

На правах рукописи



БАРКОВ Павел Валерьевич

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

1.3.5. — Физическая электроника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Саратов — 2022

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

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

Официальные оппоненты: **Завьялов Дмитрий Викторович**
доктор физико-математических наук, доцент,
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет», г. Волгоград, кафедра «Физика», заведующий кафедрой

Бобенко Надежда Георгиевна, кандидат физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск, Лаборатория физики нелинейных сред, научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук, г. Уфа

Защита состоится «25» ноября 2022 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.2.392.01 при ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» по адресу: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, X корпус, 511 аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке имени В.А. Артисевич СГУ и на сайте <https://www.sgu.ru/research/dissertation-council/24-2-392-01/kandidatskaya-dissertaciya-barkova-pavla-valerevicha>

Автореферат разослан _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.392.01,
д.ф.-м.н., доцент



Сысоев И.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

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

Благодаря своей наносетчатости НСГ демонстрирует появление в зонной структуре энергетической щели, размером которой можно управлять, варьируя расстоянием между отверстиями и их формой [7]. Методами компьютерного моделирования ранее был проведен целый ряд исследований, в ходе которых были установлены закономерности между атомной структурой НСГ и ее электронными, механическими и тепловыми свойствами [8-10]. Уже экспериментально подтверждены и многообещающие перспективы НСГ в электронике, для хранения/преобразования энергии, а также для наносенсорике [11-13]. В частности, пленки НСГ используются при изготовлении полевых транзисторов, обеспечивая ток почти в 100 раз больше по сравнению с аналогичными устройствами, выполненными на основе графеновых нанолент [11]. Важным ключом к управлению свойствами НСГ является функционализация – структурная модификация, открывающая новые функциональные возможности и расширяющая спектр применений. На сегодняшний день известны яркие примеры успешной функционализации НСГ для его последующего применения в наноэлектронике и сенсорике. Для изготовления чувствительного элемента сенсорных устройств используются кремний, халькогениды, углеродные материалы. Так, модификация кремнием или азотом делает НСГ перспективным материалом для изготовления

электродов литий-ионных батарей и суперконденсаторов [12,13]. Широко распространена функционализация НСГ различными атомами/атомными группами (функциональными элементами) для его последующего применения в электрохимических накопителях энергии и газовых сенсорах. Функционализация, в подавляющем большинстве случаев, происходит за счет краевых атомов графена, имеющих ненасыщенные связи. При этом, с одной стороны не уделяется должное внимание вопросу раскрытия степени влияния функциональных элементов на электронные и транспортные свойства НСГ, и с другой стороны, до сих пор не раскрыт механизм и закономерности присоединения функциональных элементов к краевым атомам. Также остаётся открытым вопрос влияния топологии НСГ на электронно-энергетические и электропроводные свойства НСГ, в частности влияния ширины шейки – наименьшего расстояния между соседними отверстиями в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

Целью диссертационной работы является установление закономерностей физических явлений транспорта электронов и перераспределения плотности электронного заряда в тонких пленках наносетчатого графена с круглыми отверстиями диаметром ~ 1.2 нм, немодифицированных и модифицированных атомами водорода и карбоксильными группами, с позиции использования таких пленок в устройствах микро- и нанoeлектроники, в том числе сенсорах.

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

1) Поиск оптимального способа топологического управления энергетическими параметрами (плотность электронных состояний, энергетическая щель, энергия (уровень) Ферми) и электропроводностью немодифицированного наносетчатого графена с позиции наиболее эффективного применения последнего в качестве электропроводящего канала в устройствах нанoeлектроники;

2) Выявление закономерностей влияния модификаций краевых атомов отверстий атомами водорода (Н-модификаций) и карбоксильными группами на его электронную структуру и электропроводные свойства наносетчатого графена;

3) Установление закономерностей физических явлений транспорта электронов и перераспределения плотности электронного заряда в тонких пленках, модифицированного карбоксильными группами наносетчатого графена при взаимодействии его поверхности с молекулами воды и аммиака, с позиции наиболее эффективного применения этих пленок в качестве чувствительного элемента сенсорных устройств.

