

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



На правах рукописи

БАРКОВ ПАВЕЛ ВАЛЕРЬЕВИЧ

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАРЯДА И
ЭЛЕКТРОННОГО ТРАНСПОРТА В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ
НАНОСЕТЧАТОГО ГРАФЕНА, В ТОМ ЧИСЛЕ
МОДИФИЦИРОВАННОГО КАРБОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ**

1.3.5. — Физическая электроника

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, профессор
Глухова Ольга Евгеньевна

Саратов — 2022

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Методы теоретического исследования атомного строения и электронных свойств наноструктур.....	12
1.1 Квантово-механическое описание многоатомных систем.....	13
1.2 Одноэлектронное приближение и приближение сильной связи.....	15
1.3 Вычисление энергии Ферми.....	16
1.4 Метод функционала электронной плотности в приближении сильной связи с самосогласованным вычислением заряда (SCC-DFTB).....	17
1.5 Метод сопряженных градиентов.....	20
1.6 Теоретические основы моделирования электронного транспорта: канал проводимости с двумя контактами.....	21
1.7 Расчет электропроводности и функции пропускания электронов.....	25
1.7.1 Метод функции пропускания.....	27
1.7.2 Формула Ландауэра.....	27
1.8 Методика ускорения расчета функции пропускания электронов для планарных структур.....	31
1.9 Метод Монкхорста-Пака	32
1.10 Молекулярная механика с силовым полем UFF.....	33
Заключение к первой главе.....	36
Глава 2. Атомная структура и топологическое управление электронными свойствами и электропроводностью наносетчатого графена с круглыми отверстиями.....	38
2.1 Атомная структура наносетчатого графена: модели суперъячеек с различными метрическими характеристиками.....	40
2.2 Энергетические параметры наносетчатого графена.....	43
2.3 Функция пропускания и электропроводность наносетчатого графена.....	52
2.4 Закономерности электропроводности для различных моделей наносетчатого графена.....	54
Заключение к второй главе.....	66

Глава 3. Модификация краевых атомов отверстий наносетчатого графена атомами водорода: закономерности влияния модификации на электронную структуру и электропроводные свойства.....	67
3.1 Электронная структура и энергетические параметры.....	68
3.2 Закономерности транспорта электронов и электропроводность.....	73
Заключение к третьей главе.....	79
Глава 4. Модификация наносетчатого графена карбоксильными группами.....	80
4.1 Методика <i>in silico</i> модификации (функционализации) наносетчатого графена карбоксильными (COOH) группами.....	80
4.2 Физические явления в тонких пленках функционализованного наносетчатого графена при взаимодействии его поверхности с молекулами воды и аммиака	100
4.2.1 Поверхность функционализованного наносетчатого графена+вода.....	100
4.2.2 Поверхность функционализованного наносетчатого графена+аммиак...	106
4.2.3 Поверхность функционализованного наносетчатого графена+вода+аммиак.....	112
4.3 Закономерности протекания тока при контакте поверхности наносетчатого графена с молекулами воды и аммиака.....	118
4.4 Экспериментальная валидация расчетов сопротивлений функционализованного наносетчатого графена при посадке молекул воды, аммиака и их комбинации.....	121
Заключение к четвертой главе.....	123
Заключение.....	124
Список публикаций по теме диссертации.....	126
Список литературы.....	128

Введение

Актуальность темы.

Экспериментальное получение в 2004 году графена [1], обладающего превосходными механическими, электрическими, тепловыми и оптическими свойствами, открыло новые возможности в области разработки электронных наноустройств на основе 2D углеродных наноструктур [2]. К числу актуальных задач современной нанoeлектроники следует отнести создание на основе графеновых наноструктур полевых транзисторов и хемосенсоров [3]. Существующей научной проблемой, препятствующей использованию графена в качестве проводящего канала полевого транзистора, является отсутствие в его зонной структуре энергетической щели между валентной зоной и зоной проводимости. Одним из разработанных решений обозначенной проблемы является разрезание графенового листа на наноленты шириной менее 10 нм [4]. Однако, электронные устройства на основе графеновых нанолент часто имеют низкие управляющие токи и/или крутизну токовых характеристик, а для их изготовления требуется производство плотного массива упорядоченных ленточных структур, что по-прежнему остается серьезной технической проблемой. Альтернативным вариантом решения проблемы открытия энергетической щели в зонной структуре графена является использование его структурной 2D-модификации, названной в литературе наносетчатым графеном (НСГ). Эта 2D-модификация графена представляет собой монослойную графеновую структуру с периодически расположенными наноотверстиями [5]. Для получения образцов НСГ в массовом объеме сегодня успешно применяются такие технологии, как наносферная литографии и реактивное ионное травление [6].

Благодаря своей наносетчатости НСГ демонстрирует появление в зонной структуре энергетической щели, размером которой можно управлять, варьируя расстоянием между отверстиями и их формой [7]. Методами компьютерного моделирования ранее был проведен целый ряд исследований, в ходе которых были установлены закономерности между атомной структурой НСГ и ее электронными, механическими и тепловыми свойствами [8-10]. Уже экспериментально

подтверждены многообещающие перспективы НСГ в электронике, для хранения/преобразования энергии, а также для наносенсорике [11-13]. В частности, пленки НСГ используются при изготовлении полевых транзисторов, обеспечивая ток почти в 100 раз больше по сравнению с аналогичными устройствами, выполненными на основе графеновых нанолент [11]. Важным ключом к управлению свойствами НСГ является *функционализация* – структурная модификация, открывающая новые функциональные возможности и расширяющая спектр применений. На сегодняшний день известны яркие примеры успешной функционализации НСГ для его последующего применения в наноэлектронике и сенсорике. Для изготовления чувствительного элемента сенсорных устройств используются кремний, халькогениды, углеродные материалы. Так, модификация кремнием или азотом делает НСГ перспективным материалом для изготовления электродов литий-ионных батарей и суперконденсаторов [12,13]. Широко распространена функционализация НСГ различными атомами/атомными группами (функциональными элементами) для его последующего применения в электрохимических накопителях энергии и газовых сенсорах. Функционализация, в подавляющем большинстве случаев, происходит за счет краевых атомов графена, имеющих ненасыщенные связи. При этом, с одной стороны не уделяется должное внимание вопросу раскрытия степени влияния функциональных элементов на электронные и транспортные свойства НСГ, и с другой стороны, до сих пор не раскрыт механизм и закономерности присоединения функциональных элементов к краевым атомам. Также остаётся открытым вопрос влияния топологии НСГ на электронно-энергетические и электропроводные свойства НСГ, в частности влияния ширины шейки – наименьшего расстояния между соседними отверстиями в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

Целью диссертационной работы является установление закономерностей физических явлений транспорта электронов и перераспределения плотности электронного заряда в тонких пленках наносетчатого графена с круглыми отверстиями диаметром ~ 1.2 нм, немодифицированных и модифицированных

атомами водорода и карбоксильными группами, с позиции использования таких пленок в устройствах микро- и наноэлектроники, в том числе сенсорах.

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

- 1) Поиск оптимального способа топологического управления энергетическими параметрами (плотность электронных состояний, энергетическая щель, энергия (уровень) Ферми) и электропроводностью немодифицированного наносетчатого графена с позиции наиболее эффективного применения последнего в качестве электропроводящего канала в устройствах наноэлектроники;
- 2) Выявление закономерностей влияния модификаций краевых атомов отверстий атомами водорода (H-модификаций) и карбоксильными группами на электронную структуру и электропроводные свойства наносетчатого графена;
- 3) Установление закономерностей физических явлений транспорта электронов и перераспределения плотности электронного заряда в тонких пленках, модифицированного карбоксильными группами наносетчатого графена при взаимодействии его поверхности с молекулами воды и аммиака, с позиции наиболее эффективного применения этих пленок в качестве чувствительного элемента сенсорных устройств.

Методы исследования. Для решения поставленных в диссертационной работе научно-исследовательских задач использовался комплекс методов компьютерного моделирования, прошедших длительную апробацию при расчетах различных модификаций углеродных наноструктур. Выявление равновесных конфигураций суперъячеек тонких пленок НСГ и расчет их энергетических параметров проводились с помощью метода функционала электронной плотности в приближении сильной связи с самосогласованным вычислением заряда (SCC-DFTB), реализованного в программном пакете открытого доступа DFTB+ версия 20.2. Для учета ван-дер-ваальсова характера взаимодействия поверхности НСГ с атомами водорода, молекулами воды и аммиака использовалась молекулярно-

механическая модель с универсальным силовым полем UFF, апробированная ранее при изучении графеновых наноблистеров [6*,8*-12*]. Изучение физических явлений транспорта электронов в структурах наносетчатого графена осуществлялось в рамках теории Ландауэра-Буттикера с применением математического аппарата метода неравновесных функций Грина-Келдыша для расчета функции пропускания электронов. Для многоатомных суперъячеек применялась специальная методика ускорения расчета функции пропускания электронов, реализованная в программном пакете Mizar, разработанном в Саратовском национальном исследовательском государственном университете имени Н.Г. Чернышевского.

Научная новизна работы:

1. Выявлены особенности влияния ширины шейки (минимального расстояния между атомами соседних отверстий) на электронные свойства пленки НСГ с круглыми отверстиями диаметром ~ 1.2 нм. Впервые установлено, что размер энергетической щели НСГ может изменяться в пределах 0.01 – 0.37 эВ путем варьирования ширины шейки в диапазоне 0.74 – 5.18 нм [3*,7*].

2. Установлена анизотропия электропроводности тонких пленок НСГ с увеличивающейся шириной шейки в зависимости от выбора направления транспорта электронов (вдоль направления «зигзаг» или вдоль направления «кресло» плоскости графена). Наибольшей удельной электропроводностью обладает НСГ при транспорте электронов вдоль направления «кресло» в случае увеличения ширины шейки вдоль направления «кресло» [3*,7*].

3. Получены новые знания о влиянии типа модификации краевых атомов отверстий НСГ атомами водорода на его электронные свойства и анизотропию электропроводности, а именно, показано, что полное насыщение связей краевых атомов отверстий позволяет «включать» транспорт электронов в одном направлении и полностью «выключать» в противоположном направлении [5*].

4. Разработана оригинальная методика *in silico* модификации краевых атомов отверстия НСГ карбоксильными группами, обеспечивающая удовлетворительное соответствие рассчитанных энергетических (величина

энергетической щели, энергия (уровень) Ферми) и электропроводных (электрическое сопротивление) параметров экспериментально устанавливаемым. Методика применима к модификации 2D-наноструктур любым типом функционального элемента. В основе методики – расчёт и анализ распределения избыточной электронной плотности по атомам энергетически стабильного НСГ для выявления атома с наибольшей избыточной плотностью, к которому и присоединяется функциональный элемент [2*].

5. Показано, что посадка молекул аммиака на поверхность пленки НСГ, модифицированной карбоксильными группами, приводит к сдвигу уровня Ферми на 0.1 эВ в направлении от нуля электронвольт, тогда как величина перераспределенного заряда между посаженными молекулами и пленкой пренебрежимо мала, а энергетическая щель остается на уровне ≈ 0.07 эВ, как и у модифицированного НСГ в отсутствие аммиака [1*,4*].

6. Выявлено, что независимо от количества молекул воды при их комбинации с молекулами аммиака уровень Ферми и энергетическая щель пленок НСГ, модифицированных карбоксильными группами, практически не изменяются [1*,4*].

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением широко апробированных квантовых методов расчета с набором числовых параметров, эмпирически подобранных для углерод-углеродных и углерод-водородных соединений, использованием специализированных комплексов программ, предназначенных для моделирования наноструктур различной топологии, в том числе графеновых наноструктур, качественным и количественным совпадением результатов расчета сопротивлений, уровня Ферми и энергетической щели, модифицированных карбоксильными группами пленок наносетчатого графена с данными реального эксперимента, проведенного в рамках совместной работы с технологами Физико-технического института имени А.Ф. Иоффе и Саратовского государственного технического университета имени Ю.А. Гагарина, а также широкой апробацией и обсуждением результатов работы на международных и всероссийских конференциях.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. При увеличении ширины шейки (минимального расстояния между атомами соседних отверстий) пленки наносетчатого графена с круглыми отверстиями диаметром ~ 1.2 нм и вдоль направления «зигзаг», и вдоль направления «кресло» листа графена наблюдается анизотропия электропроводности, обусловленная тем, что число проводящих каналов при транспорте электронов вдоль направления «кресло» больше, чем вдоль направления «зигзаг» ввиду неравномерного распределения электронной плотности по атомам графеновой структуры [3*,7*].

2. При последовательном увеличении ширины шейки пленки наносетчатого графена с круглыми отверстиями диаметром ~ 1.2 нм вдоль направления «зигзаг» графенового листа наблюдается скачкообразное изменение удельной электропроводности, полностью повторяющее осциллирующий характер изменения величины энергетической щели пленки. Максимальные значения удельной электропроводности достигаются при шаге изменения ширины шейки, кратном трем. При этом, для одних и тех же значений ширины шейки удельная электропроводность при транспорте электронов вдоль направления «кресло» в несколько раз меньше, чем вдоль направления «зигзаг» [3*,7*].

3. Модификация пленок наносетчатого графена с круглыми отверстиями диаметром ~ 1.2 нм атомами водорода, при которой все атомы края отверстия имеют sp^3 -гибридизованные электронные облака, приводит к полному отсутствию проводимости в случае транспорта электронов вдоль направления «зигзаг» листа графена при сохранении проводимости вдоль направления «кресло» за счет перераспределения электронной плотности на краевых атомах отверстия [5*].

4. Посадка молекул аммиака на поверхность пленки наносетчатого графена с круглыми отверстиями диаметром ~ 1.2 нм, модифицированного карбоксильными группами, в присутствии молекул воды на его поверхности вызывает почти двукратное увеличение сопротивления модифицированного наносетчатого графена, обусловленное существенным перераспределением заряда между молекулами воды и поверхностью графена, а также смещением уровня Ферми

системы модифицированный графен/вода/аммиак в направлении нуля электронвольт [1*,2*,4*].

Научная и практическая значимость результатов работы.

Обнаруженная анизотропия электропроводности пленок немодифицированного и модифицированного атомами водорода НСГ представляет фундаментальный интерес с позиции настройки электронных и электропроводных свойств таких пленок путем варьирования их метрических и топологических параметров. С практической точки зрения такие пленки перспективны в качестве материала для устройств с эффектом переключения тока. В свою очередь, пленки НСГ, модифицированного карбоксильными группами, перспективны в качестве чувствительного слоя для мультисенсорных чипов, в том числе в системах электронного носа следующего поколения с пониженным энергопотреблением для контроля состояния окружающей среды.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих международных и российских конференциях: Международная школа для молодых ученых по оптике, лазерной физике и биофотонике «Saratov Fall Meeting» (Саратов, 2019, 2020 и 2021 гг.), Всероссийская конференция молодых ученых «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика» (Саратов, 2017, 2019 и 2021 гг.), Всероссийская научная молодежная конференция «Актуальные проблемы микро- и наноэлектроники» (Уфа, 2016 и 2018 гг.), Всероссийская школа-семинар «Методы компьютерной диагностики в биологии и медицине» (Саратов, 2016 г.), XI научно-практическая конференция «Presenting Academic Achievements to the World» (Саратов, 2020 г.). Результаты работы также неоднократно обсуждались на научных семинарах кафедры радиотехники и электродинамики и отдела математического моделирования СГУ.

Исследования проводились при поддержке государственного задания Минобрнауки FSRR-2020-0004, гранта Российского научного фонда № 21-19-00226, гранта Президента РФ для поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (проект № МК-2289.2021.1.2).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 печатных работ, из них 7 работ в изданиях из перечня ВАК при Минобрнауки России, включая 6 работ в журналах, входящих в международные информационно-аналитические базы данных и системы научного цитирования Web of Science и/или Scopus, 5 – в трудах и сборниках всероссийских и международных конференций.

Личный вклад автора. Все защищаемые положения и результаты сформулированы и получены лично соискателем. Соискателем осуществлялось построение атомистических моделей пленок наносетчатого графена, выполнение численных экспериментов и обработка полученных результатов. Постановка задачи, обсуждение и интерпретация результатов осуществлялись совместно с научным руководителем, а также с соавторами опубликованных работ.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы (99 наименований). Диссертация изложена на 138 страницах, содержит 10 таблиц и 51 рисунок.

Глава 1 Методы теоретического исследования атомного строения и электронных свойств наноструктур

В настоящее время применяются различные методы теоретического исследования свойств и атомного строения наноструктур, в том числе полу-/неэмпирические высокоточные методы, молекулярная динамика, обеспечивающие в совокупности возможность моделирования многоатомных суперъядер наноматериалов. Выделяют три крупных блока методов и подходов в исследовании наноструктур:

- 1) методы «из первых принципов» (*ab initio*) – неэмпирические методы, базирующиеся на основополагающих принципах без использования подгоночных параметров, определяемых на основе эмпирических данных. Примерами таких методов являются: метод Хартри-Фока [14], метод теории функционала плотности (DFT – Density Functional Theory), метод сопряженных кластеров, метод Монте-Карло [15] и т.д. Вычислительная сложность таких методов равна N^4 , где N – количество базисных функций, пропорциональное количеству атомов. Такая высокая вычислительная сложность является недостатком в случае моделирования наноструктур, суперъядер которых содержат сотни и тысячи атомов;
- 2) полуэмпирические методы – методы, в которых используются подгоночные параметры, обеспечивающие соответствие расчетных результатов эмпирически определяемым. Одним из самых распространенных подобных методов является метод функционала электронной плотности в приближении сильной связи с самосогласованным вычислением заряда (SCC-DFTB – SCC (self-consistent charge), DFTB (density functional based tight-binding)). С помощью этого метода можно рассчитать такие электронные характеристики, как плотность электронных состояний, зонную структуру, уровень Ферми, а также электрофизические характеристики, включая электрическое сопротивление, электропроводность, динамическую проводимость и другие. При этом моделирование учитывает только электроны внешних

оболочек атомов. Размеры моделируемых молекулярных кластеров и суперъядер наноструктур могут быть значительно увеличены и включать до 10^3 - 10^4 атомов. Данный метод нашёл своё применение в сфере исследования поведения биологических соединений [16], углеродных наноструктур [17], полупроводников [18];

- 3) Метод молекулярной динамики – метод, исследующий эволюцию системы во времени с учетом термодинамических условий. Рассчитываются траектории всех атомов с учётом силового поля, при этом силы, действующие на атомы, рассчитывается с помощью градиента потенциальной энергии взаимодействия атома со всем окружением. Данный метод позволяет рассчитывать наноструктуры размером до 10^6 - 10^7 атомов.

1.1 Квантово-механическое описание многоатомных систем

Многоатомная система, состоящая из N электронов и ядер, в рамках приближения Борна-Оппенгеймера рассматривается как две различные подсистемы, где волновая функция записывается как произведение электронной и ядерной компонент. Состояние многоэлектронной системы в некоторый момент времени t описывается многоэлектронной волновой функцией $\psi(r_1, \dots, r_N, t)$, где r_1, \dots, r_N – пространственные координаты всех электронов. Здесь и далее спиновая составляющая электрона не учитывается.

Динамика многоатомной системы описывается многоэлектронным нестационарным уравнением Шредингера:

$$\hat{H}\psi(r_1, \dots, r_N, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(r_1, \dots, r_N, t)}{\partial t}, \quad (1.1)$$

где $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ – постоянная Планка, i – мнимая единица, \hat{H} – оператор Гамильтона. Оператор Гамильтона (гамильтониан) является оператором полной энергии системы и записывается следующим образом:

$$\hat{H} = \hat{K} + \hat{U} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (1.2)$$

где ∇_i – производная по координатам i -ого атома, m_i – масса i -ой частицы, e – заряд электрона, ϵ_0 – электрическая постоянная, \vec{r}_i, \vec{r}_j – радиус-векторы i -ой и j -ой частиц.

В рамках приближения Борна-Оппенгеймера для описания многоатомных систем, состоящих из легких и быстрых электронов и массивных и медленных ядер, гамильтониан записывается следующим образом:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{i<j}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I<J}^{N_c} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{r}_I - \vec{r}_J|} + \sum_{I,j}^{N_c, N_e} \frac{Z_I}{|\vec{r}_I - \vec{r}_j|} \right), \quad (1.3)$$

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 соответствует кинетической энергии электронов, второе слагаемое описывает электрон-электронное взаимодействие, третье слагаемое означает межъядерное взаимодействие, последнее слагаемое – притяжение электронов к атомным ядрам. Так как в рассматриваемом случае отсутствуют переменные внешние поля [19], то оператор Гамильтона явно не зависит от времени, и волновая функция записывается следующим образом:

$$\psi(r_1, \dots, r_N, t) = e^{-iEt/\hbar} \psi(r_1, \dots, r_N), \quad (1.4)$$

где E – энергия системы, $\psi(r_1, \dots, r_N)$ – волновая функция, которая удовлетворяет стационарному уравнению Шредингера

$$\hat{H}\psi(r_1, \dots, r_N) = E\psi(r_1, \dots, r_N). \quad (1.5)$$

Решение уравнения (1.5) означает нахождение собственных значений E гамильтониана и позволяет получить энергию многоэлектронной системы.

1.2 Одноэлектронное приближение и приближение сильной связи

В рамках приближения Борна-Оппенгеймера в уравнении (1.5) волновая функция является многоэлектронной. Решение задачи с многоэлектронной волновой функцией является неразрешимой для систем с большим количеством атомов в молекулярной конфигурации и периодических структур с многоатомными суперъядерками. Для преодоления этого ограничения используется одноэлектронное приближение. Его суть состоит в том, что каждый электрон ведет себя как независимая частица, движущаяся в усредненном поле других электронов. Согласно этому приближению для каждого электрона системы, состоящей из N электронов, вводится собственный гамильтониан:

$$\hat{H}(\vec{r}_i) = \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_i} + U_{eff}(\vec{r}_i) \quad (1.6)$$

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 определен, как сумма одноэлектронных гамильтонианов $\hat{H}(\vec{r}_i)$:

$$\hat{H}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i=1}^N \hat{H}(\vec{r}_i) \quad (1.7)$$

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* [20], представляющий собой определитель матрицы, составленной из всех комбинаций одноэлектронных волновых функций:

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (1.8)$$

1.3 Вычисление энергии Ферми

Энергия Ферми – это максимально возможная энергия, которую может иметь электрон, когда система находится при температуре абсолютного нуля. Таким образом, энергия Ферми – это наивысшее занятое энергетическое состояние при абсолютном нуле. Энергия Ферми E_F равна значению, при котором выполняется следующее равенство

$$2 \sum_{i=1} f(\epsilon_i, E_F) = N, \quad (1.9)$$

где f – функция распределения Ферми-Дирака, ϵ_i – значение энергии электрона в состоянии i , N – общее число электронов в системе, множитель 2 учитывает наличие спина. Функция Ферми-Дирака записывается следующим образом:

$$f(\epsilon_i, E_F) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon_i - E_F}{k_b T}\right) + 1}, \quad (1.10)$$

где k_b – постоянная Больцмана, T – температура. Если энергия электрона равна энергии Ферми $\epsilon_i = E_F$, то функция распределения Ферми-Дирака $f(\epsilon_i, E_F) = 1/2$. Это равенство справедливо при $T=0$ К. При устремлении температуры к нулю возникают два случая. Первый случай, когда $\epsilon_i > E_F$,

$$f(\epsilon_i, E_F) = \frac{1}{e^{\infty+1}} = 0 \quad (1.11)$$

и второй случай, когда $\epsilon_i < E_F$,

$$f(\epsilon_i, E_F) = \frac{1}{e^{-\infty+1}} = 1. \quad (1.12)$$

В первом случае энергия электрона больше, чем энергия Ферми при температуре T , стремящейся к нулю. Это означает, что в этом энергетическом состоянии нет никаких электронов и это состояние незанято. Во втором случае, энергия электрона меньше энергии Ферми, когда T приближается к нулю. В таком случае состояние занято с вероятностью сто процентов. Таким образом, если температура равна нулю Кельвин, электроны будут занимать самые низкие из возможных энергетических состояний доступных им. На рисунке 1.1 изображен график функции распределения Ферми-Дирака $f(\epsilon_i, E_F)$ для различных температур.

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

Энергия E многоэлектронной системы находится с помощью квантового метода функционала плотности в схеме сильной связи с самосогласованным вычислением заряда (SCC-DFTB) [22]. В рамках метода SCC-DFTB решается система одноэлектронных уравнений Кона–Шэма [23], записанных в следующей форме:

$$H_{KS}\Psi_i = \epsilon_i\Psi_i, \quad (1.13)$$

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

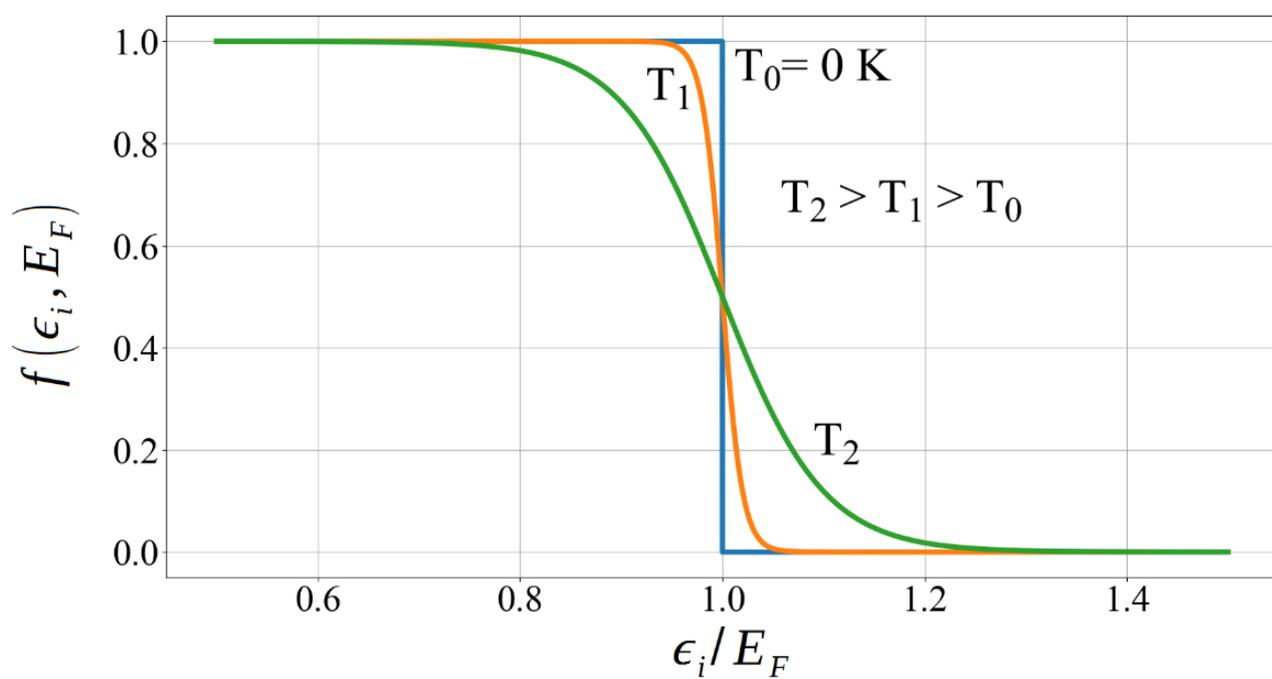


Рисунок 1.1 – График функций распределения для различных температур [21]

На этапе вычисления полной энергии системы используется приближение сильной связи, которое включается в модель DFT с помощью теории возмущений. В рамках метода SCC-DFTB выражение для полной энергии системы записывается следующим образом:

$$E_{TOT} = E_{OCC} + E_{SCC} + E_{REP}, \quad (1.14)$$

где E_{OCC} – энергия занятых электронных состояний, E_{SCC} – энергия взаимодействия электронов, E_{REP} – энергия отталкивания.

Выражение для энергии занятых электронных состояний записывается следующим образом:

$$E_{OCC} = 2 \sum_l f(\varepsilon_l, E_F) \varepsilon_l \quad (1.15)$$

где f – функция Ферми-Дирака, E_F – энергия Ферми, ε_l – собственные значения энергии электрона.

Второе слагаемое представляет собой энергию взаимодействия электронов и описывается выражением:

$$E_{SCC} = \sum_{i,j} \gamma_{ij}(U_i, U_j, R_{ij}) \Delta q_i \Delta q_j \quad (1.16)$$

где U_i – параметр Хаббарда, $\Delta q_i \Delta q_j$ – заряды Малликена [24], γ_{ij} – параметр, определяющий кулоновское взаимодействие, также в нем учитывается и обменно-корреляционное взаимодействие, индексы отвечают номерам взаимодействующих электронных облаков различных атомов.

Энергия взаимодействия между парами электронов за счет сил отталкивания представляется в следующем виде:

$$E_{REP} = \sum_{I>J} V_{IJ}(\bar{r}_{IJ}) \quad (1.17)$$

В рамках метода SCC-DFTB учитывается влияние флуктуаций электронной плотности на полную энергию системы. Распределение электронной плотности по атомам и, соответственно избыточного/недостаточного заряда на атомах, определяется из анализа заселенностей по схеме Малликена [25]. Учет самосогласованного распределения зарядов позволяет существенно повысить точность расчетов для многоатомных систем, содержащих ковалентные и ионные связи. Выбор метода SCC-DFTB для расчета полной энергии многоэлектронной системы обусловлен многоатомностью рассматриваемых суперъячеек, которые содержат тысячу и более атомов. Как известно, многоатомные ячейки исследовать с помощью DFT очень ресурсоёмко, поэтому SCC-DFTB метод более предпочтительный. Вычисление полной энергии E проводилось с помощью программного пакета DFTB+ [26, 27].

1.5 Метод сопряженных градиентов

Для выявления равновесной, энергетически выгодной атомной структуры суперъячеек наноматериалов использовался метод сопряженных градиентов. Критерием достижения равновесности конфигурации суперъячейки является достижение глобального минимума полной энергии (потенциальной энергии). Варьируемыми параметрами выступают все координаты всех атомов и длины векторов трансляции суперъячеек. В методе сопряженных градиентов (CG – conjugate gradient) выполняется поиск каждой линии не по текущему градиенту, а по линии, построенной таким образом, что она «сопряжена» с предыдущим направлением (направлениями) поиска. Если энергетическая поверхность является квадратичной, критерий сопряженного направления гарантирует, что каждая последующая минимизация не будет генерировать компоненты градиента вдоль любого из предыдущих направлений, а минимум будет достигнут не позднее, чем через N_{var} шагов. Первый шаг эквивалентен шагу метода наискорейшего спуска, но последующие поиски выполняются вдоль линии, сформированной как совокупность текущего отрицательного градиента и предыдущего направления

поиска [28]. Положение частицы в момент времени $n+1$ определяется следующим выражением для радиус-вектора \vec{r}_{n+1} :

$$\vec{r}_{n+1} = \vec{r}_n - k_n \vec{g}_n, \quad (1.18)$$

где \vec{r}_n — радиус-вектор частицы в момент времени n . Формулы для \vec{g}_n и k_n имеют вид:

$$\vec{g}_n = \nabla U(\vec{r}_n) + \gamma_n \vec{h}_{n-1}, \quad (1.19)$$

$$k_n = \frac{(\nabla U(\vec{r}_n))^2}{(\nabla U(\vec{r}_{n-1}))^2} \gamma. \quad (1.20)$$

1.6 Теоретические основы моделирования электронного транспорта: канал проводимости с двумя контактами

В качестве канала проводимости выступает суперъячейка исследуемого наноматериала. В рамках квантовой теории электронного транспорта предполагается, что до соединения с каналом проводимости электроны в контактах истока и стока описываются волновыми функциями $\{\Phi_1\}$, $\{\Phi_2\}$, удовлетворяющими уравнениям Шредингера для изолированных контактов:

$$[EI - H_1 + i\eta]\{\Phi_1\} = \{S_1\} \text{ и } [EI - H_2 + i\eta]\{\Phi_2\} = \{S_2\} \quad (1.21)$$

где $[H_1]$ и $[H_2]$ — это гамильтонианы первого и второго контактов, соответственно; матрицы $\{S_1\}$ и $\{S_2\}$ описывают возбуждение проводящего канала электронными волнами, исходящими из контактов истока и стока соответственно; $[I]$ — единичная матрица, то есть диагональная матрица с единицами на главной диагонали, E — энергия электронов. Для учета диссипации в уравнения (1.21) введена бесконечно малая положительная величина, умноженная на единичную матрицу: $[\eta] = 0^+[I]$. При соединении канала проводимости с контактами истока и стока, как показано на рисунке 1.2, электронные состояния контактов увеличивают амплитуду волновой функции $[\psi]$, которая, в свою очередь, порождает рассеиваемые волны $\{\chi_1\}$ и $\{\chi_2\}$ в контактах истока и стока соответственно.

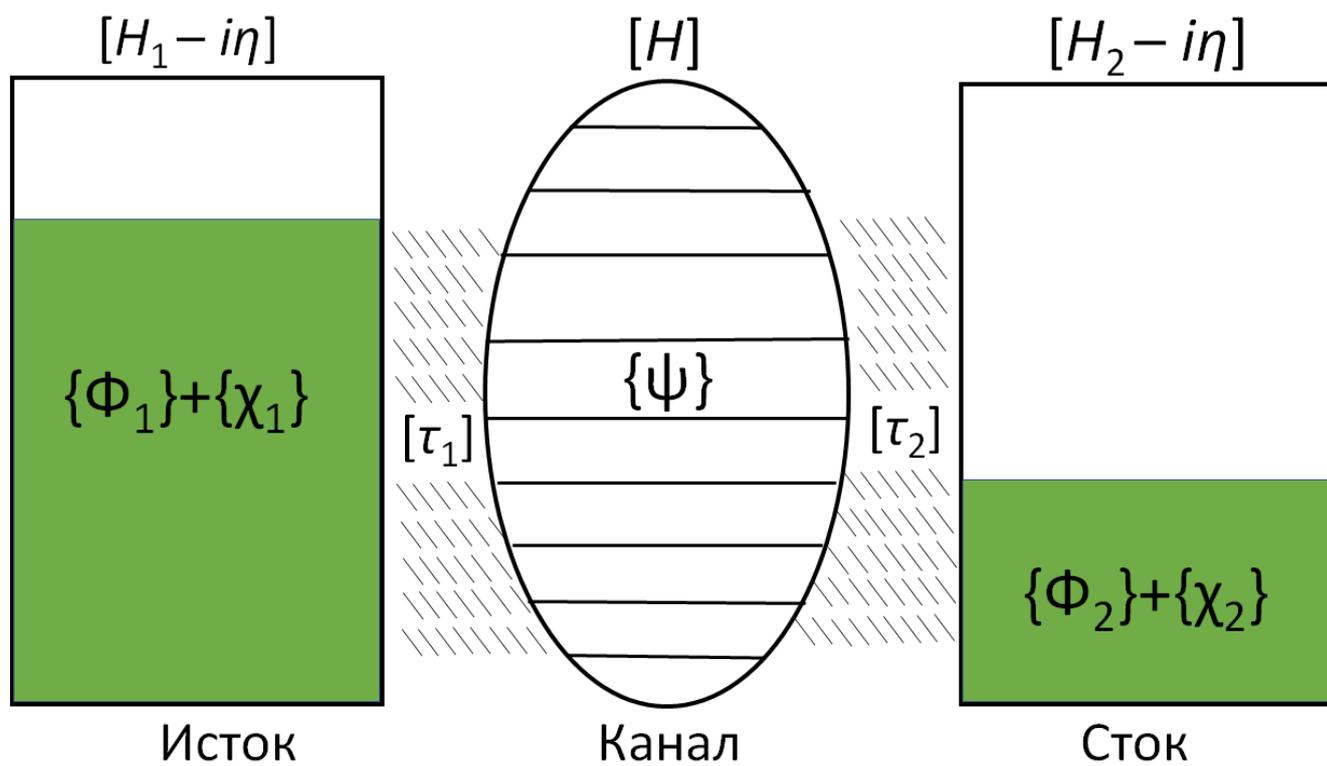


Рисунок 1.2 – Проводящий канал, соединенный с двумя контактами [29].

