089.
 24. Loh G. C., Teo E. H. T., Tay B. K. Tuning the Kapitza resistance in pillared-graphene nanostructures // *Journal of Applied Physics*. — 2012. — Vol. 111, 013515. — DOI: 10.1063/1.3676200.
 25. Li K.D., Hu Y., Wang X. Pillared graphene as an ultra-high sensitivity mass sensor // *Scientific Reports*. — 2017. — Vol. 7, 1407.

26. Elstner M., Seifert G. Density functional tight binding // *Philosophical transactions of the royal society A*. — 2014. — Vol. 372. — P. 20120483.
27. Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties / M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai, G. Seifert // *Physical Review B*. — 1998. — Vol. 58, no. 11. — P. 7260-7268.
28. Датта С. Квантовый транспорт. От атома к транзистору. — Журнал “Регулярная и хаотическая динамика”, 2009. — 532 с.
29. Brenner D. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films // *Physical Review B*. — 1990. — Vol. 42, no. 15. — P. 9458-9471.
30. A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons / D. W. Brenner, O. A. Shenderova, J. A. Harrison, S. J. Stuart, B. Ni, S. B. Sinnott // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2002. — Vol. 14. — P. 783-802.
31. Stuart S. J., Tutein A. B., Harrison J. A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions // *Journal of Chemical Physics*. — 2000. — Vol. 112, no. 14. — P. 6472-6286.
32. Фок В. Приближенный способ решения квантовой задачи многих тел // *Успехи физических наук*. — 1967. — Т. 93, № 10. — С. 342—363.
33. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // *Physical Review*. — 1964. — Vol. 136, 3B. — B864–B871. — DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
34. Seifert G., Porezag D., Frauenheim Th., Calculations of molecules, clusters, and solids with a simplified LCAO-DFT-LDA scheme // *International Journal of Quantum Chemistry*. — 1996. — Vol. 58, no. 2. — P. 185–192.
35. Elstner M. The SCC-DFTB method and its application to biological system // *Theor. Chem. Acc.* — 2006. — Vol. 116. — P. 316–325. — DOI: [10.1007/s00214-005-0066-0](https://doi.org/10.1007/s00214-005-0066-0).

36. Chehelamirani M., Silvaa M. C., Salahub D. R. Electronic properties of carbon nanotubes complexed with a DNA nucleotide // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2017. — Vol. 19. — P. 7333-7342. — DOI: 10.1039/C6CP08376E.
37. Atomic Level Modeling of Extremely Thin Silicon-on-Insulator MOSFETs Including the Silicon Dioxide: Electronic Structure / Markov S., Aradi B., Yam C.-H., Xie H., Frauenheim Th., Chen G. // *IEEE Trans. Elec. Dev.* — 2015. — Vol. 62/3. — P. 696-704. — DOI: 10.1109/TED.2014.2387288.
38. Qin Z., Qin Q.-H., Feng X.-Q. Mechanical property of carbon nanotubes with intramolecular junctions: Molecular dynamics simulations // *Physics Letters A*. — 2008. — Vol. 372. — P. 6661-6666.
39. Che J., Çağın T., Deng W., Goddard W. A. Thermal conductivity of diamond and related materials from molecular dynamics simulations // *The Journal of Chemical Physics*. — 2000. — Vol. 113, no. 16. — P. 6888-6900.
40. Padgett C. W., Brenner D. W. Influence of chemisorption on the thermal conductivity of single-wall carbon nanotubes // *Nano Letters*. — 2004. — Vol. 4, no. 6. — P. 1051–1053.
41. Pan R.-Q., Xu Z.-J., Zhu Z.-Y. Length dependence of thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes // *Chinese Physics Letters*. — 2007. — Vol. 24, no. 5. — P. 1321–1323.
42. Рапапорт Д. К. Искусство молекулярной динамики. — Ижевск: ИКИ, 2012. — 632 с. — ISBN 978-5-4344-0083-1.
43. Allen M. P., Tildesley D. J. *Computer simulation of liquids*. — Oxford: Clarendon Press, 1989.
44. Elliott J. *Molecular Dynamics Method*. — Cambridge, 2002.
45. A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules / Cornell W. D., Cieplak P., Bayly C. I., Gould I. R., Merz K. M. Jr., Ferguson D. M., Spellmeyer D. C., Fox T., Caldwell J. W., Kollman P. A. // *J. Am. Chem. Soc.* — 1995. — Vol. 117, no. 19. — P. 5179–5197.

