

На правах рукописи



ШУНАЕВ ВЛАДИСЛАВ ВИКТОРОВИЧ

**ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГРАФЕН-ФУЛЛЕРЕНОВЫХ
КОМПЛЕКСОВ С ПОЗИЦИИ ПРИМЕНЕНИЯ
В НАНОЭЛЕКТРОНИКЕ**

05.27.01 – Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты,
микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Саратов – 2016

Работа выполнена на кафедре радиотехники и электродинамики ФГБОУ ВО
«Саратовский национальный исследовательский государственный
университет имени Н.Г. Чернышевского»

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

Официальные оппоненты: **Нефедов Игорь Сергеевич**, доктор физико-
математических наук, старший научный
сотрудник, профессор университета Аальто,
Финляндия

Катков Всеволод Леонидович, кандидат
физико-математических наук, старший научный
сотрудник Лаборатории Теоретической Физики
ОИЯИ, г. Дубна

Ведущая организация: Национальный исследовательский университет
«Московский институт электронной техники»

Защита диссертации состоится 6 октября 2016 г. в 17 часов 30 минут в
Большой физической аудитории III корпуса СГУ на заседании
диссертационного совета Д 212.243.01 на базе Саратовского
национального исследовательского государственном университете
им. Н.Г. Чернышевского по адресу: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская,
83.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной
библиотеке им. В.А. Артисевич СГУ и на сайте Саратовского
национального исследовательского государственного университета имени
Н.Г. Чернышевского

Автореферат разослан « » 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Аникин Валерий
Михайлович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Современные разработки наноразмерных электронных устройств невозможно представить без углеродных наноструктур, в частности, различных модификаций графена, фуллерена и углеродных нанотрубок. Значимые достижения в области изучения и синтеза углеродных нанобъектов получают международное признание. Так, за открытие фуллеренов в 1996 году была присуждена Нобелевская премия по химии, за открытие графена – Нобелевская премия по физике (2010). Изучение мира углеродных нанобъектов является важной вехой и в развитии отечественной науки. Появление такого направления науки, как углеродная наноэлектроника, связано с именами Ю.В. Гуляева и Н.И. Синицына, обнаруживших высокие эмиссионные свойства углеродных нанотрубок.

Проектирование новых функциональных устройств на основе графена, в частности, транзисторов [1], элементов памяти [2], ультратонких дисплеев [3] требует знаний его электронной структуры и ее закономерностей. Известно, что эффективным способом изменения электронных свойств графена является модификация его атомной структуры, например, деформацией различного рода или присоединением атомов другого типа. В частности, показано, что осевое сжатие ведет к улучшению эмиссионной способности графена [4], а наличие кривизны вкупе с внешним электрическим полем позволяет менять такие характеристики электронного строения графена, как дисперсия энергии и плотность электронных состояний. Модификация графена, в частности, атомами кислорода, приводит к появлению управляемой энергетической щели [5]. В связи с этим в различных электронных, спинтронных и оптоэлектронных устройствах [6, 7] используется оксид графена – слой графена с присоединенными кислородосодержащими группами. Вместе с тем механизм присоединения таких групп по-прежнему не изучен детально.

В ряде работ графен предлагалось применять в качестве подложки для фуллеренов – элементной базы таких устройств, как полевые транзисторы, солнечные батареи и органические светодиоды [8, 9]. Разработка моделей данных устройств поставила задачу выявления закономерностей взаимодействия в комплексе графен+фуллерен, а также нахождения эффективного способа манипулирования фуллереновым объектом. Интерес вызывают и производные фуллеренов – так называемые углеродные онионы, представляющих собой вложенные друг в друга концентрические оболочки фуллеренов типа Голдберга [10]. Эти объекты, синтезированные в результате высокотемпературного отжига алмаза, могут использоваться как активные компоненты приборов на квантовых эффектах [11]. В связи с этим актуальной является задача изучения поведения бислойных фуллеренов под влиянием внешнего фактора, в частности, температуры.

Для исследования электронных свойств и закономерностей модификации углеродных наноструктур успешно применяются методы

математического моделирования. С помощью результатов, полученных данными методами, можно, с одной стороны, предсказать наличие физических явлений, до этого не наблюдавшихся на практике, а с другой – объяснить результаты экспериментов, тем самым предложив им теоретический фундамент. Например, существование гироскопического эффекта, представляющего собой быстро вращающуюся молекулу C_2Sc_2 внутри C_{84} , сначала было предсказано в рамках метода из первых принципов и лишь затем получило экспериментальное подтверждение [12]. Только с помощью гибридного метода квантовой механики и молекулярной динамики исследователям удалось выявить механизм образования высокосимметричного фуллерена C_{60} из графеновых паттернов при высоких температурах [13], а наблюдаемый в эксперименте процесс инкапсуляции корона в углеродные нанотрубки был объяснен в рамках теории функционала плотности [14].

Диссертация посвящена изучению электронных свойств и энергетических параметров модифицированных графен-фуллереновых комплексов с целью развития и улучшения элементной базы нанoeлектроники. Все исследования осуществлялись методом молекулярной динамики с применением современных полуэмпирических квантово-механических подходов и эмпирических молекулярно-механических моделей.

Цель диссертационной работы заключается в теоретическом прогнозировании влияния модификации графен-фуллереновых комплексов на их функциональность с позиции перспектив применения в нанoeлектронике и при разработке приборов на квантовых эффектах нового поколения.

Для достижения цели решались **следующие задачи**:

1) поиск и прогностическое моделирование энергетически наиболее предпочтительного подхода в модификации атомарным кислородом и гидроксильными группами моно- и бислойного графена с целью управления электронными свойствами и обеспечения требуемого паттерна интегральной схемы на базе графена;

2) разработка способа модификации графен-фуллереновых комплексов для достижения контроля перемещения фуллерена по графену;

3) выявление условий возникновения и закономерностей электронного трансфера между графеном и фуллереном в графен-фуллереновых комплексах в устройствах фотовольтаики на базе графена и вертикальных графеновых нанотранзисторов;

4) выявление закономерностей поведения фуллерена в полости, образованной графеновым монослоем, свернутым в оболочку икосаэдрической симметрии.

Методы исследования. В работе были использованы современные и хорошо апробированные методы молекулярного моделирования, в частности эмпирический метод REBO (Reactive Empirical Bond Order), полуэмпирический метод сильной связи, самосогласованный метод сильной

связи на основе теории функционала плотности SCC DFTB 2 (Self-consistent Charge Density Functional Tight Binding), а также классический метод молекулярной динамики. Все расчеты были выполнены в программных комплексах RING и KVAZAR (<http://nanokvazar.ru>).

Научная новизна результатов работы заключается в следующем:

1. Впервые установлен энергетический барьер для модификации графена атомарным кислородом и ОН-группами в случае плоской и криволинейной (с различной степенью кривизны) атомной сетки. Рассчитан энергетический профиль барьера в зависимости от кривизны атомной сетки. Установлено, что энергетически наиболее предпочтительным (выгодным) подходом является модификация атомарным кислородом и ОН-группами криволинейного графена по сравнению с плоским. Обратный этому процесс – отрыв кислорода от графена – энергетически более выгодный, наоборот, для плоского графена, то есть чем меньше кривизна атомной сетки, тем «легче» протекает процесс отрыва.

2. Впервые рассчитан энергетический профиль барьера модификации бислойного графена атомарным кислородом и ОН-группами, а также получены энергии связи атомов графена с кислородом и ОН-группами. Сравнение с аналогичными характеристиками для монослойного графена показало, что модификация кислородом и ОН-группами бислойного графена энергетически более выгодна по сравнению с монослойным, а отрыв кислородосодержащих групп от монослойного графена энергетически более выгоден по сравнению с бислойным.