В этом случае полная волновая функция будет удовлетворять комбинированному уравнению Шредингера для составной системы, состоящей из первого контакта, проводящего канала (или исследуемой структуры) и второго контакта. Соответствующее уравнение можно записать в виде трехблочной матрицы:

$$\begin{pmatrix} EI - H_1 + i\eta & -\tau_1^+ & 0 \\ -\tau_1 & EI - H & -\tau_2 \\ 0 & -\tau_2^+ & EI - H_2 + i\eta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Phi_1 + \chi_1 \\ \psi \\ \Phi_2 + \chi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_1 \\ 0 \\ S_2 \end{pmatrix}, \quad (1.22)$$

где матрица $[H]$ описывает гамильтониан проводящего канала; $[\tau_1]$ и $[\tau_2]$ – матрицы, описывающие взаимодействие канала с истоком и стоком соответственно; $[\tau_1^+]$ и $[\tau_2^+]$ – эрмитово сопряженные матрицы; τ – время, затрачиваемое электроном на преодоление пути от одного контакта до другого. Выполняя стандартные матричные преобразования из первого и последнего уравнений системы (1.22) можно получить

$$\{\chi_1\} = G_1 \tau_1^+ \{\psi\} \text{ и } \{\chi_2\} = G_2 \tau_2^+ \{\psi\}, \quad (1.23)$$

где

$$G_1 = [EI - H_1 + i\eta]^{-1} \text{ и } G_2 = [EI - H_2 + i\eta]^{-1} \quad (1.24)$$

есть функции Грина изолированных контактов. Используя уравнения (1.23) для исключения $\{\chi_1\}$ и $\{\chi_2\}$ из второго уравнения системы (1.22), приходим к уравнению следующего вида

$$[EI - H - \Sigma_1 - \Sigma_2] \{\psi\} = \{S\}, \quad (1.25)$$

где

$$\Sigma_1 = \tau_1 G_1 \tau_1^+ \text{ и } \Sigma_2 = \tau_2 G_2 \tau_2^+ \quad (1.26)$$

есть матрицы собственно-энергетических функций. Соответствующие матрицы уширения энергетических уровней, возникающего при взаимодействии с контактами, даются выражениями

$$\Gamma_1 = \tau_1 A_1 \tau_1^+ \text{ и } \Gamma_2 = \tau_2 A_2 \tau_2^+, \quad (1.27)$$

где $A_1 \equiv i[G_1 - G_1^+]$ и $A_2 \equiv i[G_2 - G_2^+]$ – спектральные функции первого и второго изолированных контактов соответственно, $G_{1,2}^+$ и $G_{1,2}$ – опережающая и запаздывающая матрицы Грина первого и второго контактов. Вектор-столбец

$$\{S\} \equiv \tau_1 \{\Phi_1\} + \tau_2 \{\Phi_2\} \quad (1.28)$$

представляет собой сумму слагаемых-источников $\tau_1 \{\Phi_1\}$ (от контакта истока) и $\tau_2 \{\Phi_2\}$ (от контакта стока), как показано на рисунке 1.5.

Для нахождения матрицы плотности определим функцию Грина в проводящем канале следующим образом:

$$G \equiv [EI - H - \Sigma_1 - \Sigma_2]^{-1}. \quad (1.29)$$

Будем ее использовать для выражения волновой функции в проводящем канале в терминах слагаемых источников $\{S\}$ из уравнения (1.25):

$$\{\psi\} = G\{S\} \rightarrow \{\psi\}\{\psi\}^+ = G\{S\}\{S\}^+ G^+. \quad (1.30)$$

Необходимо обратить внимание на то, что в выражении

$$SS^+ = \tau_1 \Phi_1 \Phi_1^+ \tau_1^+ + \tau_2 \Phi_2 \Phi_2^+ \tau_2^+ + \tau_1 \Phi_1 \Phi_2^+ \tau_2^+ + \tau_2 \Phi_2 \Phi_1^+ \tau_1^+$$

перекрестные слагаемые $\tau_1 \Phi_1 \Phi_2^\dagger \tau_2^\dagger + \tau_2 \Phi_2 \Phi_1^\dagger \tau_1^\dagger$ равны нулю, поскольку Φ_1 и Φ_2 – это волновые функции в контактах истока и стока, которые не связаны с каналом, т.е. физически удалены друг от друга и не взаимодействуют. Диагональные слагаемые вычисляются следующим образом:

$$\{\Phi_1\}\{\Phi_1^\dagger\} \rightarrow \int \left(\frac{dE}{2\pi}\right) f_1(E)[A_1(E)], \quad (1.31a)$$

$$\{\Phi_2\}\{\Phi_2^\dagger\} \rightarrow \int \left(\frac{dE}{2\pi}\right) f_2(E)[A_2(E)]. \quad (1.31a)$$

Из формул (1.31) при помощи выражения $\{\psi\}\{\psi\}^\dagger = G\{S\}\{S\}^\dagger G^\dagger$ можно записать матрицу плотности как

$$\rho = \int \left(\frac{dE}{2\pi}\right) \{[G\tau_1 A_1 \tau_1^\dagger G^\dagger]f_1 + [G\tau_2 A_2 \tau_2^\dagger G^\dagger]f_2\}. \quad (1.32)$$

1.7 Расчет электропроводности и функции пропускания электронов

В рамках теории Ландауэра-Буттикера выражение для тока через канал записывается следующим образом (с постоянной Планка $\hbar = 2\pi\hbar$)

$$I = \frac{q}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} T(E)[f_1(E) - f_2(E)] dE, \quad (1.33)$$

где величина

$$T(E) \equiv Tr[\Gamma_1 A_2] = Tr[\Gamma_2 A_1] = Tr[\Gamma_1 G \Gamma_2 G^\dagger] = Tr[\Gamma_2 G \Gamma_1 G^\dagger] \quad (1.34)$$

называется функцией или коэффициентом пропускания (прозрачности) (далее функция пропускания). С физической точки зрения ток в выражении (1.21) можно рассматривать в виде разности двух встречных потоков, идущих из истока и стока, как это изображено на рисунке 1.3. Данную структуру можно рассматривать как «полупроницаемую» мембрану, разделяющую два электронных резервуара (исток и сток), а функция $T(E)$ будет определять проницаемость этой мембраны для электронов с энергией E . В случае когерентного транспорта функция $T(E)$ управляет двумя встречными потоками.

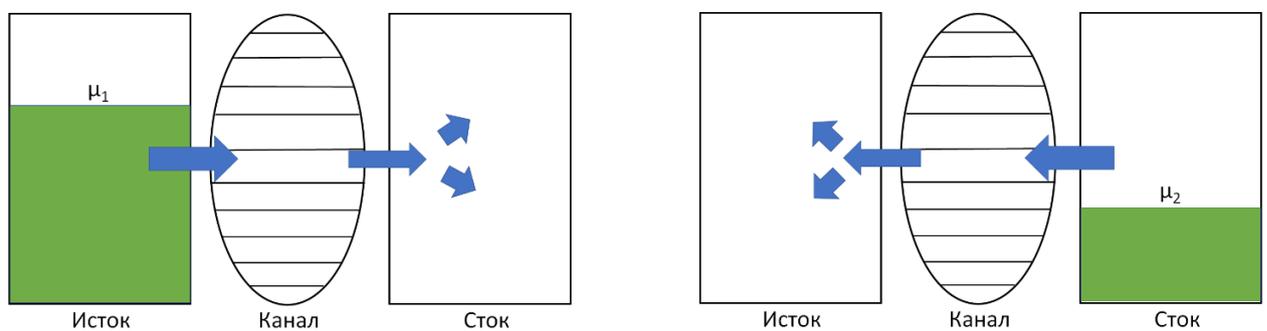


Рисунок 1.3 – Схема представления полного тока, протекающего через исследуемую структуру в виде разности двух противоположно направленных потоков электронов: первый поток (слева на рисунке), для которого $f_2 = 0$, направлен от истока к стоку, второй поток (справа на рисунке), для которого $f_1 = 0$, направлен от стока к истоку. При этом μ_1 и μ_2 – положения уровня Ферми для истока и стока при приложенном напряжении V [29].

1.7.1 Метод функции пропускания

В рамках метода функции пропускания (иногда называемом в литературе методом Ландауэра) предполагается, что проводящий канал соединяется с контактами двумя однородными электродами, которые можно рассматривать в виде квантовых проволок с большим числом мод, или энергетических подзон, для которых определены зависимости $E(k)$ (рисунок 1.4). Это позволяет определить S -матрицу исследуемой структуры по аналогии с тем, как это делается в задачах о микроволновых волноводах при определении матрицы передачи T , где элемент t_{nm} этой матрицы описывает амплитуду преобразования m -й моды, падающей на электрод 1 и проходящей через структуру в n -ю моду на электроде 2. Используя этот подход, ток будет описываться выражением (1.33) с функцией пропускания, определяемой формулой вида

$$T(E) = \sum_m \sum_n |t_{nm}|^2 = \text{Tr}[tt^+]. \quad (1.35)$$

Данный подход, основанный на довольно простых предположениях, позволяет рассчитать функцию пропускания при изучении рассеяние электронов.

1.7.2 Формула Ландауэра

В качестве основополагающего подхода к проблеме транспорта электронов теория рассеяния впервые была использована Ландауэром, который указал на наличие фундаментальной связи между электрической проводимостью и функцией пропускания. Введём в рассмотрение две различные функции Ферми для описания контактов истока и стока:

$$f_1(E) \equiv f_0(E - \mu_1) = \frac{1}{\exp\left[\frac{E - \mu_1}{k_B T}\right] + 1}, \quad (1.36)$$

$$f_2(E) \equiv f_0(E - \mu_2) = \frac{1}{\exp\left[\frac{E - \mu_2}{k_B T}\right] + 1}. \quad (1.37)$$

Исходя из формулы (1.33) и используя выражения (1.36), (1.37), можно получить основное соотношение для полного тока через проводящую структуру:

$$I = (q/h) \int_{-\infty}^{+\infty} T(E)[f_0(E - \mu_1) - f_0(E - \mu_2)] dE. \quad (1.38)$$

В равновесном состоянии ток равен нулю, поскольку $\mu_1 = \mu_2$. Небольшое по величине приложенное напряжение V меняет функции $T(E)$, μ_1 и μ_2 , поэтому в первом приближении ток можно записать в виде

$$I \approx (q/h) \int_{-\infty}^{+\infty} \delta T(E)[f_0(E - \mu_1) - f_0(E - \mu_2)] dE + \\ + (q/h) \int_{-\infty}^{+\infty} T(E) \delta[f_0(E - \mu_1) - f_0(E - \mu_2)] dE, \quad (1.39)$$

где символ δ означает малое изменение. Первое слагаемое в правой части выражения (1.39) равно нулю, а второе можно представить в виде

$$I \approx (q^2 V/h) \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-\frac{\partial f_0(E)}{\partial E}\right)_{E=\mu} dE. \quad (1.40)$$

В связи с вышеизложенным формулу для проводимости (электропроводности) можно записать как

$$G = (q^2/h) T_0, \quad (1.41)$$

$$T_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} T(E) F_T(E - \mu) dE, \quad (1.42)$$

где F_T — функция теплового уширения энергетических уровней, определяемая выражением:

$$F_T(E) \equiv -\frac{df_0}{dE} = \frac{1}{4k_B T} \operatorname{sech}^2\left(\frac{E}{2k_B T}\right), \quad (1.43)$$

где k_B — постоянная Больцмана, T — температура. Функция $F_T(E)$ имеет острый пик шириной $k_B T$ вблизи значения $E = \mu$ (рисунок 1.5). Вычисления функции пропускания $T(E)$ и электропроводности G проводились с помощью программного пакета Kvazar-Mizar [30, 31].

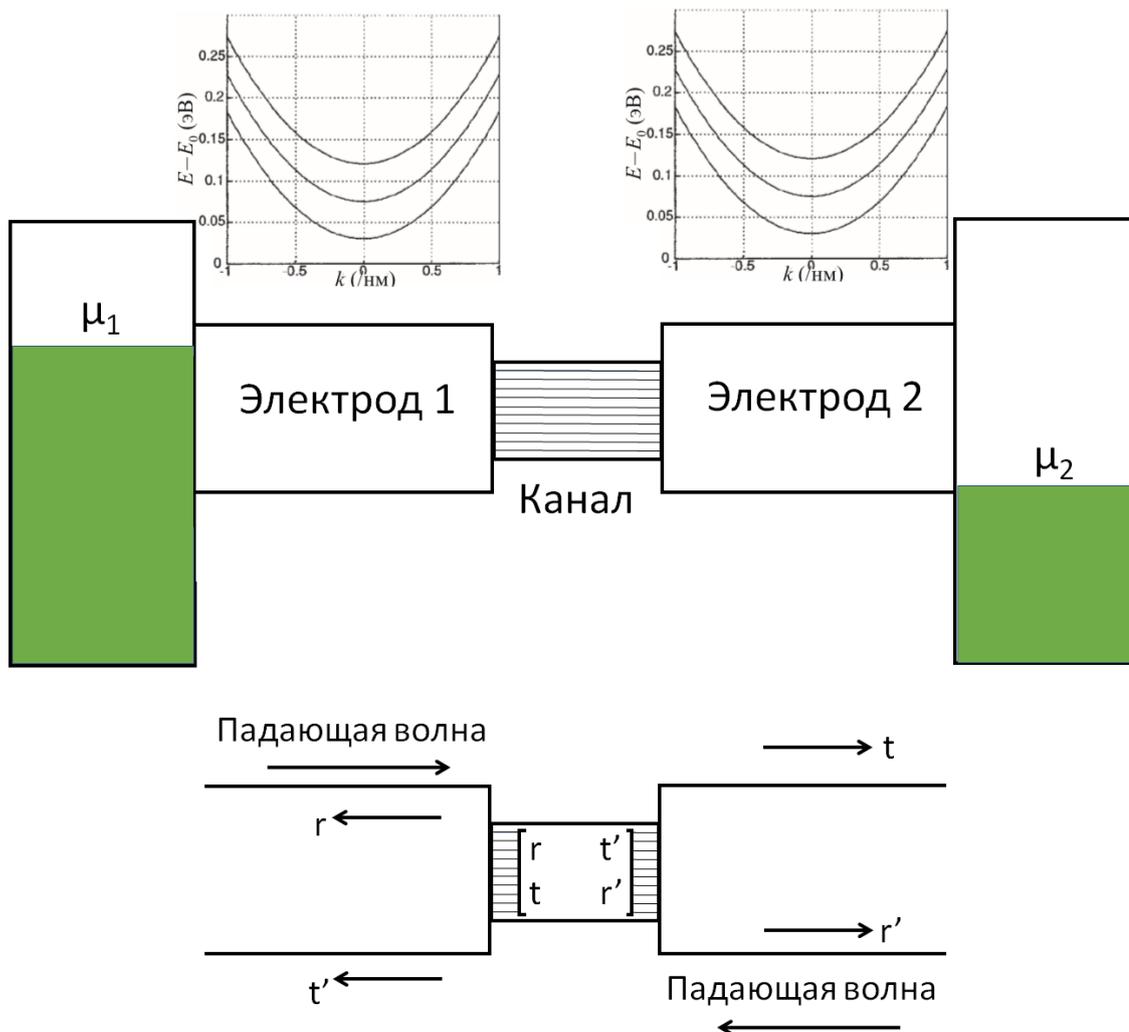


Рисунок 1.4 – Схема, иллюстрирующая работу метода функции пропускания и его аналогию с методом определения матрицы передачи при рассмотрении микроволновых волноводов: соединенные с проводящим каналом однородные электроды рассматриваются в виде квантовых проволок с большим числом мод, или энергетических подзон с определенными зависимостями $E(k)$ [29]

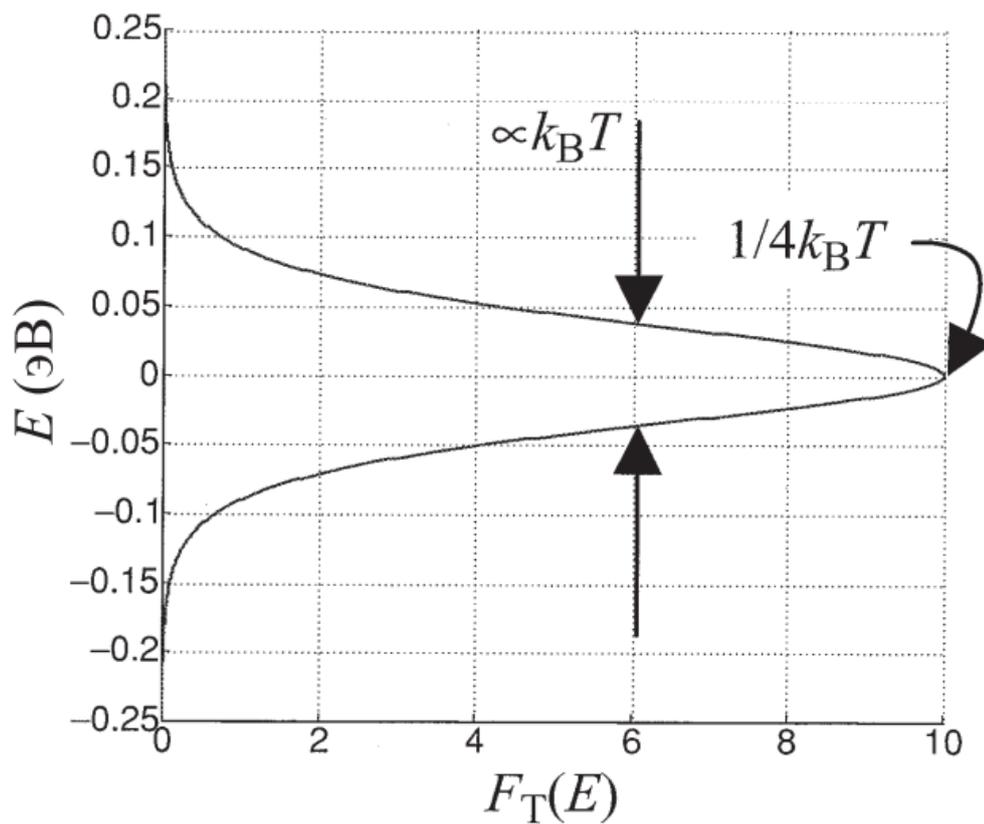


Рисунок 1.5 – График функции температурного уширения $F_T(E)$, построенный при значении $k_B T = 0.025$ эВ [29]

1.8 Методика ускорения расчета функции пропускания электронов для планарных структур

Следует отметить, что натурные измерения электропроводности НСГ на нано-/микроуровнях достаточно сложны. Теоретическое исследование электропроводности затруднено из-за большого количества атомов в суперъячейке НСГ. Действительно, суперъячейка НСГ содержит $200 \div 400$ атомов и более. Для преодоления этой проблемы используется высокоэффективный метод точного расчета электропроводности G композитных пленок [21] при использовании малого количества k -точек первой зоны Бриллюэна.

Метод заключается в выполнении следующих шагов:

1. Расчет функций пропускания электронов $T_I(E, k)$ для грубого разбиения по k — волновым векторам (E — энергия). В результате получается семейство кривых, имеющих ступенчатый вид.
2. Уточнение границ перехода между ступеньками функции $T_I(E, k)$ для каждой точки обратного пространства.
3. Нахождение дополнительных промежуточных точек при изменении $T_I(E, k)$ более, чем на «1».
4. Соединение отрезками ближних по энергии E точек, обладающих одним и тем же значением T_I для соседних ступенчатых кривых. Каждой кривой соответствует одно значение волнового вектора (точки k обратного пространства). Все точки k в расчете функции пропускания тонкой пленки принадлежат одному отрезку, а соседними для текущей точки считаются одна (в случае краев отрезка) или две (во всех остальных случаях) ближайшие на отрезке.
5. Добавление дополнительных точек на отрезки между соседними ступенчатыми кривыми.
6. Построение интерполирующей функции $F(E, k)$ для всех точек. Поскольку k может быть выражено числом, а не вектором, то данная функция двумерна для тонкой пленки — каждой паре (E, k) ставится в соответствие одно

значение функции пропускания. Таким образом, получается двумерная картина функции пропускания.

7. Определение областей, в которых необходимы дополнительные расчёты. Это реализуется по градиенту функции пропускания $T_1(E, k)$. Переходы между значениями функции пропускания электронов должны быть настолько резкими, насколько возможно. Если переходы плавные, то в данной области рассмотрено недостаточное количество точек.

8. Расчет функции пропускания электронов $T_2(E, k)$ для областей, выявленных на шаге 7. На данном шаге интервалы энергии E и волновых векторов k отличаются от первоначальных интервалов на шаге 1. Новые точки добавляются к начальным точкам кривых $T_1(E, k)$ и процедура повторяется, начиная с первого шага.

1.9 Метод Монкхорста-Пака

Многие расчеты кристаллических структур включают интегрирование волновых функций Блоха либо по всей зоне Бриллюэна, либо по определенным участкам. Последний случай возникает, например, при усреднении по состояниям в пределах уровня Ферми. Для оптимизации вычислений полезно вычислять эти функции только в тщательно выбранном наборе точек в зоне Бриллюэна. Это становится более актуальным в сложных расчетах, где используемые вычислительные ресурсы для каждой точки ЗБ значительны.

Количество k -точек необходимые для точных расчетов, зависит от электронного строения материала, симметрии, размера и размерности ячейки. При интегрировании вблизи уровня Ферми для систем с малой и нулевой энергетической щелью нужно использовать большое количество k -точек, в то время как для систем с широкой энергетической щелью достаточно указывать несколько k -точек. Фактическое количество k -точек также будет зависеть от любых симметрий моделируемой системы.

Большие размеры системы в реальном пространстве означают малые размеры ее образа в обратном пространстве, поэтому интеграл по k находится по меньшей области обратного пространства, и в таком случае достаточно выбрать лишь несколько k -точек. Размерность системы также влияет на уменьшение объема расчетов. Если рассматриваемая система не является периодической, например, жидкость или газ, то достаточно одной k -точки во всех направлениях (точка $\Gamma - 1 \times 1 \times 1$). Для 1D и 2D объектов можно выбрать более широкий набор k -точек в том направлении, в котором существует периодичность. Например, для углеродных нанотрубок можно применить следующий набор $1 \times 1 \times 48$ (периодичность вдоль оси z), для листа графена – $24 \times 24 \times 1$ (периодичность вдоль осей x и y). Для 3D ячеек нужно использовать набор k -точек по всем трем направлениям, например, $12 \times 12 \times 12$ для графита.

Наиболее популярной схемой для генерации набора k -точек является схема Монкхорста-Пака [32], которая позволяет равномерно распределять наборы k -точек вдоль осей:

$$k_{n_1, n_2, n_3} = \sum_{i=1}^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} b_i, n_i = 1, \dots, N_i, \quad (1.44)$$

где N_i – число k -точек вдоль каждого направления, b_i – примитивные векторы обратной решетки.

1.10 Молекулярная механика с силовым полем UFF

В рамках метода молекулярной механики под силовым полем в математическом смысле принято понимать систему потенциальных функций, используемых для нахождения поверхности потенциальной энергии атомарной системы. Эти функции содержат набор числовых параметров, подбираемых таким образом, чтобы обеспечивать условия наилучшего согласования рассчитанных и определенных экспериментально характеристик атомарных систем. К числу таких

параметров относят равновесные длины связей между атомами, значения валентных углов и парциального заряда, энтальпию образования, а также силовые константы.

При описании модификации поверхности пленок НСГ молекулами H_2O и NH_3 в сочетании с методом SCC-DFTB использовалось универсальное силовое поле (UFF) для корректного с физической точки зрения учета взаимодействия ван-дер-Ваальса между атомами. Поле UFF представляет собой полноатомное силовое поле, которое содержит параметры для всех элементов периодической системы с атомным номером меньше 103. Это позволяет его использовать для описания широкого класса систем, в том числе органических молекул [33], соединений основной группы [34] и комплексов металлов [35].

Потенциальная энергия в модели силового поля UFF записывается в виде суммы вкладов, определяющих взаимодействия между ковалентно связанными и ковалентно связанными атомами:

$$E = E_R + E_\theta + E_\varphi + E_\omega + E_{vdW} + E_{el}. \quad (1.45)$$

Взаимодействия между ковалентно связанными атомами описываются слагаемыми E_R (энергия деформации ковалентных связей), E_θ (энергия искажения валентных углов), E_φ (энергия искажения двугранных или торсионных углов) и E_ω (энергия искажения плоских групп и псевдоторсионных углов). Взаимодействие между ковалентно не связанными атомами описывается слагаемыми E_{vdW} (энергия взаимодействия ван-дер-Ваальса) и E_{el} (энергия электростатического взаимодействия).

Энергия деформации ковалентных связей E_R определяется выражением вида:

$$E_R = \frac{1}{2} k_{IJ} (r - r_{IJ})^2, \quad (1.46)$$

где k_{IJ} – силовая константа, r_{IJ} – равновесная длина ковалентной связи между атомами с номерами I и J , r – текущая длина ковалентной связи.

Энергия искажения валентных углов E_θ записывается в виде разложения в ряд Фурье в косинусной форме:

$$E_\theta = K_{IJK} \sum_{n=0}^m C_n \cos n\theta, \quad (1.47)$$

где K_{IJK} – силовая константа, коэффициенты C_n выбираются таким образом, чтобы обеспечить минимум энергии при равновесном значении валентного угла θ , образованного атомами с номерами I, J, K , $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

Энергия E_φ искажения двугранных углов, образованных связями между атомами с номерами I, J и с номерами K, L , с общей (центральной) связью JK определяется следующим выражением:

$$E_\varphi = K_{IJKL} \sum_{n=0}^m C_n \cos n\varphi_{IJKL}, \quad (1.48)$$

силовая константа K_{IJKL} и коэффициенты в разложении ряда Фурье C_n определяются вращательным барьером V_φ , периодичностью потенциала и равновесным значением угла φ , $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

Выражение для энергии искажения плоских групп и псевдоторсионных углов E_ω имеет вид:

$$E_\omega = K_{IJKL} (C_0 + C_1 \cos \omega_{IJKL} + C_1 \cos 2\omega_{IJKL}), \quad (1.49)$$

где K_{IJKL} — силовая константа, ω_{IJKL} — угол между осью IL и плоскостью IJK (I, J, K, L – номера атомов).

Энергия взаимодействия ван-дер-Ваальса атомов, не связанных ковалентными связями, описывается потенциалом Леннарда–Джонса:

$$E_{vdW} = D_{IJ} \left\{ -2 \left[\frac{x_{IJ}}{x} \right]^6 + \left[\frac{x_{IJ}}{x} \right]^{12} \right\}, \quad (1.50)$$

где D_{IJ} – глубина потенциальной ямы, x_{IJ} – длина связи ван-дер-Ваальса.

Энергия электростатического взаимодействия задается кулоновским потенциалом вида:

$$E_{el} = 332.0637(Q_i Q_j / \varepsilon R_{ij}), \quad (1.51)$$

где Q_i и Q_j – парциальные заряды на атомах, ε – диэлектрическая проницаемость среды, R_{ij} – расстояние между атомами i и j .

Апробация описанного подхода проводилась на примере изучения графеновых наноблистеров, взаимодействующих с водородом [6*,8*-12*]. С его помощью было показано, что атомный каркас графеновой блистерной структуры при наличии водорода сохраняет свою энергетическую устойчивость.

Заключение к первой главе

В данной главе описаны теоретические основы используемых в работе методов компьютерного моделирования атомной структуры немодифицированных и модифицированных пленок НСГ и прогнозирования их электронных и электропроводных свойств: метод SCC-DFTB, теория Ландауэра-Буттикера, молекулярная механика с силовым полем UFF. Выбор метода SCC-DFTB для расчета энергии многоэлектронной системы обусловлен многоатомностью (тысяча и более атомов в ряде случаев) рассматриваемых суперъячеек пленок НСГ, а также возможностью учета с его помощью влияние флуктуаций электронной плотности заряда в процессе взаимодействий между атомами. Выбор силового поля UFF для

описания ван-дер-ваальсовых взаимодействий между поверхностью НСГ и модифицирующими молекулами обусловлен его универсальной параметризацией, позволяющей рассматривать широкий класс атомарных структур и соединений для всех элементов периодической системы с атомным номером меньше 103.

Наряду с кратким изложением физико-математического аппарата, лежащего в основе каждого из упомянутых выше методов, также описан ряд используемых в диссертации вычислительных методик и процедур, таких как процедура оптимизации атомной структуры (поиска равновесного по энергии состояния) с использованием метода сопряженных градиентов, методика расчета энергии Ферми, методика ускоренного вычисления функции пропускания электронов для планарных структур в случае многоатомных суперъячеек и схема Монкхорста-Пака для генерации набора k -точек при интегрировании по зоне Бриллюэна.

Глава 2 Атомная структура и топологическое управление электронными свойствами и электропроводностью наносетчатого графена с круглыми отверстиями

В настоящее время все больше применений находит новая уникальная структурная производная графена, называемая наносетчатым графеном (НСГ) [36-42]. Наносетчатый графен представляет собой монослой графена с наноразмерными отверстиями, расположенными как регулярно, так и нерегулярно, на некотором расстоянии друг от друга (расстояние варьируется от ~ 1 нм до нескольких микрон). Эти тонкие пленки являются полупроводниками с возможностью регулирования величиной запрещенной зоны посредством контроля периодичности и формы отверстий [43]. Эти 2D-структуры применяются при изготовлении полевых транзисторов, обеспечивая ток почти в 100 раз больше по сравнению с аналогичными устройствами на основе графеновых нанолент [44]. Также НСГ очень перспективен в качестве электродного материала суперконденсаторов и ионно-литиевых батарей, что обусловлено его сетчатостью, которая позволяет ионам лития свободно проникать внутрь электрода [45-47]. Также сетчатая структура НСГ предопределяет применение этого материала в качестве высокоэффективных мембран для разделения различных газов в составе смесей [48], и для очищения воды [49-51]. Кроме уже перечисленных достоинств, НСГ обладает некоторыми уникальными физическими и химическими свойствами, которые ему обеспечивает модификация краевых атомов отверстий посредством присоединения к ним различных функциональных групп, таких как карбоксильные группы COOH , аминные группы NH_2 , гидроксильные группы OH , а также присоединением атомов кислорода, водорода и других. Модификация краёв отверстий приводит к значительному расширению спектра функциональных применений наносетчатого графена, в связи, с чем подобная модификация и называется функционализацией.

Основными параметрами НСГ, то есть *характеристическими параметрами* (включая метрические и топологические), являются: 1) *периодичность*

отверстий (один из метрических параметров) – расстояние между центрами соседних отверстий; 2) **ширина шейки** (другой метрический параметр) – наименьшее расстояние между атомами соседних отверстий; 3) **геометрическая форма отверстий** (топологический параметр). Надо сразу отметить, что по третьему – **топологическому параметру**, выделяют сразу несколько различных типов НСГ: с круглым типом отверстия; треугольным; прямоугольным [52-56]; и произвольным видом отверстия [57-60]. Все названия типов отверстия носят условный характер, поскольку, например, точно круглых отверстий не может существовать для атомной сетки. Наиболее часто синтезируемыми являются НСГ с круглыми отверстиями и отверстиями произвольной формы, которые как правило представляют собой «рваные» дыры в монослое графена [57-60]. В ряде работ показано, что именно НСГ с отверстиями указанных двух типов более перспективны с позиции контроля электронных свойств. Так в работе [52] с помощью детального *in silico* DFT-исследования зависимости энергетической щели зонной структуры от ширины шейки показали, что НСГ с круглыми отверстиями имеют наибольшую энергетическую щель по сравнению с НСГ, топология которых определяется треугольными и прямоугольными отверстиями. В работе [61] установлено, что НСГ с круглыми отверстиями обладает высокой механической стабильностью. Результаты исследований, представленные в работе [62], показывают, что НСГ с круглыми отверстиями обладает изотропными упругими свойствами, в отличие от НСГ с эллиптическими отверстиями. Еще одно преимущество НСГ с круглыми отверстиями состоит в том, что на базе именно таких структур можно выращивать нанотрубки различной хиральности [63,64]. Так, например, ранее было показано, что в отверстиях круглой формы размером $\sim 0.8 \div 1.2$ нм энергетически выгоден процесс роста одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) (6,6) и (9,9) [65,66].

2.1 Атомная структура наносетчатого графена: модели суперъячеек с различными метрическими характеристиками

Для построения моделей суперъячеек НСГ взяты за основу экспериментально выявленные метрические параметры НСГ с нанометровыми круглыми отверстиями и наименьшим их периодом [67,68]: ширина шейки – в пределах 1.0÷1.2 нм; диаметр отверстия – 1÷5 нм. Как отмечалось выше, отверстия НСГ не являются чётко круглыми, а имеют форму, близкую к кругу.

В ходе исследований было установлено, что энергетически выгодной суперъячейкой минимальных размеров является суперъячейка НСГ с диаметром отверстия 1.2 нм, шириной шейки 0.74 нм вдоль направления «зигзаг» и шириной шейки 0.99 нм вдоль направления «кресло» листа графена. На рисунке 2.1 показан фрагмент пленки исследуемого НСГ. Красным цветом выделена суперъячейка. Таким образом, размер *минимальной суперъячейки* характеризуется следующими геометрическими параметрами: в направлении X (направление «зигзаг») – 2.46 нм; в направлении Y (направление «кресло») – 2.55 нм.

На основе построенной энергетически стабильной минимальной суперъячейки создан **целый ряд суперъячеек** НСГ бóльшего размера. На рисунке 2.2 (а) изображены минимально-возможные структурные фрагменты графена для увеличения ширины шейки в направлениях X и Y: $\Delta W_X = 0.24$ нм и $\Delta W_Y = 0.42$ нм. На рисунке 2.2 (б) продемонстрированы установленные минимальные значения ширины шейки вдоль направления «зигзаг» (W_X) и вдоль направления «кресло» (W_Y). Новые суперъячейки создавались по следующему принципу: 1) изменялась ширина шейки W_X от 0.74 нм до 5.18 нм с шагом ΔW_X , при этом ширина шейки W_Y оставалась неизменной и составляла 0.99 нм; 2) изменялась ширина шейки W_Y от 0.99 нм до 5.25 нм с шагом ΔW_Y , при этом ширина шейки W_X оставалась постоянной и равна 0.74 нм.

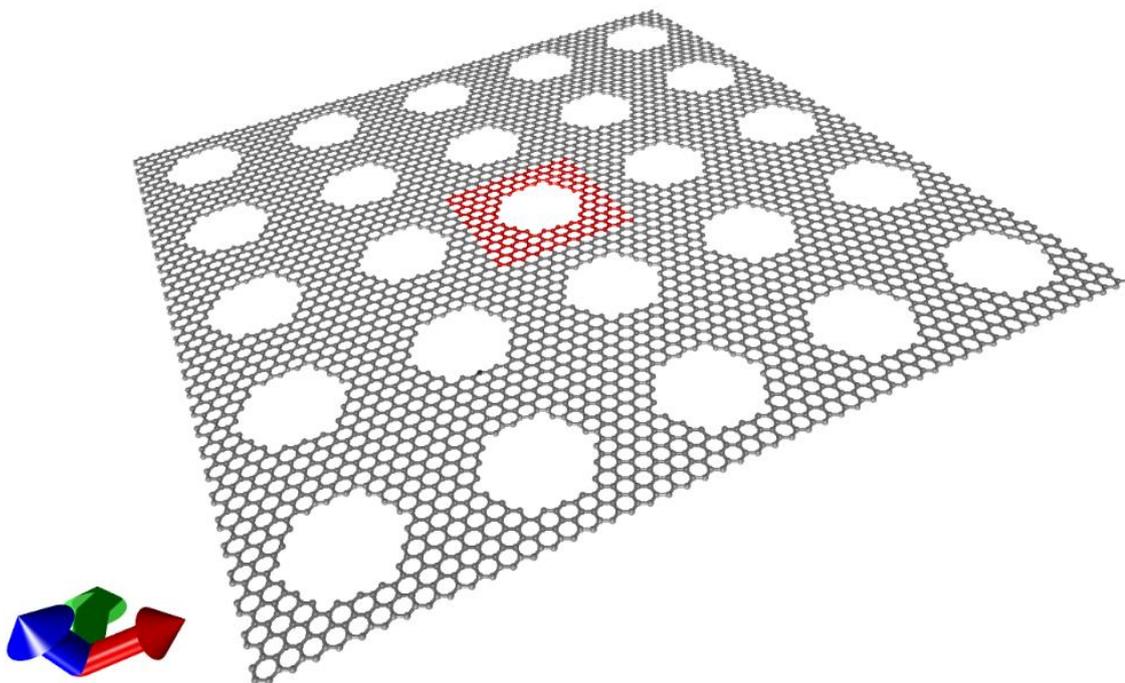


Рисунок 2.1 – Фрагмент пленки наносетчатого графена (красным выделена суперъчейка)

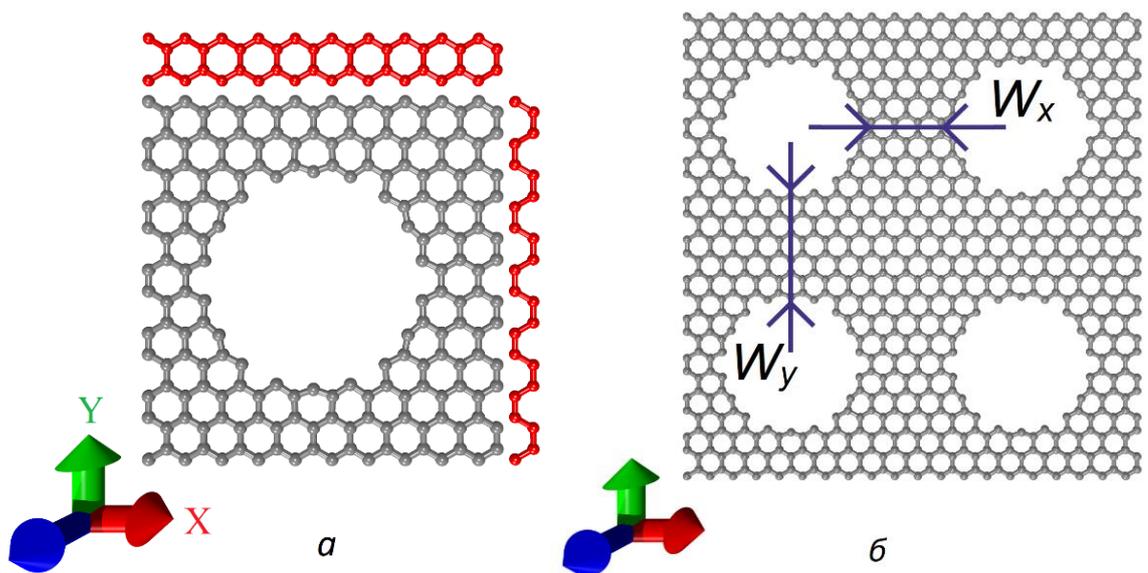


Рисунок 2.2 – (а) Суперъячейка НСГ с минимально-возможным шагом увеличения ширины шейки в направлениях «зигзаг» (ΔW_x) и «кресло» (ΔW_y); (б) ширина шейки вдоль направления «зигзаг» (W_x) и вдоль направления «кресло» (W_y)

Равновесные атомистические структуры всех суперъячеек были получены в результате применения квантового подхода DFTB и методов поиска глобального значения полной энергии, как было представлено в первой главе. В целом было построено 30 моделей равновесных конфигураций суперъячеек разных размеров.