Методы исследования. Для решения поставленных в диссертационной работе научно-исследовательских задач использовался комплекс методов компьютерного моделирования, прошедших длительную апробацию при расчетах различных модификаций углеродных наноструктур. Выявление равновесных конфигураций суперъячеек тонких пленок НСГ и расчет их энергетических параметров проводились с помощью метода функционала

электронной плотности в приближении сильной связи с самосогласованным вычислением заряда (SCC-DFTB), реализованного в программного пакете открытого доступа DFTB+ версия 20.2. Для учета ван-дер-ваальсова характера взаимодействия поверхности НСГ с атомами водорода, молекулами воды и аммиака использовалась молекулярно-механическая модель с универсальным силовым полем UFF, апробированная ранее при изучении графеновых наноблистеров [6*,8*-12*]. Изучение физических явлений транспорта электронов в структурах НСГ осуществлялось в рамках теории Ландауэра-Буттикера с применением математического аппарата метода неравновесных функций Грина-Келдыша для расчета функции пропускания электронов. Для многоатомных суперъячеек применялась специальная методика ускорения расчета функции пропускания электронов, реализованная в программном пакете Mizar, разработанном в Саратовском национальном исследовательском государственном университете имени Н.Г. Чернышевского.

Научная новизна работы:

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

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

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

4. Разработана оригинальная методика *in silico* модификации краевых атомов отверстия НСГ карбоксильными группами, обеспечивающая удовлетворительное соответствие рассчитанных энергетических (величина запрещенной щели, энергия (уровень) Ферми) и электропроводных (электрическое сопротивление) параметров экспериментально устанавливаемым. Методика применима к модификации 2D-наноструктур любым типом функционального элемента. В основе методики – расчёт и анализ распределения избыточной электронной плотности по атомам энергетически стабильного НСГ для выявления атома с наибольшей

избыточной плотностью, к которому и присоединяется функциональный элемент [2*].

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

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

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

Основные положения, выносимые на защиту:

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

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

электронов вдоль направления «кресло» в несколько раз меньше, чем вдоль направления «зигзаг» [3*,7*].

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

4. Посадка молекул аммиака на поверхность пленки наносетчатого графена с круглыми отверстиями диаметром ~ 1.2 нм, модифицированного карбоксильными группами, в присутствии молекул воды на его поверхности вызывает почти двукратное увеличение сопротивления модифицированного наносетчатого графена, обусловленное существенным перераспределением заряда между молекулами воды и поверхностью графена, а также смещением уровня Ферми системы модифицированный графен/вода/аммиак в направлении нуля электронвольт [1*,2*,4*].

Научная и практическая значимость результатов работы.

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

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

Исследования проводились при поддержке государственного задания Минобрнауки FSRR-2020-0004, гранта российского научного фонда № 21-19-

00226, гранта Президента РФ для поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (проект № МК-2289.2021.1.2).

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

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

Структура и объем работы.

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

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы исследования, ее научная новизна и научно-практическая значимость, определена цель и задачи диссертационной работы, представлены положения, выносимые на защиту, и основные результаты, полученные в ходе выполнения исследования.

В **первой главе** представлена информация об используемых методах и подходах компьютерного моделирования.

Для расчета атомной структуры суперъячеек пленок НСГ применялся квантовый метод SCC-DFTB, реализованный в программном пакете открытого доступа DFTB+ версия 20.2. В рамках метода SCC-DFTB решается система одноэлектронных уравнений Кона–Шэма [14], записанных в следующей форме:

$$H_{KS}\Psi_i = \varepsilon_i\Psi_i, \quad (1)$$

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

На этапе вычисления полной энергии системы используется приближение сильной связи, которое включается в модель DFT с помощью теории возмущений. Выражение для полной энергии системы записывается следующим образом:

$$E_{TOT} = E_{OCC} + E_{SCC} + E_{REP}, \quad (2)$$

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

В рамках метода SCC-DFTB учитывается влияние флуктуаций электронной плотности на полную энергию системы. Распределение электронной плотности по атомам и, соответственно, избыточного/недостаточного заряда на атомах, определяется из анализа заселенностей по схеме Малликена [15]. Учет

самосогласованного распределения зарядов позволяет существенно повысить точность расчетов для многоатомных систем, содержащих ковалентные и ионные связи. Выбор метода SCC-DFTB для расчета полной энергии многоэлектронной системы обусловлен многоатомностью рассматриваемых суперъячеек, которые содержат тысячу и более атомов.

Для поиска равновесных конфигураций суперъячеек пленок НСГ, отвечающих глобальному минимуму полной (потенциальной) энергии, использовался метод сопряженных градиентов. Варьируемыми параметрами выступали все координаты всех атомов и длины векторов трансляции суперъячеек.