3. Разработан новый способ формирования требуемого паттерна интегральной схемы на графене модификацией атомарным кислородом и ОН-группами участков атомной сетки с максимальной кривизной, соответствующей паттерну. Кривизна сетки, как показано в диссертации, может создаваться, в частности, в результате локального прогиба иглой атомно-силового микроскопа.

4. Получены новые знания об электронных свойствах графена, модифицированного атомарным кислородом и ОН-группами: при концентрации кислорода 1.8% в электронном спектре графена открывается энергетическая щель 0.05 эВ, которая увеличивается при увеличении концентрации кислорода.

5. Впервые установлены предельная прочность на разрыв и критическое напряжение бислойного графена в результате моделирования прогиба иглой атомно-силового микроскопа. Показано, что бислойный графен является более прочным в сравнении с монослойным. На основании методики расчета локальных напряжений показано, что углерод-углеродные связи разрушаются в областях графеновой сетки, соответствующих угловым узлам кристаллической решетки острия.

6. Получены новые закономерности изменения потенциала ионизации графена в случае деформации прогиба: установлено, что прогиб графена снижает потенциал ионизации, в предельном случае – на 0.1 эВ, что приводит к улучшению его эмиссионной способности.

7. Разработан способ контроля перемещения фуллерена по графену в фуллерен-графеновом комплексе, который включает модификацию самого графена за счет изменения гофрированности подложки, сообщения фуллерену заряда (инкапсулированием в его полость иона калия или другого элемента) и наложения внешнего электрического поля.

8. Впервые выявлены условия возникновения нового физического явления – электронного трансфера (переноса электронного заряда) от графена к фуллерену C₆₀. Явление электронного трансфера, который может меняться вследствие движения самого фуллерена и тем самым индуцировать электрический ток, может стать одним из физических принципов работы устройств фотовольтаики и вертикальных графеновых транзисторов.

9. Впервые установлены закономерности поведения фуллерена в полости, образованной графеновым монослоем, свернутым в оболочку икосаэдрической симметрии. На примере таких структур в виде нанокластеров C₂₀@C₂₄₀ и C₆₀@C₅₄₀ выявлена зависимость частоты перескока внутреннего фуллерена между потенциальными ямами внешней оболочки от температуры.

Достоверность полученных результатов исследования обусловлена их хорошим совпадением с имеющимися теоретическими и экспериментальными результатами, опубликованными в ведущих зарубежных изданиях, широкой апробацией результатов работы, обсуждением результатов работы на многочисленных международных конференциях.

На защиту выносятся **следующие положения:**

1. Модификация атомарным кислородом и ОН-группами криволинейного графена по сравнению с плоским является энергетически более предпочтительной. Энергия связи кислорода и –ОН групп с монослойным графеном меньше энергии связи с бислойным графеном. Формирование паттерна интегральной схемы на графене предпочтительнее осуществлять либо его модификацией кислородом и/или ОН-группами на искривленной поверхности графена либо отрывом кислородосержащих групп от плоского оксидированного монослоя графена.

2. Деформация прогиба графена приводит к снижению потенциала ионизации графена, и как следствие, к улучшению его эмиссионной способности, при этом графен остается бесщелевым проводником.

3. Влияние двух факторов – гофрированность подложки и наличие внешнего электрического поля – обеспечивает контроль движения эндоэдрального комплекса A⁺@C₆₀ (A – ион с зарядом +1e) по графену. В процессе движения фуллерена C₆₀ наблюдается электронный трансфер от графена к фуллерену.

Научно-практическая значимость результатов. На основании полученных результатов разработана новая эффективная методика модификации графена атомарным кислородом и ОН-группами, которая позволит эффективно создавать паттерны интегральных схем на основе графена. Явление перескока фуллерена в клетке внешней икосаэдрической

оболочки может быть использовано в современных технологиях, например, при локальном определении температуры по увеличению скорости перескоков. Физическое явление перетекания заряда на фуллерен в процессе движения по графену можно использовать как новый физический принцип для разработки наноустройств, в частности вертикальных нанотранзисторов. Явление переноса заряда и электрического тока между графеном и фуллереном может быть также основой для создания новых устройств фотовольтаики.

Апробация работы и публикации.

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научно-технических конференциях: Международная выставка и конференция по фотонике, лазерам, биомедицинской оптике (SPIE), (Сан-Франциско, США, 2013, 2014, 2015, 2016), Всероссийская конференция молодых ученых «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика» (Саратов, 2012, 2014), XI Международная научная конференция «Физика и радиоэлектроника в медицине и экологии» (Суздаль, 2014), II Всероссийская научная молодежная конференция «Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники» (Уфа, 2014).

По материалам диссертационной работы опубликовано 14 печатных работ в изданиях, включенных в перечень рекомендуемых ВАК РФ.

Личный вклад. Соискателем были проведены все представленные в работе расчеты, проведен критический анализ проблемы. Полученные результаты были интерпретированы совместно с научным руководителем.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка используемой литературы. Общий объем диссертации составляет 138 страниц, включая 35 рисунков, 6 таблиц, список литературы из 129 наименований.

Автор благодарит своего научного руководителя профессора, д.ф.-м.н. *Глухову Ольгу Евгеньевну* за ценные советы и указания в ходе написания работы.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1 посвящена современным методам математического моделирования наноструктур. В данной работе использовались эмпирический метод REBO (Reactive Empirical Bond Order, потенциал порядка связи), полуэмпирический метод сильной связи, а также гибридный метод SCC DFTB 2 (Self-Consistence Charge Density Functional Tight Binding). Метод REBO [15] хорошо зарекомендовал себя в исследованиях углеродных структур, в том числе при моделировании систем с большим числом атомов методом молекулярной динамики. Согласно данному методу, полная энергия системы описывается как сумма трех терм:

$$E_{tot} = E_b + E_{tors} + E_{vdW}. \quad (1)$$

Терм E_b описывает энергию химически связанных атомов и представляется потенциалом Бреннера, потенциал E_{tors} представляет энергию торсионного (вращательного) взаимодействия, а терм E_{vdW}

описывает ван-дер-ваальсовое взаимодействие несвязанных атомов, которое задается потенциалом Морзе. В рамках полуэмпирического метода сильной связи полная энергия системы находится по формуле:

$$E_{tot} = E_{BS} + E_{rep}, \quad (2)$$

где E_{BS} – сумма занятых орбитальных энергий, полученная в результате диагонализации электронного Гамильтониана, E_{rep} – отталкивательное двухчастичное взаимодействие. Последнее слагаемое включает в себя ионное отталкивание и поправки, допущенные в аппроксимации первого терма. Атомные термы углерода и равновесные интегралы перекрытия находились нами в рамках параметризации О.Е. Глуховой, А.И. Жбанова [16]. Метод SCC DFTB 2 [17] представляет собой гибридный метод теории функционала плотности (DFT) и теории сильной связи. Полная энергии системы находится в рамках метода сильной связи, при этом параметры выражения отталкивательного терма и Гамильтониана системы были найдены в рамках метода DFT. Также в выражение для полной энергии (1) добавлена поправка второго порядка, которая отвечает за самосогласование заряда:

$$E_{tot} = E_{BS} + E_{rep} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta}^N \Delta q_{\alpha} \Delta q_{\beta} \gamma_{\alpha\beta}, \quad (3)$$

где $\gamma_{\alpha\beta}$ – химическая жесткость системы, состоящей из атомов α и β , Δq_{α} и Δq_{β} – перетекание заряда на атомах α и β , соответственно. Поправка второго порядка делает метод более универсальным, повышает точность метода главным образом за счет более детального рассмотрения кулоновских взаимодействий.