2.2 Энергетические параметры наносетчатого графена

Основными энергетическими параметрами любого наноматериала являются: 1) ширина щели запрещённой зоны – энергетическая щель E_{gap} ; 2) уровень Ферми E_{F} (при ненулевой щели, располагающийся по середине щели, в случае проводящей структуры – совпадает с энергией Ферми); 3) плотность электронных состояний (DOS – density of electron states). Энергетическая щель E_{gap} рассчитывается как разность между энергиями дна зоны проводимости и потолка валентной зоны. Расчет энергии Ферми описан в первой главе, в пункте 1.3. Плотность электронных состояний рассчитывается с применением гауссова распределения. В таблице 2.1 и 2.2 представлены значения E_{gap} и E_{F} для суперъячеек моделей НСГ с различными значениями ширины шейки W_x и W_y . Как видно из таблицы, все варианты моделей НСГ характеризуются наличием энергетической щели, поэтому далее под E_{F} подразумевается не энергия, а уровень Ферми.

Важным моментом является выявление закономерности изменения DOS при последовательном увеличении ширины шейки в двух различных направлениях. С одной стороны, может быть выявлена изотропность или анизотропность электронных свойств, с другой – возможность контроля электронной проводимости с помощью топологии НСГ. На рисунке 2.3 (а,б) приведены профили DOS для трех моделей НСГ с разными значениями ширины шейки W при ее последовательном увеличении вдоль направления «зигзаг» и вдоль направления «кресло», соответственно. На рисунке 2.3 (в) показана тенденция изменения E_{gap} при изменении ширины шейки W_x .

Таблица 2.1 – Значения ширины шейки и энергетические параметры НСГ при увеличении ширины шейки W_x

W_x , нм	W_y , нм	E_F , эВ	E_{gap} , эВ
0.74	0.99	-4.73	0.06
0.99		-4.72	0.14
1.24		-4.71	0.37
1.48		-4.71	0.04
1.73		-4.71	0.13
1.98		-4.70	0.29
2.22		-4.70	0.03
2.46		-4.70	0.08
2.71		-4.70	0.27
2.96		-4.70	0.03
3.20		-4.70	0.07
3.45		-4.69	0.23
3.70		-4.69	0.03
3.94		-4.69	0.06
4.18		-4.69	0.19
4.44		-4.69	0.03
4.68		-4.69	0.06
4.92		-4.69	0.17
5.18		-4.69	0.03

Таблица 2.2 – Значения ширины шейки и энергетические параметры НСГ при увеличении ширины шейки W_Y

W_Y , нм	W_X , нм	E_F , эВ	E_{gap} , эВ
0.99	0.74	-4.73	0.06
1.42		-4.73	0.03
1.85		-4.72	0.02
2.28		-4.72	0.01
2.70		-4.72	0.03
3.13		-4.71	0.02
3.55		-4.71	0.01
3.98		-4.71	0.03
4.40		-4.70	0.02
4.83		-4.70	0.01
5.25		-4.69	0.03

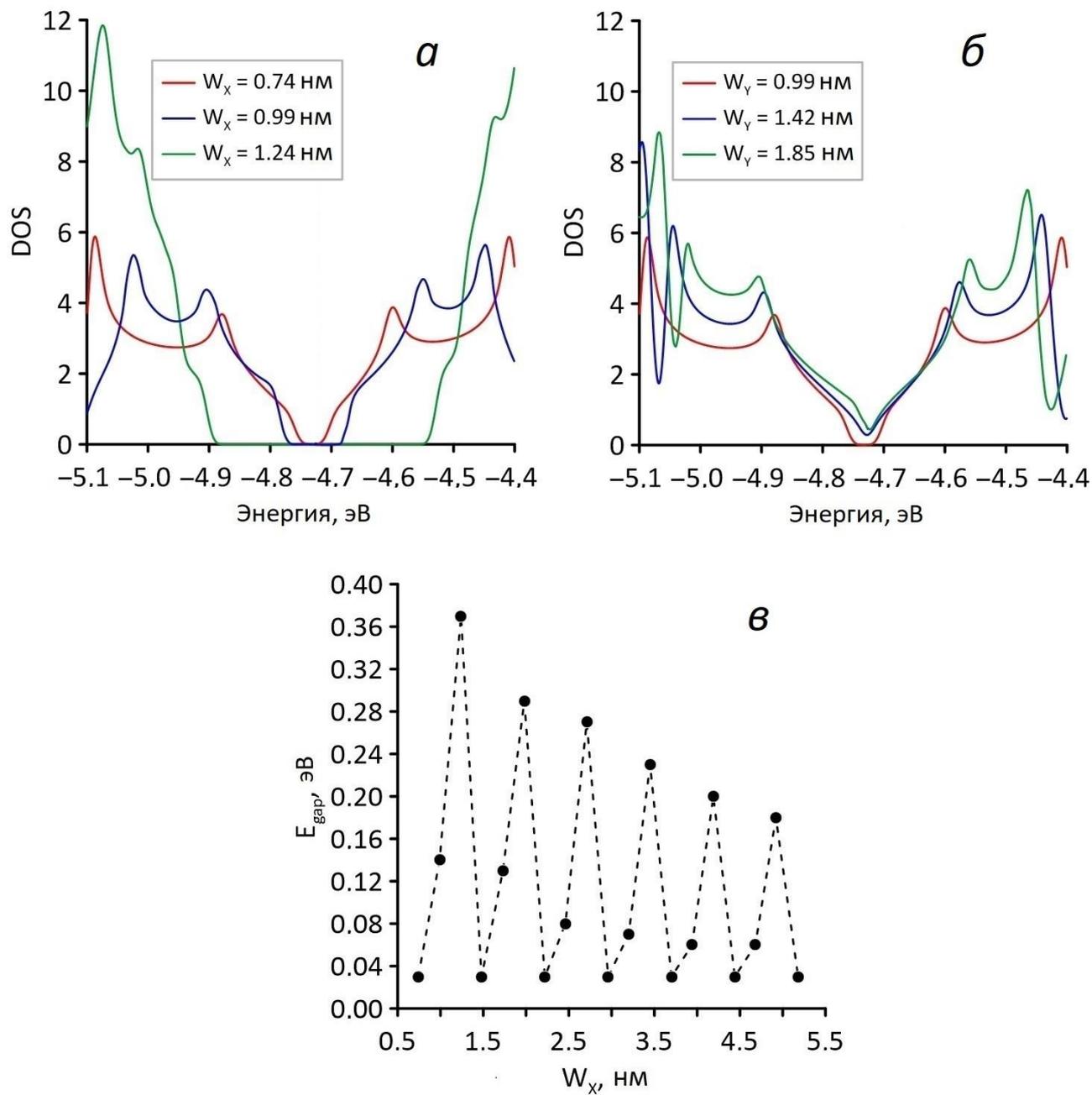


Рисунок 2.3 – Энергетические характеристики НСГ: (а) графики DOS при увеличении значения W_x ; (б) графики DOS при увеличении значения W_y ; (в) зависимость энергетической щели от величины W_x (направление «зигзаг»)

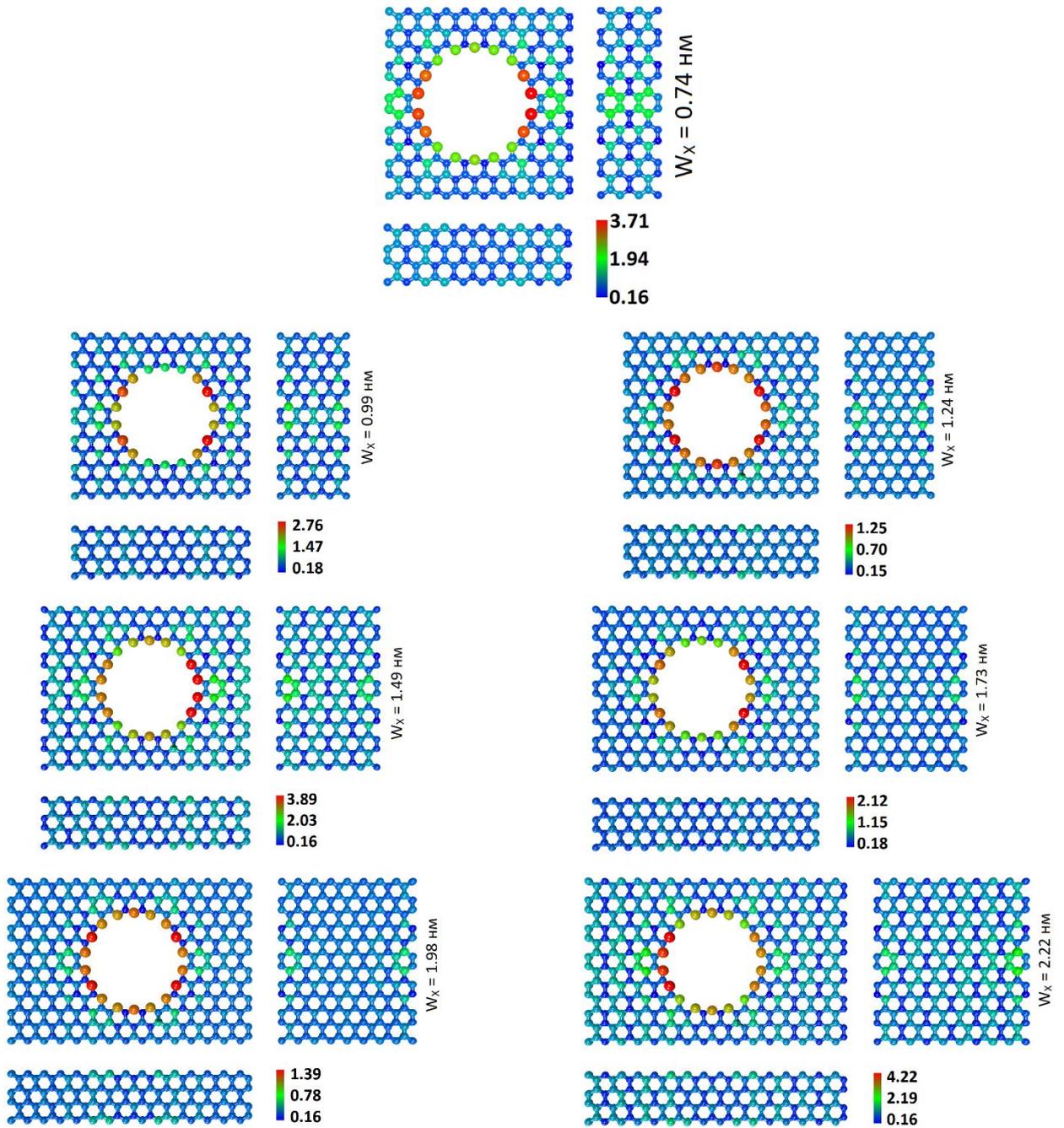
Из рисунка видно, что при последовательном увеличении ширины шейки вдоль направления «зигзаг» (W_X) величина E_{gap} изменяется скачкообразно в диапазоне от 0.03 до 0.37 эВ (рисунок 2.3 в). При этом, для значений $W_X = 0.25 \cdot N$ нм (где $N = 3, 6, 9$ и т.д.) величина E_{gap} остается равной 0.03 эВ. Наибольшего значения E_{gap} достигает при ширине шейки, равной 1.24 нм. Для всех случаев последовательного увеличения ширины шейки вдоль направления «кресло» (W_Y) E_{gap} изменяется в пределах 0.02 ± 0.01 эВ, как показано на рисунке 2.3 (б). Во всех рассмотренных случаях увеличения ширины шейки в направлениях X/Y положение уровня Ферми остаётся практически неизменным и соответствует величине -4.71 ± 0.02 эВ.

Таким образом, на основе анализа профилей DOS можно сделать вывод, что НСГ характеризуется анизотропией электронных свойств. Для того чтобы понять природу наблюдаемой анизотропии были рассчитаны карты распределения локальной плотности состояний (LDOS – local density of electron states) по атомам суперъячеек моделей НСГ в диапазоне энергий вблизи уровня Ферми, поскольку плотность состояний именно в этом интервале определяет электрофизические свойства наноматериала. Как было показано ранее для графена [69], в случае наличия дефектов в атомной структуре наблюдается сильная анизотропия поведения LDOS в интервале энергий вблизи уровня Ферми для атомов в области дефекта. LDOS на атоме с номером \mathbf{I} вычисляется по следующей формуле:

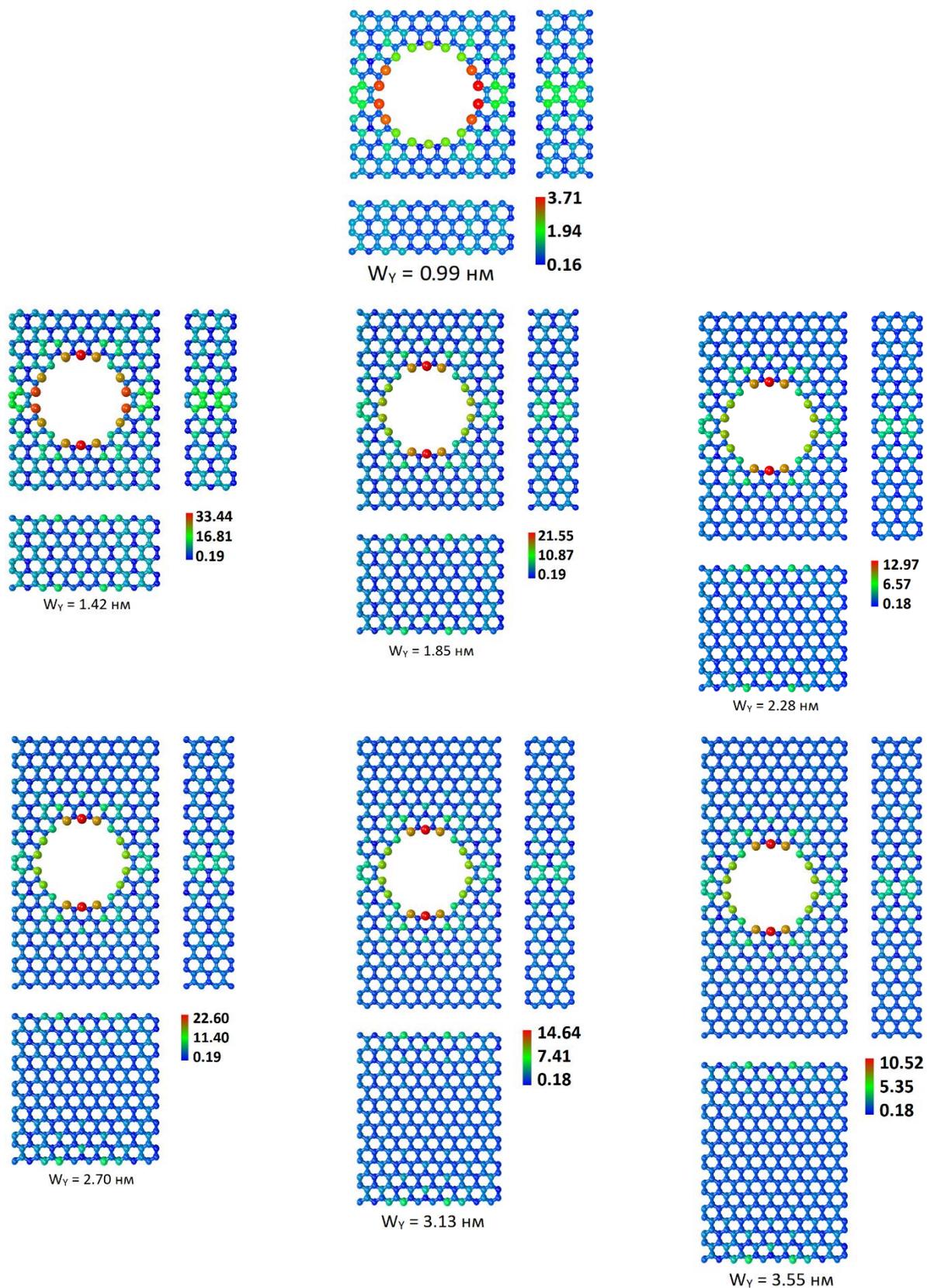
$$LDOS_{\mathbf{I}}(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_{i \in \mathbf{I}} G_{ii}^R(E) \quad (2.1)$$

где G^R – функция Грина, i – номер электронного облака атома с номером \mathbf{I} .

На рисунке 2.4 показаны карты распределения LDOS для различных значений ширины шейки суперъячеек моделей НСГ при последовательном увеличении ширины шейки вдоль направления «зигзаг» (рисунок 2.4 б) и вдоль направления «кресло» (рисунок 2.4 в). Цветовая палитра отображает значения LDOS. Единицы измерения LDOS, для удобства, выбраны относительными – в единицах величины LDOS для атома монослоя бездефектного графена ($3.1 \cdot 10^{-4}$ абсолютных единиц).



a



б

Рисунок 2.4 – Карты распределения LDOS НСГ: (а) в случае увеличения ширины шейки вдоль направления «зигзаг», (б) в случае увеличения ширины шейки вдоль направления «кресло»

Из рисунка 2.4 видно, что атомы по краям отверстия имеют максимальное значение LDOS (красный цвет). Атомы со значениями LDOS в интервалах $0.7 \div 2.0$ отн. ед. при изменении W_x в диапазоне $0.74 \div 2.22$ нм (рисунок 2.4а) и $2 \div 17$ отн. ед. при изменении W_y в диапазоне $0.99 \div 3.55$ нм (рисунок 2.4б) образуют *дорожки-полосы «зеленого цвета»* между соседними отверстиями НСГ вдоль направления «кресло». Будем называть эти области *«зелеными дорожками»*. Вдоль направления «зигзаг» преимущественно расположены атомы со значениями LDOS менее 0.2 отн. ед. – *дорожки «синего цвета»*, как в случае увеличения ширины шейки НСГ вдоль направления «зигзаг» (W_x), так и вдоль направления «кресло» (W_y). Эти области будем называть *«синими дорожками»*. Такое распределение значений LDOS по атомам в обоих направлениях является причиной анизотропии электронных свойств НСГ. Значения LDOS на атомах по краям отверстия и на атомах зеленой дорожки в случае увеличения ширины шейки вдоль направления «зигзаг» в несколько раз меньше значений LDOS на аналогичных атомах при увеличении ширины шейки вдоль края «кресло».

На рисунке 2.5 показаны профили LDOS в диапазоне величин энергии (-5.0; -4.5) эВ для двух отдельных атомов, расположенных по краям отверстия НСГ. На рисунках 2.5 (а-г) показаны профили LDOS для различных суперъячеек моделей НСГ, а на рисунке 2.5 (д) – два атома: атом №1 входит в состав зеленой дорожки (направление «кресло»), атом №2 входит в состав синей дорожки (направление «зигзаг»), как показано на рисунке 2.5 (д). На рисунке 2.5 (а,б) видно, что в случае увеличения W_x профили LDOS для обоих атомов повторяют профили DOS НСГ вблизи уровня Ферми, демонстрируя скачкообразное изменение ширины энергетической щели E_{gap} . Аналогично из рисунка 2.4 (в,г) видно, что в случае увеличения W_y профили LDOS для атомов №1 и №2 схожи по характеру распределения пиков интенсивности с распределениями пиков у профилей DOS при увеличении W_y . При этом величина E_{gap} изменяется монотонно в обоих случаях. Однако, и для случая увеличения W_x , и для случая увеличения W_y интенсивности LDOS для атома №1 превышают в 2–3 раза интенсивности LDOS для атома №2.

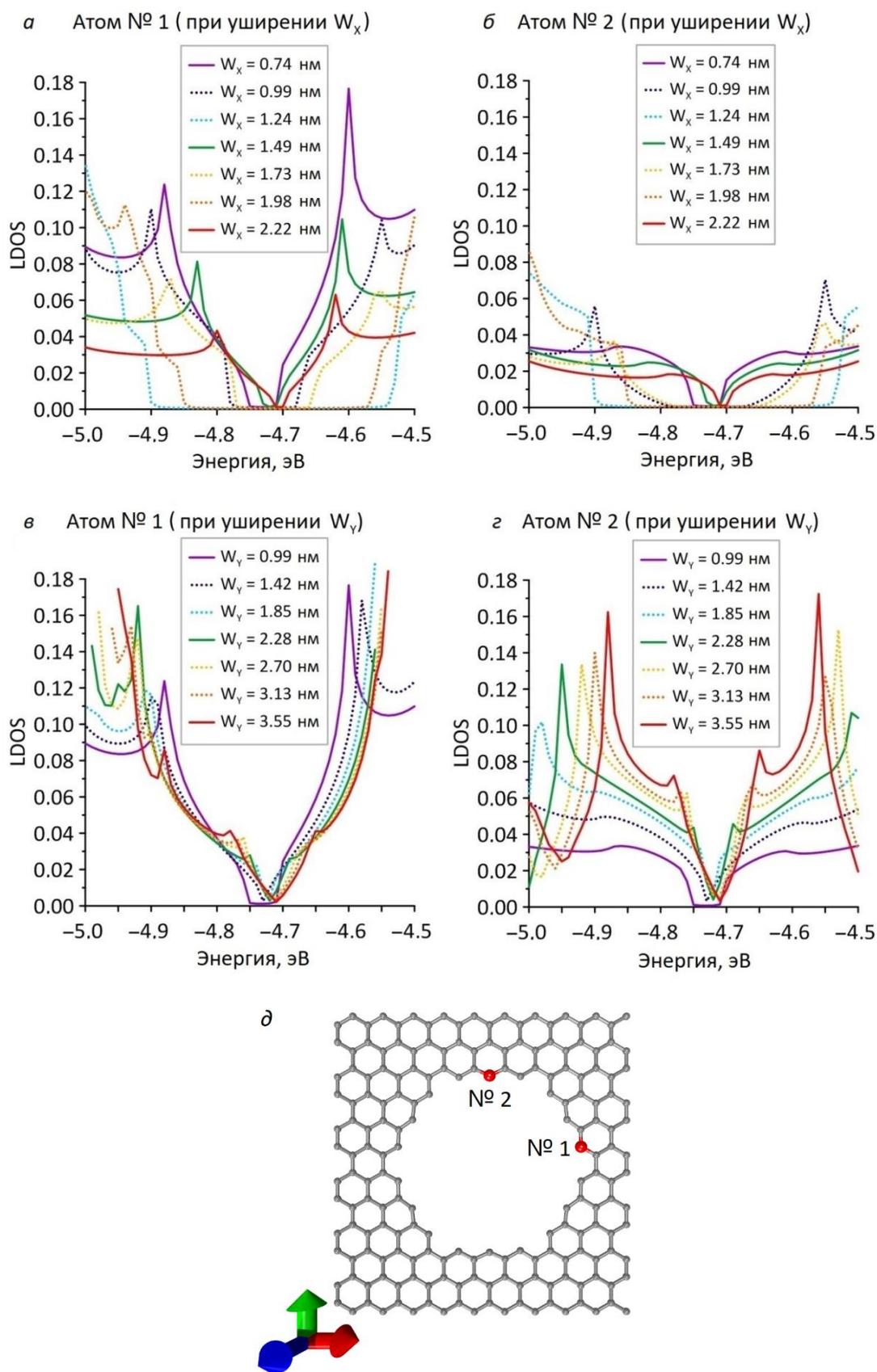


Рисунок 2.5 – Графики LDOS для атомов № 1: (а) при увеличении W_x ; (в) при увеличении W_y , и № 2: (б) при увеличении W_x ; (г) при увеличении W_y ; (д) суперъячейка НСГ

2.3. Функция пропускания и электропроводность наносетчатого графена

Далее были рассчитаны функции пропускания электронов $T(E)$ в диапазоне энергий, близких к уровню Ферми. Как и профиль DOS, функция пропускания $T(E)$ может характеризоваться щелью – областью нулевой проводимости электронов в некотором интервале энергий вблизи уровня Ферми. Профиль этой функции вблизи уровня Ферми определяет непосредственно величину электропроводности G [70]. Кроме того, профиль и интенсивность функции пропускания $T(E)$ могут резко отличаться в зависимости от направления токопереноса (транспорта электронов), что предопределяет анизотропию электропроводности.

Графики рассчитанных функций пропускания $T(E)$ показаны на рисунке 2.6. Значения функции $T(E)$ представлены в квантах проводимости $2e^2/h$, то есть значение «1» соответствует одному каналу проводимости. На рисунке 2.6 (а,б) представлены графики функции пропускания при увеличении ширины шейки (размер W_x) вдоль направления «зигзаг» при токопереносе вдоль направлений «зигзаг» (рисунок 2.6а) и «кресло» (рисунок 2.6б). Аналогично на рисунке 2.6 (в,г) представлены графики функции $T(E)$ при увеличении ширины шейки W_y вдоль направления «кресло» при токопереносе вдоль направлений «зигзаг» (рисунок 2.6 в) и «кресло» (рисунок 2.6 г). Из рисунка 2.6 следует, что при токопереносе вдоль направления «кресло» (рисунок 2.6 б,г) электропроводность НСГ выше, чем при токопереносе вдоль направления «зигзаг» (рисунок 2.6а,в), так как вдоль направления «кресло» функция пропускания $T(E)$ достигает единицы почти всех рассматриваемых значениях W_x и W_y , а вдоль направления «зигзаг» её значение в большинстве случаев не превышает 0.7. Причиной различия поведения функции $T(E)$ является значительное неравномерное распределение электронной плотности по атомам суперъячейки НСГ, которое приводит к заметному увеличению локальной плотности электронных состояний (LDOS) на краевых атомах отверстия и, как следствие, к перераспределению электронной плотности на всех атомах структуры (см. рис. 2.4).

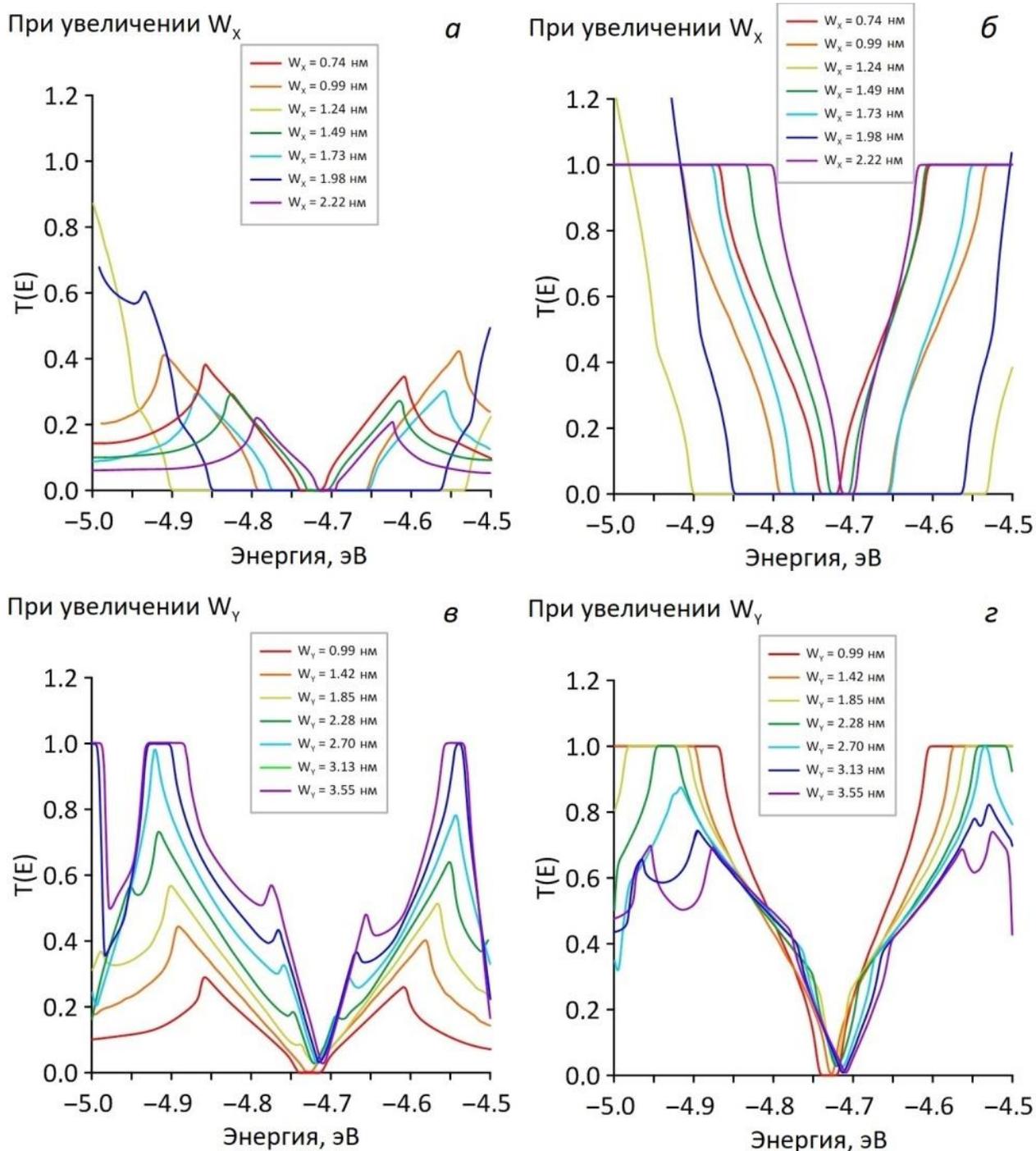


Рисунок 2.6 – Графики функции пропускания НСГ при токопереносе вдоль направления «зигзаг» (а) и «кресло» (б) в случае увеличения ширины шейки вдоль направления «зигзаг» и при токопереносе вдоль направления «зигзаг» (в) и «кресло» (г) в случае увеличения ширины шейки вдоль направления «кресло»

Рассчитанные значения удельной электропроводности σ на основе полученных функций $T(E)$ приведены на рисунке 2.7 для различных значений ширины шейки в обоих направлениях. Анализ представленных графиков показывает, что при увеличении ширины шейки вдоль направления «зигзаг» наблюдается скачкообразное изменение удельной электропроводности в случае токопереноса и вдоль направления «зигзаг», и вдоль направления «кресло» (рисунок 2.7а). Шаг скачков равен трём, то есть при значениях ширины шейки $W_x = 0.74, 1.49, 2.22$ нм и т.д. наблюдаются максимальные значения удельной электропроводности. При этом, для тех же значений ширины шейки удельная электропроводность при токопереносе вдоль направления «кресло» меньше в 3-4 раза, чем вдоль направления «зигзаг» при сохранении скачкообразного поведения.

В случае последовательного увеличения ширины шейки вдоль направления «кресло» (W_y) скачкообразного изменения величины σ не наблюдается. По мере увеличения величины W_y происходит увеличение и удельной электропроводности в обоих случаях направлений токопереноса, только в случае вдоль направления «кресло» проводимость больше в 4÷5 раз. Таким образом, наибольшей удельной электропроводностью наносетчатый графен обладает в случае токопереноса вдоль направления «кресло» при последовательном увеличении ширины шейки вдоль этого же направления «кресло» – размера W_y (рисунок 2.7б).

2.4 Закономерности электропроводности для различных моделей наносетчатого графена

Как было показано выше, при значениях $W_x = 0.74, 1.49, 2.22$ нм и т.д. наблюдаются максимальные значения удельной электропроводности σ . При значениях $W_x = 0.99, 1.24$ нм и т.д. удельная электропроводность постепенно уменьшается. При этом при увеличении W_y удельная электропроводность рассчитывалась только при постоянном значении $W_x = 0.74$ нм. В связи с этим было сделано предположение, что значения σ при увеличении ширины шейки вдоль направления «кресло» могут изменяться в зависимости от значений W_x при их

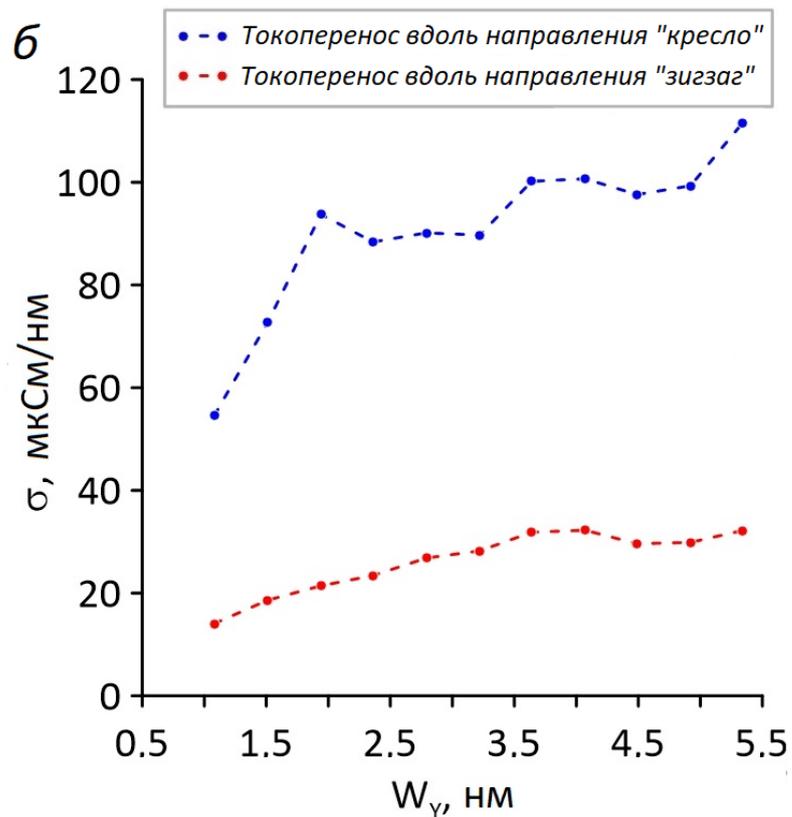
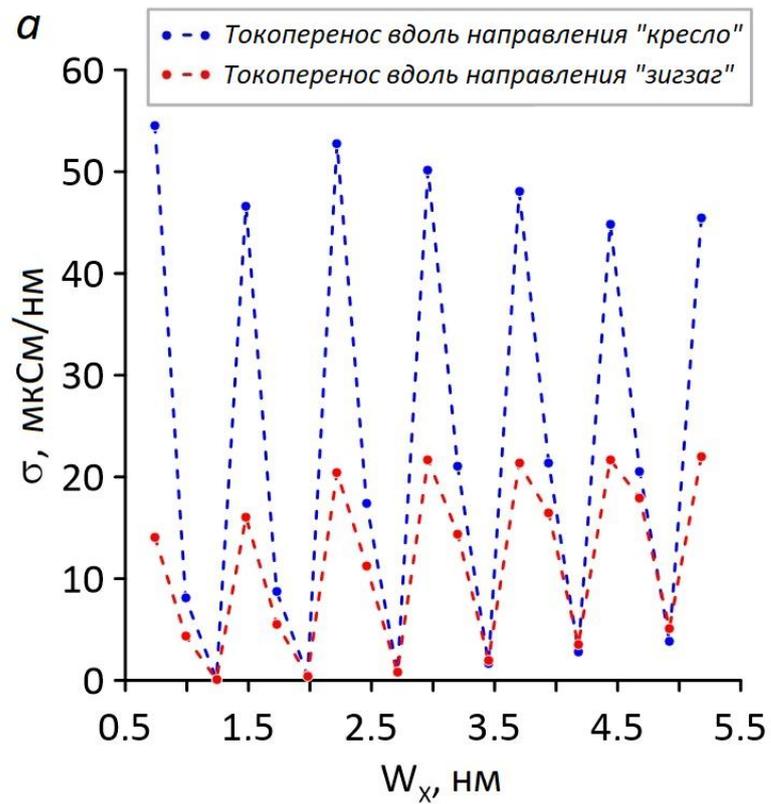


Рисунок 2.7 – Графики зависимости удельной электропроводности НСГ от ширины шейки при ее увеличении вдоль направления (а) «зигзаг» и (б) «кресло»

последовательном увеличении. Также было сделано предположение о том, что может существовать и обратная зависимость значений удельной электропроводности при увеличении ширины шейки вдоль направления «зигзаг» от значений W_Y при их последовательном увеличении.

