

Савостьянов Георгий Васильевич

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО
ТОКА В ОКСИДИРОВАННЫХ ГРАФЕНОВЫХ
НАНОЛЕНТАХ ТИПА «ЗИГЗАГ» И РАЗВЕТВЛЕННЫХ
СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ НАНОТРУБОК ТИПА
«КРЕСЛО»**

01.04.04 — «Физическая электроника»

05.13.18 — «Математическое моделирование, численные методы и
комплексы программ»

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского».

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

Официальные оппоненты: **Запороцкова Ирина Владимировна,**
доктор физико-математических наук, профессор,
ФГАОУ ВО «Волгоградский государственный университет»,
директор института приоритетных технологий

Пластун Инна Львовна,
доктор физико-математических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»,
профессор кафедры «Информационная безопасность автоматизированных систем» Института прикладных информационных технологий и коммуникаций

Ведущая организация: Автономная некоммерческая образовательная организации высшего образования «Сколковский институт науки и технологий»

Защита состоится _____ в ____ часов ____ минут на заседании диссертационного совета Д 212.243.01 при ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского» по адресу: 410012, г.Саратов, ул. Астраханская, 83.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Зональная научная библиотека им. В.А. Артисевич СГУ.

Автореферат разослан _____ 2018 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.243.01,
доктор физико-математических наук,
профессор

Аникин Валерий Михайлович

Общая характеристика работы

Актуальность темы. В настоящее время перспективным и актуальным является применение твердотельных углеродных наноструктур в области физической электроники. Такие наноструктуры, как углеродные нанотрубки (УНТ), графен и графеновые наноленты обладают уникальными механическими и электронными свойствами, что открывает перспективы их использования в самых разных сферах - от электроники нового поколения до биомедицинских приложений. Экспериментальное исследование процессов, происходящих в наноструктурах, является технологически сложной задачей, поэтому важное место в этой сфере занимает компьютерное моделирование.

На сегодняшний день УНТ, экспериментально обнаруженные в 1991 г. С. Ииджимой, применяются для конструирования матричных автоэмиссионных катодов, сенсорных устройств, устройств вакуумной и эмиссионной электроники. Из УНТ могут быть получены новые материалы, электрофизические свойства которых исследовались в работах многих ученых (Глухова О.Е., Гуляев Ю.В., Насибулин А.Г., Чернозатонский Л.А., Gruner G, Park H.J, Roth S., Sun D.M., Timmermans M.Y. и др.). Величины контактного сопротивления между УНТ, во многом определяющие электронную проводимость в материалах на базе УНТ, существенным образом зависят от структуры контактов (Bao W. S., Buldum A., Lu J. P., Meunier V., Nizam R., и др.). Большой интерес представляют разветвленные твердотельные структуры (РТС) из УНТ, между которыми имеются ковалентные соединения (Ata S., Deepak F., Kobashi K., Li W., Ozdena S., Tsafack T., Zuo S. и др). Важной задачей является минимизация массовой доли каркаса из УНТ с сохранением высокой удельной электропроводности, например, при создании проводящих композитных материалов для медицинских целей¹, где плотность УНТ необходимо минимизировать в виду их возможной токсичности. Для поиска способов улучшения характеристик таких материалов необходимо знать атомную структуру области контакта между УНТ. Структура контакта между УНТ и её влияние на протекание электрического тока в РТС из одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) различной топологии в настоящее время не были последовательно изучены.

Уникальные свойства других углеродных материалов - графена, открытого в 2007 году А.К. Геймом и К.С. Новоселовым, и его производных, в частности, графеновых нанолент, являются причиной их пристального изучения как наиболее перспективных материалов для наноэлектроники, оптоэлектроники, биосенсорики, гибкой и прозрачной электроники. Одной из важных задач современной электроники на базе графена является получение запрещенной зоны в графене и управление её величиной. Для решения этой задачи, в частности, необходимо исследовать влияние дефектов и примесей на электронные свойства материалов на базе графена. При получении графена из оксида графена путем его восста-

¹Biomedical Applications of Promising Nanomaterials with Carbon Nanotubes / A. Y. Gerasimenko, et.al. // Biomedical Engineering. — 2015. — Vol. 48, no. 6. — P. 23–27.

новления происходит контролируемое изменение типа проводимости от диэлектрического до проводникового через промежуточную стадию полупроводника, причем электронные свойства графена, содержащего примеси кислородосодержащих групп, значительно хуже, чем у чистого графена (Cheng H.-M., Gomez-Navarro C., Eda G., Mattevi, C., Pei S., и др). Поэтому поиск способов управления величиной запрещенной зоны без существенного ухудшения проводимости оксидированного графена и графеновых нанолент является актуальной задачей. Нерешенной задачей, в частности, является исследование влияния краевых состояний и топологии осажденных атомов кислорода на проводимость графеновых нанолент типа «зигзаг».

Наиболее эффективным современным методом для моделирования процессов протекания тока в наноструктурах, молекулярных структурах и кластерах является метод неравновесных функций Грина-Келдыша (Келдыш Л.В., Datta S., Meir Y., Ryndyk D.A., Wingreen S. и др.). В рамках данного метода возможно непосредственное исследование влияния особенностей атомного строения наноразмерных проводников на их электронную проводимость. Для этого необходимо задействовать полуэмпирические методы моделирования, основанные на численном решении уравнения Шредингера с использованием эмпирических параметров. Это связано с их относительно низкой вычислительной сложностью при высоком уровне точности. На базе полуэмпирических методов могут быть исследованы атомная и электронная структуры многоатомных систем. Одним из наиболее перспективных полуэмпирических методов моделирования наноструктур является метод теории функционала электронной плотности в приближении сильной связи (Density Functional Tight Binding - DFTB) (J. Elsner, M. Elstner, M. Haugk, G. Jungnickel, D. Porezag, T. Frauenheim, и др.). Данный метод обладает большой базой высокоточных параметризаций² и широкими перспективами для усовершенствования вычислительной схемы. Для исследования динамики и стабильности протяженных наноструктур быстрого действия полуэмпирических методов зачастую недостаточно, поэтому необходимо использовать эмпирические методы (Brenner D. W., Stuart S. J., Tersoff J. и др). Для осуществления таких расчетов необходима реализация соответствующих моделей в виде комплекса программ.

Целью данной работы является выявление закономерностей протекания электрического тока в оксидированных графеновых нанолентах типа «зигзаг» и РТС из ОУНТ типа «кресло» и разработка программного комплекса для моделирования электронного транспорта в наноструктурах данного типа.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Разработка вычислительной методики моделирования электронного транспорта протяженных нерегулярных наноструктур и программного инструментария для исследования их атомного строения, электронной структуры и электрофизических параметров.

²dftb.org

2. Выявление закономерностей протекания тока в разветвленных твердотельных наноструктурах из одностенных углеродных нанотрубок типа «кресло».
3. Установление влияния оксидирования на электропроводность графеновых нанолент типа «зигзаг».