В главе 2 рассказывается о механизмах модификации атомарным кислородом (так называемые эпоксильные группы <O) и гидроксильными (-OH) группами моно- и бислойного графена. Снимки трансэмиссионной электронной микроскопии показывают, что именно эти группы атомов имеют наибольшее процентное содержание в синтезированном оксиде графена [18]. Однако механизм присоединения кислорода и OH-групп, энергетический профиль барьера для присоединения, энергия связи этих атомных групп с графеном до сих не были достаточно хорошо изучены. При этом управляемая модификация графена крайне актуальна в связи с поиском новых эффективных подходов создания интегральных схем на базе графена.

Для решения данной проблемы нами был использован метод SCC DFTB 2 с использованием дисперсионной энергии типа Лондона. На первом этапе исследования к центру монослойной и бислойной плоских графеновых наночастиц $9.78 \times 11.49 \text{ \AA}^2$ присоединялись атом O и OH-группа. После этого полученные структуры помещались в периодический ящик и оптимизировались. Общий вид равновесной конфигурации графена с присоединенными группами <O и -OH представлен на рис. 1. Некоторые энергетические и геометрические характеристики присоединения функциональных групп <O и -OH, а также длины связей внутри деформационного круга монослойного и бислойного графена представлены в таблицах 1 и 2.

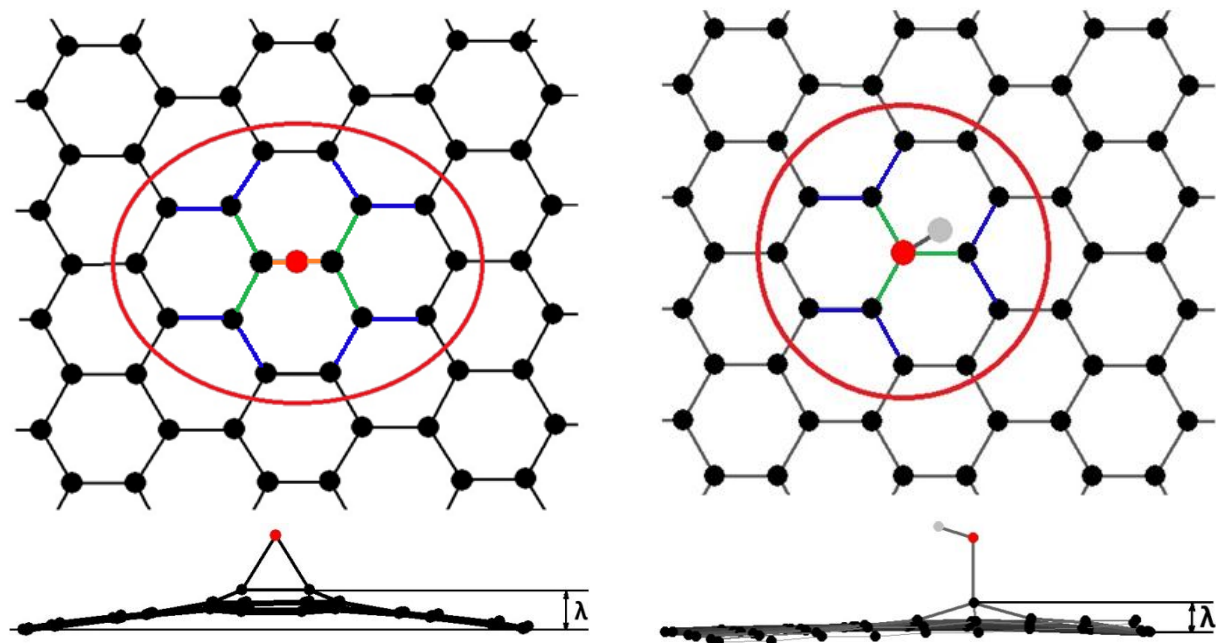


Рис. 1. Общий вид графеновых наночастиц с присоединенными эпоксильной (слева) и гидроксильной (справа) группами.

Отметим, что энергетические и геометрические характеристики присоединения кислорода к монослойному графену получили хорошее согласование с экспериментальными и теоретическими работами [19, 20]. Рассчитан профиль энергетического барьера присоединения атомов О и ОН-групп. Высота этого барьера (называемая энергией активации), энтальпия процесса присоединения, энергия связи с графеном были получены впервые.

Таблица 1. Некоторые энергетические характеристики присоединения эпоксильной группы <O к монослойному и бислойному графенам, а также длины связей внутри деформационного круга.

Параметры графена после присоединения эпоксильной группы (<O)	Монослойный графен	Бислойный графен
Длина связи С-С, Å	1,52	1,5
Длина связи С-С соседей первого порядка, Å	1,47	1,47
Длина связи С-С соседей второго порядка, Å	1,41	1,42
Длина связи С-О, Å	1,47	1,48
Стрела прогиба λ , Å	0,66	
Энергия связи E_b , эВ	-4,84	-4,92
Энтальпия реакции ΔH_f , эВ	-4,06	-4,82
Энергия активации E_a , эВ	0,8	0,65

Таблица 2. Некоторые энергетические характеристики присоединения гидроксильной группы -ОН к монослойному и бислойному графенам, а также длины связей внутри деформационного круга.

Параметры графена после присоединения эпоксильной группы (-ОН)	Монослойный графен	Бислойный графен
Длина связи С-С соседей первого порядка, Å	1.5	1.5
Длина связи С-С соседей второго порядка, Å	1.41	1.42
Длина связи С-ОН, Å	1.48	1.49
Стрела прогиба, Å	0.42	
Энергия связи E_b , эВ	-2.71	-2.78
Энтальпия реакции ΔH_f , эВ	-3.03	-3.54
Энергия активации E_a , эВ	0.4	0.32

Как видно из Таблиц 1 и 2, энергия связи С-О-С и С-ОН с бислойным графеном выше, чем у монослойного, а энергия активации меньше. Это свидетельствует о том, что к бислойному графену энергетически выгоднее присоединять кислородосодержащие группы, а для отрыва от него кислорода необходимо затратить больше энергии.

Согласно известным экспериментальным данным, синтезированный методом химического парофазного осаждения монослойный графен сворачивается как в направлении *armchair*, так и *zigzag*, причем радиус кривизны такого графена уменьшается вплоть до 2 Å [21]. В связи с этим мы предлагаем использовать возникающую в ходе синтеза кривизну графена для управления процессом его модификации. На рис. 2 показана зависимость энергии связи графена с кислородом и ОН-группой от радиуса его кривизны.

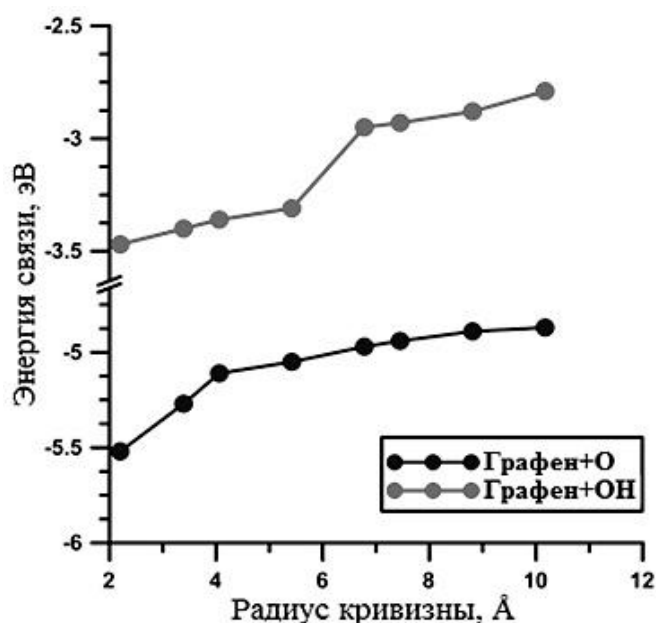


Рис.2. График зависимости энергии связи функциональных групп $\langle O \rangle$ и $-OH$ с графеном от кривизны графена

Как видно из рисунка 2, модуль энергии связи уменьшается с ростом радиуса кривизны. Это говорит о том, что чем сильнее искривлен графен, тем труднее оторвать от него кислород. Также было установлено влияние кривизны графена на энергию активации. Энергия активации графена с радиусом кривизны $R = 6.78 \text{ \AA}$ составила 0.72 эВ, в то время как энергия активации плоского графена составляет 0.8 эВ. То есть с ростом кривизны графена энергия активации уменьшается, а значит к искривленному графену энергетически более выгодно присоединять кислородосодержащие группы. Таким образом, искривление графена значительно улучшает его адсорбционные свойства.