Для проверки данных предположений были построены четыре варианта суперъячейки НСГ: 1) две суперъячейки с фиксированной шириной шейки $W_X = 0.99$ и 1.24 нм, при этом ширина шейки W_Y изменялась с 0.99 нм до 1.85 с шагом ~ 0.42 нм и 2) две суперъячейки с шириной шейки вдоль направления «кресло» $W_Y = 1.42$ и 1.85 нм, при этом ширина шейки W_X изменялась с 0.74 нм до 1.24 нм с шагом 0.24 нм. В таблице 2.2 приведены сводные энергетические параметры такие как, уровень Ферми (E_F) и энергетическая щель (E_{gap}). Как видно из таблицы 2.2 уровень Ферми практически не изменяется. Величина E_{gap} для каждого случая фиксированного значения ширины шейки W_Y монотонно увеличивается. Для каждого случая фиксированного значения ширины шейки W_X значения энергетической щели монотонно уменьшаются. Также были рассчитаны функции пропускания (рисунки 2.8 – 2.13). На основе полученных функций пропускания вычислялись значения удельной электропроводности для всех рассмотренных суперъячеек. Графики зависимости удельной электропроводности от ширины шейки приведены на рисунках 2.14 и 2.15. Из рисунка 2.14 видно, что при увеличении ширины шейки W_X удельная электропроводность изменяется скачкообразно в случае токопереноса и вдоль направления «зигзаг», и вдоль направления «кресло» для всех трех фиксированных значений W_Y . При этом максимальные значения удельной электропроводности наблюдаются при ширине шейки $W_Y = 1.85$ нм в случае токопереноса вдоль края «кресло», что соответствует пику на рисунке 2.7 (б) при этой же ширине шейки. Из рисунка 2.15 видно, что значения удельной электропроводности при увеличении ширины шейки вдоль края «кресло» изменяются монотонно. При этом максимальные значения наблюдаются при ширине шейки $W_X = 0.74$ нм. Таким образом, выявлены закономерности влияния ширины шейки при её одновременном увеличении и вдоль края «кресло», и вдоль края «зигзаг».

Таблица 2.3 – Значения ширины шейки и энергетические характеристики НСТ

W_X , нм	W_Y , нм	E_F , эВ	E_{gap} , эВ		W_Y , нм	W_X , нм	E_F , эВ	E_{gap} , эВ
0.74	0.99	-4.73	0.06		0.99	0.74	-4.73	0.06
0.99		-4.72	0.14		1.42		-4.73	0.03
1.24		-4.71	0.37		1.85		-4.72	0.02
0.74	1.42	-4.73	0.03		0.99	0.99	-4.72	0.14
0.99		-4.72	0.07		1.42		-4.72	0.07
1.24		-4.71	0.36		1.85		-4.72	0.04
0.74	1.85	-4.72	0.02		0.99	1.24	-4.71	0.37
0.99		-4.72	0.04		1.42		-4.71	0.36
1.24		-4.70	0.31		1.85		-4.70	0.31

Транспорт электронов вдоль направления "кресло" Транспорт электронов вдоль направления "зигзаг"

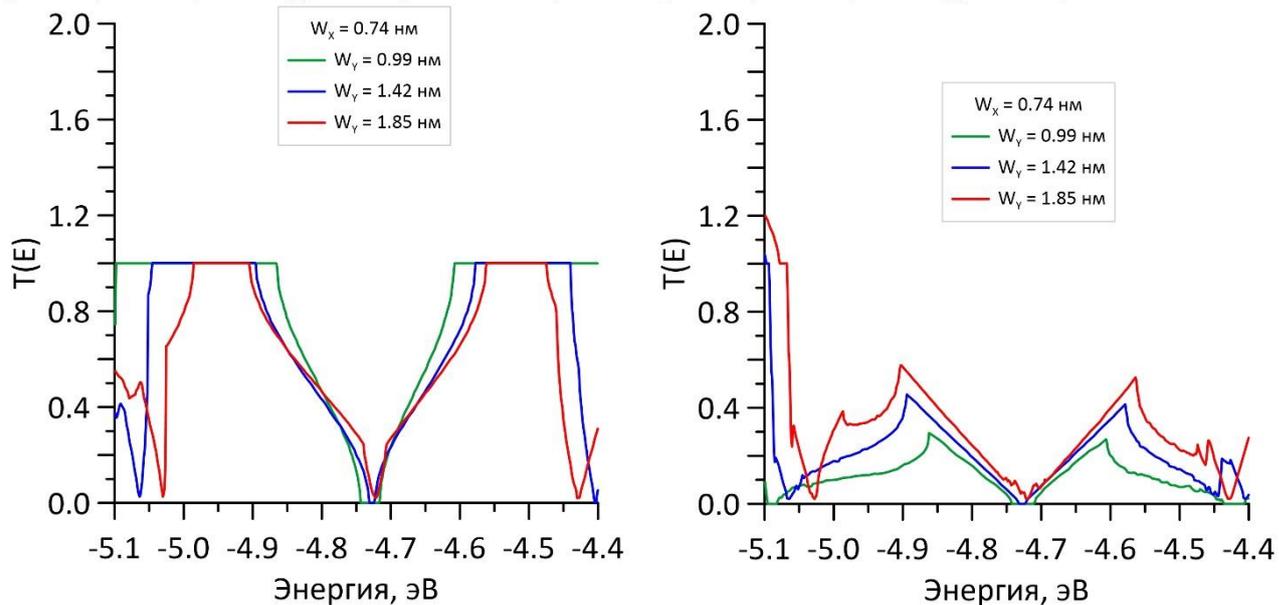


Рисунок 2.8 – Графики функции пропускания при увеличении ширины шейки вдоль направления «зигзаг» при постоянном значении $W_x = 0.74$ нм

Транспорт электронов вдоль направления "кресло" Транспорт электронов вдоль направления "зигзаг"

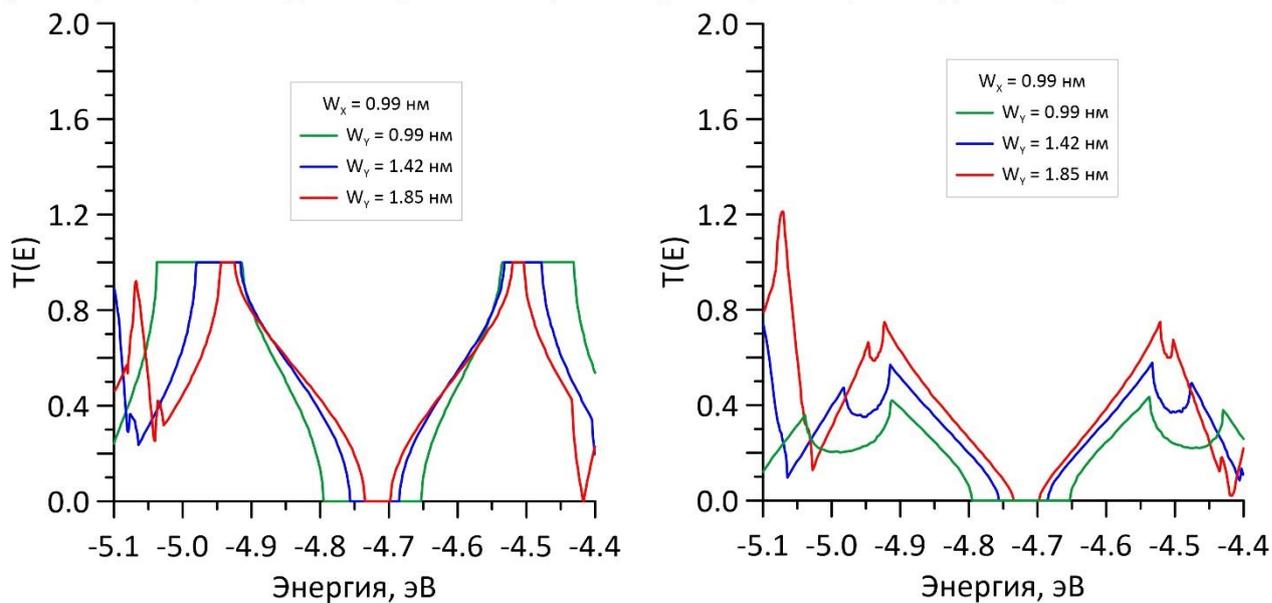


Рисунок 2.9 – Графики функции пропускания при увеличении ширины шейки вдоль направления «зигзаг» при постоянном значении $W_x = 0.99$ нм

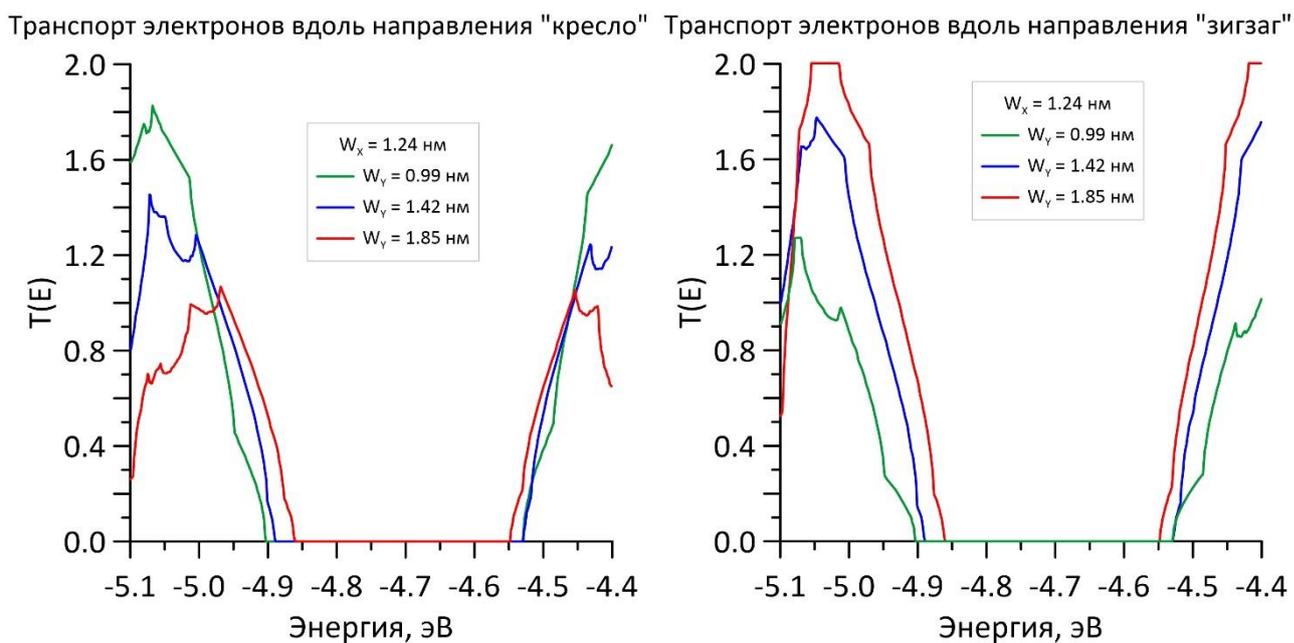


Рисунок 2.10 – Графики функции пропускания при увеличении ширины шейки вдоль направления «зигзаг» при постоянном значении $W_x = 1.24$ нм

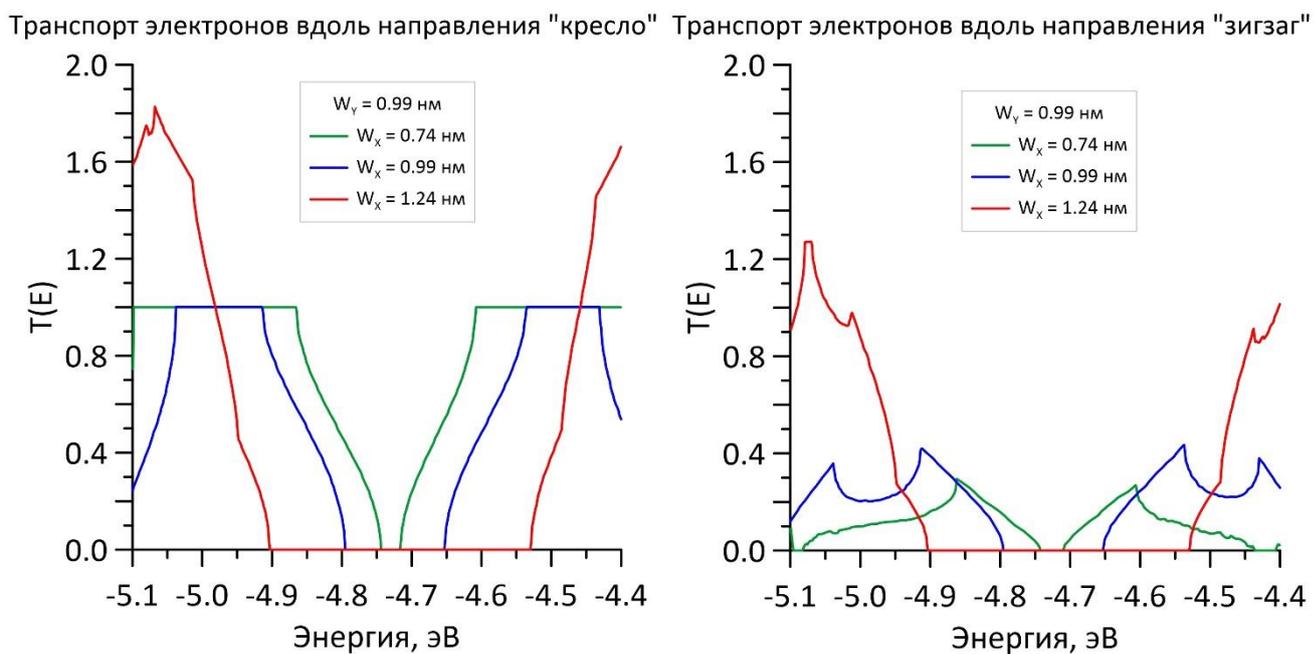


Рисунок 2.11 – Графики функции пропускания при увеличении ширины шейки вдоль направления «кресло» при постоянном значении $W_y = 0.99$ нм

Транспорт электронов вдоль направления "кресло" Транспорт электронов вдоль направления "зигзаг"

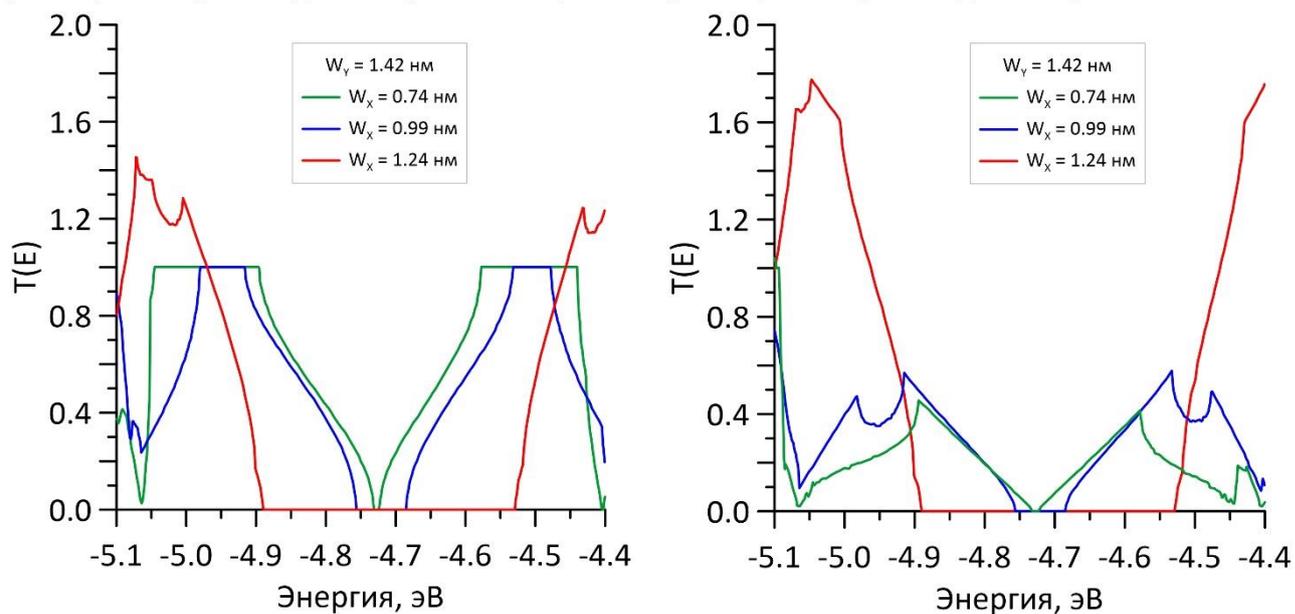


Рисунок 2.12 – Графики функции пропускания при увеличении ширины шейки вдоль направления «кресло» при постоянном значении $W_y = 1.42$ nm

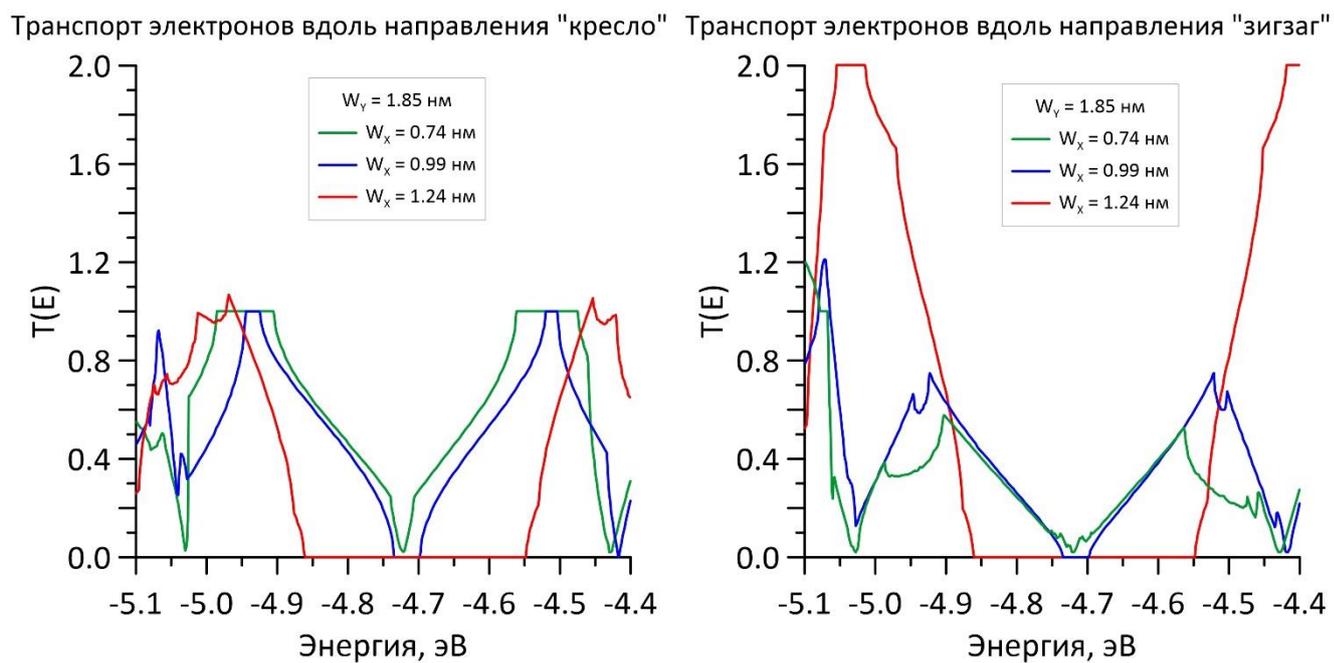


Рисунок 2.13 – Графики функции пропускания при увеличении ширины шейки вдоль направления «кресло» при постоянном значении $W_y = 1.85$ нм

Транспорт электронов вдоль направления "зигзаг" Транспорт электронов вдоль направления "кресло"

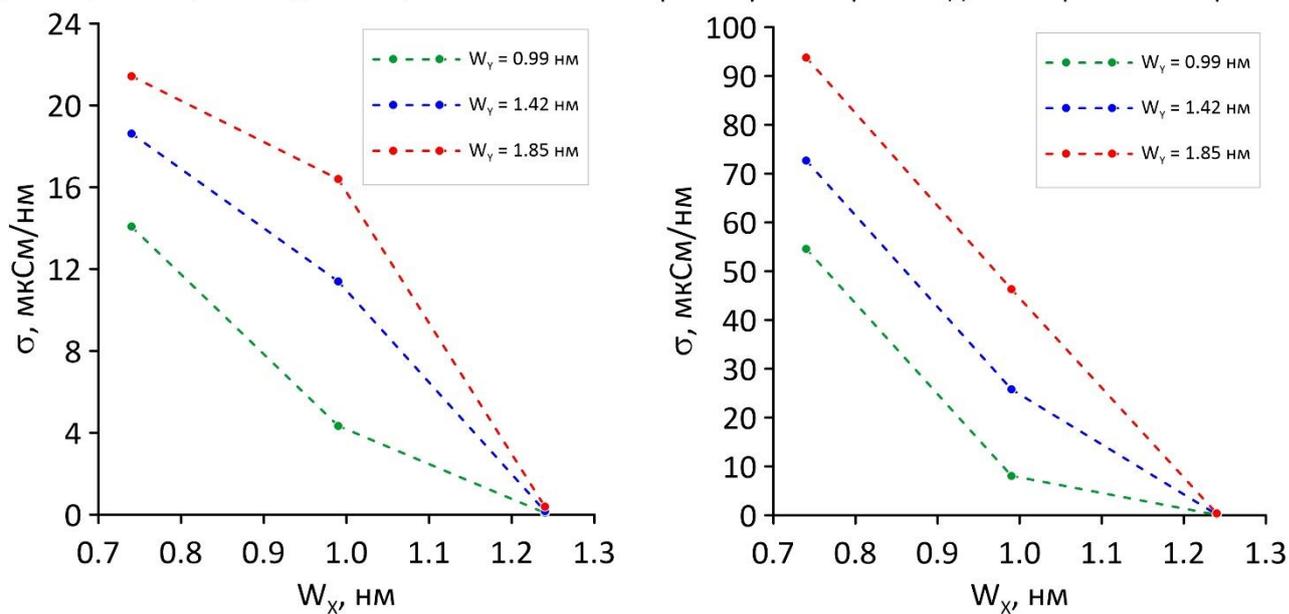


Рисунок 2.14 – Графики зависимости удельной электропроводности НСГ от ширины шейки при ее увеличении вдоль направления «зигзаг» при фиксированных значениях W_y

Транспорт электронов вдоль направления "зигзаг" Транспорт электронов вдоль направления "кресло"

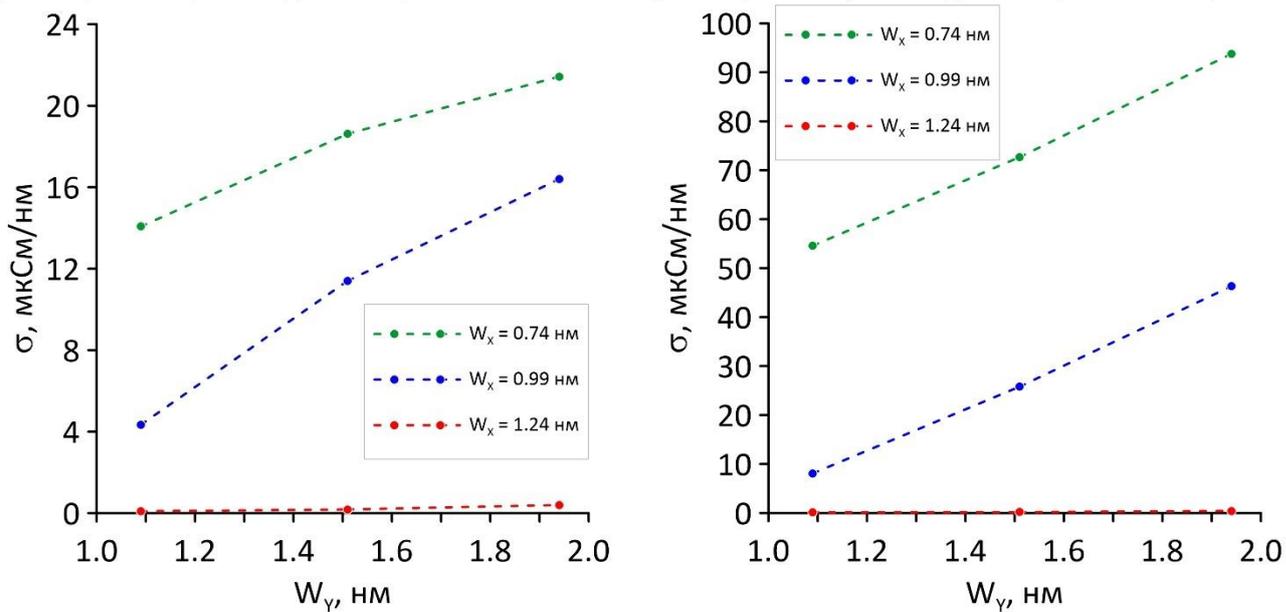


Рисунок 2.15 – Графики зависимости удельной электропроводности НСГ от ширины шейки при ее увеличении вдоль направления «кресло» при фиксированных значениях W_x

Заключение к второй главе

На основе известных экспериментальных данных построено 30 атомистических моделей равновесных конфигураций суперъячеек пленок НСГ, различающих шириной шейки в направлениях «зигзаг» (W_X) и «кресло» (W_Y) листа графена. В ходе исследований было установлено, что энергетически выгодной суперъячейкой минимальных размеров является суперъячейка НСГ с диаметром отверстия 1.2 нм, шириной шейки $W_X=0.74$ нм и шириной шейки $W_Y=0.99$ нм.

На основе анализа распределений DOS установлено, что пленки НСГ характеризуется анизотропией электронных свойств: при последовательном увеличении ширины шейки W_X величина энергетической щели E_{gap} изменяется скачкообразно в диапазоне от 0.03 до 0.37 эВ с шагом скачков 3, в то время как при последовательном увеличении ширины шейки W_Y величина E_{gap} изменяется в пределах 0.02 ± 0.01 эВ. Причиной анизотропии является неравномерное распределение LDOS по атомам суперъячейки в обоих направлениях увеличения ширины шейки: значения LDOS на атомах в случае увеличения ширины шейки вдоль направления «зигзаг» в несколько раз меньше значений LDOS на аналогичных атомах при увеличении ширины шейки вдоль края «кресло».

Установлено, что при увеличении ширины шейки W_X наблюдается скачкообразное изменение удельной электропроводности пленки НСГ в случае транспорта электронов и вдоль направления «зигзаг», и вдоль направления «кресло». При этом, для тех же значений ширины шейки удельная электропроводность при транспорте электронов вдоль направления «кресло» меньше в 3-4 раза, чем вдоль направления «зигзаг» при сохранении скачкообразного поведения. В случае увеличения ширины шейки W_Y скачкообразного изменения удельной электропроводности не наблюдается. Наибольшей удельной электропроводностью характеризуются пленки НСГ при транспорте электронов вдоль направления «кресло» в случае увеличения ширины шейки вдоль направления «кресло».

Глава 3 Модификация краевых атомов отверстий наносетчатого графена атомами водорода: закономерности влияния модификации на электронную структуру и электропроводные свойства

Как было отмечено во введении, применение графена в электронике в качестве проводящего канала для полевых транзисторов ограничено отсутствием в его электронном строении энергетической щели между валентной зоной и зоной проводимости. Наряду с разрезанием листов графена на наноленты [71,72], с конца 2000-х годов учеными исследуется возможность открытия энергетической щели в зонной структуре графена путем модификации его поверхности водородом [73-84]. Рассматриваются варианты как полностью гидрированного графена, названного в литературе графаном [73-77], так и частично гидрированного графена [78-84]. В случае графана атомы углерода связаны с атомами водорода поочередно с обеих стороны плоскости графена, что обуславливает появление широкой энергетической щели, превращая графан в диэлектрик. Более перспективным для электроники вариантом является частично гидрированный графен, электронной структурой которой, а именно размером энергетической щели, можно управлять за счет выбора расположения атомов водорода на графене.

Для структур НСГ экспериментально было установлено, что свободные края отверстий содержат некоторое количество групп ОН и атомов водорода [85]. В связи с этим, актуальной задачей является оценка влияния модификации краевых атомов отверстий атомами водорода на электронную структуру и электропроводные свойства НСГ. Обзор современной литературы, посвященный изучению НСГ, показал, что известно всего несколько работ, в которых методами компьютерного моделирования проводилось исследование электронных свойств НСГ, модифицированного атомами водорода. В работе [86] рассмотрен только один вариант расположения атомов водорода по краям атомов отверстия НСГ с sp^2 -гибридизацией электронных облаков, а в работе [87] все расчеты проводятся для суперъячеек НСГ с диаметром отверстия менее 1 нм, в то время как в реальном эксперименте было показано, что наиболее устойчивы по энергии пленки НСГ с

диаметром отверстия более 1 нм. Кроме того, в обеих отмеченных работах приведены данные расчета зонной структуры НСГ, модифицированного водородом, но ничего не говорится об изменениях электропроводности материала.

С учетом вышеизложенного было проведено детальное исследование влияния на электронную структуру и электропроводные свойства НСГ модификаций отверстий атомами водорода – Н-модификации. Рассмотрены различные типы Н-модификации, подразумевающие как sp^2 -, так и sp^3 -гибридизацию электронных облаков краевых атомов отверстия. В качестве НСГ, как и во второй главе, рассматривается структура с круглыми отверстиями симметричной формы диаметром 1.2 нм. Размеры суперъячейки составляют 2.46×2.55 нм. Как отмечалось выше, рассмотрены различные типы модификации: 1) присоединение одного атома водорода к каждому краевому атому отверстия, при этом наблюдается sp^2 -гибридизация краевых атомов отверстия; 2) присоединение сразу двух атомов водорода к каждому краевому атому отверстия, сопровождаемое sp^3 -гибридизацией их электронных облаков; 3) присоединение к одним атомам отверстия одного атома водорода, а другим – двух атомов водорода. Атомные структуры суперъячеек представлены на рисунке 3.1, где показаны рассмотренные 5 случаев Н-модификации: 1) все атомы углерода – с одним присоединенным Н-атомом, на рисунке этот вариант обозначен как 1/1/1; 2) один краевой атом отверстия имеет 2 атома водорода, а два следующих – по одному (обозначено как 2/1/1); 3) четкое чередование sp^2 - и sp^3 -гибридизованных атомов углерода через один атом (обозначено как 2/1/2); 4) два атома углерода в состоянии sp^3 -гибридизации, а следующий атом – в состоянии sp^2 -гибридизации (обозначено как 2/2/1); 5) все атомы углерода в состоянии с sp^3 -гибридизованными электронными облаками (2/2/2). Атомы водорода на рисунке 3.1 отмечены голубым цветом.

3.1 Электронная структура и энергетические параметры

В результате расчета электронной структуры и энергетических параметров были получены значения энергетической щели (E_{gap}), определен уровень Ферми

(E_F) для всех случаев Н-модификации. Также были рассчитаны распределения DOS. В таблице 3.1 приведены энергетические параметры НСГ с различными типами Н-модификации краев отверстий. Графики DOS приведены на рисунке 3.2. Пунктирной прямой отмечен уровень Ферми. Небольшая энергетическая щель НСГ с немодифицированными краями, составляющая ~ 0.1 эВ, полностью исчезает при Н-модификации типа 2/2/2 и 2/1/2, когда все или большинство атомов края отверстия имеют sp^3 -гибридизованные электронные облака (полное насыщение связей). При этом уровень Ферми сдвигается вправо (в направлении нуля электрон-вольт). В случае полной Н-модификации уровень Ферми смещается на максимальное значение, равное 0.5 эВ. Таким образом, НСГ с Н-модификацией типа 2/2/2 является проводником с пониженной работой выхода электронов по сравнению с исходным НСГ, чистым графеном и углеродными нанотрубками, у которых уровень Ферми находится в пределах $-4.73 \div -4.50$ эВ. Здесь следует отметить, что работа выхода можно оценить как разность между нулем электрон-вольт и уровнем Ферми E_F .

В остальных случаях Н-модификации энергетическая щель возрастает. Наибольшее значение энергетической щели обнаружилось у НСГ с Н-модификацией типа 2/1/1. Анализ графиков DOS показывает, что энергетический профиль ассиметричен относительно уровня Ферми у структур НСГ с Н-модификацией типа 2/1/2 и 2/2/2 (рисунок 3.2). Профили DOS для данных типов Н-модификации отличаются принципиально от других наличием четко выраженных пиков вблизи уровня Ферми. Эти пики DOS составляют 30–55 единиц, что в несколько раз превышает аналогичное значение для НСГ без Н-атомов на краях отверстий. Для других типов Н-модификации характерно: 1) наличие энергетической щели и 2) низкая плотность электронных состояний в валентной и зоне проводимости в интервале $E_F \pm 0.2$ эВ. В этом интервале, к примеру, плотность электронных состояний у НСГ с модификацией 2/2/1 почти в два раза выше.