Научная новизна: Установлены новые закономерности электрофизических явлений в оксидированных графеновых нанолентах типа «зигзаг» и РТС из ОУНТ типа «кресло» с применением современной технологии математического моделирования и вычислительного эксперимента:

1. Показано, что величина контактного сопротивления Т-образных соединений между ОУНТ типа «кресло» диаметром 1.5 нм принимает значения в диапазоне от 20 до 100 кОм, что более чем на порядок ниже величины контактного сопротивления между ОУНТ, связанными силами Ван-дер-Ваальса. При этом шовные Т-образные соединения ОУНТ диаметром 1.5 нм, имеющие в месте соединения не менее 12 ковалентных связей, при нормальных условиях имеют тот же порядок величины контактного сопротивления, что и бесшовные Т-образные соединения.
2. Показано, что удельная электропроводность РТС из ОУНТ увеличивается более чем в три раза по мере увеличения упорядоченности ОУНТ, при этом в интервале плотностей РТС от 6 до 60 кг/м³ зависимость электропроводности РТС из ОУНТ от плотности РТС близка к линейной при фиксированной величине упорядоченности нанотрубок.
3. Установлено, что осаждение в линию конечного числа атомов кислорода вдоль наноленты типа «зигзаг» приводит к появлению серии участков нулевой локальной плотности электронных состояний, ширина которых увеличивается при уменьшении расстояния между атомами кислорода.
4. Установлено, что по мере увеличения ширины оксидированных графеновых нанолент краевые электронные состояния оказывают меньшее влияние на электронный транспорт и сильнее блокируются с ростом концентрации кислорода.
5. Развита математическая модель оксидированных графеновых нанолент типа «зигзаг» с неупорядоченным расположением атомов кислорода путем представления структуры наноленты в виде последовательности бездефектных и дефектных сегментов с учетом особенностей их атомного и электронного строения.
6. Предложена новая вычислительная схема для исследования электронной проводимости в протяженных наноструктурах с неоднородностями и разветвлениями, основанная на оригинальной комбинации метода неравновесных функций Грина-Келдыша, метода SCC-DFTB и метода Эвальда и отличающаяся от существующих вычислительных схем возможностью учета энергии самосогласованного заряда в рамках метода SCC-DFTB.

7. Реализованы параллельные алгоритмы для осуществления высокопроизводительных вычислений: поверхностных функций Грина и функции пропускания на базе метода Санчо-Рубио, энергии электростатического взаимодействия в периодических системах на базе метода Эвальда, молекулярной динамики на основе пространственной декомпозиции.
8. Создан новый комплекс программ для исследования атомного строения и электрофизических характеристик твердотельных углеродных наноструктур, молекулярных структур и кластеров, включающий в себя пользовательский графический интерфейс, программный пакет Kvazar, реализующий метод SCC-DFTB и метод молекулярной динамики на базе потенциала AIREBO, и программный пакет Mizar, реализующий метод неравновесных функций Грина-Келдыша и его оригинальную модификацию.

Практическая значимость. Величины контактного сопротивления шовных Т-образных соединений демонстрируют достаточно низкий порядок значений для обеспечения высокой удельной электропроводности РТС из ОУНТ. Поэтому в соответствующих практических приложениях можно ограничиться получением шовных соединений между ОУНТ, которые могут быть созданы при менее сложных технологических условиях, чем бесшовные соединения.

Наличие участков нулевой локальной электронной плотности вблизи энергии Ферми в оксидированных графеновых нанолентах типа «зигзаг» может быть использовано для реализации ключевого режима работы нанотранзисторов.

Разработанные программные пакеты применимы для изучения и оптимизации характеристик наноструктурированных материалов, в том числе для исследования электронной проводимости в твердотельных углеродных наноструктурах, протяженных в одном направлении и имеющих нерегулярные включения и разветвления.

Методология и методы исследования. В работе были использованы полумпирический метод теории функционала электронной плотности в приближении сильной связи с самосогласованным вычислением заряда (SCC-DFTB), метод молекулярной динамики на базе эмпирического реактивного потенциала порядка связи с учетом межмолекулярного взаимодействия (AIREBO), метод неравновесных функций Грина-Келдыша в рамках метода SCC-DFTB, а также метод узловых потенциалов. Расчеты были выполнены в авторских программах Mizar, Kvazar³ и открытых программах DFTB+⁴ и ngspice.⁵

Для реализации программных комплексов были использованы языки программирования C++ и Python, параллельные алгоритмы были реализованы с использованием MPI, пользовательский графический интерфейс был реализован на базе библиотеки Qt с использованием библиотеки OpenGL для трехмерной визуализации.

³nanokvazar.ru

⁴dftb-plus.info

⁵ngspice.sourceforge.net

Основные положения и результаты, выносимые на защиту:

1. Шовные T-образные соединения между одностенными углеродными нанотрубками типа «кресло» в структуре разветвленной сети из углеродных нанотрубок при нормальных условиях обеспечивают величины удельной электропроводности, отличающиеся не более чем на порядок от соответствующих величин при использовании бесшовных T-образных соединений.
2. Зависимость удельной электропроводности разветвленной структуры из одностенных углеродных нанотрубок от плотности структуры в диапазоне от 6 до 60 кг/м³ близка к линейной при фиксированной упорядоченности нанотрубок. С увеличением упорядоченности нанотрубок при фиксированной плотности разветвленной структуры происходит увеличение удельной электропроводности в заданном направлении более чем в три раза.
3. Регулярное расположение конечного числа (более 10) атомов кислорода в линию на расстояниях между ними более 3 нм вдоль графеновой наноленты типа «зигзаг» приводит к появлению серии участков нулевой локальной плотности электронных состояний на оксидированном сегменте наноленты. Ширина этих участков увеличивается с уменьшением расстояния между соседними атомами кислорода.
4. Разработана новая вычислительная схема моделирования электронного транспорта в рамках метода неравновесных функций Грина-Келдыша в протяженных твердотельных наноструктурах с неоднородностями и разветвлениями, отличающаяся от известных возможностью учета энергии самосогласованного заряда при использовании методов Эвальда и теории функционала электронной плотности в приближении сильной связи.
5. Разработана автоматизированная система компьютерного и имитационного моделирования для комплексного исследования электрофизических характеристик твердотельных углеродных наноструктур, молекулярных структур и кластеров, включающая в себя многофункциональный графический модуль и набор модулей, реализующих эффективные численные методы и алгоритмы и предназначенных для исследования электронного транспорта, электронной структуры, атомной структуры и динамики на базе методов неравновесных функций Грина-Келдыша, теории функционала электронной плотности в приближении сильной связи с самосогласованным вычислением заряда и молекулярной динамики.

Достоверность полученных результатов обеспечивается корректностью используемых методов для описания атомной и электронной структуры углеродных многоатомных систем, согласованностью получаемых при расчетах энергетических и электрофизических характеристик рассматриваемых объектов с имеющимися теоретическими и экспериментальными результатами, опубликован-

ными в ведущих отечественных и зарубежных изданиях, широкой апробацией результатов работы.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на международных и всероссийских научных конференциях: Третьей международной конференции по обработке и характеристике материалов ICMPC, (г. Хайдарабад, Индия, 2014), Международной школе для студентов и молодых ученых по оптике, лазерной физике и биофизике Saratov Fall Meeting (г. Саратов, 2014 – 2017 гг.), Всероссийской конференции молодых ученых «Нанoeлектроника, нанoфотоника и нелинейная физика» (г. Саратов, 2013 – 2017 гг.), Всероссийской научной молодежной конференции «Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники» (Уфа, 2014 – 2016 гг.), Первой российской конференции «Графен: молекула и 2D-кристалл» (г. Новосибирск, 2015), II Всероссийской микроволновой конференции (г. Москва, 2014), III Международной научно-практической конференции: «Инженерные приложения на базе технологий NI – NIDays 2014» (г. Москва, 2014).