Известно, что для изучения механических свойств графена монослойные графеновые мембраны подвешиваются на «открытые дырки», после чего подвергаются процессу наноиндентирования иглой атомно-силового микроскопа (АСМ) [22]. В результате такого прогиба графен получает определенную кривизну, а значит модифицировать его кислородом становится более энергетически выгодно. Для проверки данной гипотезы нами была поставлена цель смоделировать прогиб моно- и бислойного графена иглой атомно-силового микроскопа, установить предельную силу на разрыв, критическое напряжение, а также изучить влияние деформации прогиба на его электронную структуру. Объектом исследования являлся графеновый фрагмент из 620 атомов с длиной $a = 3.69 \text{ нм}$ и шириной $b = 4.118 \text{ нм}$. Игла атомно-силового микроскопа моделировалась платиновой пирамидой, имеющей гранецентрированную кубическую решетку (рис. 3).

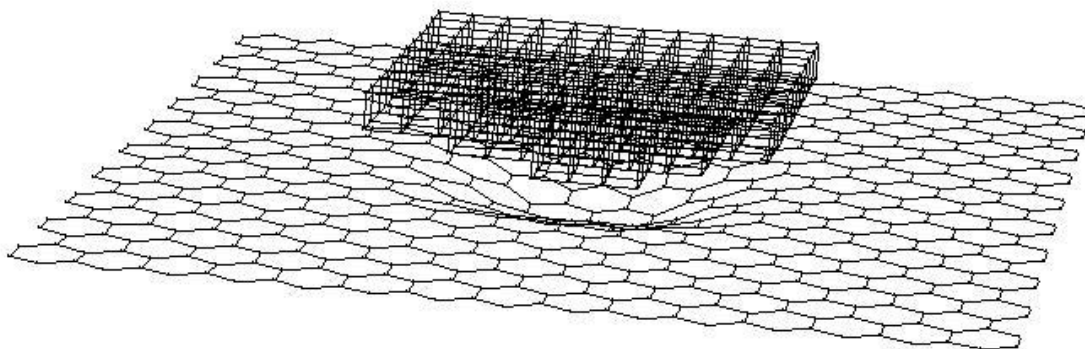


Рис. 3. Прогиб графенового листа (620 атомов) платиновой пирамидой (376 атомов)

После каждого шага, включающего в себя 200 временных итераций $\Delta t = 1 \text{ фс}$, пирамида приближалась к графеновому листу на расстояние $\delta = 0,2 \text{ нм}$. На каждом шаге фиксировалось значение прогиба ζ , а также необходимая для такого прогиба сила F . Через 13.2 пс после начала эксперимента в графеновом листе наблюдались разрушения связей. Таким образом, зафиксированное на данном этапе значение приложенной силы $F_{пред} = 437,83 \text{ нН}$ является предельным, а найденное в тот же момент напряжение графенового листа $\sigma_{крит} = 126 \text{ ГПа}$ – критическим, что хорошо согласуется с экспериментальными и теоретическими данными [23, 24]. В результате аналогичного численного эксперимента впервые были найдены

предельная сила на разрыв ($F_{\text{пред}} = 679,81$ нН) и критическое напряжение ($\sigma_{\text{крит}} = 196$ ГПа) бислойного графена. Сравнение данных характеристик моно- и бислойного графена показывает, что бислойный графен является более прочным. Это можно объяснить упрочняющим влиянием второго слоя.

Для исследования электронных свойств деформированной графеновой наночастицы использовался метод сильной связи. После каждого из этапов прогиба графена осуществлялись оптимизация исследуемой структуры и расчет энергетического спектра, по которому определялись: потенциал ионизации и энергетическая щель. Потенциал ионизации структуры находился как последний заполненный энергетический уровень, а энергетическая щель вычислялась как энергетический интервал между последним заполненным и первым вакантным энергетическим уровнем. Было обнаружено, что с ростом прогиба графена потенциал ионизации снижается. Таким образом, деформация прогиба способствует улучшению эмиссионной способности графеновых листов. Энергетическая щель с ростом прогиба практически не меняется, а значит графен остается бесщелевым проводником. В рамках метода сильной связи был проведен анализ заселенностей по Малликену для графенового листа. Распределение плотности заряда по координатам графенового листа, подвергнутого прогибу 5 \AA , представлено на рис. 4.

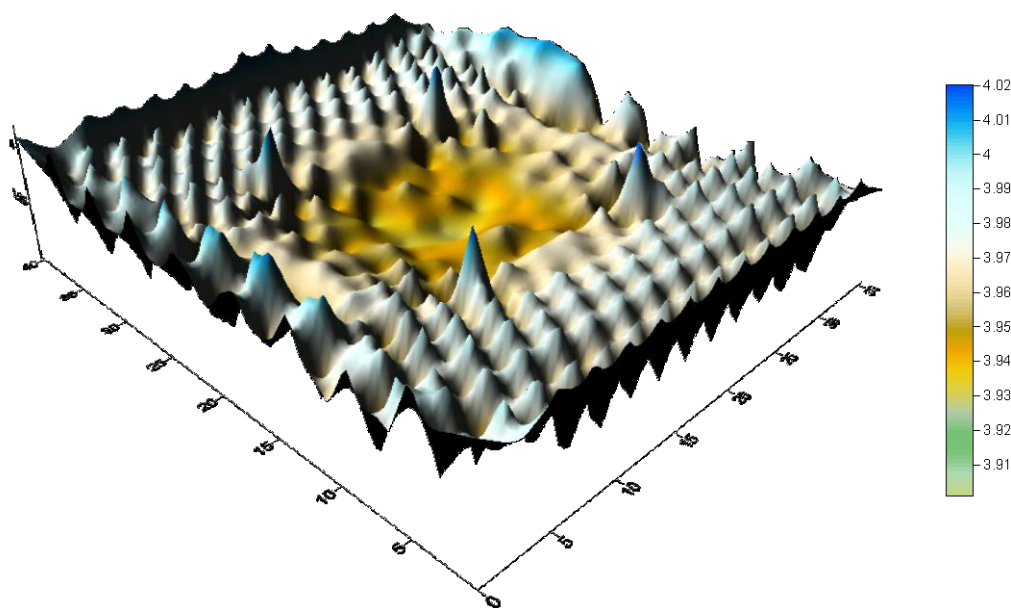


Рис. 4. Распределение плотности заряда (в единицах элементарного заряда e) по координатам графенового листа, подвергнутого прогибу на 5 \AA

Он демонстрирует, что значительное перераспределение плотности заряда характерно для области максимального прогиба графена. Следовательно, в местах наибольшего прогиба графенового листа регбридизация электронных орбиталей будет значительнее, и как следствие, именно к атомам этой области более энергетически выгодно присоединять атомы кислорода и ОН-группы. Обнаруженный эффект может быть использован для обогащения графеновой наночастицы водородом,

кислородом или другими атомами в ходе прогиба иглой атомно-силового микроскопа.