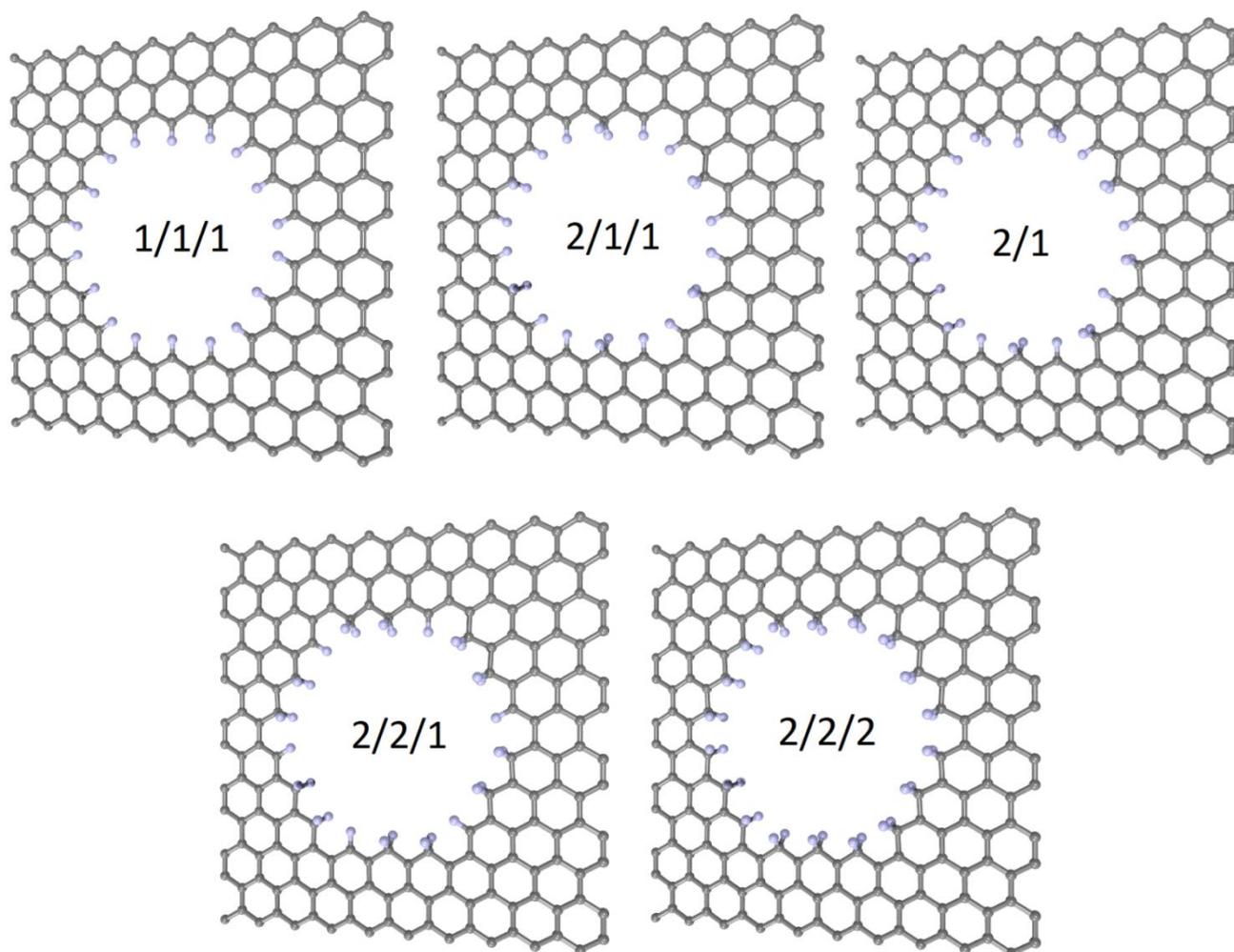


Рисунок 3.1 – Суперъёмки НСГ с различными типами Н-модификации краевых атомов отверстий

Таблица 3.1 – Энергетические параметры НСГ с различными типами модификации краевых атомов отверстий

Тип структуры	E_F , эВ	E_{gap} , эВ
НСГ	-4.73	0.06
НСГ – 1/1/1 Н	-4.64	0.05
НСГ – 2/1/1 Н	-4.49	0.21
НСГ – 2/1/2 Н	-4.43	0.01
НСГ – 2/2/1 Н	-4.35	0.17
НСГ – 2/2/2 Н	-4.26	0.03

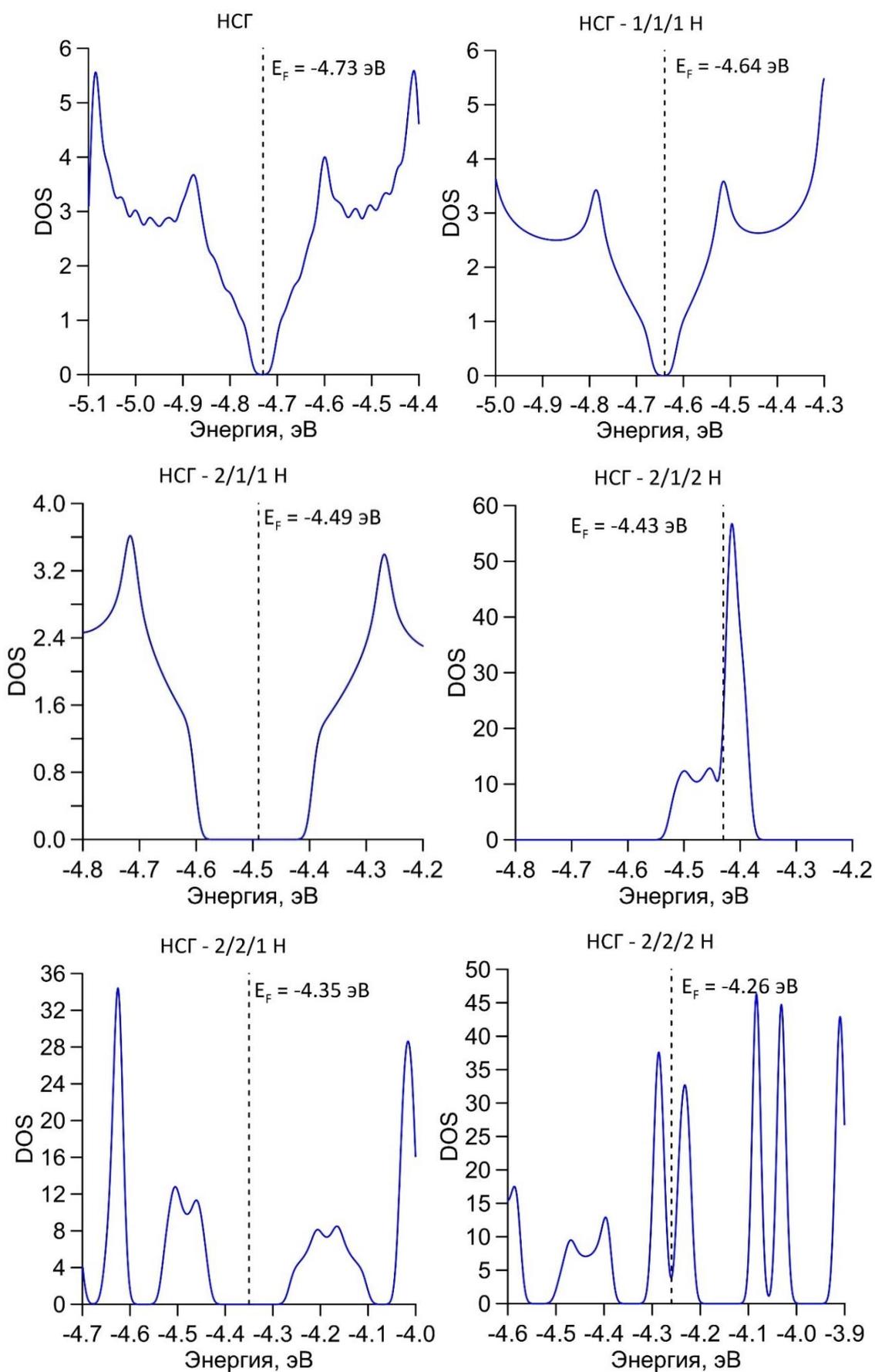


Рисунок 3.2 – Графики DOS НГ с различными типами модификации водородом краевых атомов отверстий

3.2 Закономерности транспорта электронов и электропроводность

Для исследования влияния Н-модификации на транспорт электронов и электропроводность НСГ были рассчитаны функции пропускания. Как известно, функция пропускания $T(E)$ напрямую определяет величину электропроводности G , поскольку характеризует вероятность прохождения электронов через данную структуру (подробно представлено в первой главе, см. п. 1.6, 1.7). Профили функции $T(E)$, построенные по полученным результатам расчетов, приведены на рисунке 3.3. Здесь показаны профили $T(E)$ для всех Н-модификаций НСГ и, для сравнения, немодифицированного НСГ. Зеленым цветом отмечены графики функции пропускания вдоль направления «кресло», красным – вдоль направления «зигзаг». Единицы измерения функции пропускания $T(E)$ – кванты проводимости e^2/h . Особенности профилей $T(E)$ повторяют особенности соответствующих профилей DOS. Однако, во всех случаях Н-модификации обнаруживается большая разница между двумя направлениями транспорта электронов (токопереноса). И здесь можно видеть, что выделяется направление «кресло» (зеленые графики), то есть именно в этом направлении электропроводность намного выше по сравнению с направлением «зигзаг». В направлении «кресло» функция пропускания $T(E)$ достигает единицы (один канал проводимости), в направлении «зигзаг» её значения не превышают 0.5. Это свидетельствует о сильной анизотропии электропроводности во всех вариациях НСГ, *независимо от топологии размещения атомов водорода на краевых атомах отверстий*. Особенно выделяется случай Н-модификации с полностью насыщенными связями – 2/2/2. Для данной структуры наблюдается нулевая проводимость на большом интервале энергий для направления «зигзаг». То есть можно сделать вывод, что наноматериал совсем не проводит ток в этом направлении. Причина такой разницы поведения функции пропускания $T(E)$ в зависимости от типа Н-модификации краевых атомов отверстий заключается в перераспределении электронной плотности, которая неизбежно происходит при модификации краевых атомов отверстий. В случае гибридных типов Н-модификации (атомы краев имеют разную гибридизацию

электронных облаков) вносятся дополнительные корректировки в распределение электронной плотности по атомам.

Рассчитанные значения электропроводности G и сопротивления R приведены в таблице 3.2. Расчеты проводились при температуре 300 К. Анализ профилей функций $T(E)$ показывает, что структура типа 2/2/2 обладает наибольшей проводимостью, но только в направлении «кресло». В другом направлении она является изолятором. Такая сильная анизотропия вызвана двумя фактами: 1) полным насыщением связей краевых атомов отверстия и 2) изначальной анизотропией электропроводности НСГ. Из таблицы 3.2 видно, что лучшие проводящие свойства в направлении «зигзаг» проявляет НСГ с модификацией 2/1/2. Таким образом, насыщая все связи краевых атомов, можно как бы «переключать» токоперенос, получая естественным образом проводящие дорожки в одном направлении и изоляционные – в другом.

Другие варианты Н-модификации также позволяют контролировать проводимость НСГ. Так, в случае Н-модификации типа 2/1/1 проводимость полностью исчезает, а сопротивление возрастает до 2000–4000 кОм в обоих направлениях транспорта электронов.

Далее были рассчитаны функции пропускания для структур НСГ с модификацией типа 1/1/1 Н при уширении ширины шейки. Расчеты были проведены для трех величин ширины шейки – 0.74, 0.99 и 1.24 нм (рисунок 3.4). На рисунке 3.5 представлены графики функции пропускания. Из графиков видно, как и в случае не модифицированного НСГ, при последовательном увеличении ширины шейки в направлении «зигзаг» (W_x) величина E_{gap} изменяется скачкообразно в диапазоне от 0.1 до 0.46 эВ. Наибольшее значение величина E_{gap} достигает при ширине шейки, равной 1.24 нм. Таким образом, можно сделать вывод, что при модификации атомами водорода краевых атомов отверстий НСГ сохраняется зависимость величины энергетической щели от ширины шейки, присущая немодифицированному НСГ.

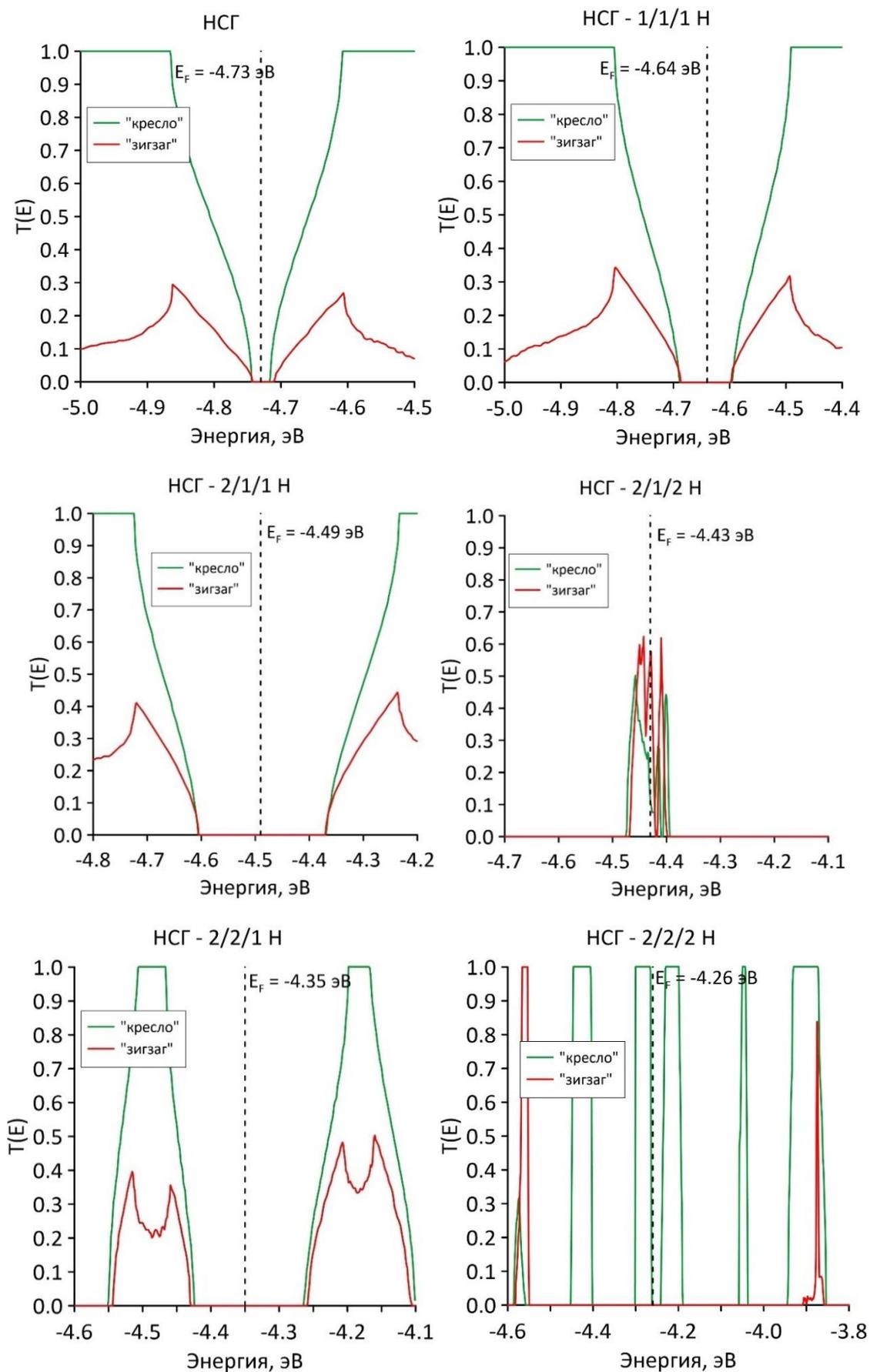


Рисунок 3.3 – Графики функций пропускания НСГ с различными типами модификации водородом краевых атомов отверстий

Таблица 3.2. Характеристики электропроводности и сопротивления НСГ с различными типами Н-модификации краевых атомов отверстий

Тип структуры	По направлению «зигзаг»		По направлению «кресло»	
	G, мкСм	R, кОм	G, мкСм	R, кОм
НСГ	4.9	201.6	17.9	55.8
НСГ – 1/1/1 Н	3.82	261.60	12.58	79.48
НСГ – 2/1/1 Н	0.36	2803.80	0.75	1334.68
НСГ – 2/1/2 Н	20.19	49.53	33.91	29.49
НСГ – 2/2/1 Н	1.28	782.02	2.83	353.17
НСГ – 2/2/2 Н	0.0	-	41.2	24.2

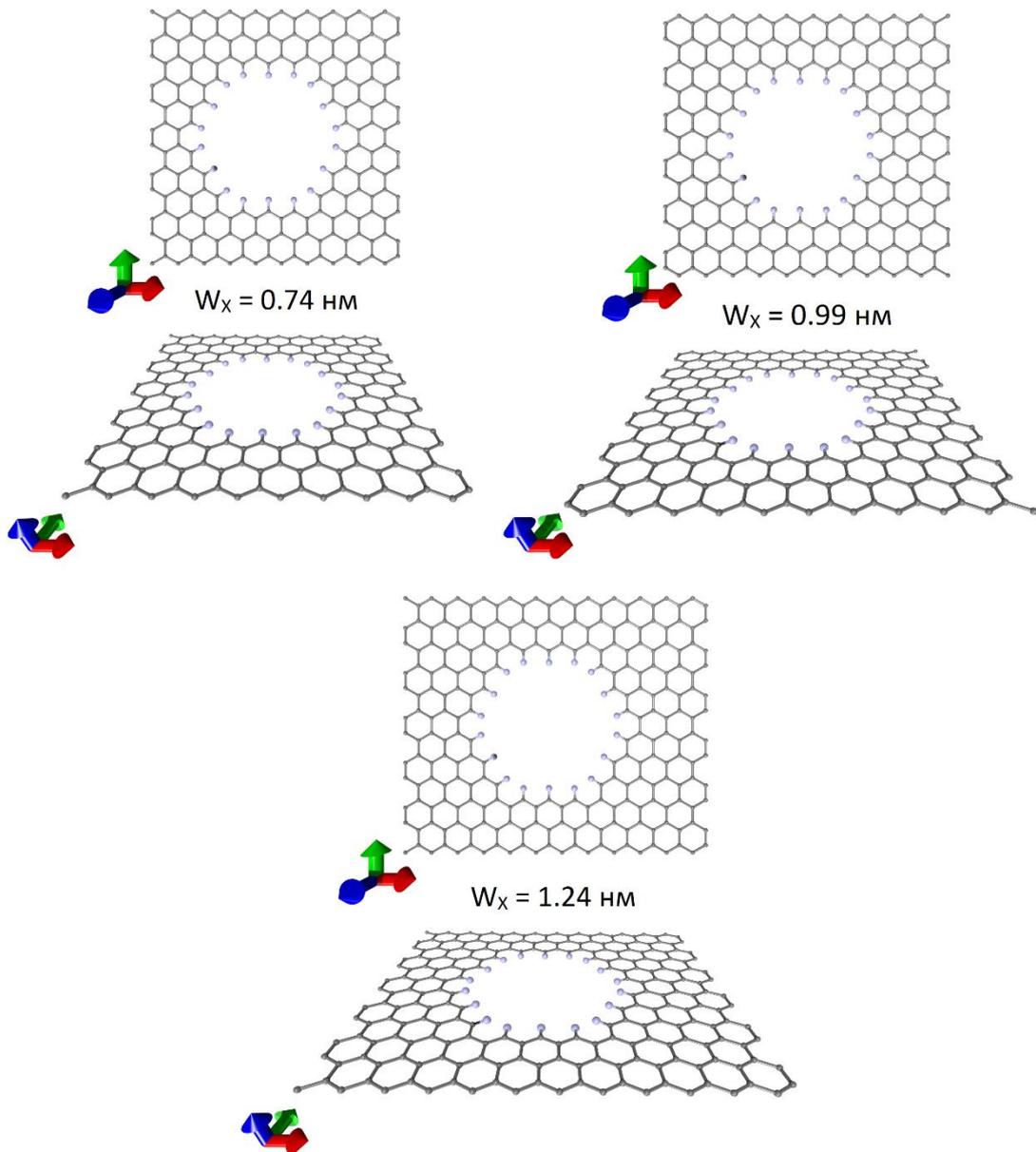


Рисунок 3.4 – Суперъячейки НСГ с модификацией типа 1/1/1 при уширении шейки вдоль направления «зигзаг»

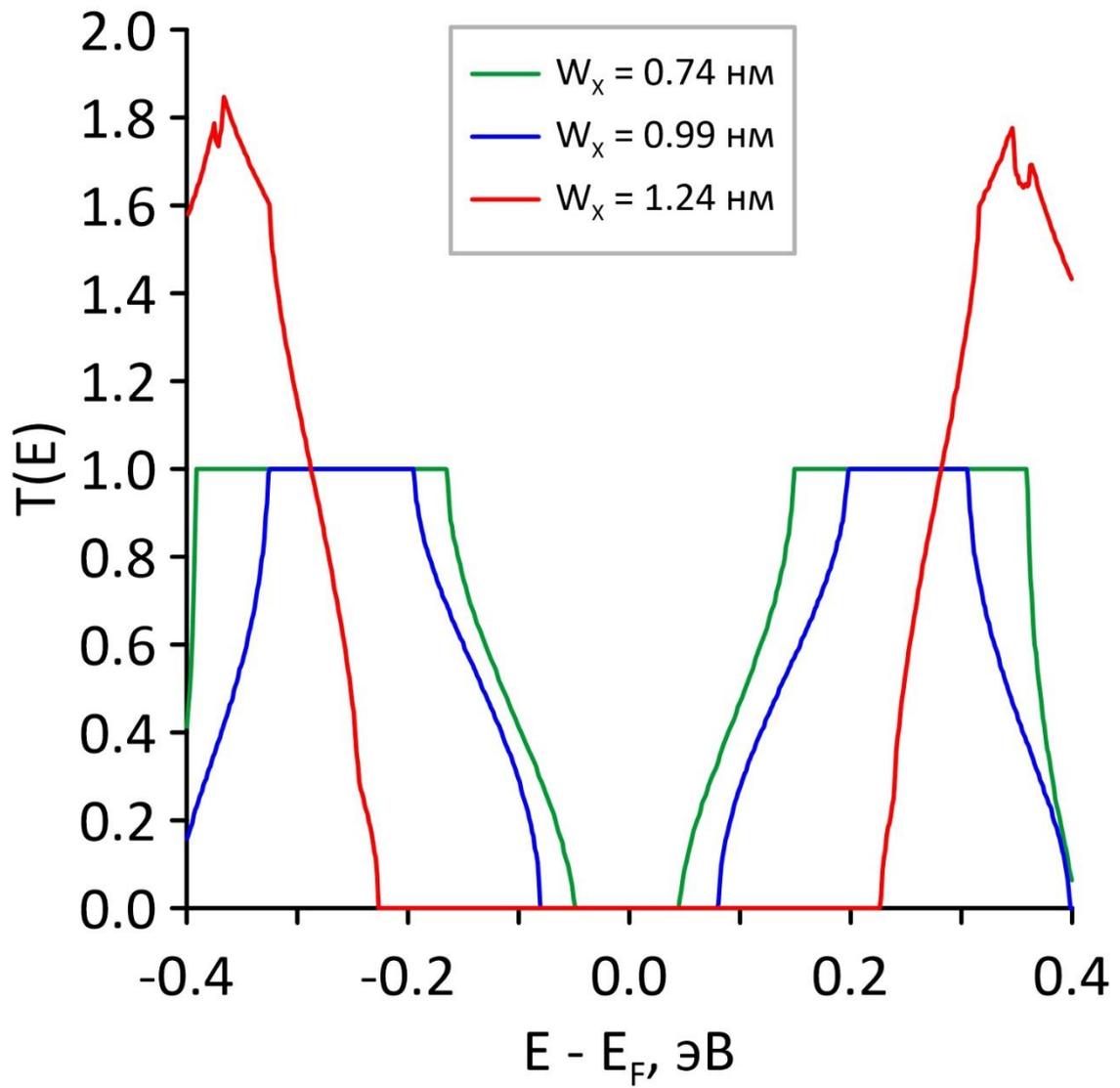


Рисунок 3.5 – Графики функции пропускания при уширении ширины шейки для случая НСГ – 1/1/1 Н

Заключение к третьей главе

Проведено исследование влияния модификаций краевых атомов отверстий пленок НСГ атомами водорода на его электронные и электропроводные свойства. Рассмотрено пять топологических типов Н-модификации, подразумевающие как sp^2 -, так и sp^3 -гибридизацию электронных облаков краевых атомов углерода отверстия НСГ. Расчеты проводились для суперъячейки НСГ размерами 2.46×2.55 нм (направления «зигзаг» \times «кресло») с круглыми отверстиями симметричной формы диаметром 1.2 нм.

Установлено, что энергетическая щель НСГ с немодифицированными краями отверстия полностью исчезает в случае Н-модификаций 2/2/2 и 2/1/2, когда все или большинство краевых атомов отверстия имеют sp^3 -гибридизованные электронные облака. В других случаях Н-модификации энергетическая щель возрастает. Наибольшим значением энергетической щели характеризуется НСГ с типом Н-модификации 2/1/1.

Показано, что для Н-модификаций 2/1/2 и 2/2/2 в профилях DOS НСГ присутствуют четко выраженные пики вблизи уровня Ферми, интенсивность которых в несколько раз превышает интенсивность DOS НСГ в отсутствие Н-модификаций. Для всех остальных типов Н-модификации характерно: 1) наличие энергетической щели и 2) низкая плотность электронных состояний в валентной и зоне проводимости в интервале $E_F \pm 0.2$ эВ.

Выявлено, что во всех рассмотренных случаях Н-модификации наблюдается анизотропия электропроводных свойств при выборе направления транспорта электронов: в направлении «кресло» величина электропроводности намного выше по сравнению с направлением «зигзаг». Особенно выделяется случай Н-модификации 2/2/2, для которого нулевая электропроводность наблюдается на большом интервале энергий в случае транспорта электронов вдоль направления «зигзаг». Таким образом, насыщая все связи краевых атомов отверстия НСГ, можно как бы «переключать» токоперенос, получая естественным образом проводящие дорожки в одном направлении и изоляционные – в другом.

Глава 4 Модификация наносетчатого графена карбоксильными группами

4.1 Методика *in silico* модификации (функционализации) наносетчатого графена карбоксильными (COOH) группами

Важным ключом к управлению и настройке свойств НСГ является функционализация. На сегодняшний день известны яркие примеры успешной функционализации НСГ для его последующего применения в наноэлектронике и сенсорике. Например, на базе НСГ, функционализированного одноцепочечной ДНК, разработаны сенсорные устройства с быстрым откликом и восстановлением для обнаружения различных типов паров, в том числе карбоновых кислот, альдегидов, органофосфатов и взрывчатых веществ [88]. На базе функционализированного азотом НСГ успешно разработан высокоэффективный электрохимический датчик для определения остаточных количеств фосфорорганических пестицидов, в том числе метилпаратиона [89]. Функционализированный амином НСГ может эффективно использоваться в качестве безметаллового катализатора реакции восстановления кислорода [90]. Функционализация кремнием или азотом делает НСГ перспективным материалом для изготовления электродов литий-ионных батарей и суперконденсаторов. В работе [91] показано, что электрод на основе НСГ, функционализированного кремнием, демонстрирует обратимую емкость 3200 мАч/г при 1 А/г и 1100 мАч/г при 8 А/г. В работе [92] выявлено, что эксплуатационные характеристики электродов из НСГ, легированного азотом, значительно улучшены по сравнению с чистым НСГ. В частности, разрядная/зарядная емкость электрода достигала 3056/990 мАч/г при 0.1 А/г, а аккумулятор с таким электродом демонстрирует стабильную работу с сохранением емкости на протяжении 6000 циклов.

Наиболее часто на практике встречается функционализация НСГ кислородосодержащими группами. Существует довольно много работ, в которых описываются перспективы использования НСГ, функционализированного кислородосодержащими группами, в качестве материала для электрохимических

накопителей энергии [93-97]. В одной из них [97] наглядно показано, что наличие кислородосодержащих групп приводит к улучшению удельной емкости НСГ за счет дополнительных фарадеевских реакций, приводящих к накоплению заряда. При этом образцы функционализированного НСГ лучше сохраняют емкость по сравнению с исходным НСГ, как при более высоких скоростях развертки напряжения, так и при более высоких плотностях тока [97]. Не менее перспективным представляется использование НСГ с кислородосодержащими группами для сенсоров. Ранее было показано, что окисленный графен демонстрирует отличную чувствительность к многочисленным газам, включая NO_2 , NH_3 , CO , этанол, H_2O , триметиламин, HCN и диметилметилфосфонат [98], а также имеет большой потенциал применения в хеморезисторах [99]. Одним из наиболее распространенных представителей кислородсодержащих групп является карбоксильная (COOH) группа.

Функционализация НСГ группами COOH подразумевает модификацию отверстия путем присоединения к его краевым атомам указанных групп. Однако, ответ на вопрос о том, как именно провести правильно *in silico* модификацию, не является очевидным, поскольку можно присоединять группы COOH последовательно по одной, можно сразу все группы – по числу краевых атомов. В связи с этим была разработана *методика in silico модификации краевых атомов отверстия НСГ функциональными группами*. Ключевым моментом при разработке методики является выбор критерия определения места посадки функциональных групп. В качестве такого критерия была выбрана величина избыточного заряда на атомах НСГ, поскольку, как хорошо известно, атомы с наибольшим избыточным отрицательным зарядом образуют новые химические связи в первую очередь по сравнению с другими, выступая в качестве **активных центров**. Разработанная методика заключается в последовательном выполнении определённых шагов. Опишем ее на примере расчетов суперъячейки НСГ с круглым отверстием и наименьшими размерами: диаметр 1.2 нм и размеры 2.46 × 2.55 нм (направления «зигзаг» × «кресло»).

1-й шаг. На начальном этапе рассчитывается распределение плотности электронного заряда по всем атомам суперъячейки НСГ (рисунок 4.1). На основе полученного распределения выявляется тот атом, который характеризуется наибольшим отрицательным зарядом. Таким атомом является один из краевых атомов отверстия, на рисунке 4.1 он обведен красным кружком. Избыточный электронный заряд на этом атоме составляет $-0.2267e$ (отмечен синим цветом). На этом шаге к атому с избыточным электронным зарядом присоединяется *первая* группа COOH, и атомная структура новой суперъячейки НСГ оптимизируется (отыскивается глобальный минимум полной энергии модифицированной суперъячейки при варьировании всех координат всех атомов и размеров самой суперъячейки). На рисунке 4.2 показана полученная структура.

2-й шаг. Для оптимизированной на 1-ом шаге суперъячейки с одной присоединенной группой COOH (рисунок 4.2) рассчитывается распределение плотности электронного заряда. Анализ карты распределения плотности избыточного электронного заряда по атомам суперъячейки показал, что функциональная группа COOH приобрела избыточный электронный заряд в результате контакта с НСГ (рисунок 4.2). На этом этапе снова отыскивается атом с максимальным избыточным зарядом, этот атом отмечен красным кружком на рис. 4.2. К этому атому присоединяется вторая группа COOH, проводится повторная оптимизация суперъячейки, и осуществляется анализ топологии поверхности. Этот анализ необходим, чтобы убедиться в том, что группы COOH прикрепляются только С-атомом к краевому атому отверстия. В данном случае было обнаружено, что в случае присоединения второй группы COOH, OH-группы отрываются, и их О-/Н-атомы образуют ковалентные связи с соседними краевыми С-атомами, как показано на рисунке 4.3. Такая ситуация противоречит экспериментальным данным, согласно которым группы COOH ориентированы вне плоскости НСГ, что определено с помощью спектров поглощения рентгеновских лучей (XAS, X-ray absorption spectrum) с угловым разрешением.

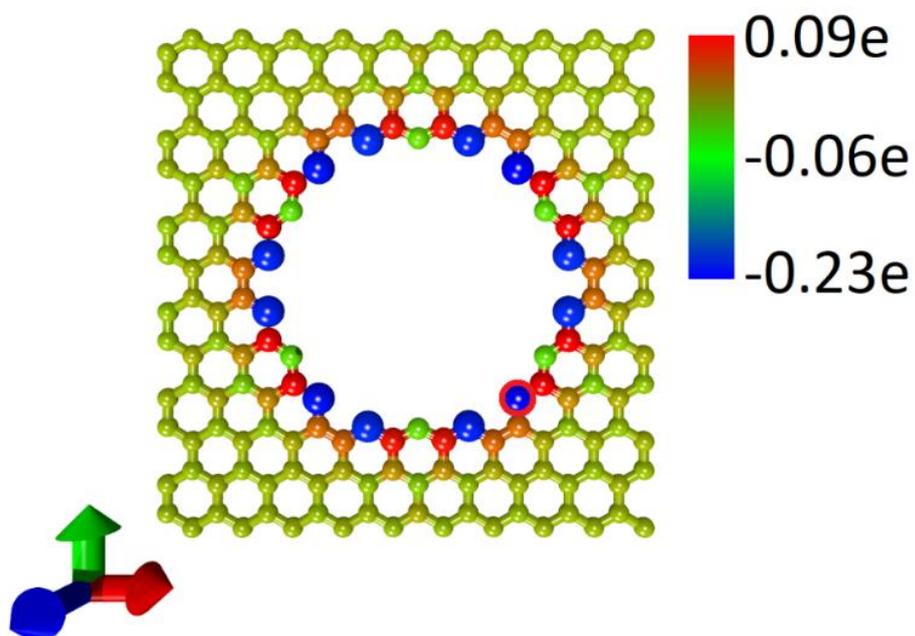


Рисунок 4.1 – Карта распределения плотности избыточного электронного заряда по атомам суперъчейки НСГ (заряды представлены в единицах заряда электрона, взятого по модулю)

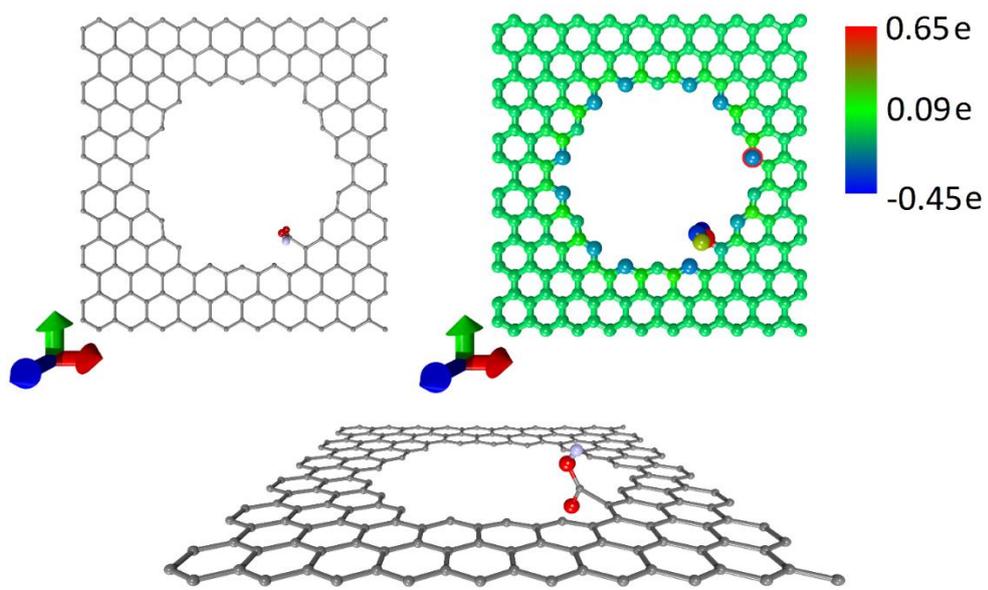


Рисунок 4.2 – Суперъячейка НСГ в случае посадки одной группы COOH и карта распределения плотности избыточного электронного заряда по атомам суперъячейки

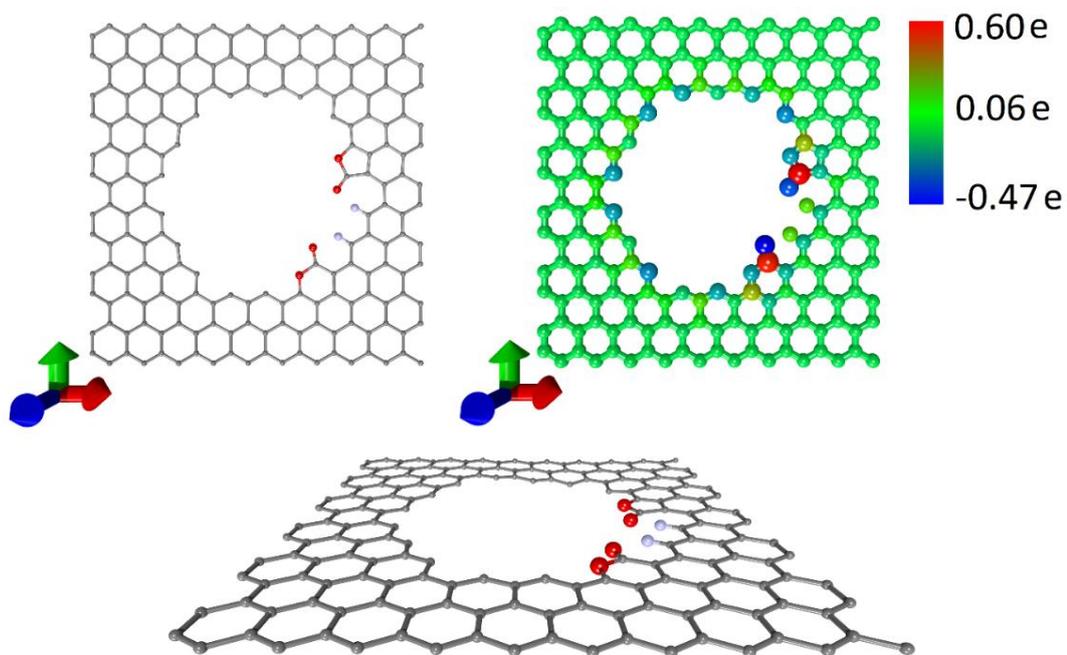


Рисунок 4.3 – Суперъячейка НСГ в случае посадки двух групп COOH и образования ковалентных связей между O/H -атомами и соседними краевыми атомами и карта распределения плотности избыточного электронного заряда по атомам

Во избежание описанной ситуации краевые С-атомы отверстия, соседствующие с первой присоединенной группой СООН, насыщались водородом. На рисунке 4.4 показана новая конфигурация НСГ с одной присоединенной группой СООН и атомами водорода по бокам от нее. То есть, результатом второго шага является *выявление оптимального способа посадки группы СООН*, который обеспечивает верное топологическое расположение группы с позиции экспериментальных данных.

3-й шаг. Третий шаг, как и все последующие, повторяет процедуру поиска краевого атома с избыточным зарядом, посадку группы СООН и одного/двух атомов водорода (в зависимости от ситуации) и реоптимизацию атомной структуры суперъячейки. Так, на 2-ом шаге был выявлен краевой атом с избыточной максимальной плотностью электронного заряда (рисунок 4.4), поэтому на 3-м шаге именно к этому атому присоединяется вторая группа СООН, и на соседние краевые атомы сажаются атомы водорода. В результате реоптимизации суперъячейки получена структура, представленная на рисунке 4.5. Две группы СООН симметрично расположены относительно вертикальной плоскости симметрии отверстия. Далее 3-й шаг повторяется, и определяется атом с максимальным избыточным зарядом (отмечен красным кружком на рисунке 4.5) для последующей посадки третьей СООН-группы.

На рисунке 4.6 показан результат посадки трех СООН-групп, на рисунке 4.7 – четырех, на рисунке 4.8 – пяти, 4.9 – шести, 4.10 – семи, 4.11 – восьми и на рисунке 4.12 – девяти. То есть, с посадкой девяти СООН-групп достигнуто полное насыщение краевых атомов отверстия суперъячейки НСГ с минимальными размерами.

Согласно экспериментальным данным функционализированный НСГ (ФНСГ) представляет собой графеновые листы с практически равномерно распределенными отверстиями, на что указывают изображения как просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ), так и атомно-силового микроскопа (АСМ), представленные на рисунке 4.13 [1*]. Также на рисунке 4.13 показаны изображения сканирующего электронного микроскопа (СЭМ).