Исследования проводились при поддержке грантов ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы» №14.578.21.0221, Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности №3.1155.2014/К, РФФИ №15-29-01025-офи-м (2015-2017 гг.) № 15-07-06307 (2015-2017 гг.), мол_а №14-01-31508, № 14-01-31429 мол_а (2014-2015 гг.), Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере “Участник молодежного научно-инновационного конкурса” №1489ГУ1/2014 (2014-2016 гг.).

Личный вклад. Все основные результаты, представленные в диссертации были получены лично автором. Постановка задач и обсуждение полученных результатов проводились автором при участии научного руководителя д.ф.-м.н., профессора Глухой Ольги Евгеньевны и соавторов работ. Автор проектировал и разрабатывал используемые при выполнении работы программные пакеты Kvazar и Mizar.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 25 печатных работ 13 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и международных периодических изданиях, 12 — в трудах конференций. На разработанные программные пакеты было получено 3 свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 161 страницу, включая 40 рисунков и 3 таблицы. Список литературы содержит 148 наименований.

Содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, приводится обзор научной литературы

по изучаемой проблеме, формулируется цель, ставятся задачи работы, излагается научная новизна и практическая значимость представляемой работы.

Первая глава посвящена проблеме моделирования электронного транспорта в наноструктурах и современным подходам описания структуры и динамики многоатомных систем.

Для исследования процессов протекания электрического тока через канал, имеющий нанометровые размеры, используется метод неравновесных функций Грина-Келдыша⁶. Данный метод используется для описания квантового транспорта электронов с учетом процессов упругого рассеяния. В данном исследовании используется формализм Ландауэра-Буттикера, в рамках которого ключевым параметром, описывающим проводящую структуру, является функция пропускания:

$$T(E) = Tr \left(\Gamma_{source}(E) G_{channel}(E) \Gamma_{drain}(E) G_{channel}^\dagger(E) \right), \quad (1)$$

где $\Gamma_{source}(E)$, $\Gamma_{drain}(E)$ - так называемые матрицы уширения уровней, которые описывают взаимодействие проводящей структуры с истоком и стоком соответственно, $G_{channel}(E)$ - запаздывающая функция Грина, учитывающая взаимодействие проводящей структуры с контактами, Tr означает след матрицы, \dagger означает операцию эрмитова сопряжения. Функция пропускания определяет суммарную квантово-механическую прозрачность проводящей структуры по всем независимым каналам проводимости для электрона, обладающего энергией E . Проводимость, соответствующая низким значениям приложенного между истоком и стоком напряжения, описывается формулой:

$$G = 2G_0 \int T(E) F_T(E) dE, \quad (2)$$

где $G_0 = e^2/h$ - квант электронной проводимости, e - заряд электрона, h - постоянная Планка, множитель 2 учитывает вырождение по спину. Функция F_T позволяет учесть влияние температурного уширения.

Для построения матриц в рамках метода неравновесных функций Грина-Келдыша необходимо квантово-механическое описание атомной и электронной структуры исследуемой системы. В качестве такого квантово-механического метода применяется метод теории функционала электронной плотности в приближении сильной связи, основанный на уравнениях Кона-Шэма и использующий большое количество эмпирических параметров. Полная энергия в рамках данного метода вычисляется по следующей формуле:⁷

$$E^{SCC-DFTB} = E_{occ} + E_{SCC} + E_{rep}, \quad (3)$$

⁶Датта С. Квантовый транспорт. От атома к транзистору. — Журнал "Регулярная и хаотическая динамика", 2009. — 532 с.

⁷Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties / M. Elstner, et. al. // Physical Review B. — 1998. — Vol. 58, no. 11. — P. 7260–7268.

где E_{occ} - энергия занятых электронных состояний, E_{SCC} - энергия самосогласованного заряда, учитывающая кулоновское и обменно-корреляционное взаимодействие, E_{rep} - суммарная энергия отталкивания ядер атомов. При построении гамильтониана используется параметризация Слэтера-Костера для двухцентровых интегралов в рамках метода DFT. Распределение электронной плотности в системе описывается зарядами Малликена, которые вычисляются самосогласованно.

Также в главе дается краткий обзор метода молекулярной динамики и эмпирических потенциалов порядка связи.

Вторая глава посвящена описанию подходов к реализации программных пакетов Kvazar и Mizar (см. рис. 1). В главе излагаются основные подходы, используемые для построения моделей многоатомных систем, и способы вычисления взаимодействий различного вида. Описываются подходы, применяемые при построении гамильтониана для полуэмпирических методов, а также методы вычисления функций Грина для полубесконечных идеальных контактов.

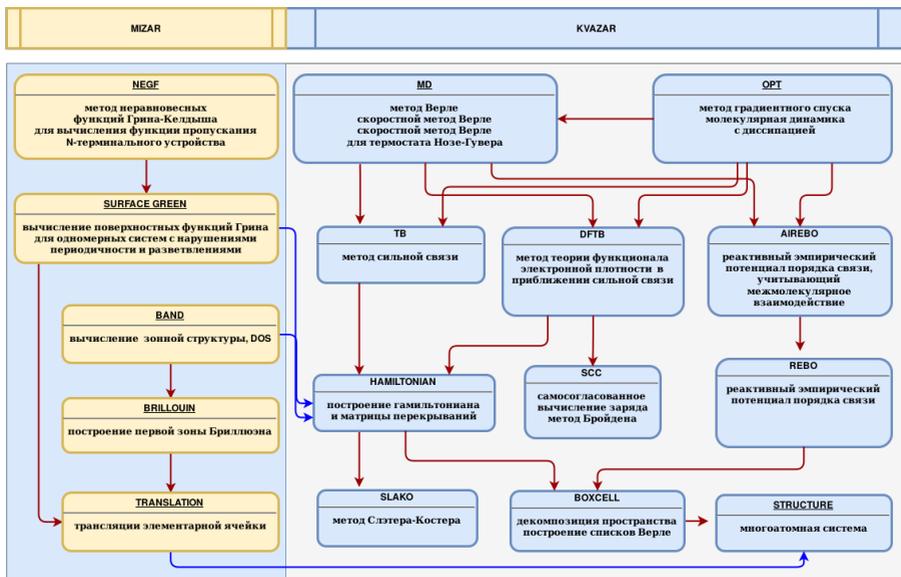


Рис. 1. Основные модули программных пакетов Kvazar и Mizar и их взаимозависимости.