Для подтверждения гипотезы об улучшении селективных свойств графена, подвергнутого прогибу, нами была рассмотрена графеновая наночастица с прогибом величиной $\xi = 5 \text{ \AA}$ в центральной области. К атомам графена, для которых наблюдались наибольшие перетекания заряда (см. рис. 4), последовательно присоединялись атомы О и группы -ОН. После присоединения система оптимизировалась методом SCC DFTB 2. В итоге в области максимального прогиба графена концентрация кислорода составила $\sim 36,4\%$ ($\text{C}:\text{O}=16:28=1.75$), что превосходит известные экспериментальные данные ($\text{C}:\text{O} = 2.25-2.33$) [25]. Отметим также, что прогиб графена привел к появлению карбонильной связи $\text{C}=\text{O}$, которая была невозможна в бездефектном плоском графене. Содержание эпокисильной группы среди кислородосодержащих групп составило $43,75\%$, гидроксильной – $37,5\%$, карбонильной – $18,75\%$.

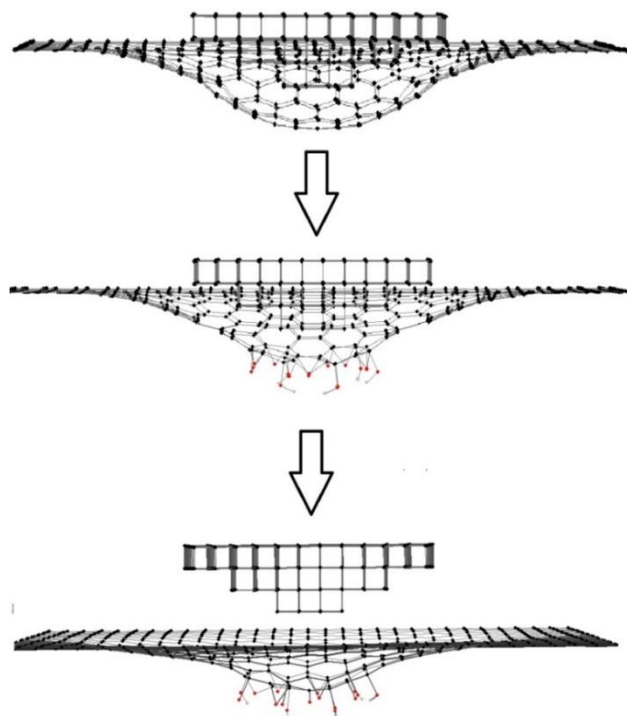


Рис. 5. Схема эффективной модификации графена кислородом.

Таким образом, алгоритм предложенной технологии эффективной модификации с помощью прогиба подвешенного графена имеет вид (рис. 5):

- 1) провести наноиндентирование графенового листа иглой атомно-силового микроскопа;
- 2) модифицировать кислородом области графена, подвергшиеся деформации прогиба;
- 3) убрать иглу атомно-силового микроскопа и получить модифицированный кислородом графен.

Применяя данный алгоритм для модификации необходимых участков графена, можно создать заданные паттерны из О- и ОН-групп на графеновом монослое. Полученная структура может быть использована как

сверхпроводящая тонкая пленка или электронная наносхема для высокоскоростных процессоров.

В главе 3 рассказывается о методах манипулирования графен-фуллереновыми нанообъектами. В пункте 3.1 описан способ модификации графена для управления движением по нему фуллерена C_{60} , а также приводятся полученные новые знания об электронной структуре графен-фуллеренового комплекса. Моделирование движения фуллерена проводилось методом REBO, изучение электронной структуры исследуемых объектов проводилось методом сильной связи. В данной работе впервые рассматривалось поведение фуллерена на графене, расположенном на диэлектрической подложке, а также учитывалось перекрытие электронных облаков фуллерена и графена.

Установлено, что среднее расстояние между графеном и плоской подложкой составляет ~ 0.3 нм, а их адгезия равна 1.8 эВ/нм², что хорошо согласуется с известными результатами экспериментальных исследований [26]. При этом графен почти точно повторяет топологию подложки. При температуре 300 К фуллерен хаотично движется по графеновому листу, находящемуся на плоской подложке. Было предложено управлять движением фуллерена путем придания гофрированности графену, а также приложением внешнего электрического поля. Гофрированность графена обеспечивалась контролем рифлености подложки.

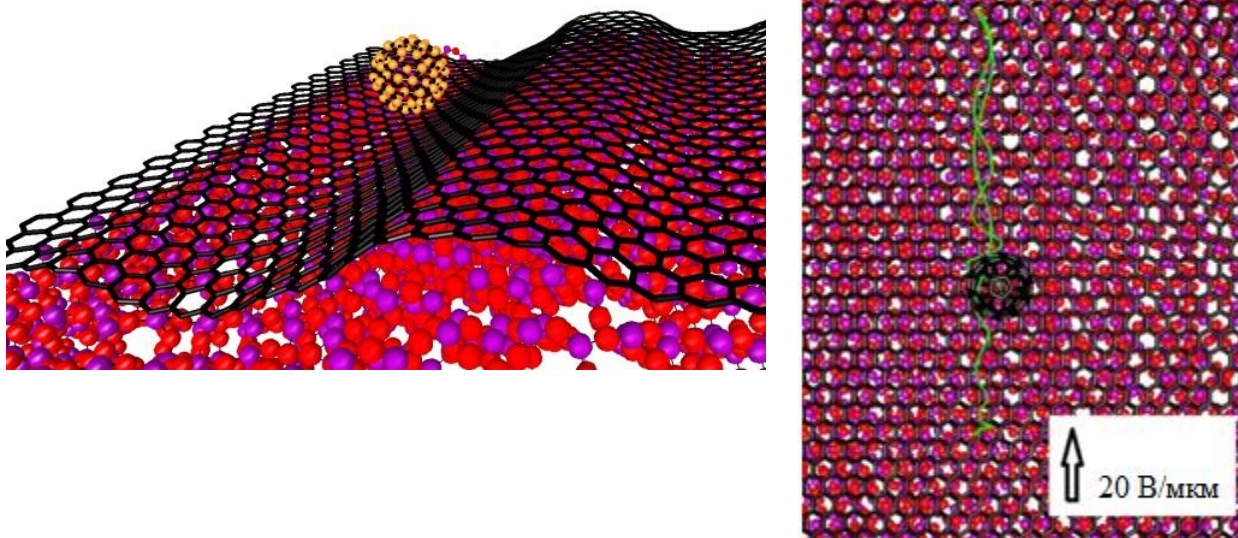


Рис. 6. Фуллерен на гофрированной подложке во внешнем электрическом поле при напряженности внешнего электрического 20 В/мкм: общий вид (слева) и траектория центра масс и изменение энергии взаимодействия в течение 100 пс (справа)

Подобраны шаг и глубина рифлености поверхности подложки SiO_2 такие, что движение фуллерена стало финитным. При длине волны рифлености подложки 3.4 нм и её глубине 1.6 нм движение фуллерена становится финитным с отклонением от прямой, не превышающим 0.5 Å. Подобная гофрированность может быть реализована как тепловой обработкой графена, так и обработкой подложки [27]. Для придания направленности движению фуллерена с помощью внешнего электрического поля молекуле C_{60} сообщался заряд $+1e$ инкапсуляцией в него иона лития. В

случае, когда вдоль графенового желоба прикладывалось постоянное однородное электрическое поле напряженностью 20 В/мкм, движение фуллерена становилось еще более четким с отклонением, не превышающим 0.1 Å (Рис. 6).