46. Salomon-Ferrer R., Case D. A., Walker R. C. An overview of the Amber biomolecular simulation package // *WIREs Comput. Mol. Sci.* — 2013. — Vol. 3. — P. 198-210.
47. CHARMM General Force Field (CGenFF): A force field for drug-like molecules compatible with the CHARMM all-atom additive biological force fields / Vanommeslaeghe K., Hatcher E., Acharya C., Kundu S., Zhong S., Shim J. E., Darian E., Guvench O., Lopes P., Vorobyov I., MacKerell Jr. A.D. // *Journal of Computational Chemistry.* — 2010. — Vol. 31. — P. 671-90.
48. Schuler L. D., Daura X., van Gunsteren W. F. An improved GROMOS96 force field for aliphatic hydrocarbons in the condensed phase // *Journal of Computational Chemistry.* — 2001. — Vol 22, no. 11. — P. 1205–1218.
49. Блохинцев Д. И. Основы квантовой механики. 5-е изд. Наука. — 1976. — 664 с.
50. Дирак П. А. Собрание научных трудов. Том 1. Квантовая теория (монографии, лекции): пер. с англ. / под ред. А. Суханова. — 2002. — 704 с. — ISBN 5-9221-0201-X.
51. Синаноглу О. Современная квантовая химия. Том 2: пер. с англ. Толмачева В. В., Германа Э. Д. / под ред. Бродского А. М. — 1968. — 318 с. — Изд-во «МИР», Москва.
52. Slater J., Verma H. C. The Theory of Complex Spectra // *Physical Review.* — 1929. — Vol 34, no. 2. — P. 1293–1322.
53. А. Мессиа. Квантовая механика. Т. II. — 1979. — М.: Наука. — 584 с.
54. Fraga S., Birss F. W. Self-Consistent-Field Theory. II. The LCAO Approximation // *The Journal of Chemical Physics.* — 1964. — Vol. 40. — P. 3203-3206.
55. Lykos P. G., The Pi-Electron Approximation // *Advances in Quantum Chemistry.* — 1964. — Vol. 1. — P. 171-201.
56. Структура фуллеренов высоких групп симметрии / Глухова О. Е., Дружинин А. А., Жбанов А. И., Резков А. Г. // *Журнал структурной химии.* — 2005. — Т. 46, № 3. — С. 514-520.

57. Ionization energies of the C₆₀ fullerene and its hydrogenated derivatives C₆₀H₁₈ and C₆₀H₃₆ determined by electron ionization / Pogulay A. V., Abzalimov R. R., Nasibullaev S. K., Lobach A. S., Drewello Th., Vasil'ev Y. V. // *International Journal of Mass Spectrometry*. — 2004. — V. 233. — P. 165–172.
58. Матысина З. А., Щур Д. В., Загинайченко С. Ю. Углеродные наноматериалы и фазовые превращения в них: Монография. — 2007. — Днепропетровск: Наука и образование. — Изд-во «Laboratory 67». — 680 с.
59. Kohn W., Sham L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Physical Review*. — 1965. — Nov. — Vol. 140, 4A. — A1133–A1138.
60. Mulliken R. S. Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions // *The Journal of Chemical Physics*. — 1955. — Vol 23, no. 10. — P. 1833–1840.
61. Klopman G. A Semiempirical Treatment of molecular Structures. II. Molecular Terms and Application to diatomic Molecules // *Journal of the American Chemical Society*. — 1964. — Vol. 86, no. 21. — P. 4550–4557.
62. Ohno K. Some remarks on the Pariser-Parr-Pople method // *Theoretica chimica acta*. — 1964. — Vol. 2, iss. 3. — P. 219–227.
63. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности. Нобелевские лекции по химии // *Успехи физических наук*. — 1998. — Т. 172, № 3. — С. 336-348.
64. Tersoff J. Empirical Interatomic Potential for Carbon, with Applications to Amorphous Carbon // *Physical Review Letters*. — 1988. — Vol. 61, no. 25. — P. 2879-2882.
65. Hestenes M. R., Stiefel E. Methods of Conjugate Gradients for Solving Linear Systems // *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. — 1952. — Vol. 49, no. 6. — P. 409-436.