В данной главе предлагается новая вычислительная схема исследования электронного транспорта протяженных периодических наноструктур, имеющих неоднородности и разветвления. Основными элементами атомистической модели этих структур являются элементарная ячейка идеального сегмента нано-

структуры, сегменты, имеющие структурные дефекты или примеси, и сегменты, представляющие собой разветвления. Модель может содержать конечное число структурных элементов каждого типа, чередующихся в произвольном порядке, а также полубесконечные периодические контакты. Вычислительная схема основывается на использовании матричного метода неравновесных функций Грина-Келдыша на базе метода теории функционала электронной плотности в приближении сильной связи с самосогласованным вычислением заряда. Предлагаемая вычислительная схема позволяет учесть энергию самосогласованного заряда в рамках вычислительной схемы метода SCC-DFTB. Основным допущением вычислительной схемы в рамках данной модели является приближенное вычисление электростатического потенциала для каждого из сегментов, при вычислении которого все остальные сегменты заменяются идеальными элементарными ячейками без учета разветвлений. Вычисление электростатического потенциала каждого сегмента происходит в три этапа: на первом этапе на каждом атоме сегмента вычисляется электростатический потенциал, создаваемый периодической структурой с использованием метода Эвальда, далее из рассчитанного на предыдущем этапе потенциала вычитается потенциал, создаваемый атомами идеальной структуры на участке рассматриваемого сегмента, и на заключительном этапе к полученному результату добавляется электростатический потенциал, создаваемый атомами рассматриваемого сегмента.

В главе описывается структура программных пакетов Kvazar и Mizar (рис. 1). Описываются детали реализации параллельных алгоритмов для различных методов. В заключении приводится список основных возможностей программного комплекса.

Третья глава посвящена исследованию закономерностей протекания электрического тока в РТС из ОУНТ типа «кресло». В данной главе исследуется структура соединений между ОУНТ (см. рис. 2) и процессы протекания электрического тока в них.

На первом этапе решения задачи осуществляется построение атомной структуры соединений ОУНТ. В работе рассматриваются Т-образные соединения ОУНТ. Бесшовное соединение ОУНТ типа «кресло» диаметром около 1.5 нм было построено в результате серии оптимизаций положения атомов в области соединения ОУНТ с перестройкой образующихся связей (см. рис. 2-а). Шовные Т-образные соединения были получены в методе молекулярной динамики при контакте ОУНТ с открытым концом другой ОУНТ при температуре 1200 К (см. рис. 2-б). Устойчивые по энергии соединения возникали только при добавлении дефектов на контактирующий участок нанотрубки, что согласуется с известными данными о свойствах дефектов УНТ.

На втором этапе исследуется электропроводность соединений ОУНТ. Для этого в рамках метода неравновесных функций Грина-Келдыша вычисляются функции пропускания для трехтерминального устройства. На рис. 2-б изображена схема трехтерминального устройства и его эквивалентная схема. Контакты с номерами 1, 2, 3 соответствуют периодическим полубесконечным участкам на-

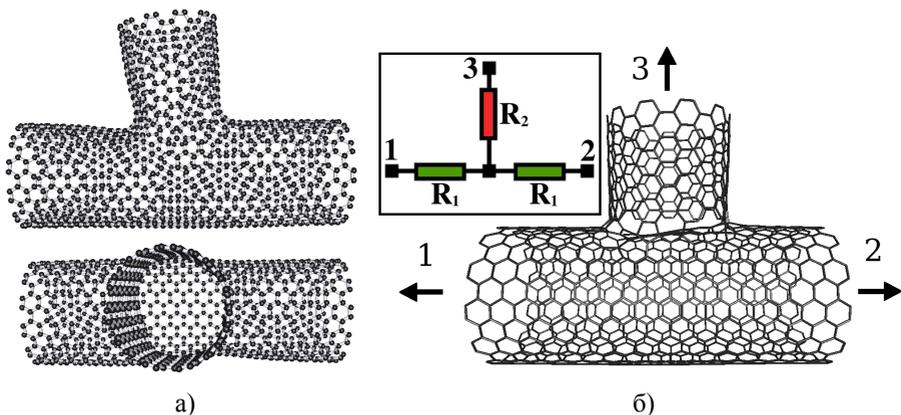


Рис. 2. Т-образные соединения ОУНТ типа «кресло»: а) бесшовное соединение; б) шовное соединение в структурной области, содержащей три дефекта двойной вакансии (2V3), и его эквивалентная схема (модель трехтерминального устройства с контактами в виде ОУНТ).

нотрубок. На рис. 3 приведены функции пропускания Т-образных соединений, изображенных на рисунках 2-а и 2-б. Для бесшовного соединения имеется пик функции пропускания между терминалами 1-3 и 2-3 на энергии Ферми. Оба вида соединений приводят к падению проводимости между терминалами 1 и 2, однако, для бесшовного соединения этот эффект выражен более сильно, что связано с большими структурными изменениями контактирующего участка бесшовного соединения. Эквивалентная схема Т-образного соединения приведена на рис. 2-

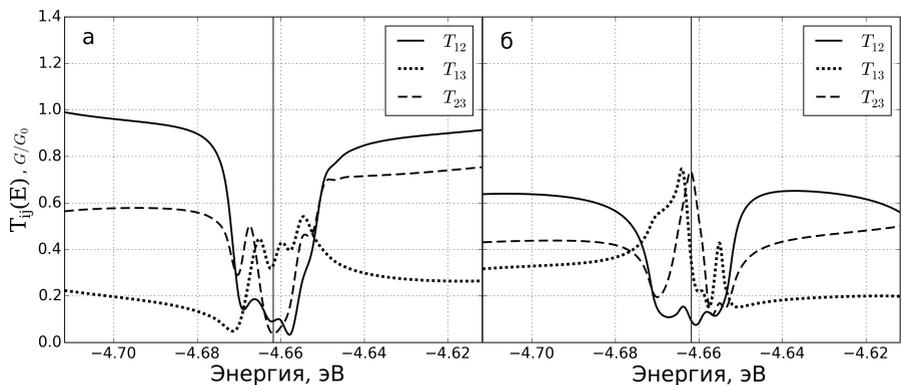


Рис. 3. Функции пропускания для шовного соединения ОУНТ в структурной области, содержащей три дефекта двойной вакансии (а), и для бесшовного соединения (б). Вертикальная линия соответствует значению энергии Ферми.

б, где величины сопротивлений вычисляются по формулам:

$$R_1 = \frac{1}{2G_{12}}, \quad (4)$$

$$R_2 = \frac{2}{G_{13} + G_{23}} - R_1. \quad (5)$$

Величины проводимости оценивались через функцию пропускания при температуре 300 К. Величина сопротивления R_1 для рассматриваемых случаев варьируется от 7 до 20 кОм, величина сопротивления R_2 - в диапазоне от 20 до 100 кОм. Бесшовные соединения ОУНТ имеют большие величины сопротивления R_1 , чем шовные, что связано с большим изменением атомного каркаса в области контакта для бесшовных соединений. Величина контактного сопротивления R_2 для бесшовного соединения соответствует нижней границе полученного диапазона сопротивлений, однако, минимальное значение величины контактного сопротивления достигается для конфигураций, соответствующих шовным соединениям ОУНТ. Кроме того, при числе ковалентных связей не менее 12 контактное сопротивление шовных соединений имеет тот же порядок величины, что и для бесшовных соединений.