Для того чтобы изучить влияние фуллерена C₆₀ на электронную структуру комплекса графена+фуллерен, нами были рассчитаны спектры DOS комплекса, а также спектр DOS для графена и фуллерена по отдельности. Полный DOS-спектр, а также фрагменты полученного DOS-спектра рядом с НОМО-уровнем показаны на рис. 7а, б. Красная линия соответствует DOS графена, зеленая – DOS фуллерена, а синяя – DOS комплекса графена+фуллерен с учетом перекрывания электронных облаков графена и фуллерена. На рисунке видно, что электронная структура комплекса в целом выглядит как электронная структура отдельного графена за исключением некоторых пиков. Представленный DOS очень важен для оценки электронных свойств комплекса. Он демонстрирует, что в процессе образования комплекса изменения электронной структуры графена происходят непосредственно вблизи уровня Ферми (0 эВ). Видно, что локальный рост пиков DOS комплекса приходится на области расположения пиков DOS фуллерена C₆₀ (показано вертикальными линиями). Поэтому можно заключить, что электронная структура комплекса меняется под влиянием фуллерена.

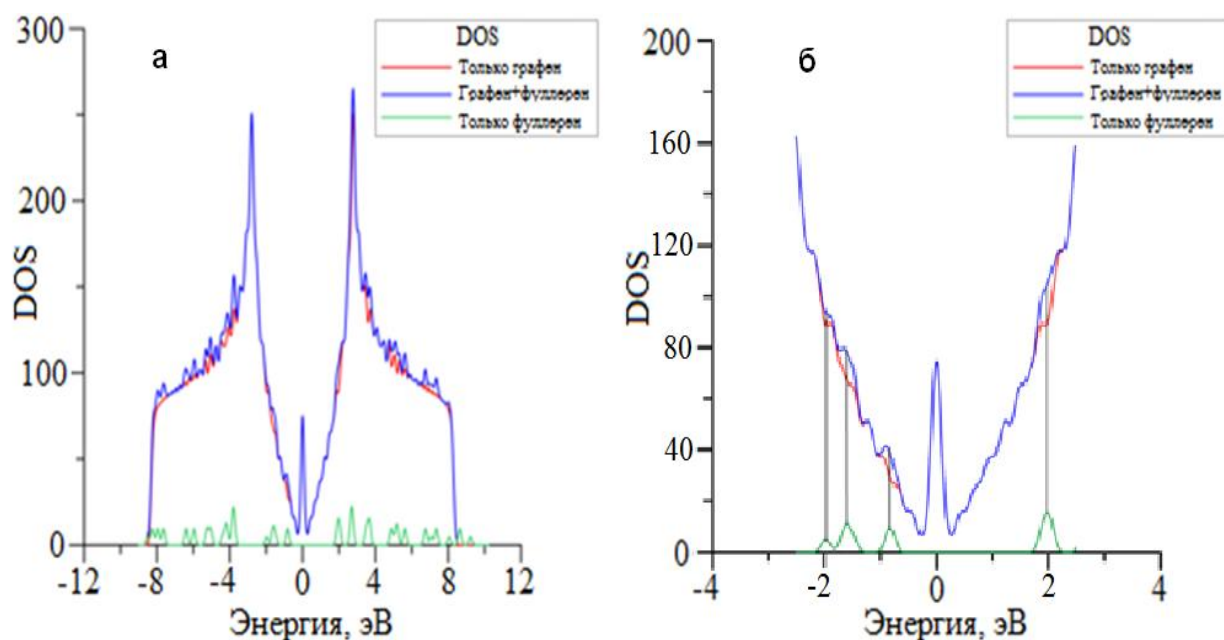


Рис.7. Фуллерен на графене: а) DOS-спектр комплекса графен+фуллерен C₆₀ и его компонентов; б) фрагмент DOS-спектра комплекса графена+фуллерен C₆₀ вблизи НОМО-уровня

В каждый момент времени моделирования нами рассчитывалось распределение плотности электронного заряда (по методике Малликена) на фуллерене и графене. На рис. 8 приведен график (синяя кривая) изменения заряда, перетекающего с графена на фуллерен, в течение временного промежутка 0.5 псек (заряд фиксировался с шагом 5 фсек). Заряд,

перетекающий на фуллерен, всегда избыточен и колеблется в пределах 0.024-0.029e. Можно сделать вывод, что с графена на фуллерен перетекает ток, который в течение 10-20 фс может достигать 14-17 нА. Это свидетельствует о том, что комплекс графен+фуллерен составляет одно целое, в котором наблюдаются постоянный обмен зарядом и ток, который можно назвать молекулярным. На основе полученных результатов может быть предложен новый физический принцип для разработки наноустройств, в частности вертикальных нанотранзисторов.

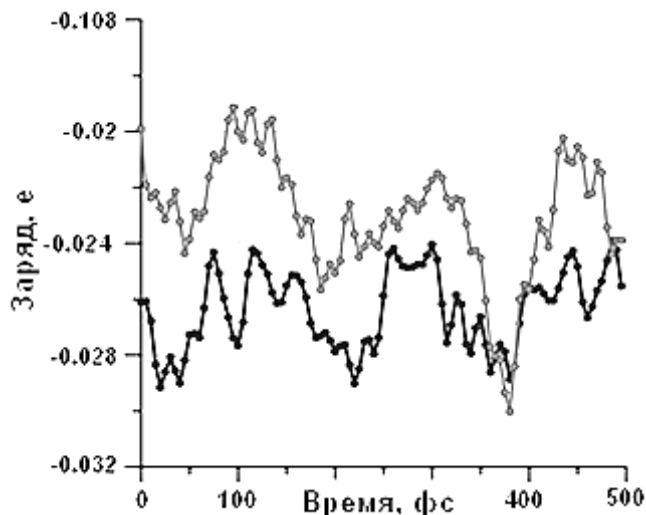


Рис. 8. Изменение заряда на фуллере при его движении по графену: черная кривая – движение на идеальной бездефектной подложке SiO_2 ; светлая кривая – движение по графену на гофрированной подложке. $T = 300$ К, шаг по времени – 5 фсек.

В параграфе 3.2 рассказывается об исследовании закономерностей поведения фуллера внутри внешней оболочки, образованной графеном, свернутым в икосаэдрическую поверхность. Моделировались оболочки $C_n@C_m$ на примере углеродных нанокластеров $C_{20}@C_{240}$ и $C_{60}@C_{540}$. Базовый икосаэдр формирует основу каркаса внешнего фуллера C_n . Расположение внутреннего фуллера C_m в одной из 12 вершин базового икосаэдра соответствует равновесному состоянию нанокластера $C_m@C_n$ с внешней икосаэдрической оболочкой. Этому положению фуллера C_m соответствует энергия взаимодействия E_1 между фуллереновыми оболочками нанокластера. Фуллерен C_m может занимать любую из 12 потенциальных ям с энергией E_1 с равной вероятностью. 30 потенциальных ям с большей энергией E_2 находятся в серединах ребер базового икосаэдра. 20 одинаковых потенциальных ям с еще большей энергией E_3 располагаются в центрах граней икосаэдра (Рис. 9). Энергия потенциальных ям E_k ($k = 1, 2, 3$) может быть найдена в результате анализа рельефа поверхности энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия между слоями. Численные значения энергий $E_{1,2,3}$ представлены в таблице 3. Если учесть, что 1 эВ соответствует температуре в 11604 К, то можно найти температуры, которые понадобятся внутреннему фуллерену, чтобы переместиться из одной ямы в другую.