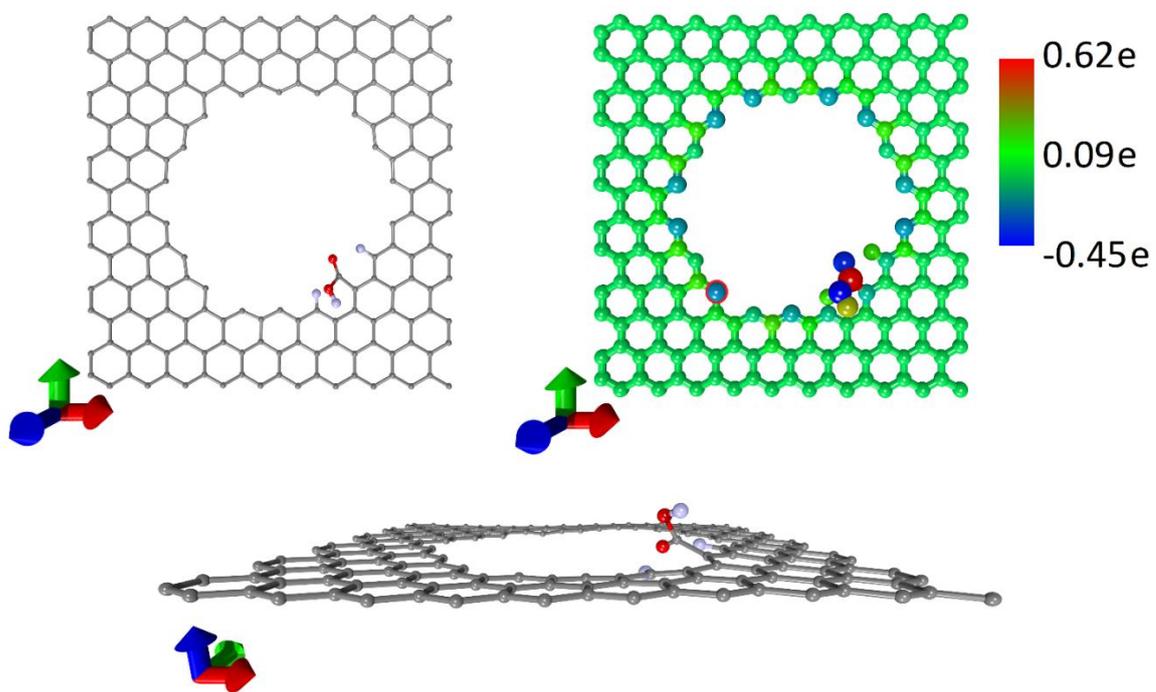


Рисунок 4.4 – Посадка одной группы COOH на поверхность НСГ с атомами водорода

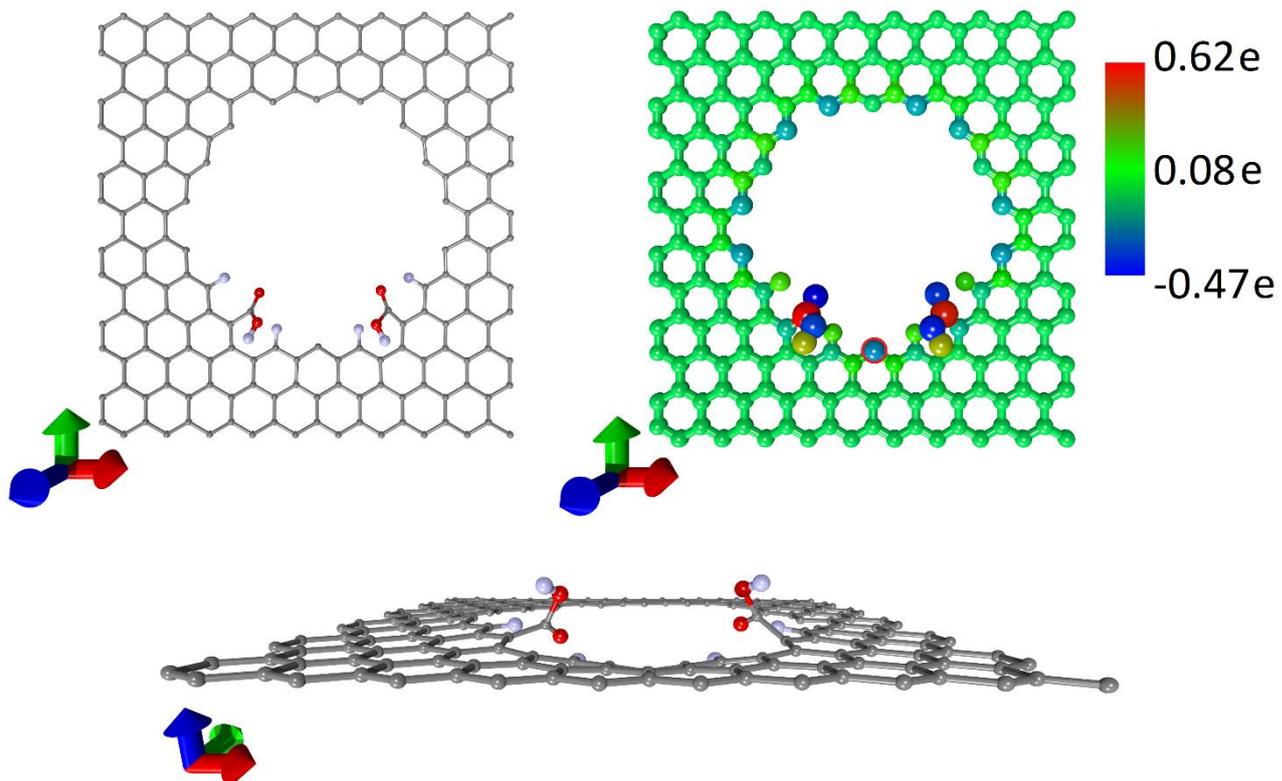


Рисунок 4.5 – Посадка второй группы COOH на поверхность НСГ

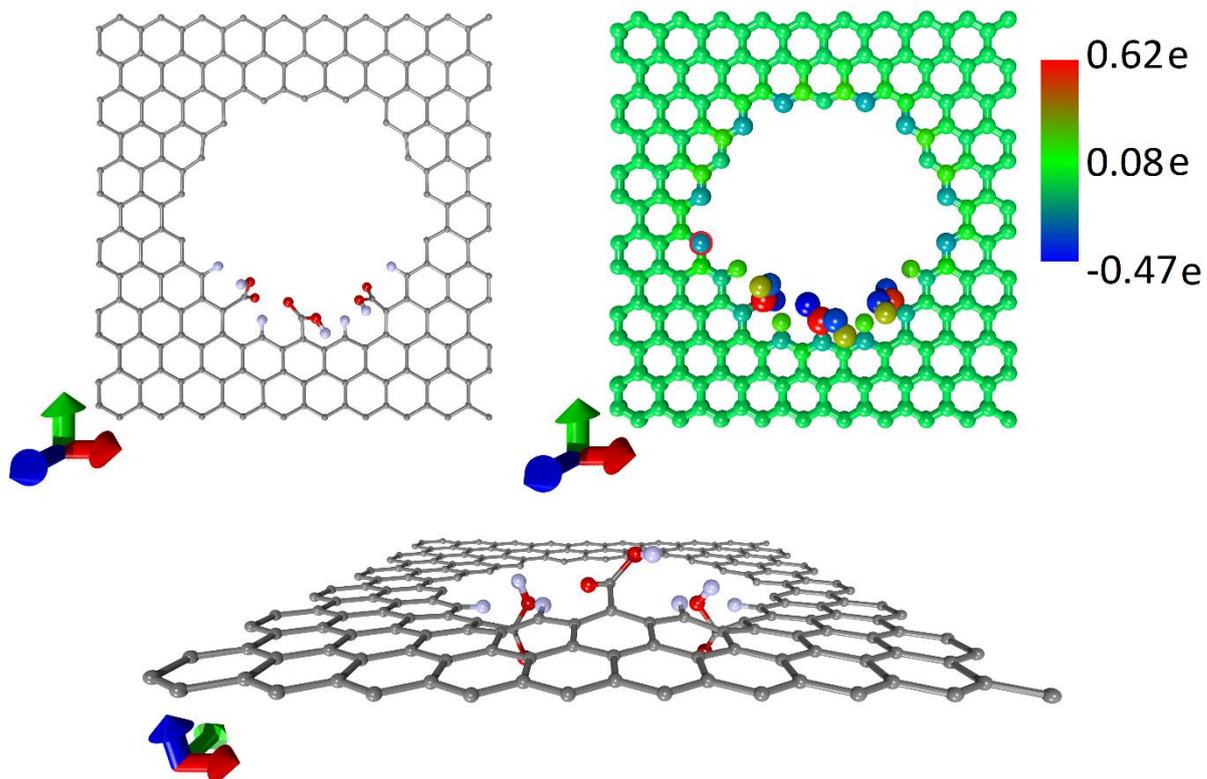


Рисунок 4.6 – Посадка третьей группы COOH на поверхность НСГ

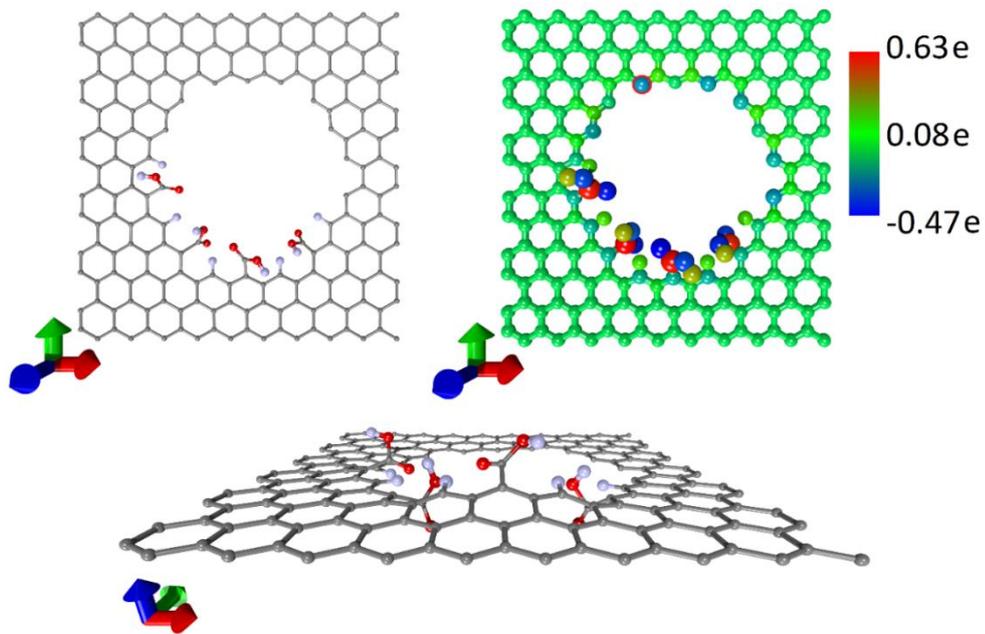


Рисунок 4.7 – Посадка четвертой группы COOH на поверхность НСГ

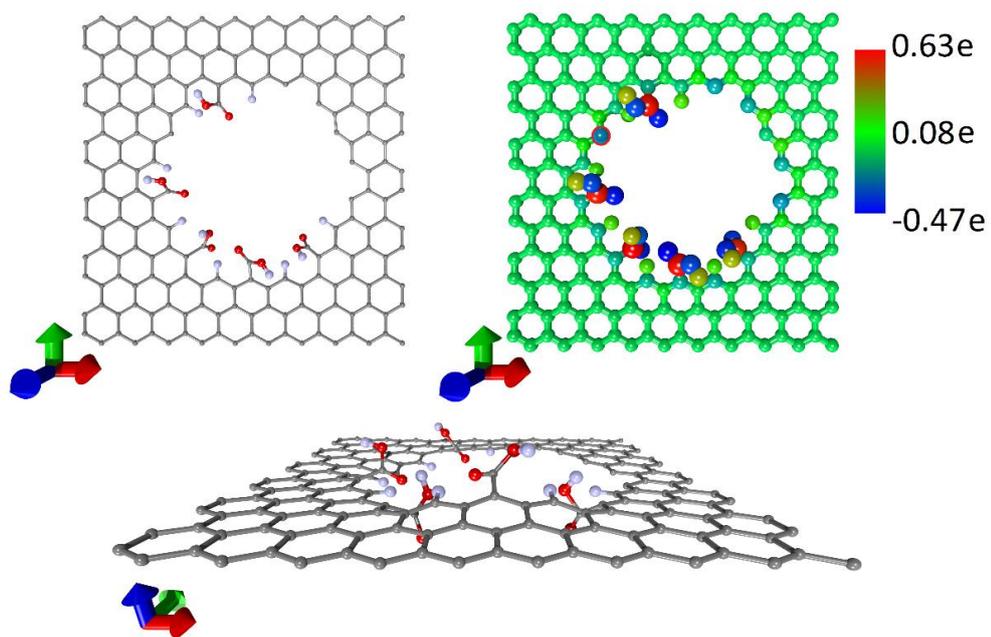


Рисунок 4.8 – Посадка пятой группы COOH на поверхность НСГ

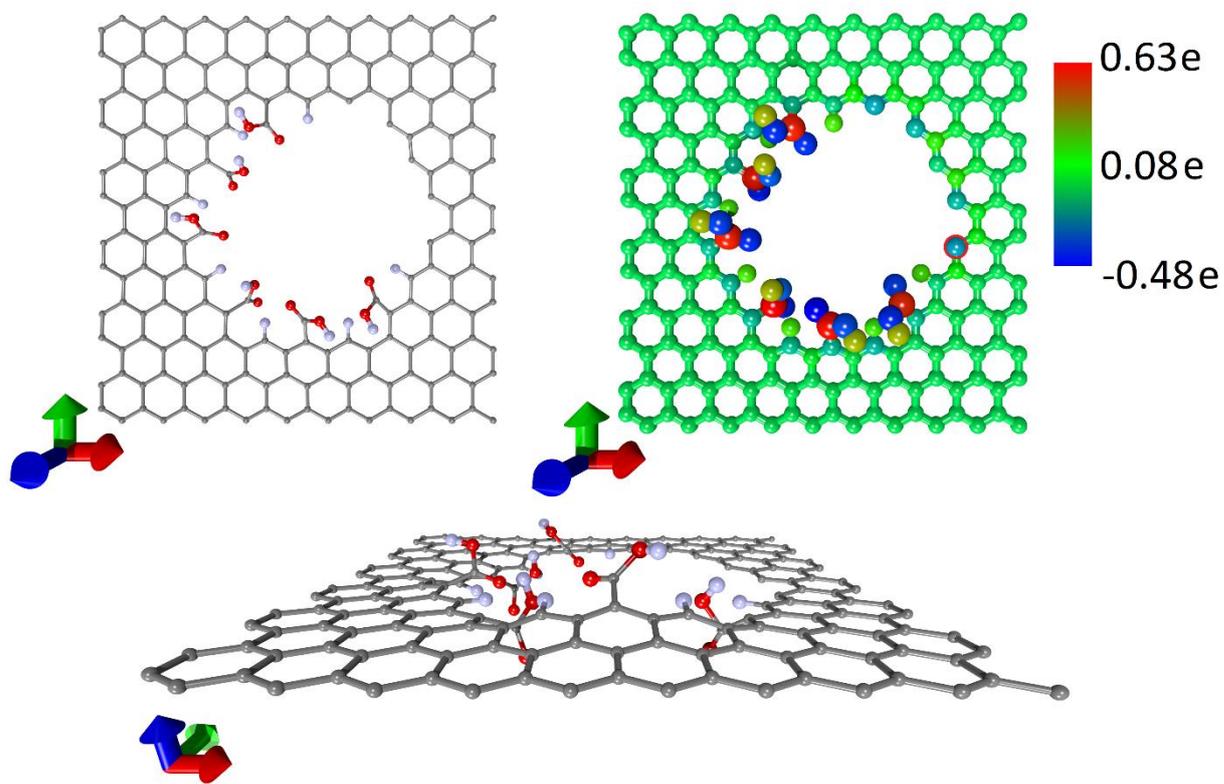


Рисунок 4.9 – Посадка шестой группы COOH на поверхность НСГ

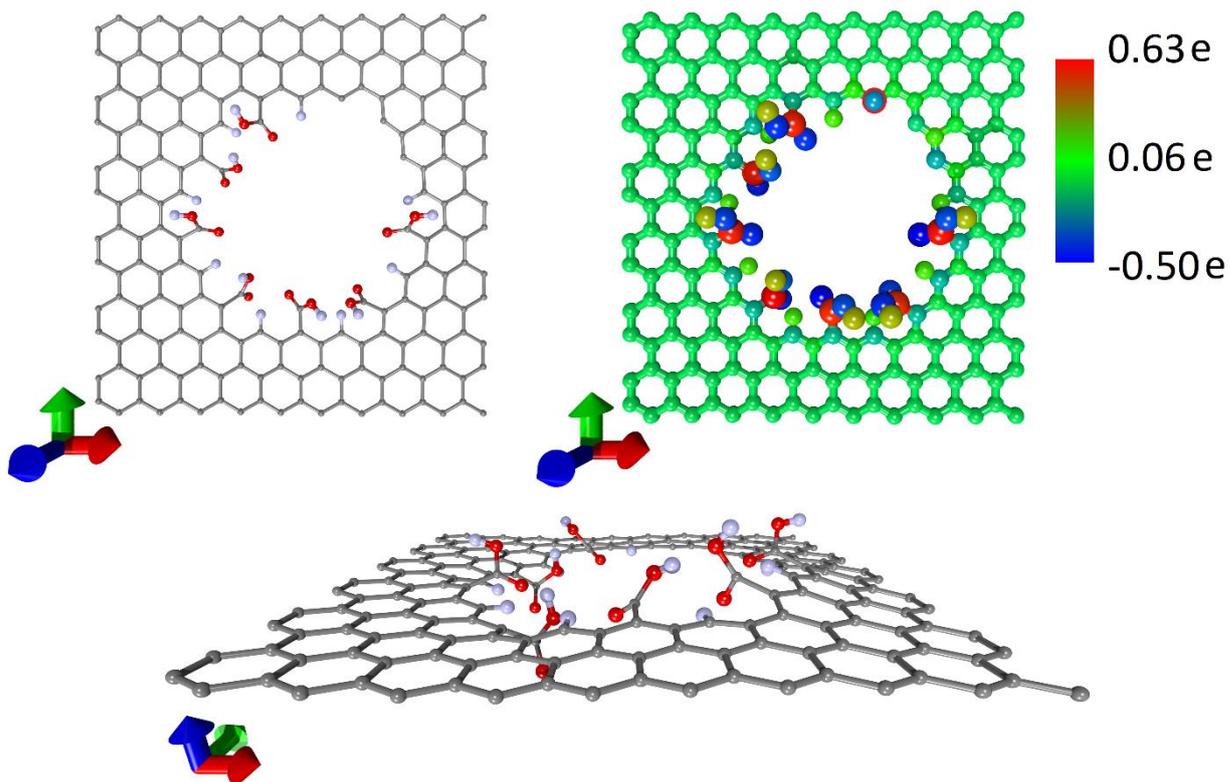


Рисунок 4.10 – Посадка седьмой группы COOH на поверхность НСГ

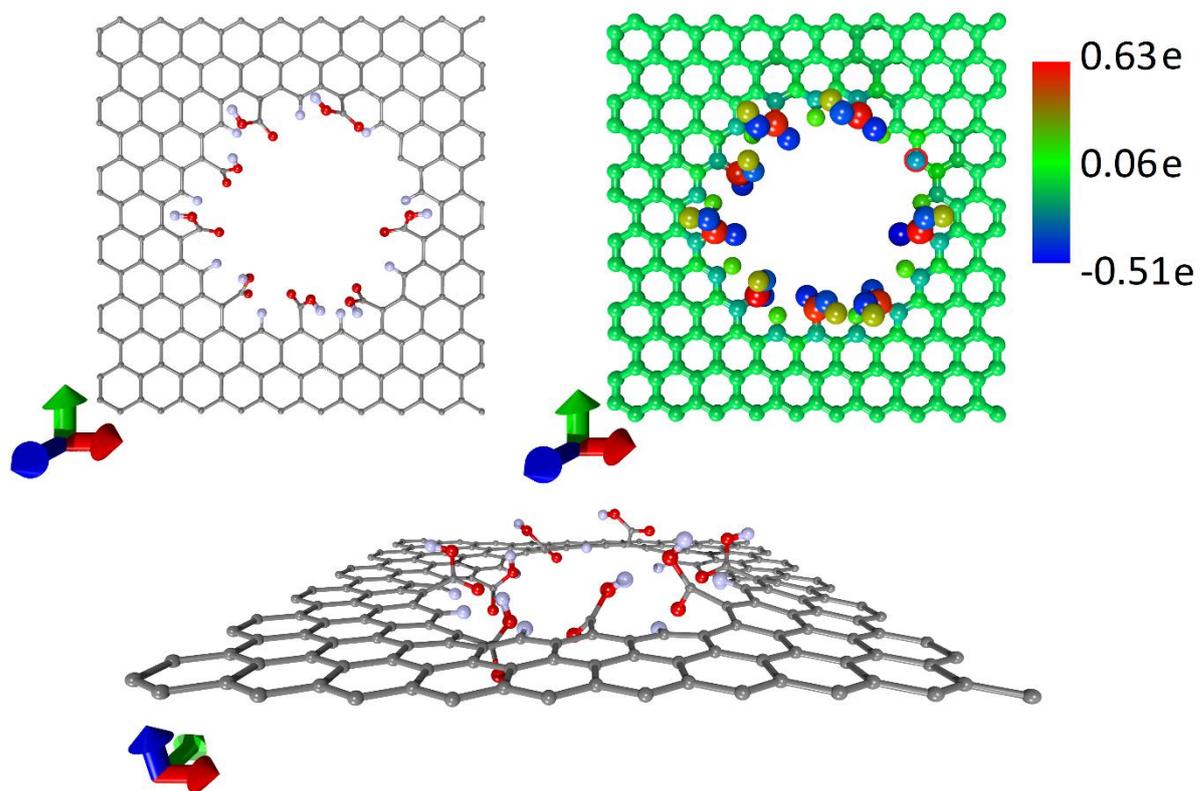


Рисунок 4.11 – Посадка восьмой группы COOH на поверхность НСГ

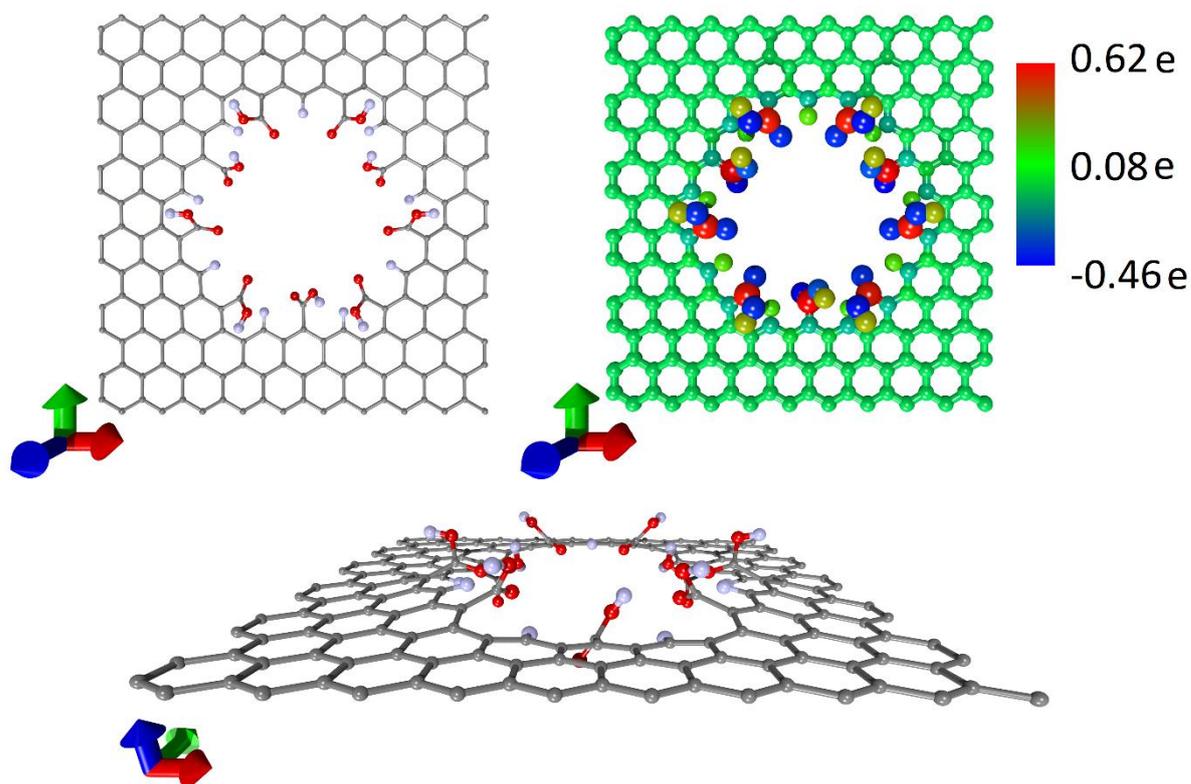


Рисунок 4.12 – Посадка девятой группы COOH на поверхность НСГ

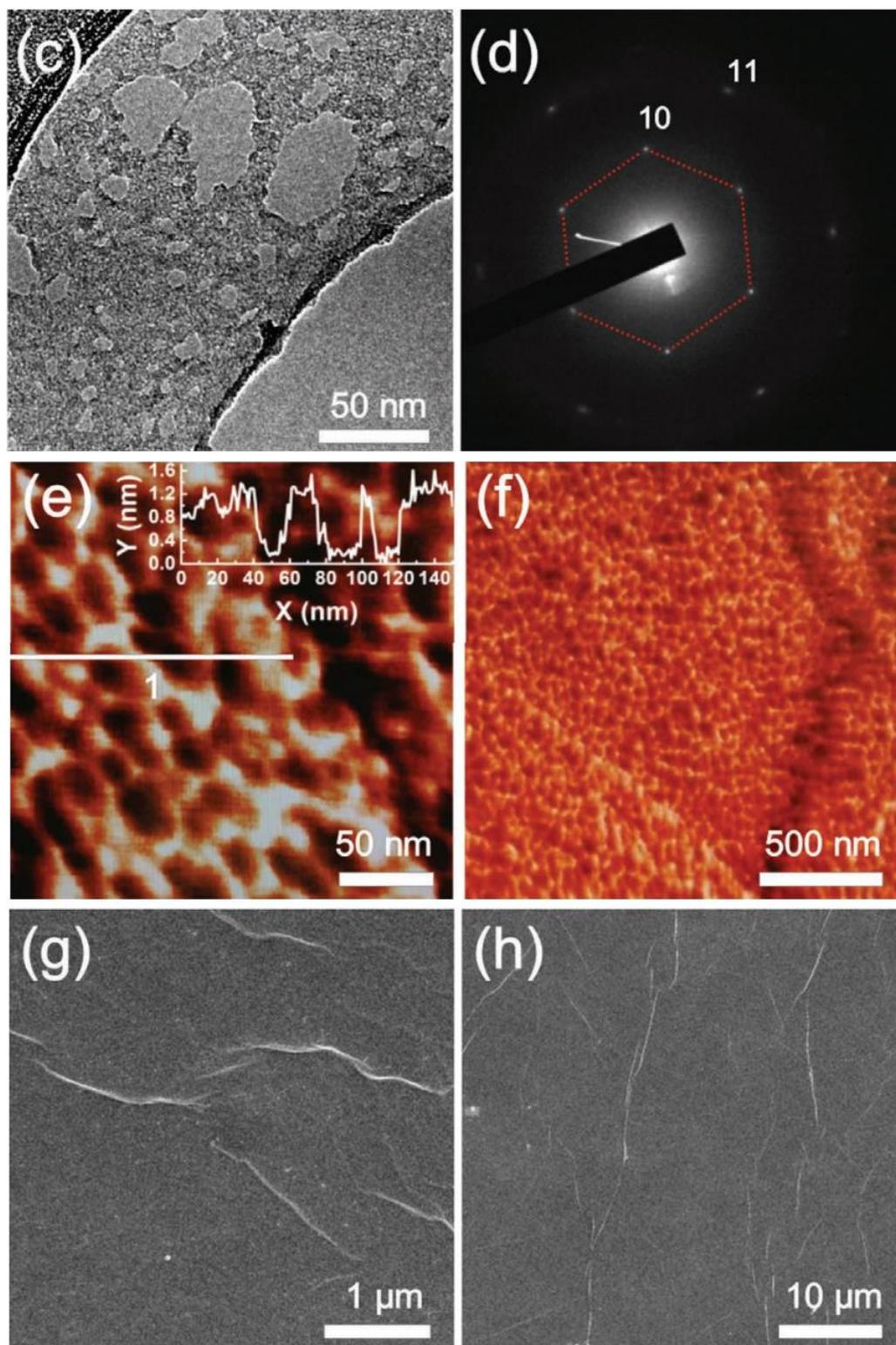


Рисунок 4.13 – ПЭМ-изображение ФНСГ (c) и картина электронной дифракции (d), АСМ-изображения при разном увеличении (e-h). Вставка: профиль высоты, измеренный вдоль линии 1. СЭМ-изображения при различном увеличении [1*]

В процессе присоединения каждой группы COOH рассчитывались энергетические характеристики: энергия формирования (E_{form}), уровень Ферми (E_F) и энергетическая щель (E_{gap}) зонной структуры. Энергия формирования рассчитывалась по формуле:

$$E_{form} = E_{tot} - \sum_x E_{tot}(x), \quad (4.1)$$

где E_{tot} – полная энергия рассматриваемой системы, $\sum_x E_{tot}(x)$ – сумма полных энергий составных частей системы.

Полученные результаты расчетов представлены в таблице 4.1. Представленные данные показывают, что конфигурации суперъячейки НСГ с последовательно увеличивающимся числом присоединенных групп COOH характеризуются отрицательным значением E_{form} , что свидетельствует о том, что процесс функционализации был энергетически выгоден на всех этапах последовательного присоединения групп COOH. Также видно, что величина E_{gap} НСГ, функционализированного группами COOH, практически не изменилась по сравнению с нефункционализированным, поэтому тип проводимости НСГ не меняется. Поведение уровня Ферми отличается: при наличии только одной группы COOH уровень Ферми смещается от нуля сразу на 0.4 эВ, что указывает на перестраивание электронной структуры НСГ. Однако при полном насыщении краевых атомов отверстия НСГ уровень Ферми приближается на 0.2 эВ к своему первоначальному значению – для НСГ без групп COOH.

Для сравнения электронного строения НСГ и ФНСГ были рассчитаны распределения DOS, профили которых показаны на рисунке 4.14. Там же представлены профили парциальных DOS (PDOS) атомов кислорода, водорода и углерода на фоне полного профиля DOS для ФНСГ. Как видно, на уровне Ферми графики DOS полностью совпадают. В тоже время, в валентной зоне и зоне проводимости есть различие в пиках интенсивности DOS. Из графиков PDOS видно, что основной вклад в полный профиль DOS вносят атомы углерода, поскольку они составляют основную часть атомной структуры суперъячейки. И только небольшое влияние на профиль полного DOS оказывают атомы кислорода. Атомы водорода практически не влияют на профиль DOS.

Таблица 4.1 – Энергетические характеристики НСГ, функционализированного группами COOH

Структура	E_{form} , эВ/атом	E_{gap} , эВ	E_{F} , эВ
НСГ	-	0.06	-4.73
НСГ+1COOH	-0.08	0.02	-5.19
НСГ+2COOH	-0.08	0.06	-5.18
НСГ+3COOH	-0.02	0.01	-5.20
НСГ+4COOH	-0.05	0.01	-5.16
НСГ+5COOH	-0.07	0.03	-5.16
НСГ+6COOH	-0.02	0.06	-5.17
НСГ+7COOH	-0.05	0.00	-5.18
НСГ+8COOH	-0.05	0.04	-5.16
НСГ+9COOH	-0.02	0.07	-4.99

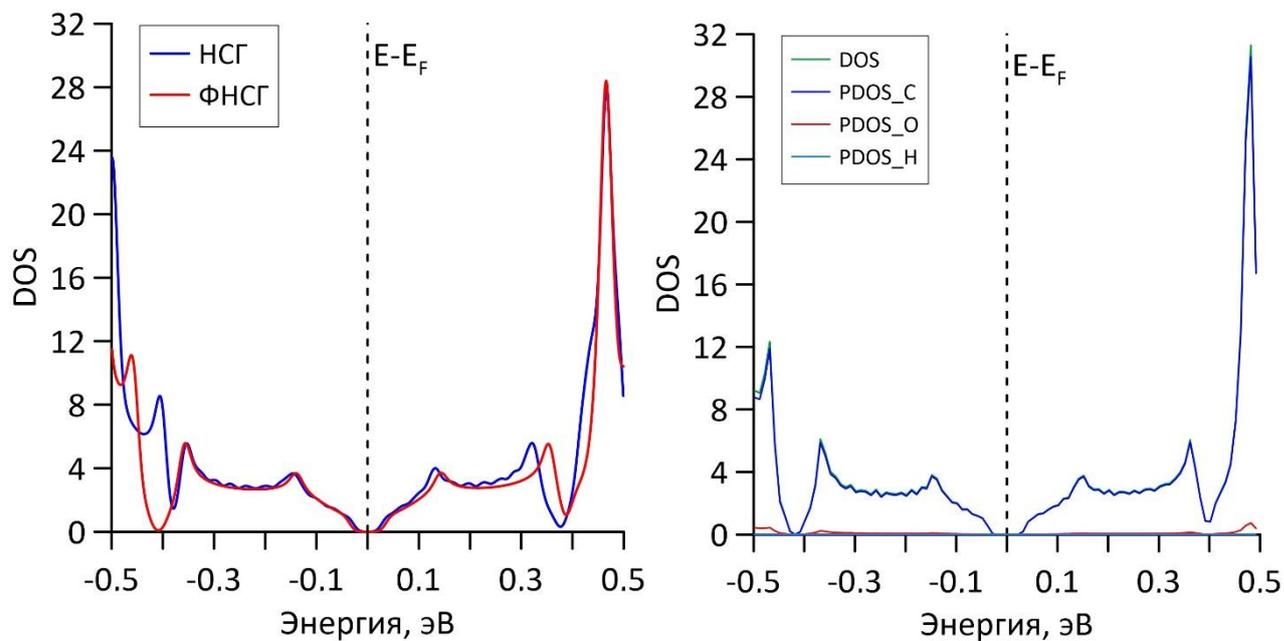


Рисунок 4.14 – Изменение плотности электронных состояний (DOS) в энергетическом интервале вблизи уровня Ферми для HCG и FHCG (слева) и графики парциальных DOS, формирующих профиль полного DOS FHCG (справа)

Разработанная методика прошла экспериментальную валидацию на примере функционализации пленок НСГ СООН-группами [1*]. Рассчитанное значение энергии (уровня) Ферми составляет ~ 5 эВ, что полностью согласуется с экспериментально измеренным значением работы выхода 5.03 эВ [1*]. Оба значения были получены при концентрации СООН-групп ~ 10 ат.%. Также было проведено сравнение рассчитанного и экспериментально измеренного значений энергетической щели. Экспериментально полученное значение составляет ~ 0.05 - 0.07 эВ [1*], а рассчитанное значение для построенной модели ФНСГ – 0.07 эВ (последняя строчка в таблице 4.1). Таким образом, разработанная методика *in silico* функционализации обеспечила физически корректные атомные модели суперъячеек ФНСГ, и может в дальнейшем применяться для модификации и других 2D-наноматериалов различными функциональными группами.

4.2 Физические явления в тонких пленках функционализованного наносетчатого графена при взаимодействии его поверхности с молекулами воды и аммиака

Для выявления закономерностей физических явлений в ФНСГ при адсорбировании на его поверхности различных молекул были рассмотрены случаи физической адсорбции молекул воды и аммиака, а также их комбинации. Для того чтобы установить энергетически выгодную конфигурацию суперъячейки ФНСГ после посадки молекул был применен метод SCC DFTB с использованием универсального силового поля UFF для учета ван-дер-ваальсовых взаимодействий (подробнее в п. 1.10).

4.2.1 Поверхность функционализованного наносетчатого графена+ вода

Задачей исследования на данном этапе было выявление закономерностей взаимодействия ФНСГ с молекулами воды, в том числе в зависимости от количества молекул H_2O и их расположения относительно поверхности ФНСГ.

Основными характеристиками при описании взаимодействия выступили: 1) энергия связи E_b молекулы воды с поверхностью; 2) топологическая конфигурация молекул воды относительно отверстия ФНСГ; 3) перетекание (трансфер) электронного заряда между молекулой/молекулами воды и контактирующей поверхностью.