На следующем этапе осуществлялось построение крупнозернистой модели РТС из ОУНТ (см. рис. 4), имеющей древовидную структуру. Построение модели осуществлялось путем равномерного заполнения области пространства нанотрубками в рамках метода Монте-Карло, причем Т-образные соединения добавлялись в области с низкой концентрацией УНТ вплоть до достижения заданной величины концентрации (см. рис. 4-г). Каждый конец ОУНТ образовывал Т-образное соединение, средняя длина ОУНТ варьировалась в диапазоне 0.5-1 мкм.

На основе построенной крупнозернистой модели генерировалась резисторная сеть, узлы которой соответствовали точкам соединения ОУНТ. Далее, методом узловых потенциалов вычислялось сопротивление резисторной цепи с использованием программы ngspice. Величина удельной электропроводности материала при заданной плотности РТС вычислялась путем усреднения по 10 структурным конфигурациям. Под плотностью РТС здесь понимается отношение суммарной массы РТС к объему параллелепипеда (см. рис. 4-а). На рис. 5-а приведена зависимость удельной электропроводности от плотности РТС. Верхняя линия на рисунке соответствует конфигурациям, для которых величины сопротивлений R_1 и R_2 выбраны минимальными (предельный случай), нижняя линия — максимальными, средняя — из равномерного распределения между максимальными и минимальными значениями. Далее исследовалось влияние упорядоченности ОУНТ на электропроводность РТС вдоль направления токопереноса. Степень упорядоченности оценивалась как средняя величина квадрата косинуса угла наклона между вектором, соединяющим две связанные крупнозернистые частицы, и вектором, задающим направление токопереноса. В равновесии эта величина близка к 1/3. На рис. 5-б показана зависимость удельной электро-

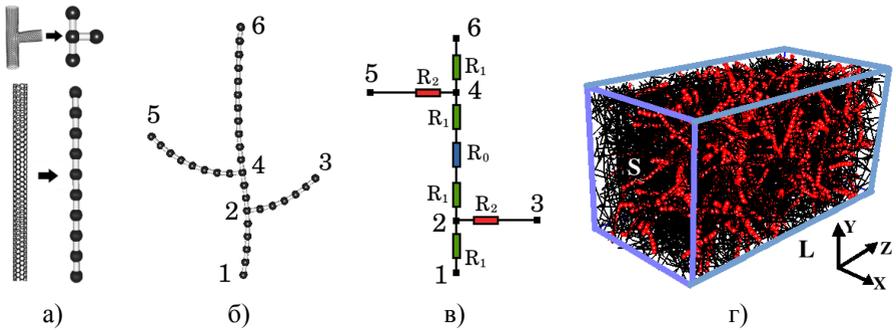


Рис. 4. РТС из ОУНТ: а) полноатомная и крупнозернистая модели нанотрубки и Т-образного соединения ОУНТ; б) крупнозернистая модель участка РТС из ОУНТ; в) эквивалентная схема крупнозернистой модели (б), сопротивление R_0 соответствует баллистическому сопротивлению УНТ; г) сгенерированная модель РТС, заполняющая параллелепипед с сечением S и длиной L .

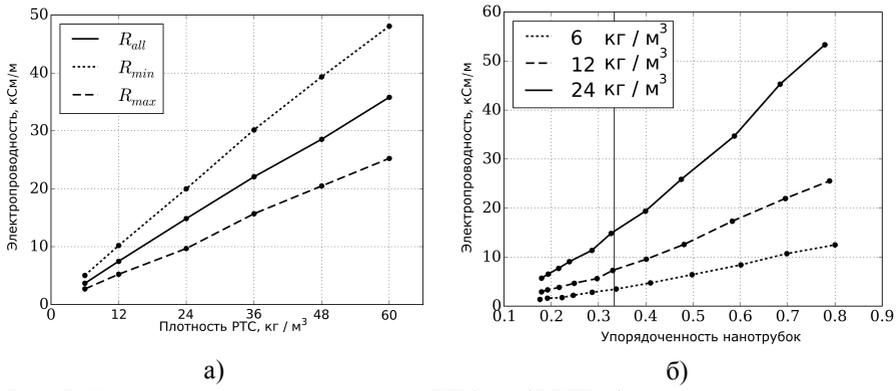
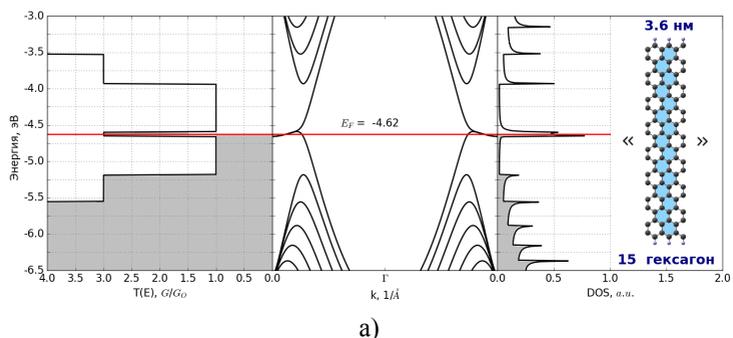


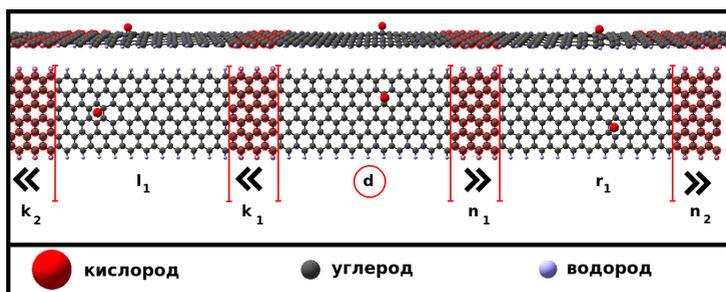
Рис. 5. Удельная электропроводность РТС из ОУНТ: а) зависимость удельной электропроводности РТС от плотности РТС; б) зависимость удельной электропроводности РТС от упорядоченности ОУНТ при различных величинах плотности.

проводности от степени упорядоченности ОУНТ в направлении токоперевода. В данном случае величины сопротивлений R_1 и R_2 выбирались случайным образом с использованием равномерного распределения между минимальными и максимальными величинами сопротивлений.

Четвертая глава посвящена исследованию влияния оксидирования на электропроводность графеновых нанолент типа «зигзаг» (см. рис. 6). Такие графеновые наноленты представляют интерес для исследователей ввиду их высокой проводимости, обусловленной наличием у нанолент краевых состояний. Как



а)



б)

Рис. 6. Графеновые наноленты типа «зигзаг»: а) функция пропускания, зонная структура и плотность электронных состояний для идеальной графеновой наноленты шириной 15 гексагон (3.6 нм); б) модель протяженного окисленного участка графеновой наноленты.