Расчет квантового транспорта электронов в пленках НСГ осуществлялся в рамках теории Ландауэра-Буттикера с применением метода неравновесных функций Грина-Келдыша [16]. Согласно формализму Ландауэра-Буттикера выражение для тока записывается следующим образом:

$$I = \frac{q}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} T(E) [f_1(E) - f_2(E)] dE \quad (3)$$

где E – энергия электрона, q – заряд электрона, h – постоянная Планка, $f_1(E)$ и $f_2(E)$ – функции распределения Ферми-Дирака левого и правого электродов (источка и стока). Величина $T(E)$ называется функцией или коэффициентом пропускания (прозрачности) и определяется выражением вида:

$$T(E) \equiv Tr[\Gamma_1 A_2] = Tr[\Gamma_2 A_1] = Tr[\Gamma_1 G \Gamma_2 G^+] = Tr[\Gamma_2 G \Gamma_1 G^+], \quad (4)$$

где G^+ и G – опережающая и запаздывающая матрицы Грина, описывающие контакт с электродами, $\Gamma_1(E), \Gamma_2(E)$ – матрицы уширения уровней для источника и стока. В свою очередь, электропроводность рассчитывается по формуле:

$$G = \frac{I}{V}, \quad (5)$$

где I – это ток через проводящий канал, а V – это напряжение внешнего источника. С физической точки зрения ток в выражении (3) можно интерпретировать как разность двух встречных потоков, идущих из источника и стока. Рассчитываемую структуру можно рассматривать как «полупроницаемую» мембрану, разделяющую два электронных резервуара (исток и сток), а функция $T(E)$ при таком рассмотрении будет определять проницаемость этой мембраны для электронов с энергией E . Ввиду большой размерности рассматриваемой электронной системы применялся оригинальный метод ускоренного вычисления функции пропускания $T(E)$, реализованный в программе Mizar [17]. Этот метод позволяет вычислить $T(E)$ для небольшого числа k -точек первой зоны Бриллюэна, а затем интерполировать ее для любой k -точки первой зоны Бриллюэна и восстановить полную функцию пропускания $T(E)$.

Во **второй главе** дается описание построенных атомистических моделей суперъячеек пленок НСГ с различными метрическими характеристиками и проводится анализ полученных результатов расчета энергетических и электропроводных параметров для них.

Для построения моделей суперъячеек взяты за основу экспериментально выявленные метрические параметры НСГ с нанометровыми круглыми отверстиями и наименьшем их периодом [18]: наименьшее расстояние между атомами соседних отверстий (ширина шейки) – в пределах 1.0÷1.2 нм; диаметр

отверстия – $1 \div 5$ нм. В ходе исследований было установлено, что энергетически выгодной суперъячейкой минимальных размеров является суперъячейка НСГ с диаметром отверстия 1.2 нм, шириной шейки $W_x=0.74$ нм вдоль направления «зигзаг» и шириной шейки $W_y=0.99$ нм вдоль направления «кресло» листа графена. На рис. 1 показан фрагмент пленки исследуемого НСГ, красным цветом выделена суперъячейка. Вектора трансляции минимальной суперъячейки: в направлении «зигзаг» (по оси X) – 2.46 нм; в направлении «кресло» (по оси Y) – 2.55 нм.

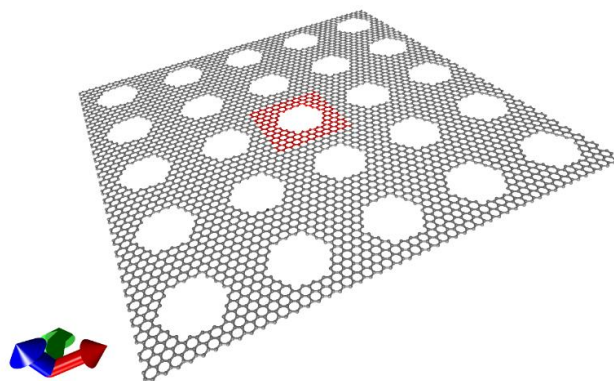


Рис. 1 – Фрагмент пленки НСГ с круглыми отверстиями (красным выделена суперъячейка)