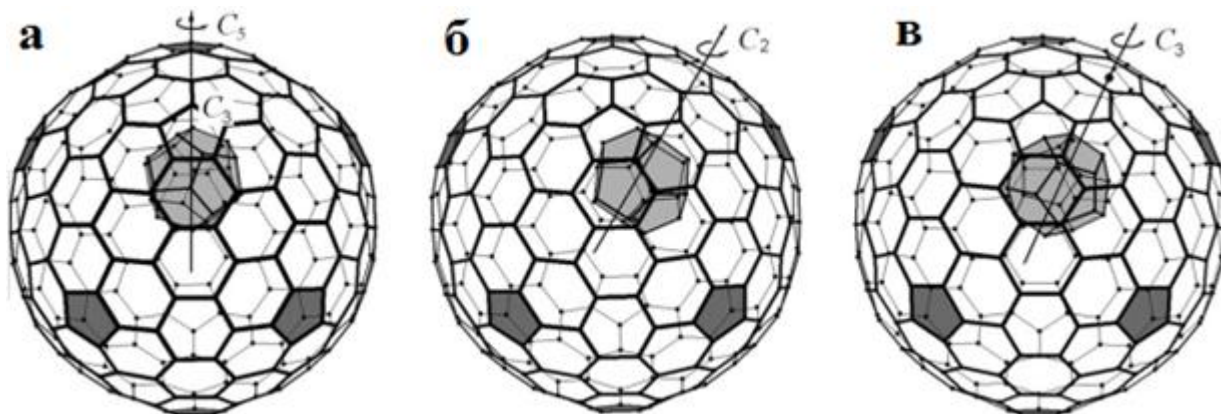


Рис. 9. Расположение фуллера C_m в поле удерживающего потенциала C_n на примере фуллера $C_{20}@C_{240}$ а) с энергией E_1 б) с энергией E_2 в) с энергией E_3

Например, при температуре 116 К фуллерен C_{20} может перемещаться лишь между потенциальными ямами 2 и 3, при температуре 154 К – еще и между ямами 1 и 2, а при 218 К – между всеми тремя ямами. Важно отметить, что температура $T = 2000$ К является критической для фуллеренов [28]. Как видно из таблицы 4, температуры, необходимые для перемещения фуллера C_{60} между ямами 1-2 и 2-3 фуллера C_{540} превышают это значение. Таким образом, за счет температуры можно добиться лишь перемещения фуллера C_{60} между ямами 2 и 3 внешнего фуллера C_{540} .

Таблица 3. Численные значения энергий потенциальных ям внешней оболочки

	$C_{20}@C_{240}$	$C_{60}@C_{540}$
E_1 (эВ)	-1.126	-1.972
E_2 (эВ)	-1.114	-1.691
E_3 (эВ)	-1.113	-1.643
E_1-E_2 (К)	154	3261.3
E_1-E_3 (К)	218	3817.7
E_3-E_2 (К)	116	557

Полученные результаты позволяют использовать бислойные фуллерены в различных электронных приложениях, в том числе в качестве электродов для конденсаторов и ионно-литиевых батарей, электронных сенсоров, для экранирования терагерцовых волн. Явление перескока фуллера в клетке внешней икосаэдрической оболочки может быть использовано в современных технологиях, например, при локальном определении температуры по увеличению скорости перескоков.

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы:

- Рассчитан энергетический барьер для модификации монослойного графена атомарным кислородом и ОН-группами в случае плоской и криволинейной (с различной степенью кривизны) атомной сетки. Определен энергетический профиль барьера для модификации бислойного графена атомарным кислородом и ОН-группами. Впервые получены энергии связи атомов графена с кислородом и ОН-группами

- Создание паттерна интегральной схемы на графене предпочтительнее осуществлять либо модификацией его кислородом и/или ОН-группами на искривленной поверхности графена, либо отрывом кислородосодержащих групп от плоского оксидированного монослоя графена. Кривизна сетки, как показано в диссертации, может создаваться, в частности, в результате локального прогиба иглой атомно-силового микроскопа.

- Обнаружено, что присоединение кислорода к графену приводит к появлению энергетической щели, которая увеличивается при увеличении концентрации кислорода.

- В результате моделирования прогиба иглой атомно-силового микроскопа установлены предельная прочность на разрыв и критическое напряжение моно- и бислойного графена. Показано, что бислойный графен является более прочным в сравнении с монослойным. Проведенный анализ локальных напряжений показал, что углерод-углеродные связи разрушаются в областях графеновой сетки, соответствующих угловым узлам кристаллической решетки острия.

- Получены новые закономерности изменения электронных характеристик графена в случае деформации прогиба: установлено, что прогиб графена снижает потенциал ионизации, в предельном случае – на 0.1 эВ, а энергетическая щель графена остается нулевой.

- Показано, что за счет изменения гофрированности подложки, сообщения фуллерену заряда и наложения внешнего электрического поля можно контролировать перемещение фуллерена по графену в фуллерен-графеновом комплексе.

- Выявлено явление электронного трансфера от графена к фуллерену в графен-фуллереновых комплексах. Электронный трансфер изменяется вследствие движения самого фуллерена. Данный эффект является одним из физических принципов работы устройств фотовольтаики

Установлены закономерности поведения фуллерена в полости, внешней икосаэдрической оболочки на примере нанокластеров C₂₀@C₂₄₀ и C₆₀@C₅₄₀. Найдена зависимость частоты перескока внутреннего фуллерена между потенциальными ямами внешней оболочки от температуры.

Основные результаты диссертации изложены в научных журналах из перечня ВАК:

1. Глухова О.Е., Савостьянов Г.В., Сlepченков М.М., **Шунаев В.В.** Новые графеновые нанотехнологии манипулирования молекулярными объектами // Письма в ЖТФ. – 2016. – №42 – С. 56–63.

2. **Shunaev V.V.**, Glukhova O.E. The Topology Influence on the Process of Graphene Functionalization by Epoxy and Hydroxyl Groups // The Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – Vol. 120 (7). – P. 4145–4149.

3. **Shunaev V.V.**, Savostyanov G.V., Slepchenkov M.M. and Glukhova O.E. Phenomenon of the current occurrence during the motion of the C₆₀ fullerene in substrate-supported graphene // RSC Advanced. – 2015. – Vol. 5. – P. 86337–86346.

4. Glukhova O.E., Kolesnikova A.S., Slepchenkov M.M. and **Shunaev V.V.** Moving of fullerene between potential wells in the external icosahedral shell // Journal of computational chemistry. – 2014 – Vol. 35 (17) – P.1270–1277.

5. Prytkova T.R., **Shunaev V.V.**, Glukhova O.E., Kurnikov I. Donor/Acceptor

Coupling Shortcuts in Electron Transfer within Ruthenium-Modified Derivatives of Cytochrome b562 // The Journal of Physical Chemistry B. – 2015. – Vol. 119. – P. 1288–1294

6. Glukhova O.E., Kolesnikova A.S., Melnikov D.A., Slepchenkov M.M., **Shunaev V.V.** Theoretical study of the behavior of cryptand with different ion metal inside carbon nanotube // Proc. of SPIE. - 2015. – Vol. 9339.

7. Glukhova O.E., Kolesnikova A.S., Slepchenkov M.M., **Shunaev V.V.** Unit coefficient of thermal conductivity of carbon nanotubes with positions of their use as a material for nano-emitters. // Proc. of SPIE. –2014. – Vol. 8596.

8. Glukhova O.E., Kolesnikova A.S., Slepchenkov M.M., **Shunaev V.V.** Partitioned carbon nanotubes as perspective nanomaterial for energy conversion // Proc. of SPIE. – 2014. – Vol. 8596.