известно, наличие осажденных атомов кислорода, напротив, приводит к образованию запрещенной зоны и снижению величины проводимости. В главе исследуется, каким образом наличие примесей в виде осажденных атомов кислорода изменяет проводимость графеновых нанолент типа «зигзаг» с позиции оценки их влияния на краевые состояния, а также возможности создания участка низкой проводимости вблизи пика проводимости. На первом этапе исследования вычислялись зонная структура, плотность электронных состояний и функция пропускания для каждого из рассматриваемых типов нанолент, имеющих идеальную периодическую структуру. На рис. 6-а приведены функция пропускания, плотность электронных состояний и зонная диаграмма для наноленты шириной 3.5 нм. Идеальные наноленты имеют три канала проводимости на энергии Ферми, что соответствует количеству зон на данном уровне энергии.

На втором этапе с помощью генератора случайных чисел атомы кислорода располагались над поверхностью участка графеновой наноленты определенной длины, после чего осуществлялась оптимизация по энергии атомного каркаса окисленных участков в рамках метода SCC-DFTB при использо-

вании программы DFTB+. Атомы кислорода осаждались в соответствии с равномерным распределением. Для каждой величины концентрации рассматривалось 10 стабильных конфигураций. Путем чередования окисированных и бездефектных сегментов графеновых нанолент осуществлялось построение окисированных участков графеновой наноленты длиной 100 нм (см. рис. 6-б). Далее осуществлялось вычисление функций пропускания для нанолент различной ширины при различных концентрациях атомов кислорода. На рис. 7 представлены усредненные по конфигурациям функции пропускания для различных концентраций осажденных атомов кислорода для нанолент 7ZGNR и 15ZGNR (сокращение NZGNR используется для обозначения графеновой наноленты типа «зигзаг» шириной в N гексагон).

Анализ относительного изменения средней величины функции пропускания на интервале энергий от -7 до -2 эВ показал идентичную зависимость этой величины от концентрации атомов кислорода для нанолент различной ширины. Однако проводимость линейного отклика, определяющаяся в значительной степени величиной пика проводимости, связанного с краевым состоянием, оказалась значительно выше для более узкой наноленты. Предполагая, что эта величина в большей степени связана с количеством атомов кислорода на единицу длины, рассматривались участки длиной 100 нм с концентрацией в 1 атом кислорода на 10 нанометров длины (см. рис. 8).

Количественная оценка величины проводимости линейного отклика показала, что и при таком подходе с ростом ширины нанолент уменьшается как максимальная величина пика проводимости, так и проводимость линейного откли-

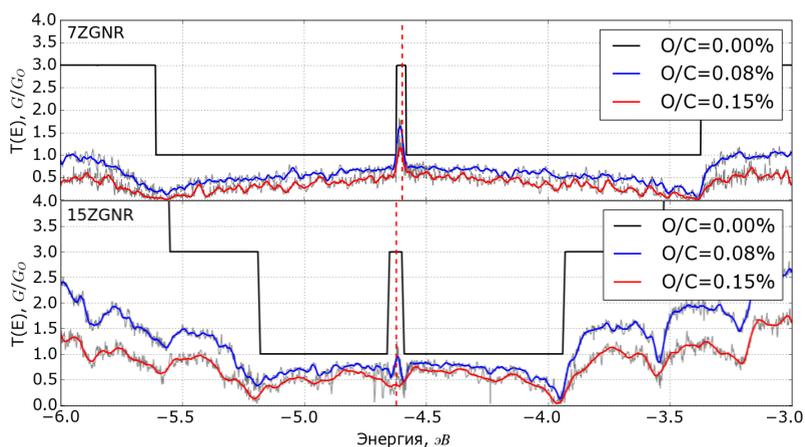


Рис. 7. Усредненные по конфигурациям функции пропускания графеновых нанолент шириной 1.4 нм (7ZGNR) и 3.6 нм (15ZGNR) при различных концентрациях атомов кислорода на их поверхности. Вертикальные пунктирные линии соответствуют значениям энергии Ферми.

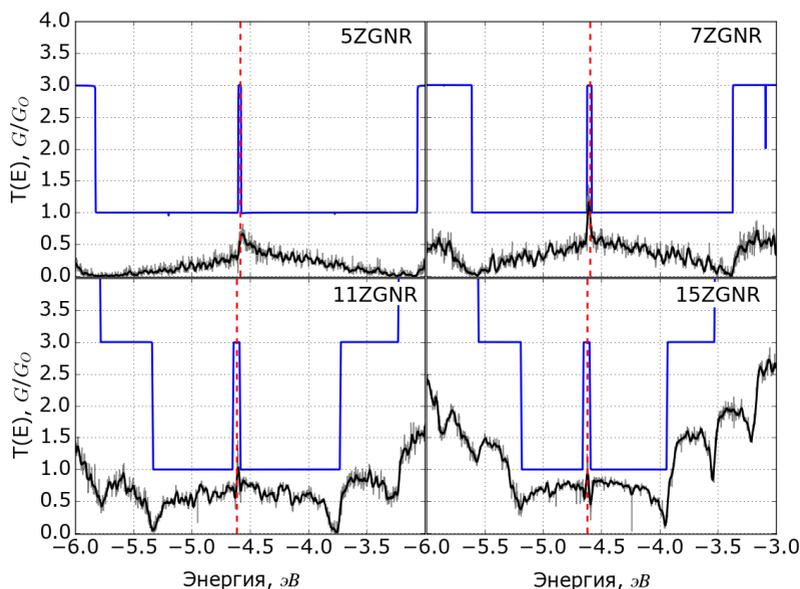


Рис. 8. Функции пропускания для нанолент различной ширины при концентрации в 1 атом кислорода на 10 нм длины при длине оксидированного участка 100 нм. Вертикальные пунктирные линии соответствует значениям энергии Ферми.

ка, учитывающая тепловое уширение. На основе полученных результатов был сделан вывод о том, что краевые состояния в графеновых нанолентах меньшей ширины демонстрируют большую устойчивость при оксидировании.

На третьем этапе рассматривались протяженные участки графеновых нанолент, имеющие периодически осажденные в линию атомы кислорода. На рис. 9 представлена зависимость функции пропускания графеновой наноленты, содержащей различное количество периодически осажденных атомов кислорода. При наличии уже 10 упорядоченно расположенных атомов кислорода наблюдается появление участков нулевой проводимости вблизи энергии Ферми, связанных с уменьшением плотности электронных состояний до нуля на данных участках. Ширина и положение этих участков при дальнейшем увеличении количества осажденных атомов кислорода не меняется.

На рис. 10 показано, что по мере увеличения расстояния между атомами кислорода в цепочке происходит уменьшение ширины участков нулевой проводимости и постепенное их смещение относительно энергии Ферми. Дополнительные расчеты показали, что даже при одновременном наличии как участка с упорядоченно осажденными атомами кислорода, так и участка с неупорядоченно осажденными атомами кислорода, участки нулевой проводимости сохраняются.