66. Verlet L. Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard–Jones Molecules // *Physical Review*. — 1967. — Vol.159. — P. 98–103.
67. Forest E., Ruth R. D. Fourth-order symplectic integration // *Physica D: Nonlinear Phenomena*. —1990. — Vol. 43, issue 1. — P. 105-117.
68. Aradi B., Hourahine B., Frauenheim Th. DFTB+, a Sparse Matrix-Based Implementation of the DFTB Method // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2007. — Vol. 111, iss. 26. — P. 5678-5684
69. Köhler C., Seifert G., Frauenheim Th. Density functional based calculations for Fe_n ($n \leq 32$) // *Chemical Physics*. — 2005. — Vol. 309, iss. 1. — P. 23-31.
70. Falkenberg J. T., Brandbyge M. Simple and efficient way of speeding up transmission calculations with k-point sampling // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. — 2015. — Vol. 6. — P. 1603–1608.
71. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation / Soler J. M., Artacho E., Gale J. D., García A., Junquera J., Ordejón P., Sánchez-Portal D. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — Vol. 14, no. 11. — 2745–2779.
72. Dijkstra E. W. A note on two problems in connexion with graphs // *Numer. Math.* — 1959. — Springer Science+Business Media. — Vol. 1, Iss. 1. — P. 269–271. — ISSN 0029-599X.
73. Labunov V. A., Shulitski B. G., Prudnikava A. L., et al. Composite nanostructure of vertically aligned carbon nanotube array and planar graphite layer obtained by the injection CVD method // *Semiconductor Physics. — Quantum Electronics & Optoelectronics*. — 2010. — Vol. 13, no. 2. — P. 137-141.
74. Kondo D., Sato S., Awano Y. Self-organization of Novel Carbon Composite Structure: Graphene Multi-Layers Combined Perpendicularly with Aligned Carbon Nanotubes // *Applied Physics Express*. — 2011. — Vol. 1, 074003. — DOI: 10.1143/APEX.1.074003.
75. Synthesis and characterization of self-organized multilayered graphene–carbon nanotube hybrid films / Das S., Seelaboyina R., Verma V., Lahiri I., Hwang J. Y.,