Посадка молекул воды осуществлялась по одной. При этом с каждым последовательным дополнением молекулы воды проводилась реоптимизация суперъячейки, которая включала оптимизацию всех координат всех атомов и размеры самой ячейки, а также координаты молекулы/молекул воды и её/их положение относительно поверхности. Области для посадки первой молекулы H_2O выбирались разными: на группы $COOH$, рядом с ними и на графеновую поверхность. Каждый раз значения энергии связи E_b были рассчитаны как разница между энергией молекулы в месте посадки (E_{Near}) и энергией вдали от ФНСГ (E_{Far}). Исследования показали, что место посадки молекулы H_2O довольно сильно влияет на энергетические характеристики общей системы. Так, например, в случае посадки одной молекулы H_2O вблизи двух $COOH$ -групп (между этими группами), рассчитываемая энергия связи E_b в два раза превышает по модулю величину энергии связи E_b для варианта посадки молекулы H_2O на графеновую чистую поверхность (т.е. на поверхность без каких-либо модифицирующих атомных группы дефектов). Это предопределяет установление определенных закономерностей посадки одиночных молекул H_2O на подобные структуры: молекулам H_2O энергетически выгоднее адсорбироваться на функциональные группы $COOH$, чем на графеновую поверхность. На рисунке 4.15 показаны эти два варианта посадки, при этом в первом случае, когда молекула воды находится между группами $COOH$, E_b составляет -0.216 эВ/мол, а во втором – -0.163 эВ/мол. В связи с этим определялась, в первую очередь, направленность посадки молекул H_2O при последовательном «заполнении» поверхности НСГ молекулами H_2O . Количество молекул воды постепенно увеличивалось, и при этом постоянно фиксировались все указанные выше параметры.

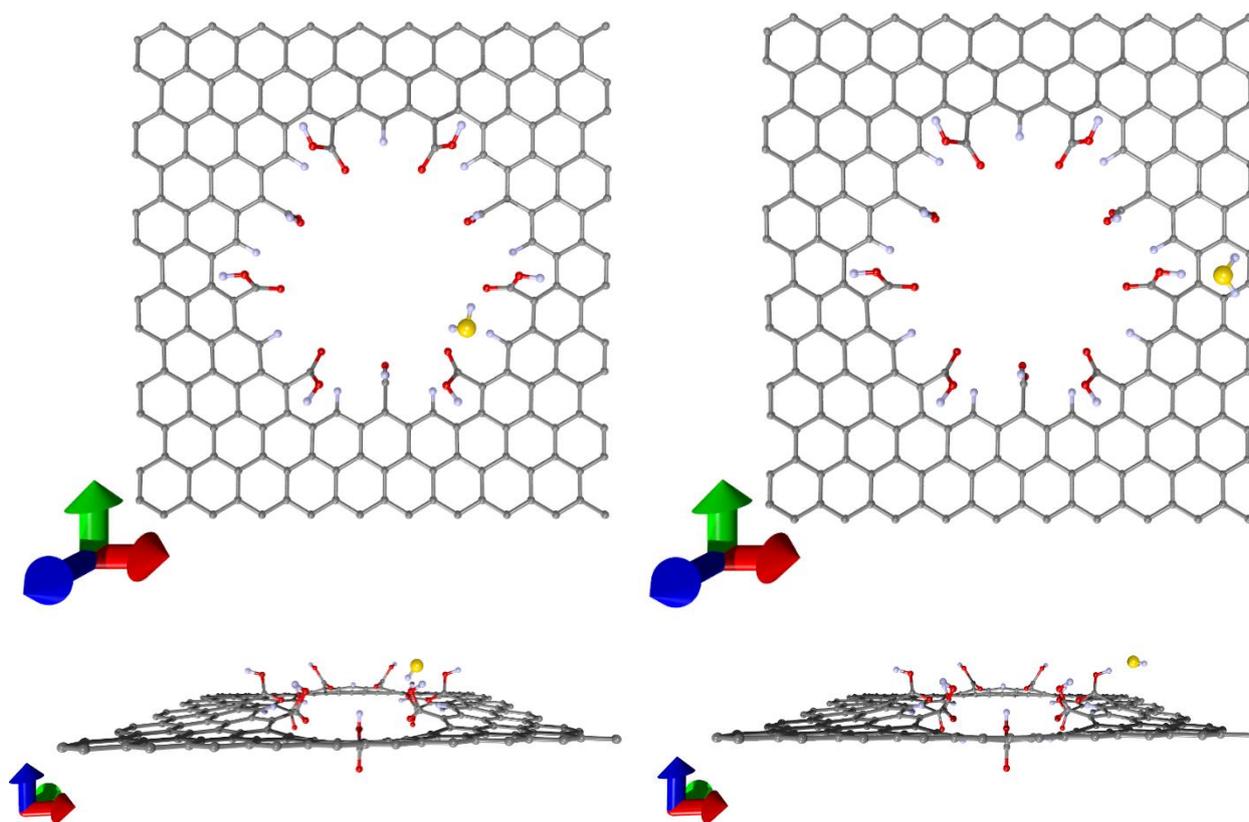


Рисунок 4.15 – Два варианта посадки молекулы воды: на группы COOH , рядом с ними (слева), и на графеновую поверхность (справа)

В таблице 4.2 представлены энергетические параметры и величина трансфера заряда (на ФНСГ) для некоторых вариантов заполнения поверхности молекулами воды: от одной – до максимально возможного числа молекул воды для данной суперъячейки (63 молекулы воды). Из данных таблицы 4.2 видно, что, независимо от количества молекул воды, ФНСГ получает некоторый избыточный заряд. По мере увеличения количества молекул воды энергия связи постепенно уменьшается (в таблице 4.2 она приведена в пересчёте на одну молекулу), что свидетельствует о стремлении поверхности к полному покрытию молекулами воды. Об этом «говорит» не только энергия связи, но и величина перетекшего на поверхность заряда: при достижении максимального количества молекул воды (60, 62, 63 молекулы – для данной суперъячейки минимального размера модели НСГ) величина заряда, которую получает поверхность, достигает определенного насыщения и становится равной $\sim -0.250|e|$. Картина энергетически выгодного расположения молекул H_2O представлена на рисунке 4.16, где показаны: а) конфигурация 18-ти молекул H_2O , которые сосредоточены вокруг отверстия с группами $COOH$; и б) конфигурация 63-х молекул H_2O , которые полностью покрывают поверхность ФНСГ. На рисунке молекула воды выделена отдельно (оранжевый кружок обозначает одну из молекул воды, в них атом кислорода отмечен жёлтым), серым цветом обозначены атомы углерода, красным – атомы кислорода в составе групп $COOH$, голубым – атомы водорода. По результатам исследования взаимодействия поверхности с молекулами воды можно заключить, что в первую очередь молекулы H_2O присоединяются к функциональным $COOH$ -группам – по две молекулы воды на одну группу $COOH$ и уже потом постепенно заполняют свободную графеновую поверхность вокруг отверстия. Также видно, что пространство между группами $COOH$ заполняется таким образом, что молекулы воды закрывают и само отверстие. Этот факт очень важен для установления влияния воды на физические свойства ФНСГ с учетом количества $COOH$ -групп и диаметра отверстия. При этом молекулы воды отдают часть своего заряда поверхности, что делает её носителем избыточного электронного заряда, как показано в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Энергетические параметры ФНСГ при посадке молекул воды и величина трансфера заряда

Кол-во молекул H ₂ O	E _b , эВ/мол.	E _F , эВ	E _{gap} , эВ	Заряд e
0	–	–4.99	0.069	0
1	–0.163	–5.01	0.072	0
3	–0.173	–5.07	0.072	–0.021
18	–0.246	–4.96	0.073	–0.239
24	–0.247	–4.96	0.079	–0.257
60	–0.254	–4.96	0.070	–0.252
62	–0.256	–4.96	0.070	–0.250
63	–0.256	–4.97	0.071	–0.251

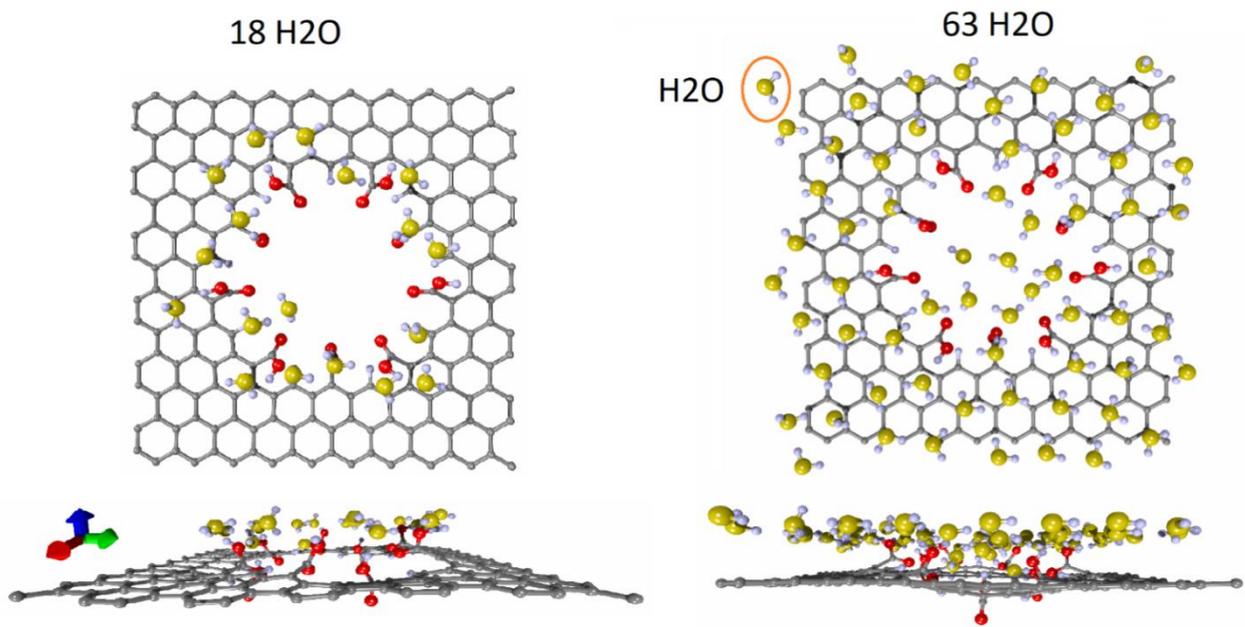


Рисунок 4.16 – Суперъячейки модели функционализированного НСГ с 18 молекулами воды (слева) и с 63 молекулами воды (справа)

Установленное критическое количество молекул воды – 63, отвечает максимально возможному для суперъядчейки ФНСГ минимальных размеров. Именно для этого варианта на рисунке 4.17 представлено рассчитанное распределение избыточной плотности электронного заряда по атомам суперъядчейки. По мере заполнения водой формируются водные кластеры, как показано на рисунке 4.18. На рисунке 4.19 представлены графики DOS для ФНСГ при посадке 24 и 63 молекул воды. Из графиков видно, что энергетическая щель в случае посадки 63 молекул воды уменьшилась относительно случая посадки 24 молекул воды. Это еще раз доказывает, что избыточный заряд перетек с молекул воды на графеновую поверхность.

4.2.2 Поверхность функционализованного наносетчатого графена+аммиак

Следующей задачей являлось выявление закономерностей взаимодействия поверхности ФНСГ с молекулами аммиака. Были рассчитаны энергия связи (E_b), уровень Ферми (E_F), энергетическая щель (E_{gap}) и трансфер заряда. Посадка молекул аммиака, также, как и посадка молекул воды, производилась по одной. Как и для первой молекулы воды, для первой молекулы NH_3 энергетически выгодным местом оказалось расположение вблизи двух карбоксильных групп (рисунок 4.20 (слева)). На рисунке атомы азота обозначены синим цветом. При последовательной посадке молекул NH_3 рядом с карбоксильными группами энергия связи E_b изменяется от -0.001 до -0.027 эВ/мол, как показано в таблице 4.3. Максимум было посажено двенадцать молекул аммиака (рисунок 4.20 (справа)), так как большее количество молекул NH_3 , посаженных на участках ФНСГ, не повлияло на параметры полученной структуры. В частности, значения E_F , E_{gap} и заряда практически не изменяются при увеличении числа посаженных молекул NH_3 с шести до двенадцати (таблица 4.3). Это означает, что посадка молекул NH_3 , смежных с карбоксильной группой, является преобладающим фактором влияния на энергетические параметры ФНСГ.

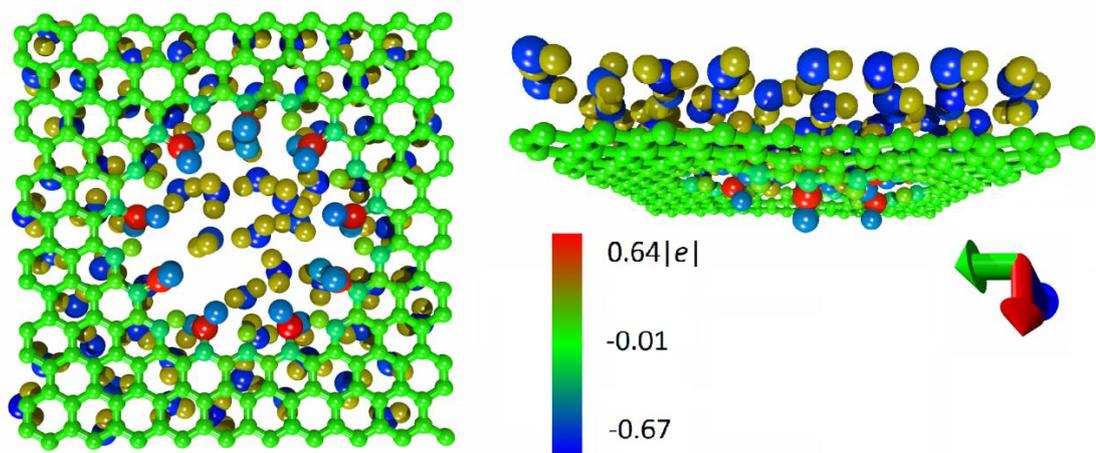


Рисунок 4.17 – Суперъячейка ФНСГ с 63-мя молекулами воды (вид со стороны графена и сбоку): распределение плотности электронного заряда

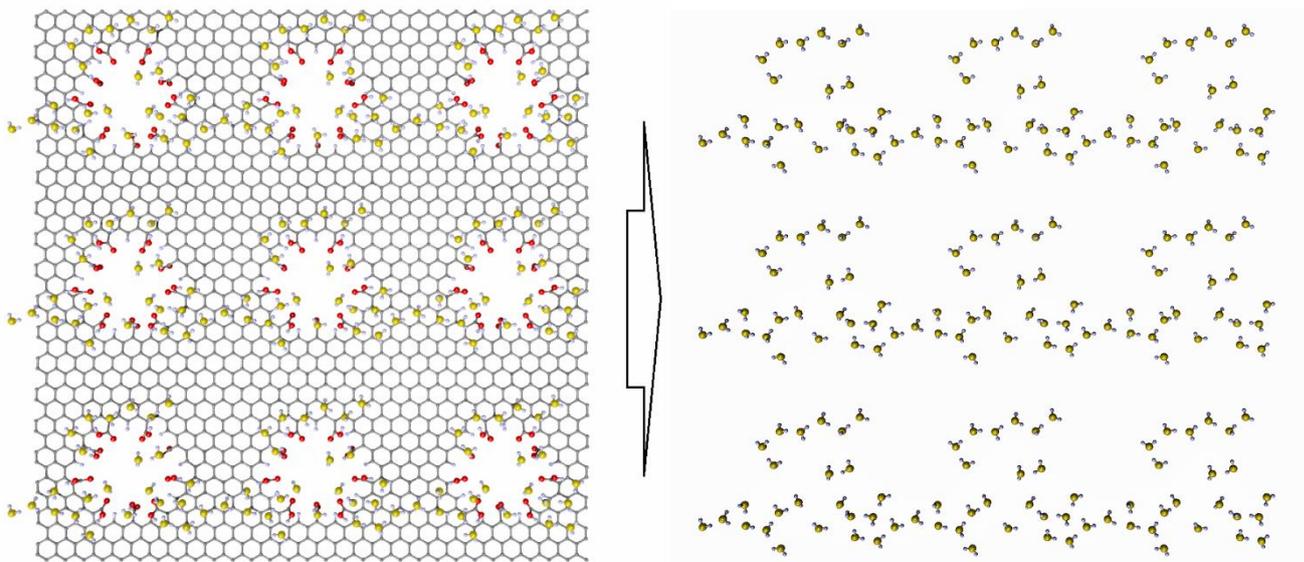


Рисунок 4.18 – Фрагмент пленки ФНСГ, состоящей из 9 суперъячеек с 24 молекулами H_2O в каждой (слева), и топологический рисунок молекул воды, сформировавших кластеры (справа)

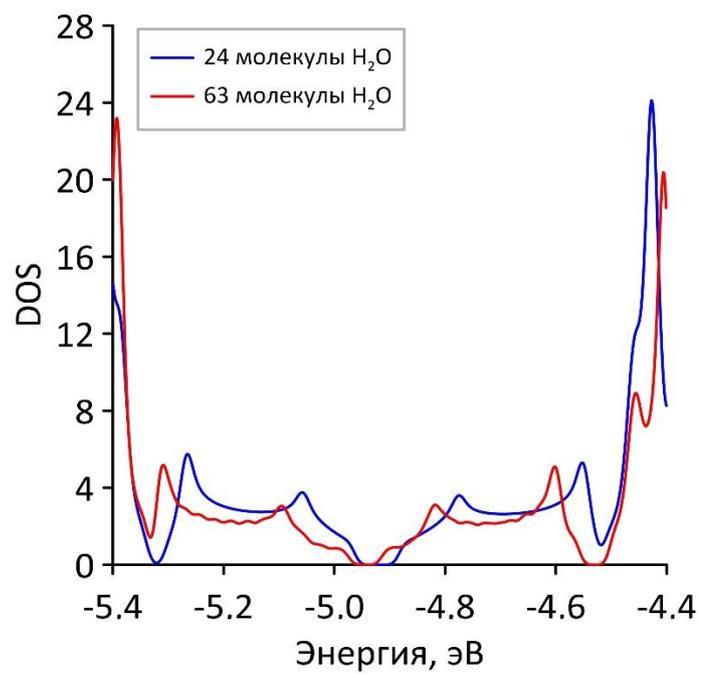


Рисунок 4.19 – Графики DOS ФНСГ при посадке 24 и 63 молекул воды

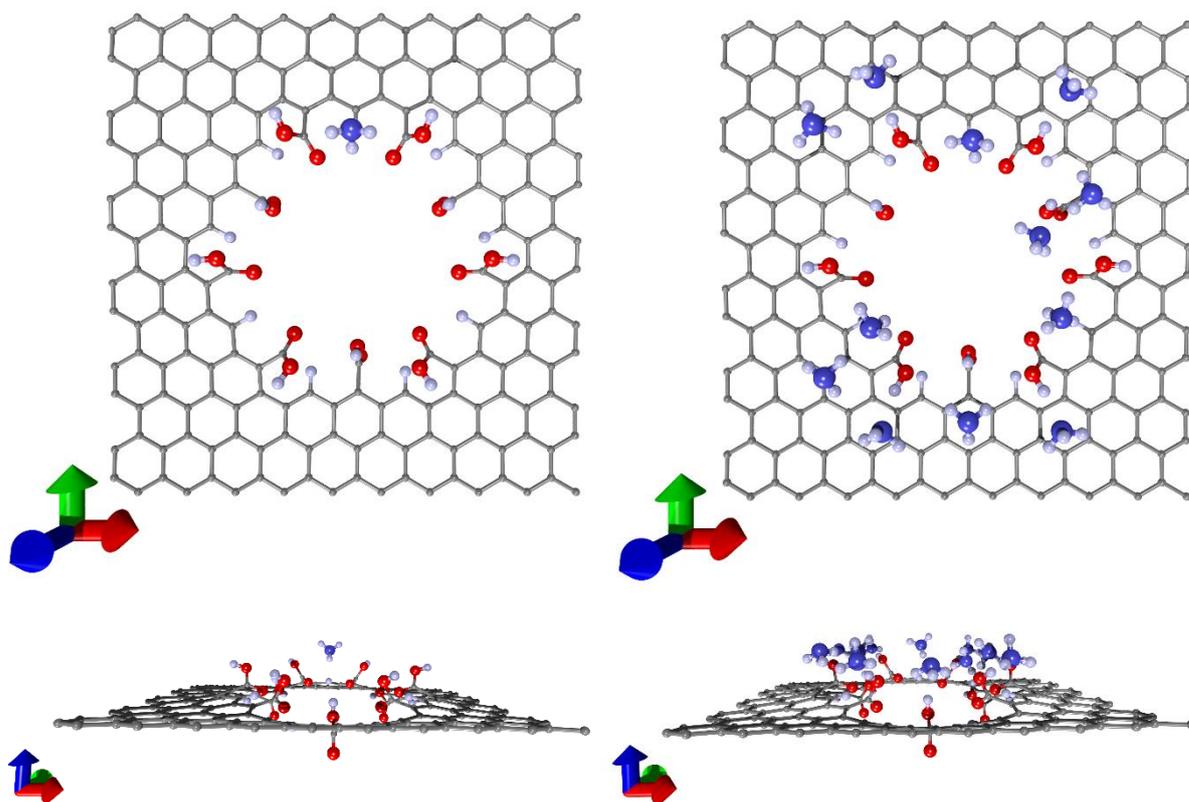


Рисунок 4.20 – Посадка одной (слева) и двенадцати (справа) молекул аммиака на поверхность ФНСГ

Таблица 4.3 – Энергетические параметры ФНСГ при посадке молекул аммиака и величина трансфера заряда

Кол-во молекул NH ₃	E _b , эВ/мол	E _F , эВ	E _{gap} , эВ	Заряд e
0	–	–4.99	0.069	0
1	–0.001	–4.98	0.071	0
2	–0.002	–5.02	0.070	0.001
3	–0.003	–5.05	0.071	0.002
6	–0.027	–5.09	0.068	0.004
12	–0.025	–5.08	0.067	0.005

Анализ электронных свойств полученных структур показывает, что посадка NH_3 приводит к сдвигу уровня Ферми E_F от 4.99 до 5.09 эВ (рисунок 4.21), тогда как энергетическая щель E_{gap} остается на уровне ≈ 0.07 эВ. Несмотря на смещение уровня Ферми, величина частичного переноса заряда для посаженных молекул NH_3 достаточно мала и оценивается в $\approx 0.001e$.

4.2.3 Поверхность функционализованного наносетчатого графена+ вода+аммиак

На данном этапе исследования выявлялись закономерности влияния посадки молекул аммиака NH_3 на энергетические параметры поверхности ФНСГ во влажной среде. Для этого было построено несколько систем: 1) суперъячейка ФНСГ с комбинацией 18 молекул H_2O и молекул NH_3 , количество которых последовательно увеличивалось от 1 до 6 (рисунок 4.22 (слева)); 2) суперъячейка ФНСГ с комбинацией 24 молекул H_2O и молекул NH_3 , количество которых последовательно увеличивалось от 1 до 6 (рисунок 4.22 (справа)). На рисунке 4.22 атомы кислорода, входящие в состав молекул воды, обозначены желтым цветом, красным – в составе COOH -групп, атомы углерода отмечены серым, атомы водорода – голубым. Поскольку молекулы H_2O почти полностью занимают все области с наибольшим отрицательным зарядом, часть из них замещалась молекулами NH_3 . Каждый вариант последующей посадки молекулы NH_3 сопровождался реоптимизацией и нахождением наиболее энергетически выгодного места посадки. Из данных таблиц 4.4 и 4.5 видно, что независимо от количества молекул H_2O при их комбинации с молекулами NH_3 энергетические параметры практически не изменяются. В обоих случаях энергия связи имеет отрицательные значения, при этом комбинация молекул H_2O и NH_3 отдают часть своего заряда $\sim -0.27e$ поверхности ФНСГ. На рисунке 4.23 представлены графики DOS для случаев посадки: 18 молекул H_2O и их комбинации с 6 молекулами NH_3 (слева); 24 молекул H_2O и их комбинации с 6 молекулами NH_3 (справа). Как видно из рисунка, вблизи уровня Ферми графики имеют одинаковый вид. Небольшие отличия наблюдаются только в пиках в валентной зоне и зоне проводимости.

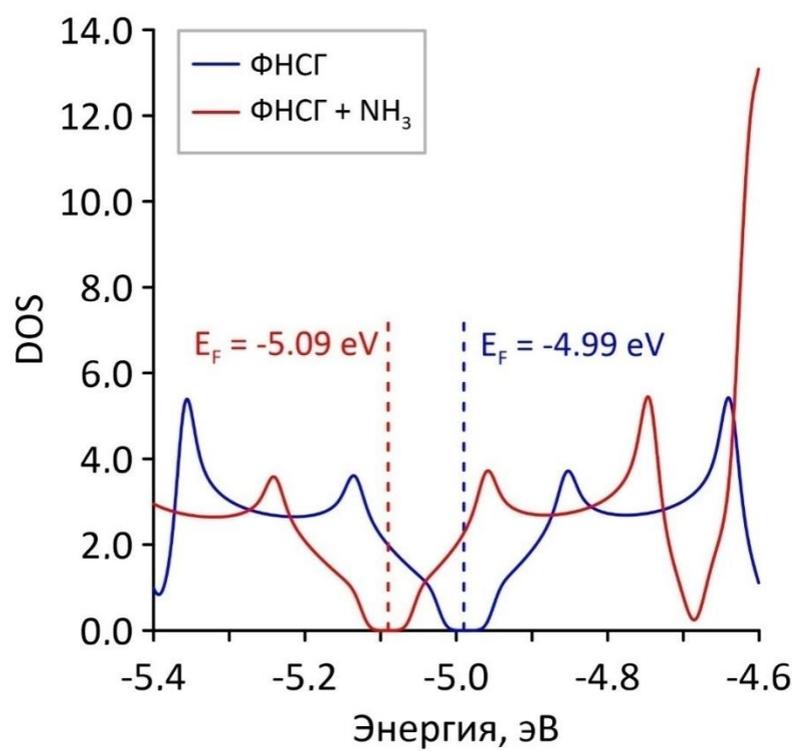


Рисунок 4.21 – Графики DOS ФНСГ и ФНСГ с посаженными молекулами аммиака

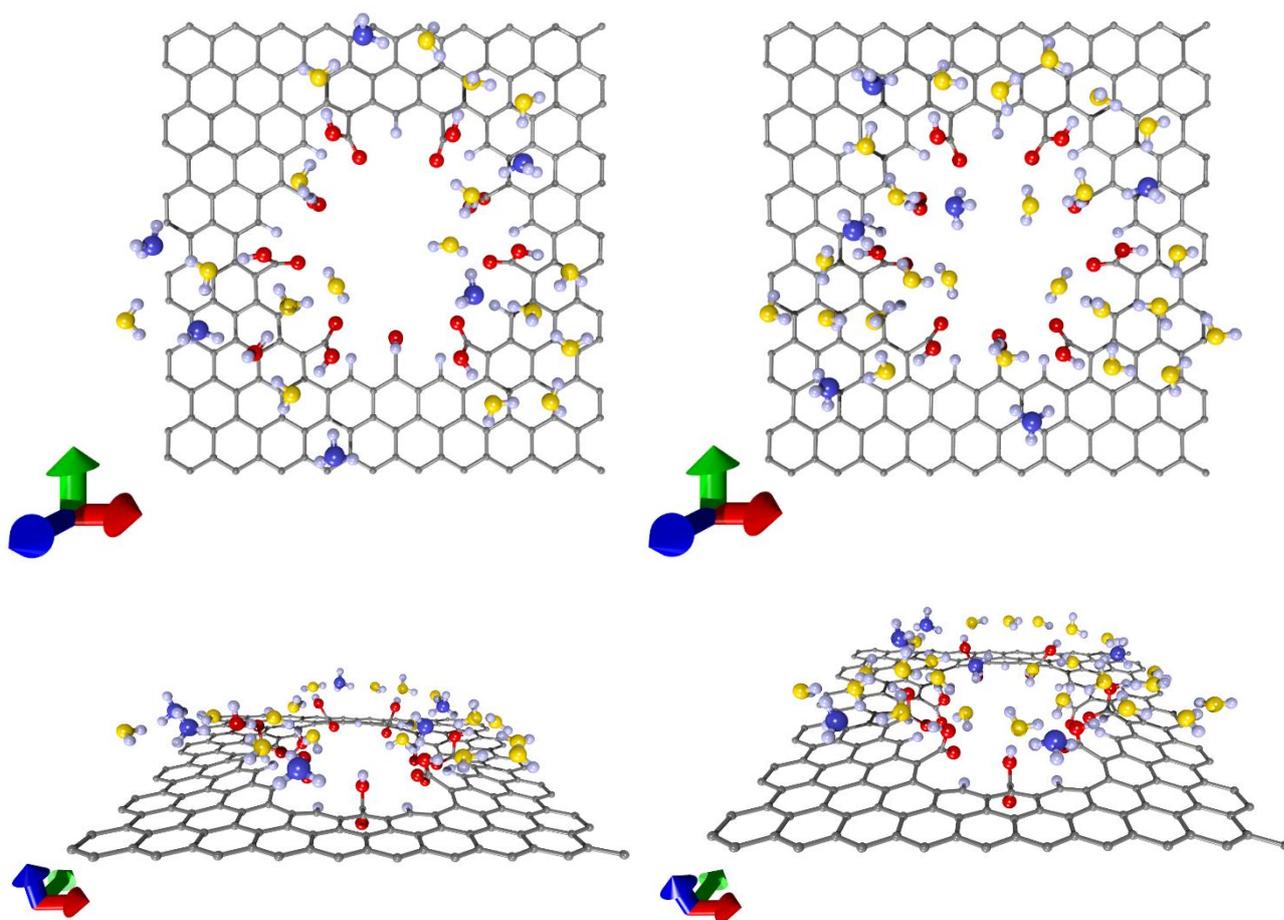


Рисунок 4.22 – Комбинации молекул воды и аммиака на поверхности ФНСГ: 18 молекул воды и 6 молекул аммиака (левый ряд); 24 молекулы воды и 6 молекул аммиака (правый ряд)

Таблица 4.4 – Энергетические параметры ФНСГ при посадке 18 молекул H₂O
и от 1 до 6 молекул NH₃

NH ₃	E _b , эВ/мол	E _F , эВ	E _{gap} , эВ	Заряд e
0	–	-4.96	0.073	-0.239
1	-0.088	-4.95	0.083	-0.260
2	-0.178	-4.95	0.082	-0.263
3	-0.133	-4.94	0.086	-0.269
6	-0.110	-4.94	0.074	-0.266

Таблица 4.5 – Энергетические параметры ФНСГ при посадке 24 молекул H₂O и от 1 до 6 молекул NH₃

NH ₃	E _b , эВ/мол	E _F , эВ	E _{gap} , эВ	Заряд e
0	–	-4.96	0.080	-0.247
1	-0.108	-4.96	0.081	-0.270
2	-0.133	-4.95	0.079	-0.272
3	-0.144	-4.95	0.082	-0.278
6	-0.115	-4.94	0.084	-0.276

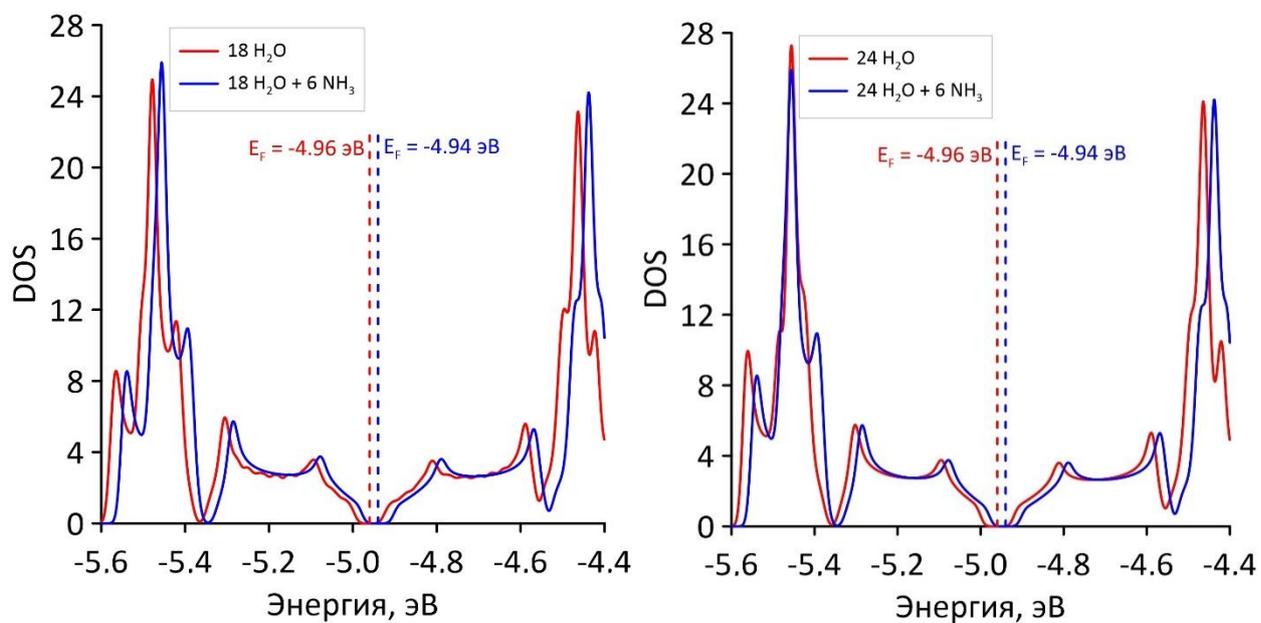


Рисунок 4.23 – Графики DOS для случаев посадки 18 молекул воды и их комбинации с 6 молекулами аммиака (слева); 24 молекул воды и их комбинации с 6 молекулами аммиака (справа)

4.3 Закономерности протекания тока при контакте поверхности наносетчатого графена с молекулами воды и аммиака

Для прогнозирования перспектив применения ФНСГ в сенсорных устройствах. Исследовались закономерности квантового транспорта электронов для ФНСГ при наличии на его поверхности молекул воды и аммиака. Были рассчитаны функции пропускания $T(E)$ (рисунок 4.24), характеризующие количество каналов проводимости. Профиль функции пропускания определяется профилем графика DOS. Естественно ожидать, что наличие энергетической щели приведет к появлению нулевого интервала у функции $T(E)$ вблизи уровня Ферми, а также, что особенности изменения E_{gap} при посадке молекул воды и аммиака отразятся и на характере изменения функции пропускания $T(E)$. Как видно из графиков, число каналов проводимости не превышают значения 0.36.

Рассчитанные на основе $T(E)$ сопротивления приведены на рисунке 4.25. При посадке молекул NH_3 на поверхность ФНСГ сдвиг E_F приводит к увеличению сопротивления системы ФНСГ + NH_3 от $R = 149.5$ кОм до $R = 250.7$ кОм. Как уже было сказано выше, посадка молекул H_2O вызывает сдвиг значения уровня Ферми E_F на -0.04 эВ в отличие от случая сдвига в положительном направлении по оси энергий, вызванного посадкой NH_3 . В результате в сочетании с частичным переносом заряда $\approx -0.25e$ посадка H_2O приводит практически к двукратному увеличению сопротивления ФНСГ до значений $R = 303.7$ кОм. Таким образом, величина, полученная для системы ФНСГ и H_2O , превышает значение сопротивления при посадке максимального числа молекул NH_3 . В тоже время посадка восемнадцати молекул H_2O и шести молекул NH_3 приводит к меньшему росту сопротивления, достигая значения всего $R = 272.7$ кОм, что на $\approx 10\%$ ниже значения для системы ФНСГ и H_2O . Таким образом, посадка молекул NH_3 , находящихся на атомах углерода ФНСГ, приведет к снижению значения сопротивления.