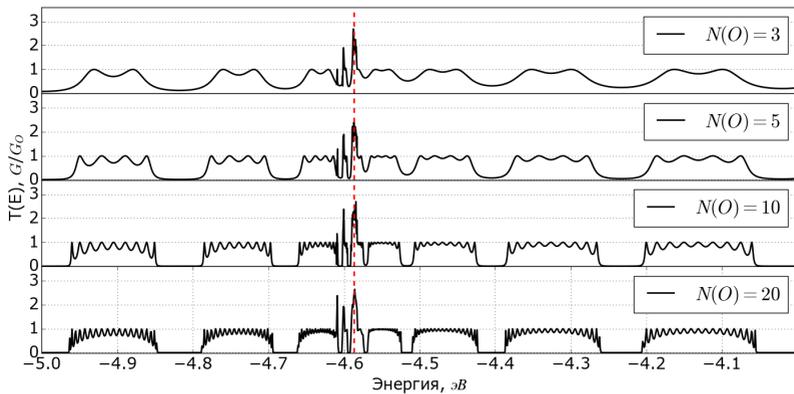


Рис. 9. Зависимость функции пропускания от количества периодически осажденных атомов кислорода для наноленты 5ZGNR при расстоянии L между атомами кислорода 4.71 нм.

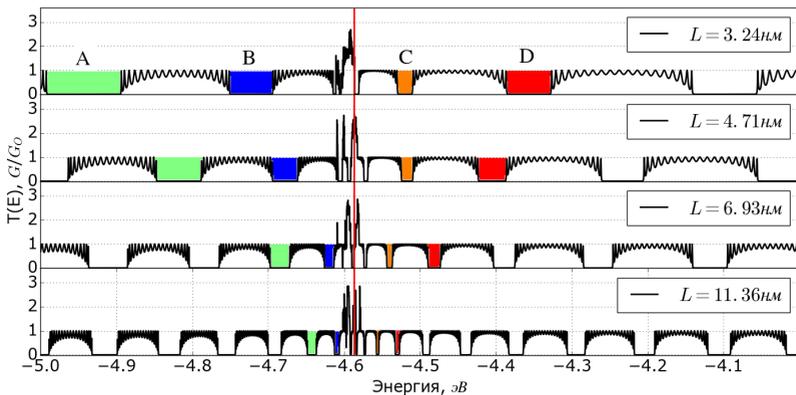


Рис. 10. Зависимость функции пропускания от расстояния L между ближайшими парами атомов в последовательности из 20 атомов для наноленты 5ZGNR.

В **заклучении** приведены основные результаты работы:

1. Были исследованы структура и электропроводность РТС из ОУНТ типа «кресло» от атомного уровня до макрохарактеристик. Было установлено, что шовные Т-образные соединения ОУНТ, образующиеся в областях дефектов, при нормальных условиях имеют порядок величины контактного сопротивления, отличающийся не более, чем на порядок от соответствующих величин в бесшовных Т-образных соединениях. Моделирование методом Монте-Карло показало, что вне зависимости от типа соединений удельная электропроводность РТС из ОУНТ увеличивается

более чем в три раза по мере увеличения упорядоченности ОУНТ. При этом в интервале плотностей РТС от 6 до 60 кг/м³ зависимость электропроводности РТС из ОУНТ от плотности РТС близка к линейной при фиксированной величине упорядоченности нанотрубок.

2. Рассматривалось влияние осажденных атомов кислорода на электропроводность графеновых нанолент типа «зигзаг». Было установлено, что по мере увеличения ширины графеновых нанолент краевые состояния оказывают меньшее влияние на электронный транспорт и сильнее блокируются при окислении. По этой причине проводимость линейного отклика в большей степени коррелирует с концентрацией атомов кислорода на единицу длины, а не площади наноленты. Помимо этого было обнаружено, что регулярное расположение конечного числа атомов кислорода в линию вдоль наноленты приводит к появлению участков нулевой локальной электронной плотности по шкале энергии, ширина и положение которых зависит от расстояний между осажденными атомами кислорода.
3. Были созданы программные пакеты Kvazar и Mizar для исследования электронной структуры, электропроводности и энергетических характеристик наноструктур. Программные пакеты реализуют параллельные алгоритмы и предназначены для работы на вычислительных системах кластерного типа. В программном пакете Mizar реализована новая вычислительная схема для исследования электронной проводимости в твердотельных наноструктурах с неоднородностями и разветвлениями, отличающаяся от существующих вычислительных схем возможностью учета энергии самосогласованного заряда при использовании метода теории функционала электронной плотности в приближении сильной связи. В модели, используемой в рамках данной вычислительной схемы, пренебрегается электростатическим взаимодействием между неидеальными (содержащими неоднородности или примеси) сегментами. По этой причине она может быть использована при ограниченном содержании непериодических сегментов в наноструктуре.

Публикации автора по теме диссертации

В изданиях из списка ВАК РФ и международных периодических изданиях

1. Глухова О. Е., Савостьянов Г. В. Исследование электронной проводимости каркасного наноматериала на основе разветвленной сети углеродных нанотрубок // Радиотехника. — 2017. — № 7. — С. 107—111.
2. Глухова О. Е., Савостьянов Г. В. Транспортные свойства окислированных графеновых нанолент с зигзагообразным краем : влияние окисидных групп // Нано- и микросистемная техника. — 2017. — Т. 19, № 7. — С. 387—394.
3. Laser structuring of carbon nanotubes in the albumin matrix for the creation of composite biostructures / A. Y. Gerasimenko, O. E. Glukhova, G. V. Savostyanov, V. M. Podgaetsky // J. Biomed. Opt. — 2017. — Vol. 22. — P. 065003.

4. Laser Structuring of Carbon Nanoframe in a Protein Matrix for the Creation of 3-D Composite Materials and Coatings for Applications in Tissue Engineering / A. Y. Gerasimenko, O. E. Glukhova, G. V. Savostyanov, M. S. Savelyev, L. P. Ichkitidze, Y. P. Masloboev, S. V. Selishchev, V. M. Podgaetsky // *Proceedings of SPIE-OSA*. — 2017. — Vol. 10413. — 104130K.
5. Enhancement of the Conductivity of Nanomaterial Layers by Laser Irradiation / L. P. Ichkitidze, O. E. Glukhova, G. V. Savostyanov, A. Y. Gerasimenko, V. M. Podgaetsky, S. V. Selishchev, N. N. Zhurbina // *Proceedings of SPIE*. — 2017. — Vol. 10417. — P. 1041708.
6. Перспективный композитный материал на основе нанотрубок и графена для эмиссионной электроники / О. Е. Глухова, А. Колесникова, М. М. Слепченков, Д. Шмыгин, Г. В. Савостьянов // *Радиотехника*. — 2015. — № 7. — С. 64—69.
7. Giga- and terahertz-range nanoemitter based on peapod structure / O. E. Glukhova, M. M. Slepchenkov, A. S. Kolesnikova, I. S. Nefedov, I. V. Anoshkin, A. G. Nasibulin, G. V. Savostyanov // *Nano Research*. — 2015. — Vol. 8. — P. 2595—2602.
8. Прогнозирование стабильности и электронных свойств углеродных наноторов, синтезируемых при высоковольтном импульсном разряде в парах этанола / О. Е. Глухова, В. А. Кондрашов, В. К. Неволин, И. И. Бобринецкий, Г. В. Савостьянов, М. М. Слепченков // *Физика и техника полупроводников*. — 2016. — Т. 50, № 4. — С. 509—514.
9. Новые графеновые нанотехнологии манипулирования молекулярными объектами / О. Е. Глухова, Г. В. Савостьянов, М. М. Слепченков, В. В. Шунаев // *Письма в ЖТФ*. — 2016. — Т. 42, № 11. — С. 56—63.
10. Синтез тороидальных наноструктур в парах углеродсодержащего газа и прогнозирование их стабильности / О. Е. Глухова, Г. В. Савостьянов, В. А. Кондрашов, В. К. Неволин, И. И. Бобринецкий, М. М. Слепченков // *Нано- и микросистемная техника*. — 2015. — Т. 3, № 176. — С. 42—51.
11. Методика определения областей, требующих квантового описания в рамках гибридного метода (квантовая механика/молекулярная механика). / О. Е. Глухова, Г. В. Савостьянов, А. С. Колесникова, М. М. Слепченков // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Математика. Механика. Информатика*. — 2013. — Т. 13, 4(1). — С. 59—66.
12. Simulation of the formation for molecular compounds of nanotubes with different chirality indexes to create new molecular devices on their basis / O. E. Glukhova, M. M. Slepchenkov, A. S. Kolesnikova, G. V. Savostyanov // *Proceedings SPIE*. — 2015. — Vol. 9339. — P. 933910.
13. Влияние топологии на механические свойства углеродных наноторов: прогностическое моделирование / О. Е. Глухова, Г. В. Савостьянов, А. С. Колесникова, М. М. Слепченков // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Математика. Механика. Информатика*. — 2014. — Т. 14, № 4—1. — С. 448—455.