- Banerjee R., Choi W. // *Journal of Material Chemistry* — 2011. — Vol. 21, 7289. — DOI: 10.1039/c1jm10316d.
76. Matsumoto T., Saito S. Geometric and Electronic Structure of New Carbon-Network Materials: Nanotube Array on Graphite Sheet // *Journal of the Physical Society of Japan*. — 2002. — Vol. 71, no. 11. — P. 2765–2770.
77. In situ mechanical investigation of carbon nanotube–graphene junction in three-dimensional carbon nanostructures / Yang Y., Kim N. D., Varshney V., Sihn S., Li Y., Roy A. K., Tour J. M., Lou J. // *Nanoscale*. — 2017. — Vol. 9. — P. 2916–2924. — DOI: 10.1039/c6nr09897e.
78. Thermal Conduction in Vertically Aligned Copper Nanowire Arrays and Composites / Barako M.T., Roy-Panzer S., English T.S., Kodama T., Asheghi M., Kenny T.W., Goodson K.E. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. — 2015. — Vol. 7, iss. 34. — P. 19251–19259.
79. Novaes F.D., Rurali R., Ordejon P. Electronic Transport between Graphene Layers Covalently Connected by Carbon Nanotubes // *ACS NANO*. — 2010. — Vol. 4, no. 12. — P. 7596–7602.
80. Shayeganfar F., Shahsavari R. Electronic and pseudomagnetic properties of hybrid carbon/boronitride nanomaterials via ab-initio calculations and elasticity theory // *Carbon*. — 2016. — Vol. 99. — P. 523–532. — doi: 10.1016/j.carbon.2015.12.050.
81. Мусатов А. Л., Израэльянц К.Р., Чиркова Е.Г. Влияние атомов цезия на автоэлектронную эмиссию из многостенных углеродных нанотрубок. // *Физика твердого тела*. — 2014. — том 56, вып. 4. — С. 806–810.
82. Tailoring the transmission lineshape spectrum of zigzag graphene nanoribbon based heterojunctions via controlling its width and edge protrusions / Dou K. P., Fu X., De Sarkar A., Zhang R. // *Nanoscale*. — 2015. — Vol. 7. — P. 20003–20008. — DOI: 10.1039/C5NR05736A.

83. Matsuo Y., Tahara K., Nakamura E. Theoretical Studies on Structures and Aromaticity of Finite-Length Armchair Carbon Nanotubes // *Organic Letters*. — 2003. — Vol. 5, no. 18. — P. 3181-3184. — DOI: 10.1021/ol0349514.
84. Глухова О. Е., Теоретический анализ строения и физических свойств углеродных нанокластеров с позиций разработки на их основе наноустройств различного назначения // Диссертация док. физ.-мат. наук 05.27.01, 01.04.04. — Саратов, 2009. — 512 с.
85. Ab initio calculations of electron affinity and ionization potential of carbon nanotubes / Buonocore F., Trani F., Ninno D., Matteo A. Di., Cantele G., Iadonisi G. // *Nanotechnology*. — 2008. — Vol. 19, 025711. — P. 1-6. — doi:10.1088/0957-4484/19/02/025711.
86. Defects in Carbon Nanostructures / Zhou O., Fleming R. M., Murphy D. W., Chen C. H., Haddon R. C., Ramirez A. P., Glarum S. H. // *Science*. — 1994. — Vol. 263. — P. 1744-1747.
87. Влияние легирования атомами цезия и калия многостенных углеродных нанотрубок, выращенных в электрической дуге, на их эмиссионные характеристики. / Израэльянц К.Р., Орлов А.П., Ормонт А.Б., Чиркова Е.Г. // *Физика твердого тела*. — 2017. — том 59, вып. 4. — С. 819-824.
88. Kim J.-P., Chang H.-B., Kim B.-J., Park J.-S., Enhancement of electron emission and long-term stability of tip-type carbon nanotube field emitters via lithium coating // *Thin Solid Films*. — 2013. — Vol. 528. — P. 242–246.
89. Effect of the in situ Cs treatment on field emission of a multi-walled carbon nanotube / Kim D. H., Lee H. R., Lee M. W., Lee J. H., Song Y. H., Jee J. G., Lee S. Y. // *Chemical Physics Letters*. — 2002. — Vol. 355, iss. 53. — P. 53-58.
90. Electrochemical intercalation of single-walled carbon nanotubes with lithium / Gao B., Kleinhammes A., Tang X. P., Bower C., Fleming L., Wu Y., Zhou O. // *Chemical Physics Letters*. — 1999. — Vol. 307, iss. 3-4. — P. 153-157.

91. Lyth S. M., Hatton R. A., and S. R. P. Silva Efficient field emission from Li-salt functionalized multiwall carbon nanotubes on flexible substrates // Applied Physics Letters. —2007. — 90, 013120. — DOI: 10.1063/1.2430091.