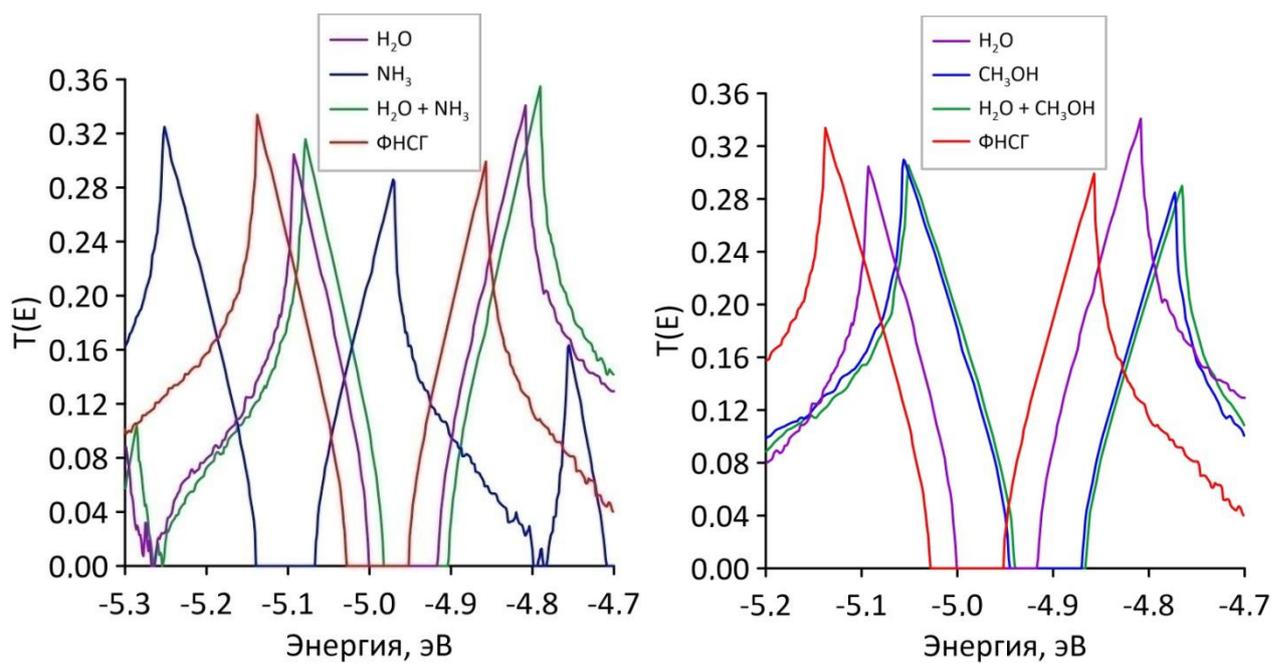


Рисунок 4.24 – Графики функции пропускания: ФНСГ до и после посадки молекул NH_3 , молекул H_2O и их комбинации (слева); ФНСГ до и после посадки молекул CH_3OH , молекул H_2O и их комбинации (справа)

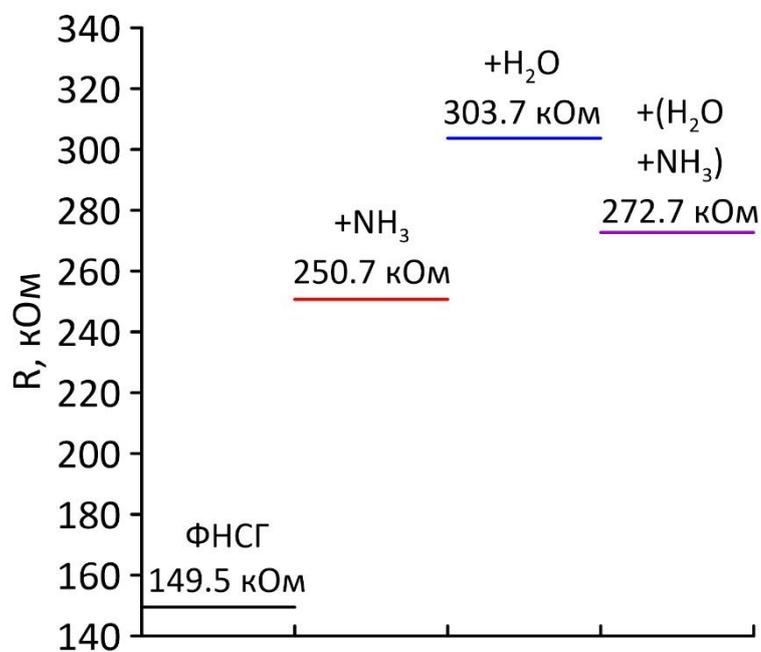


Рисунок 4.25 – Значения сопротивления ФНСГ до и после посадки молекул NH₃, молекул H₂O и их комбинации

4.4 Экспериментальная валидация расчетов сопротивлений функционализированного наносетчатого графена при посадке молекул воды, аммиака и их комбинации

Полученные значения сопротивления при посадке молекул воды, молекул аммиака и их комбинации прошли экспериментальную валидацию [1*]. Из экспериментальных измерений было выяснено, что в случае посадки молекул аммиака в сухой среде сопротивление возрастает от 12.7 кОм до 13.0 кОм (рисунок 4.26). Во влажной среде, то есть в системе ФНСГ и воды, значения сопротивления также выше, чем в сухой. Однако, при посадке молекул NH_3 на влажную поверхность ФНСГ, с небольшим смещением молекул H_2O , приводит к снижению значения сопротивления. Все полученные экспериментальные результаты качественно совпадают с теоретическими расчетами. Количественное расхождение между теоретически и экспериментально полученными значениями сопротивления возникает из-за того, что плотность отверстий в моделируемой периодической системе заметно выше, чем в экспериментально полученном ФНСГ с дальнедействующими участками чистого графенового слоя, разделяющего два соседних отверстия.

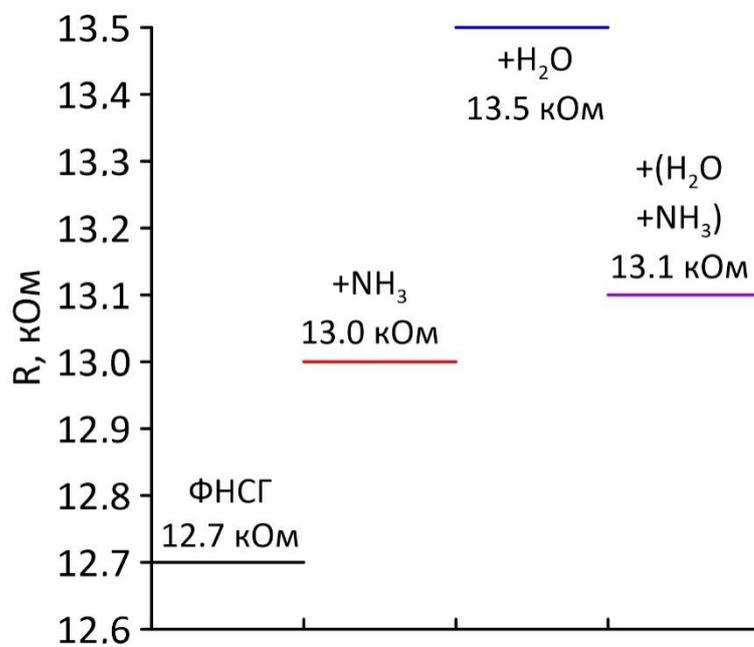


Рисунок 4.26 – Результаты экспериментальных расчетов сопротивления

Заключение к четвертой главе

Разработана оригинальная методика *in silico* модификации НСГ функциональными группами, основу которой составляет предложенный способ определения энергетически выгодных мест посадки групп путем анализа распределений избыточного заряда на атомах НСГ. Методика прошла экспериментальную апробацию на примере модификации НСГ СООН-группами, в ходе которой установлено количественное совпадение рассчитанного значения уровня Ферми и экспериментально измеренного значения работы выхода НСГ.

Выявлены закономерности физических явлений в пленках функционализированного СООН-группами НСГ при посадке на его поверхности молекул воды H_2O и аммиака NH_3 . Установлено, что молекулы H_2O в первую очередь присоединяются к функциональным СООН-группам и уже потом постепенно заполняют свободную графеновую поверхность вокруг отверстия. При этом молекулы воды отдают часть своего заряда поверхности, что делает её носителем избыточного электронного заряда. При достижении максимального количества молекул воды величина заряда, которую получает поверхность, достигает определенного насыщения и становится равной $\sim -0.250|e|$.

Показано, что посадка молекул NH_3 , смежных с карбоксильной группой, является преобладающим фактором влияния на энергетические параметры ФНСГ: уровень Ферми E_F изменяется от 4.99 до 5.09 эВ, в то время как энергетическая щель (E_{gap}) сохраняется свое значение порядка 0.07 эВ.

Показано, что независимо от количества молекул воды при их комбинации с молекулами аммиака энергетические параметры ФНСГ практически не изменяются. При этом молекулы воды и аммиака при их комбинации отдают часть своего заряда поверхности ФНСГ. По результатам расчета функций $T(E)$ и сопротивлений R на их основе установлено, что посадка восемнадцати молекул H_2O и шести молекул NH_3 на поверхности ФНСГ приводит к почти двукратному росту сопротивления ФНСГ по сравнению со значением сопротивления ФНСГ в отсутствие H_2O и NH_3 .

Заключение

Основные результаты работы заключаются в следующем:

1. Установлено, что энергетически выгодной суперъячейкой пленки НСГ минимальных размеров является суперъячейка с диаметром отверстия ~ 1.2 нм, шириной шейки 0.74 нм вдоль края «зигзаг» и шириной шейки 0.99 нм вдоль края «кресло».

2. Показано, что при последовательном увеличении ширины шейки пленки НСГ с круглыми отверстиями диаметром ~ 1.2 нм в направлении «зигзаг» листа графена величина энергетической щели пленки изменяется скачкообразно в диапазоне от 0.03 до 0.37 эВ, достигая наибольшего значения при ширине шейки, равной 1.24 нм. При этом в случае последовательного увеличения ширины шейки вдоль направления «кресло» листа графена величина щели практически не изменяется.

3. Выявлена анизотропия электропроводности для пленок НСГ с круглыми отверстиями диаметром ~ 1.2 нм в зависимости от выбора направления транспорта электронов: в направлении «кресло» электропроводность НСГ выше, чем в направлении «зигзаг» за счет неравномерного распределения электронной плотности по атомам суперъячейки НСГ.

4. На примере пленок НСГ с почти круглыми отверстиями диаметром 1.2 нм показано, что полное насыщение связей краевых атомов отверстий НСГ атомами водорода позволяет «включать» ток в одном направлении транспорта электронов и полностью «выключать» в противоположном направлении. Установлено, что для этой конфигурации модифицированного водородом НСГ характерен сдвиг уровня Ферми на 0.5 эВ в направлении нуля электронвольт, что приводит к пониженному значению работы выхода электронов по сравнению с графеном и нанотрубками.

5. Разработана оригинальная методика *in silico* модификации краевых атомов отверстия наносетчатого графена функциональными группами, в рамках которой выбор энергетически выгодных мест посадки групп осуществляется на основе анализа распределений избыточного заряда на атомах графена, что обеспечивает

верное топологическое расположение функциональной группы с позиции экспериментальных данных.

6. Выявлено, что в комбинация молекул аммиака и воды на поверхности пленки НСГ с круглыми отверстиями диаметром ~ 1.2 нм, модифицированного СООН-группами, приводит к почти двукратному увеличению сопротивления по сравнению со значением сопротивления модифицированной графеновой структуры в отсутствие воды и аммиака.

Список публикаций по теме диссертации

1. Barkov P.V., Glukhova O.E., Rabchinskii M.K., Sysoev V.V., Brzhezinskaya M., Stolyarova D.Yu., Varezhnikov A.S., Solomatin M.A., Kirilenko D.A., Pavlov S.I., Baidakova M.V., Shnitov V.V., Struchkov N.S., Nefedov D.Yu., Antonenko A.O., Cai P., Liu Z., Brunkov P.N. Guiding Graphene Derivatization for the On-Chip Multisensor Arrays: From the Synthesis to the Theoretical Background // *Advanced Materials Technologies*. – 2022. – Vol. 7. – Iss. 7. – P. 2101250.
2. Barkov P.V., Glukhova O.E. A new method for determining energetically favorable landing sites of carboxyl groups during the functionalization of graphene nanomesh // *Письма о материалах*. – 2021. – Vol. 11. – Iss. 4. – P. 392-396.
3. Barkov P.V., Glukhova O.E. Holey Graphene: Topological Control of Electronic Properties and Electric Conductivity // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol. 11. – Iss. 5. – P. 1074.
4. Barkov P.V., Glukhova O.E. Carboxylated Graphene Nanoribbons for Highly-Selective Ammonia Gas Sensors: Ab Initio Study // *Chemosensors*. – 2021. – Vol. 9. – Iss. 4. – P. 84.
5. Barkov P.V., Glukhova O.E., Slepchenkov M.M. The Effect of Hydrogen on the Electrical Properties of the Graphene Nanomeshes // *C-Journal of Carbon Research*. – 2020. – Vol. 6. – Iss. 2. – P. 35.
6. Barkov P.V., Glukhova O.E., Slepchenkov M.M. High-Density Hydrogen Storage in a 2D-Matrix from Graphene Nanoblister: A Prospective Nanomaterial for Environmentally Friendly Technologies // *Crystals*. – 2018. – Vol. 8. – Iss. 4. – P. 1-8.
7. Глухова О.Е., Барков П.В., Слепченков М.М. Закономерности электропроводности монослойного наносетчатого графена с круглыми отверстиями // *Нано- и микросистемная техника*. – 2021. – Том 23. – №5. – С. 231-237.
8. Глухова О.Е., Барков П.В., Слепченков М.М. Хранение водорода с высокой плотностью в 2D-матрице из графеновых наноблистеров // *Материалы Международного симпозиума и Международной молодежной научной школы*

Saratov Fall Meeting 2018 «Проблемы оптической физики и биофотоники». – 2018. – С. 49-52.

9. Глухова О.Е., Барков П.В., Слепченков М.М. Влияние топологических особенностей на электронные свойства графеновых наноблистеров // Тезисы докладов V Всероссийской научной молодежной конференции с международным участием «Актуальные проблемы микро- и наноэлектроники». 2018. – С. 136-137.

10. Глухова О.Е., Барков П.В., Слепченков М.М. Перспективы графеновых наноблистеров в наноэлектронике // Тезисы докладов XII Всероссийской конференции молодых ученых «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика». – 2017. – С. 15-16.

11. Глухова О.Е., Барков П.В., Слепченков М.М. Молекулярное моделирование графеновых наноблистеров // Материалы Всероссийской школы-семинара «Методы компьютерной диагностики в биологии и медицине – 2016». – 2016. – С. 163-165.

12. Глухова О.Е., Барков П.В., Слепченков М.М. Теоретическое прогнозирование энергетической стабильности графеновых наноблистеров // Тезисы докладов IV Всероссийской научной молодежной конференции с международным участием «Актуальные проблемы микро- и наноэлектроники». – 2016. – С. 75-76.

Список литературы

1. Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene // *Nature Materials*. – 2007. – Vol. 6. – pp. 183-191.
2. Zeng Z., Huang X., Yin Z., Li H., Chen Y., Li H., Zhang Q., Ma J., Boey F., Zhang H. Fabrication of graphene nanomesh by using an anodic aluminum oxide membrane as a template // *Advanced Materials*. – 2012. – Vol. 24. – pp. 4138-4142.
3. Zhan B., Li C., Yang J., Jenkins G., Huang W., Dong X. Graphene field-effect transistor and its application for electronic sensing // *Small*. – 2014. – Vol. 10. – Iss. 20. – pp. 4042-4065.
4. Li X., Wang X., Zhang L., Lee S., Dai H. Chemically Derived, Ultrasooth Graphene Nanoribbon Semiconductors // *Science*. – 2008. – Vol. 319. – Iss. 5867. –pp. 1229-1232.
5. Bai J., Zhong X., Jiang S., Huang Yu, Duan X. Graphene nanomesh // *Nature Nanotechnology*. – 2010. – Vol. 5. – pp. 190-194.
6. Yang J., Ma M., Li L., Zhang Y., Huang W., Dong X. Graphene nanomesh: new versatile materials // *Nanoscale*. – 2014. – Vol. 6. – Iss. 22. – pp. 13301-13313.
7. Zhang J., Zhang W., Ragab T., Basaran C. Mechanical and electronic properties of graphene nanomesh heterojunctions // *Computational Materials Science*. – 2018. – Vol. 153. – pp. 64-72.
8. Mostério N.C.B., Fonseca A.F. Thermal expansion behavior of holes in graphene nanomeshes // *Physical Review B*. – 2014. – Vol. 89. – P. 195437.
9. Carpenter C., Christmann A.M., Hu L., Fampiou I., Muniz A.R., Ramasubramaniam A., Maroudas D. Elastic properties of graphene nanomeshes // *Applied Physics Letters*. – 2014. – Vol. 104. – P. 141911.
10. Martinazzo R., Casolo S., Tantardini G.F. Symmetry-induced band-gap opening in graphene superlattices // *Physical Review B*. – 2010. – Vol. 81. –P. 245420.
11. Berrada S., Nguyen V.H., Querlioz D., Saint-Martin J., Alarcón A., Chassat C., Bournel A., Dollfus P. Graphene nanomesh transistor with high on/off ratio and good saturation behavior // *Applied Physics Letters*. – 2013. –Vol. 103. – P. 183509.

12. Lin Yi, Liao Y., Chen Zh., Connell J.W. Holey graphene: a unique structural derivative of graphene // *Materials Research Letters*. – 2017. – Vol. 5. – Iss. 4. – pp. 209-234.
13. Paul R.K., Badhulika S., Saucedo N.M., Mulchandani A. Graphene nanomesh as highly sensitive chemiresistor gas sensor // *Analytical chemistry*. – 2012. – Vol. 84. – Iss. 19. – pp. 8171-8178.
14. Фок В. Приближенный способ решения квантовой задачи многих тел // *Успехи физических наук*. — 1967. — Т. 93, № 10. — С. 342—363.
15. Jensen F. *Introduction to computational chemistry*. – Wiley & Sons, 2007. – 620 p.
16. 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.
17. 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.
18. Hellström M., Jorner K., Bryngelsson M., Huber S. E., Kullgren J, Frauenheim Th., Broqvist P. An SCC-DFTB Repulsive Potential for Various ZnO Polymorphs and the ZnO–Water System // *Journal of Physical Chemistry C Nanomaterial Interfaces*. — 2013. — Vol. 117, no. 33. — P. 17004–17015.
19. Блохинцев Д.И. *Основы квантовой механики*. – М: Наука, 1976. – 664 с.
20. 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.
21. Диссертация к.ф.-м.н. Шмыгин Д.С. Колонный графен: особенности электронного транспорта, закономерности перетекания заряда и электронно-энергетические характеристики // Саратов. – 2019.

22. Elstner M., Porezag D., Jungnickel G., Elsner J., Haugk M., Frauenheim Th., Suhai S., Seifert G. Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties. *Physical Review B*. – 1998. – Vol. 58. – P. 7260-7268.
23. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // *Успехи физических наук*. – 2002. – Т. 172. – С. 336.
24. 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.
25. Martin R.M. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. – 1st ed.; Publisher: Cambridge University Press, UK, 2004. – 640 p.
26. Aradi B., Hourahine B., Frauenheim Th. DFTB+, a Sparse Matrix-Based Implementation of the DFTB Method // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2007. – Vol.111 – P. 5678-5684.
27. Hourahine B., Aradi B., Blum V., Bonafé F., Buccheri A., Camacho C., Cevallos C., Deshayes M.Y., Dumitrică T., Dominguez A., Ehlert S., Elstner M., van der Heide T., Hermann J., Irle S., Kranz J.J., Köhler C., Kowalczyk T., Kubař T., Lee I.S., Lutsker V., Maurer R.J., Min S.K., Mitchell I., Negre C., Niehaus T.A., Niklasson A.M.N., Page A.J., Pecchia A., Penazzi G., Persson M.P., Řezáč J., Sánchez C.G., Sternberg M., Stöhr M., Stuckenberg F., Tkatchenko A., Yu V.W.-z., Frauenheim T. DFTB+, a software package for efficient approximate density functional theory based atomistic simulations // *The Journal of Chemical Physics*. – 2020. – Vol. 152. – P. 124101.
28. Jensen F. *Introduction to computational chemistry*. –Wiley & Sons, 2007. – 620 p.
29. Datta S. *Quantum Transport: Atom to Transistor*. – 1st ed.; Publisher: Cambridge University Press, UK, 2005. – 404 p.
30. Glukhova O.E. Molecular Dynamics as the Tool for Investigation of Carbon Nanostructures Properties. In *Thermal Transport in Carbon-Based Nanomaterials*, 1st ed.; Gang, Z.; Publisher: Elsevier, Netherlands. – 2017. – Vol. 10. – pp. 267-290.

31. Glukhova O.E. Classification of the Achiral Tubular Nanoclusters. In Carbon Nanotubes: Synthesis and Properties, 1st ed.; Mishra, A.K.; Publisher: Nova Science Publishers, USA. – 2012. – Vol. 15. – pp. 319-336.
32. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // Phys. Rev. B. – 1976. – Vol. 13. – P. 5188.
33. Casewit C., Colwell K., Rappe A. Application of a universal force field to organic molecules // Journal of the American Chemical Society. – 1992. – Vol. 114. – P. 10035-10046.
34. Casewit C., Colwell K., Rappe A. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations // Journal of the American Chemical Society. – 1992. – Vol. 114. – P. 10024.
35. Rappe A., Colwell K., Casewit C. Application of a universal force field to metal complexes // Inorganic Chemistry. – 1993. – Vol. 32. – P. 3438-3450.
36. Lin Y., Liao Y., Chen Zh., Connell J.W. Holey graphene: a unique structural derivative of graphene // Materials Research Letters. – 2017. – Vol. 5. – P. 209-234.
37. Bai J., Zhong X., Jiang S., Duan X. Graphene nanomesh // Nature Nanotechnology. – 2010. – Vol. 5. – P. 190-194.
38. Kim M., Safron N.S., Han E., Arnold M.S., Gopalan P. Fabrication and characterization of large-area, semiconducting nanoporated graphene materials // Nano Letters. – 2010. – Vol. 10. – P. 1125-1131.
39. Han T.H., Huang Y.-K., Tan A.T.L., Dravid V.P., Huang J. Steam etched porous graphene oxide network for chemical sensing // Journal of the American Chemical Society. – 2011. – Vol. 133. – P. 15264-15267.
40. Zhao X., Hayner C.M., Kung M.C., Kung H.H. In-plane vacancy-enabled high-power Si-graphene composite electrode for lithium-ion batteries // Advanced Energy Materials. – 2011. – Vol. 1. – P. 1079-1084.
41. Han X., Funk M.R., Shen F., Chen Y.-C., Li Y., Campbell C.J., Dai J., Yang X., Kim J.-W., Liao Y., Connell J.W., Barone V., Chen Z., Lin Y., Hu L. Scalable holey graphene synthesis and dense electrode fabrication toward high-performance ultracapacitors // ACS Nano. – 2014. – Vol. 8. – P. 8255–8265.

42. Xu Y., Lin Z., Zhong X., Huang X., Weiss N.O., Huang Y., Duan X. Holey graphene frameworks for highly efficient capacitive energy storage // *Nature Communications*. – 2014. – Vol. 5. – P. 4554.
43. Sahin H., Ciraci S. Structural, mechanical, and electronic properties of defect-patterned graphene nanomeshes from first principles // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 84. – P. 035452.
44. Shim W., Kwon Y., Jeon S., Yu W.-R. Optimally conductive networks in randomly dispersed CNT: graphene hybrids // *Scientific Reports*. – 2015. – Vol. 5. – P. 16568.
45. Lin Y., Han X., Campbell C.J., Kim J.-W., Zhao B., Luo W., Dai J., Hu L., Connell J.W. Holey graphene nanomanufacturing: structure, composition, and electrochemical properties // *Advanced Functional Materials*. – 2015. – Vol. 25. P. 2920–2927.
46. Peng Y.-Y., Liu Y.-M., Chang J.-K., Wu C.-H., Ger M.-D., Pu N.-W., Chang C.-L. A facile approach to produce holey graphene and its application in supercapacitors // *Carbon*. – 2015. – Vol. 81. – P. 347–356.
47. Yang C.-H., Huang P.-L., Luo X.-F., Wang C.-H., Li C., Wu Y.-H., Chang J.-K. Holey graphene nanosheets with surface functional groups as high-performance supercapacitors in ionic-liquid electrolyte // *ChemSusChem*. – 2015. – Vol. 8. – P. 1779–1786.
48. Koenig S.P., Wang L., Pellegrino J., Bunch J.S. Selective molecular sieving through porous graphene // *Nature Nanotechnology*. – 2012. – Vol. 7. – P. 728–732.
49. Cohen-Tanugi D., Grossman J.C. Water desalination across nanoporous graphene // *Nano Letters*. – 2012. – Vol. 12. – P. 3602–3608.
50. O'Hern S.C., Jang D., Bose S., Idrobo J.-C., Song Y., Laoui T., Kong J., Karnik R. Nanofiltration across defect-sealed nanoporous monolayer graphene // *Nano Letters*. – 2015. – Vol. 15 – P. 3254–3260.
51. Surwade S.P., Smirnov S.N., Vlassiuk I.V., Unocic R.R., Veith G.M., Dai S., Mahurin S.M. Water desalination using nanoporous single-layer graphene // *Nature Nanotechnology*. – 2015. – Vol. 10. – P. 459–464.

52. Tang G., Zhang Z., Deng X., Fan Z., Zeng Y., Zhou J. Improved scaling rules for bandgaps in graphene nanomeshes // *Carbon*. – 2014. – Vol. 76. – P. 348–356.
53. Zhang J., Zhang W., Ragab T., Basaran C. Mechanical and electronic properties of graphene nanomesh heterojunctions // *Computational Materials Science*. – 2018. – Vol. 153. – P. 64–72.
54. Kausar A. Graphene nanomesh and polymeric material at cutting edge // *Polymer-plastics technology and materials*. – 2019. – Vol. 58. – P. 803–820.
55. Yarifard M., Davoodi J., Rafii-Tabar H. In-plane thermal conductivity of graphene nanomesh: A molecular dynamics study // *Computational Materials Science*. – 2016. – Vol. 111. – P. 247–251.
56. Yang H.X., Chshiev M., Boukhvalov D.W., Waintal X., Roche S. Inducing and optimizing magnetism in graphene nanomeshes // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 84. – P. 214404.
57. Rabchinskii M.K., Varezchnikov A.S., Sysoev V.V., Solomatin M.A., Ryzhkov S.A., Baidakova M.V., Stolyarova D.Yu., Shnitov V.V., Pavlov S.S., Kirilenko D.A., Shvidchenko A.V., Lobanova E.Yu., Gudkov M.V., Smirnov D.A., Kislenko V.A., Pavlov S.V., Kislenko S.A., Struchkov N.S., Bobrinetskiy I.I., Emelianov A.V., Liang P., Liu Z., Brunkov P.N. Hole-matrixed carbonylated graphene: Synthesis, properties, and highly-selective ammonia gas sensing // *Carbon*. – 2021. – Vol. 172. – P. 236-247.
58. Ryzhkov S.A., Rabchinskii M.K., Shnitov V.V., Baidakova M.V., Pavlov S.I., Kirilenko D.A., Brunkov P.N. On the synthesis of the carboxylated graphene via graphene oxide liquid-phase modification with alkaline solutions // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2020. – Vol. 1695. – P. 012008.
59. Rabchinskii M.K., Saveliev S.D., Stolyarova D.Yu., Brzhezinskaya M., Kirilenko D.A., Baidakova M.V., Ryzhkov S.A., Shnitov V.V., Sysoev V.V., Brunkov P.N. Modulating nitrogen species via N-doping and post annealing of graphene derivatives: XPS and XAS examination // *Carbon*. – 2021. – Vol. 182. – P. 593-604.
60. Shnitov V.V., Rabchinskii M.K., Brzhezinskaya M., Stolyarova D.Yu., Pavlov S.V., Baidakova M.V., Shvidchenko A.V., Kislenko V.A., Kislenko S.A.,

Brunkov P.N. Valence Band Structure Engineering in Graphene Derivatives // *Small*. – 2021. – Vol. 17. – P. 2104316.

61. Winter A., Ekinci Y., Gölzhäuser A., Turchanin A. Freestanding carbon nanomembranes and graphene monolayers nanopatterned via EUV interference lithography // *2D Materials*. – 2019. – Vol. 6. – P. 021002.

62. Carpenter C., Christmann A.M., Hu L., Fampiou I., Muniz A.R., Ramasubramaniam A., Maroudas D. Elastic properties of graphene nanomeshes // *Applied Physics Letters*. – 2014. – Vol. 104. – P. 141911.

63. Park J., Prakash V. Phonon scattering and thermal conductivity of pillared graphene structures with carbon nanotube-graphene intramolecular junctions // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – Vol. 116. – P. 014303.

64. Qian H.-J., Eres G., Irle S. Quantum chemical molecular dynamics simulation of carbon nanotube–graphene fusion // *Molecular Simulation*. – 2017. – Vol. 43. – P. 1269-1276.

65. Slepchenkov M.M., Shmygin D.S., Zhang G., Glukhova O.E. Controlling anisotropic electrical conductivity in porous graphene-nanotube thin films // *Carbon*. – 2020. – Vol. 165. – P. 139-149.

66. Shunaev V.V., Glukhova O.E. Pillared Graphene Structures Supported by Vertically Aligned Carbon Nanotubes as the Potential Recognition Element for DNA Biosensors // *Materials*. – 2020. – Vol. 13. – P. 5219.

67. Rabchinskii M.K., Shnitov V.V., Dideikin A.T., Aleksenskii A.E., Vul' S.P., Baidakova M.V., Pronin I.I., Kirilenko D.A., Brunkov P.N., Weise J., Molodtsov S.L. Nanoscale Perforation of Graphene Oxide during Photoreduction Process in the Argon Atmosphere // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – Vol. 120. – Iss. 49. – pp. 28261-28269.

68. Rabchinskii M.K., Ryzhkov S.A., Kirilenko D.A., Ulin N.V., Baidakova M.V., Shnitov V.V., Pavlov S.I., Chumakov R.G., Stolyarova D.Yu., Besedina N.A., Shvidchenko A.V., Potorochin D.V., Roth F., Smirnov D.A., Gudkov M.V., Brzhezinskaya M., Lebedev O.I., Melnikov V.P., Brunkov P.N. From graphene oxide

towards aminated graphene: facile synthesis, its structure and electronic properties // Scientific Reports. – 2020. – Vol. 10. – P. 6902.

69. Eremenko V.V., Sirenko V.A., Gospodarev I.A., Syrkin E.S., Feodosyev S.B., Bondar I.S., Minakova K.A. Anisotropic behavior and inhomogeneity of atomic local densities of states in graphene with vacancy groups // Journal of Science: Advanced Materials and Devices. – 2016. – Vol. 1. – P. 167-173.

70. Glukhova O.E., Shmygin D.S. The electrical conductivity of CNT/graphene composites: A new method for accelerating transmission function calculations // Beilstein journal of nanotechnology. – 2018. – Vol. 9. – P. 1254–1262.

71. Chen Y., de Oteyza D.G., Pedramrazi Z., Chen C., Fischer F.R., Crommie M.F. Tuning the band gap of graphene nanoribbons synthesized from molecular precursors // ACS Nano. – 2013. – Vol. 7. – P. 6123-6128.

72. Son Y.-W., Cohen M.L., Louie S.G. Energy Gaps in Graphene Nanoribbons // Phys. Rev. Lett. – 2006. – Vol. 97. – P. 216803.

73. Elias D.C., Nair R.R., Mohiuddin T.M., Morozov S.V., Blake P., Halsall M.P., Ferrari A.C., Boukhvalov D.W., Katsnelson M.I., Geim A.K., Novoselov K.S. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane // Science. – 2009. – Vol. 323. – P. 610-613.

74. Burgess J.S., Matis B.R., Robinson J.T., Bulat F.A., Perkins F.K., Houston B.H., Baldwin J.W. Tuning the electronic properties of graphene by hydrogenation in a plasma enhanced chemical vapor deposition reactor // Carbon. – 2011. – Vol. 49. – P. 4420-4426.

75. Lebegue S., Klintonberg M., Eriksson O., Katsnelson M.I. Accurate electronic band gap of pure and functionalized graphane from GW calculations // Physical Review B. – 2009. – Vol. 79. – P. 245117.

76. Sofo J.O., Chaudhari A.S., Barber G.D. Graphane: a two-dimensional hydrocarbon // Physical Review B. – 2007. – Vol. 75. – P. 153401.

77. Zhou C., Chen S., Lou J., Wang J., Yang Q., Liu C., Huang D., Zhu T. Graphene's cousin: the present and future of graphane // Nanoscale Research Letters. – 2014. – Vol. 9. – P. 26.

78. Lu Y.H., Wu R.Q., Shen L., Yang M., Sha Z.D., Cai Y.Q., He P.M., Feng Y.P. Effects of edge passivation by hydrogen on electronic structure of armchair graphene nanoribbon and band gap engineering // *Applied Physics Letters*. – 2009. – Vol. 94. – P. 122111.
79. Weerasinghe A., Ramasubramaniam A., Maroudas D. Electronic structure of electron-irradiated graphene and effects of hydrogen passivation // *Materials Research Express*. – 2018. – № 11. – P. 115603.
80. Grassi R., Low T., Lundstrom M. Scaling of the energy gap in pattern-hydrogenated graphene // *Nano Letters*. – 2011. – Vol. 11. – P. 4574-4578.
81. Tang Q., Zhou Z., Chen Z. Graphene-related nanomaterials: tuning properties by functionalization // *Nanoscale*. – 2013. – Vol. 5. – P. 4541-4583.
82. Li Y., Chen Z. Patterned partially hydrogenated graphene (C₄H) and its one-dimensional analogues: a computational study // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – Vol. 116. – P. 4526-4534.
83. Jones J. D., Mahajan K.K., Williams W.H., Ecton P.A., Mo Y., Perez J.M. Formation of graphane and partially hydrogenated graphene by electron irradiation of adsorbates on graphene // *Carbon*. – 2010. – Vol. 48. – P. 2335-2340.
84. Wu B.R., Yang C.K. Electronic Structures of Clusters of Hydrogen Vacancies on Graphene // *Scientific Reports*. – 2015. – Vol. 5. – P. 15310.
85. Rabchinskii M.K., Ryzhkov S.A., Kirilenko D.A., Ulin N.V., Baidakova M.V., Shnitov V.V., Pavlov S.I., Chumakov R.G., Stolyarova D.Yu., Besedina N.A., Shvidchenko A.V., Potorochin D.V., Roth F., Smirnov D.A., Gudkov M.V., Brzhezinskaya M., Lebedev O.I., Melnikov V.P., Brunkov P.N. From graphene oxide towards aminated graphene: facile synthesis, its structure and electronic properties // *Scientific Reports*. – 2020. – Vol. 10. – P. 6902.
86. Sakkaki B., Saghai H.R., Darvish G., Khatir M. Electronic and optical properties of passivated graphene nanomeshes: An ab initio study // *Optical Materials*. – 2021. – Vol. 122. – P. 111707.
87. Tang G.P., Zhang Z.H., Deng X.Q., Fan Z.Q., Zhang H.L., Sun L. The effect of different hydrogen terminations on the structural and electronic properties in the

triangular array graphene nanomeshes // RSC Advances. – 2017. – Vol. 7. – P. 8927–8935.

88. Esfandiar A., Kybert N.J., Dattoli E.N., Han G.H., Lerner M.B., Akhavan O., Irajizad A., Johnson A.T.C. DNA-decorated graphene nanomesh for detection of chemical vapors // Applied Physics Letters. – 2013. – Vol. 103. – P. 183110.

89. Chena Z., Zhanga Y., Yang Y., Shia X., Zhanga L., Jia G. Hierarchical nitrogen-doped holey graphene as sensitive electrochemical sensor for methyl parathion detection // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2021. – Vol. 336. – P. 129721.

90. Jiang Z., Jiang Z.-j., Tian X., Chen W. Amine-functionalized holey graphene as a highly active metal-free catalyst for the oxygen reduction reaction // Journal of Materials Chemistry A. – 2014. – Vol. 2. – P. 441.

91. Zhao X., Hayner C.M., Kung M.C., Kung H.H. In-Plane Vacancy-Enabled High-Power Si–Graphene Composite Electrode for Lithium-Ion Batteries // Advanced Energy Materials. – 2011. – Vol. 1. – P. 1079-1084.

92. Xu J., Lin Y., Connell J.W., Dai L. Nitrogen-Doped Holey Graphene as an Anode for Lithium-Ion Batteries with High Volumetric Energy Density and Long Cycle Life // Small. – 2015. – Vol. 11. – P. 6179-6185.

93. Jia M., Vanbuel J., Ferrari P., Fernández E.M., Gewinner S., Schöllkopf W., Nguyen M.T., Fielicke A., Janssens E. Size Dependent H Adsorption on AlnRh+ (n = 1–12) Clusters // Journal of Physical Chemistry C. – 2018. – Vol. 122. – P. 18247-18255.

94. Xu Y., Fan B., Liu Z., Huang C., Hu A., Tang Q., Zhang S., Deng W., Chen X. Redox-active engineered holey reduced graphene oxide films for K⁺ storage // Carbon. – 2021. – Vol. 174. – P. 173-179.

95. Zakaria A.B.M., Vasquez E.S., Walters K.B., Leszczynska D. Functional holey graphene oxide: a new electrochemically transformed substrate material for dopamine sensing // RSC Advances. – 2015. – Vol. 5. – P. 107123.

96. Huang J.-B., Patra J., Lin M.-H., Ger M.-D., Liu Y.-M., Pu N.-W., Hsieh C.-T., Youh M.-J., Dong Q.-F., Chang J.-K. A Holey Graphene Additive for Boosting Performance of Electric Double-Layer Supercapacitors // Polymers. – 2020. – Vol. 12. – P. 765.

97. Lin Y., Han X., Campbell C.J., Kim J.-W., Zhao B., Luo W., Dai J., Hu L., Connell J.W. Holey Graphene Nanomanufacturing: Structure, Composition, and Electrochemical Properties // *Advanced Functional Materials*. – 2015. – Vol. 25. – P. 2920-2927.
98. Yang M., Wang Y., Dong L., Xu Z., Liu Y., Hu N., Kong E.S.-W., Zhao J., Peng C. Gas Sensors Based on Chemically Reduced Holey Graphene Oxide Thin Films // *Nanoscale Research Letters*. – 2019. – Vol. 14. – P. 218.
99. Ziółkowski R., Górski Ł., Malinowska E. Carboxylated graphene as a sensing material for electrochemical uranyl ion detection // *Sensors and Actuators B*. – 2017. – Vol. 238. – P. 540-547.