9. Glukhova O.E., Kolesnikova A.S., Slepchenkov M.M., **Shunaev V.V.** Theoretical investigation of bilayer fullerene C60@C540 in term of its biomedical application // Proc. of SPIE. – 2014. – Vol. 8596.

10. Глухова О.Е., Колесникова А.С., Доль А.В., **Шунаев В.В.** Новый подход к исследованию механических свойств многослойного графена с помощью метода конечных элементов // Известия Саратовского университета. Новая серия. Сер. Математика. Механика. Информатика. – 2014. – №14, С. 73–77.

11. Глухова О.Е., Слеченков М.М., **Шунаев В.В.** Влияние деформации прогиба на атомное и электронное строение графеновой наночастицы. // Физика твердого тела. – 2014. – № 56. – С.1857–1862.

12. Глухова О.Е., Салий И.Н., Колесникова А.С., Слеченков М.М., **Шунаев В.В.** Прогнозирование поведения фуллерена C60 внутри икосаэдрической внешней оболочки C540 на основе анализа топологии структуры и рельефа энергетической поверхности взаимодействия фуллеренов // Ведомости БелГУ. Серия: математика, физика. – 2013. – №26 – С.78–86.

13. Глухова О.Е., **Шунаев В.В.** Исследование прочности на разрыв моно- и бислойного графена // Нано- и микросистемная техника. – 2012. – №7. – С. 25–30

14. Глухова О.Е., Кириллова И.В., Слеченков М.М., **Шунаев В.В.** Теоретическое исследование свойств деформированных графеновых наноструктур. // Известия Саратовского университета. Серия Механика. Математика. Информатика. – 2012. – №12. –С. 66–71.

Список используемой литературы

1) Lin Y.M., Jenkins K.A., Valdes-Garcia A. et al. Operation of Graphene Transistors at Gigahertz Frequencies // Nano Letters. – 2009. – Vol.9. – P. 422

2) Hong S.K., Kim J.E., Kim S.O. et al. Flexible resistive switching memory device based on graphene oxide // IEEE Electron Device Letters – 2010. – Vol. 31. – Pp. 1005–1007

3) Cho E., Huang J., Li C., Chang-Jian C. et al. Graphene-based thermoplastic composites and their application for LED thermal management // Carbon. – 2016. – Vol. 102. – Pp. 66–73

4) Glukhova O.E., Slepchenkov M.M. Influence of the curvature of deformed graphene nanoribbons on their electronic and adsorptive properties: theoretical investigation based on the analysis of the local stress field for an atomic grid // Nanoscale. – 2012. – Vol. 11. – P. 3335–3344

5) Li T.S., Lin M.F., Lin C.Y. et al. Electronic properties of curved graphene nanoribbons // Synthetic Metals. – 2013. – Vol. 171. – Pp. 7–14

6) Naseh F., Seifi M. Optical conductivity of partially oxidized graphene from first principles // Journal of Applied Physics. – 2015. – Vol. 118. – P. 014304

7) Kusmartsev, F.V., Wu, W.M, Pierpoint, M.P.; Yung, K.C. Application of Graphene within Optoelectronic Devices and Transistors // Applied Spectroscopy and the Science of Nanomaterials. – 2015. – Vol. 2. – Pp. 191–221.

- 8) Funahashi M., Zhang F. P. and Tamaoki N.. High Ambipolar Mobility in a Highly Ordered Smectic Phase of a Dialkylphenylterthiophene Derivative That Can Be Applied to Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors // *Advanced. Materials.* – 2007. – Vol. 19. – P. 353.
- 9) Глухова О.Е., Жбанов А.И., Резков А.Г. Вращение внутренней оболочки наночастицы C20@C80 // *Физика твердого тела.* – 2005. – №47. – С. 390.
- 10) Hutchison K., Gao J., Schick G. et al. Bucky Light Bulbs: White Light Electroluminescence from a Fluorescent C60 Adduct-Single Layer Organic LED // *Journal of the American Chemical Society.* – 1999 – Vol. 121. – P. 5611.
- 11) Baowan D., Bunklurb T. Van der Waals Interaction for Two Layers of Goldberg Type I Fullerenes // *American Journal of Applied Mathematics.* – 2012. – Vol. 1. – P.17.
- 12) Zou Q., Wang M.Z., Li Y.G. Onion-Like Carbon Synthesis by Annealing Nanodiamond at Lower Temperature and Vacuum // *Journal of Experimental Nanoscience.* – 2010. – Vol. 5. – P.375–382.
- 13) Cune M.A., De R., Madjet M.E. et al. Plasmon Coupling in Nested Fullerenes: Photoexcitation of Interlayer Plasmon Modes // *Journal of Physics BA.* – 2011. – Vol. 44. – P. 1–5.
- 14) Krause M., Hulman M., Kuzmany H. Fullerene Quantum Gyroscope // *Physical Review Letters.* – 2004. – Vol. 93. – P. 137403.
- 15) Stuart S. J., Tutein A. B. Harrison J. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions // *The Journal of Chemical Physics.* – 2000. – Vol. 112. – P.6472.
- 16) Глухова О.Е., Жбанов А.И. Равновесное состояние нанокластеров C60, C70, C72 и локальные дефекты молекулярного остова // *Физика твердого тела.* – 2003. – №45. – С.180–186.
- 17) Elstner M., Porezag D., Jungnickel G. Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding Method for Simulations of Complex Materials Properties // *Physical Review B.* – 1998. – Vol. 58. – P. 7260
- 18) Saxena S., Tyson T. A., Negusse E. Investigation of the Local Structure of Graphene Oxide // *The Journal of Physical Chemistry Letters.* – 2010. – Vol. 1. – Pp. 3433–3437
- 19) Nasenhia F., Seifi M. Optical Conductivity of Partially Oxidized Graphene from First Principles. *Journal of Applied Physics.* – 2015. – Vol. 118. – P. 014304–014310.
- 20) Nguyen M.-T. An Ab Initio Study of Oxygen on Strained Graphene. *Journal of Physics: Condensed Matter.* – 2013. – Vol. 25. – Pp. 395301–395306.
- 21) Kim K. Lee Z; Malone B. D et al. Multiply Folded Graphene. *Physical Review B.* – 2011. – Vol. 83. P. 245433–245441.
- 22) McEuen P. L., Mechanical Properties of Suspended Graphene Sheets // *Journal of Vacuum Science & Technology A.* – 2007. – Vol. 25 – P. 2558.
- 23) Lee C., Wei X., Li Q. et al. Elastic and Frictional Properties of Graphene // *Physica Status Solidi.* – 2014. – Vol. 246. – P. 2562—2567.
- 24) Liu F., Ming P., Li J. Ab Initio Calculation of Ideal Strength and Phonon Instability of Graphene under Tension // *Physical Review.* – 2007. – Vol. 76. – P. 64120–64126.
- 25) Shao G., Lu Y., Wu F. Graphene Oxide: the Mechanisms of Oxidation and Exfoliation // *Journal of Materials Science.* – 2012. – Vol. 47. – P. 4400–4409
- 26) Huang R. Graphene: Show of Adhesive Strength // *Nature Nanotechnology.* – 2011. – Vol. 6. – P. 537.
- 27) Bao W., Miao F., Chen Z. Controlled ripple texturing of suspended graphene and ultrathin graphite membranes // *Nature Nanotechnology.* – 2009. – Vol. 4. – P.562–566.
- 28) Rud A.D., Kiryan I.M., Nikonova R.M. Evolution of Atomic Structure of Fullerenes C60 at Annealing // *Proceedings NAP.* – 2013. – Vol. 2.