В сборниках трудов конференций

14. Глухова О. Е., Савостьянов Г. В. Исследование процесса образования ковалентных связей между УНТ и их роли в электропроводимости матриц из УНТ // «Нанозлектроника, нанопотоника и нелинейная физика»: тезисы докладов XII Всероссийской конференции молодых ученых. — Саратов: Изд-во «Техно-Декор», 2017. — С. 229—230.
15. Глухова О. Е., Савостьянов Г. В. Влияние оксидирования на электропроводность графеновых нанолент с зигзагообразным краем // *Проблемы оптической физики и биофотоники. SFM-2016: материалы Международного симпозиума и Международной молодежной научной школы Saratov Fall Meeting 2016* / под ред. Г. В. Симоненко, В. В. Тучина. — Саратов: Издательство «Новый ветер», 2016. — С. 21—25.
16. Савостьянов Г. В., Глухова О. Е. Влияние оксидирования на электропроводность графеновых нанолент с зигзагообразным краем // *Актуальные проблемы микро- и нанозлектроники: сборник тезисов докладов IV Всероссийской научной молодежной конференции с международным участием* / под ред. Р. Бахтизин. — Уфа: РИЦ БашГУ, 2016. — С. 157—158.

17. Программный комплекс «KVAZAR» для моделирования молекулярных систем / О. Е. Глухова, А. С. Колесникова, Г. В. Савостьянов, М. М. Слепченков, Д. С. Шмыгин, А. А. Зыктин, А. С. Курьлева // Проблемы оптической физики и биофотоники: Материалы 19-ой Международной молодежной научной школы по оптике, лазерной физике и биофизике SFM-2015. — Саратов : Издательство «Новый ветер», 2015. — С. 85—91.
18. Глухова О. Е., Савостьянов Г. В., Шмыгин Д. С. Программный пакет для моделирования наноструктур и молекулярных систем // «Нанoeлектроника, нанофотоника и нелинейная физика»: тезисы докладов X Всероссийской конференции молодых ученых. — Саратов : Издательство «Техно-Декор», 2015. — С. 208—209.
19. Математическое моделирование наноструктур и биосистем / Г. В. Савостьянов, Д. С. Шмыгин, О. Е. Глухова, М. М. Слепченков, А. С. Колесникова // Программа и тезисы докладов Первой российской конференции «Графен: молекула и 2D-кристалл». — Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2015. — С. 180.
20. Glukhova O. E., Slepchenkov M. M., Savostyanov G. V. A new approach to dynamical determination of the active zone in the framework of the hybrid model (quantum mechanics/ molecular mechanics) // Procedia Materials Science. Vol. 6. — Elsevier, 2014. — P. 256—264.
21. New it-solutions for breakthrough research in nano- and bioelectronics / G. V. Savostyanov, O. E. Glukhova, A. S. Kolesnikova, M. M. Slepchenkov // Materials of the International scientific-practical conference «INNOVATIVE INFORMATION TECHNOLOGIES». Part 2 / ed. by S. U. Uvaysov. — M.: HSE, 2014. — P. 314—318.
22. Савостьянов Г. В., Шмыгин Д. С., Глухова О. Е. Изучение механических и электронных свойств наноторов // Сборник тезисов II Всероссийской научной молодежной конференции «Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники». — Уфа: РИЦ БашГУ, 2014. — С. 171.
23. Изучение процесса формирования соединения нанотрубок различной хиральности с целью создания на их основе новых радиоэлектронных устройств / Г. В. Савостьянов, О. Е. Глухова, А. С. Колесникова, М. М. Слепченков // Сборник тезисов II Всероссийской микроволновой Конференции. — Издание JRE, 2014. — С. 149—153.
24. Разработка программного комплекса, реализующего гибридную модель QM/MM, для изучения атомного строения и свойств наносистем / Г. В. Савостьянов, А. Н. Савин, О. Е. Глухова, М. М. Слепченков, А. С. Колесникова // Материалы XIII международной научно-практической конференции: «Инженерные приложения на базе технологий NI - NIDays 2014». — М.: ДМК-пресс, 2014. — С. 60—62.
25. Точный расчет спектральной функции многослойной графеновой наноленты / Г. В. Савостьянов, Д. С. Шмыгин, А. А. Клецов, О. Е. Глухова // Тезисы докладов VIII Конференции молодых ученых «Нанoeлектроника, нанофотоника и нелинейная физика». — Саратов: издательство Саратовского университета, 2013. — С. 282—284.

Свидетельства на программные продукты:

1. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014610217 «Многопроцессорный программно-информационный комплекс моделирования молекулярных систем для супер-ЭВМ 'Kvazar' ». Глухова О. Е., Савостьянов Г. В., Сафонов Р. А.
2. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016612893 «Многопроцессорный программно-информационный комплекс моделирования кристаллических структур для супер-ЭВМ 'Mizar' ». Глухова О. Е., Савостьянов Г. В.
3. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016619185 «Многопроцессорный программно-информационный комплекс моделирования молекулярных систем для супер-ЭВМ 'KVAZAR II'». Глухова О. Е., Савостьянов Г. В., Шмыгин Д. С.

Савостьянов Георгий Васильевич

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА В
ОКСИДИРОВАННЫХ ГРАФЕНОВЫХ НАНОЛЕНТАХ ТИПА «ЗИГЗАГ» И
РАЗВЕТВЛЕННЫХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ НАНОТРУБОК ТИПА «КРЕСЛО»

Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук

Подписано в печать _____._____._____. Заказ № _____

Формат 60×90/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Типография _____