На основе построенной энергетически стабильной минимальной суперъячейки создан целый ряд суперъячеек НСГ бóльшего размера. На рис. 2а изображены минимально-возможные структурные фрагменты НСГ для увеличения ширины шейки в направлении осей X и Y: $\Delta W_x=0.24$ нм и $\Delta W_y=0.42$ нм. На рис. 2б продемонстрированы установленные минимальные значения ширины шейки вдоль направления «зигзаг» и вдоль направления «кресло». Новые суперъячейки создавались по следующему принципу: 1) изменялась ширина шейки W_x от 0.74 нм до 5.18 нм с шагом ΔW_x , при этом ширина шейки W_y оставалась неизменной и составляла 0.99 нм; 2) изменялась ширина шейки W_y от 0.99 нм до 5.25 нм с шагом ΔW_y , при этом ширина шейки W_x оставалась постоянна и равна 0.74 нм. В целом было построено 30 моделей равновесных конфигураций суперъячеек разных размеров.

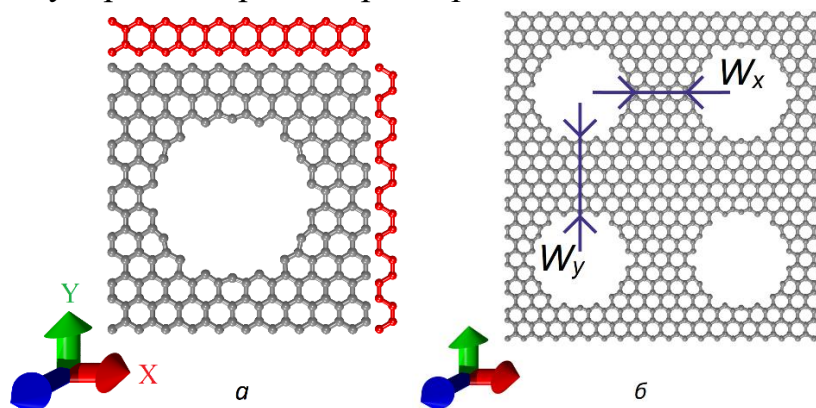


Рис. 2 – (а) Суперъячейка НСГ с минимально-возможным шагом увеличения ширины шейки в направлениях «зигзаг» (ΔW_x) и «кресло» (ΔW_y); (б) ширина шейки вдоль направления «зигзаг» (W_x) и вдоль направления «кресло» (W_y)

Для каждой построенной атомистической модели суперъячейки НСГ рассчитывались следующие энергетические параметры: 1) энергетическая щель E_{gap} ; 2) уровень Ферми E_F ; 3) плотность электронных состояний (DOS – density of electron states). Согласно результатам проведенных расчетов все варианты моделей НСГ характеризуются наличием энергетической щели. Для выявления возможности контроля электронных и электропроводных свойств с помощью топологии пленок НСГ были проанализированы изменения распределений DOS исследуемых структур при последовательном увеличении ширины шейки в двух различных направлениях. На рис. 3а,б приведены профили DOS для трех моделей НСГ с разными значениями ширины шейки при ее последовательном увеличении в направлениях «зигзаг» и «кресло», соответственно. На рис. 3в показана тенденция изменения E_{gap} при изменении ширины шейки W_X .

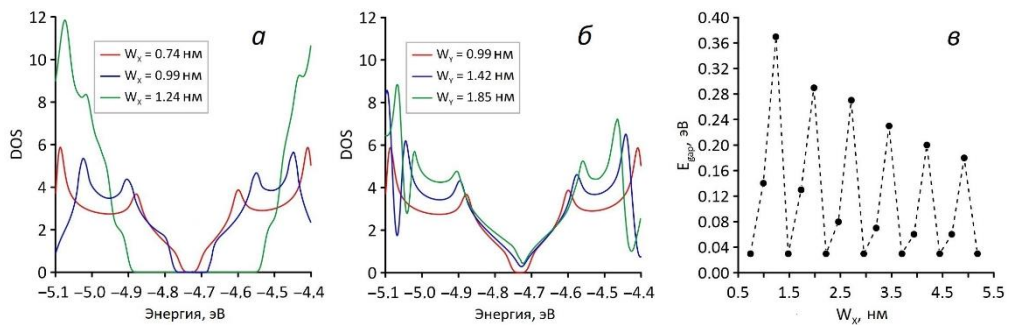


Рис. 3 – Энергетические характеристики НСГ: (а) графики DOS при увеличении значения W_X ; (б) графики DOS при увеличении значения W_Y ; (в) зависимость энергетической щели от величины W_X (направление «зигзаг»)

Из рис. 3 видно, что при последовательном увеличении ширины шейки в направлении «зигзаг» (W_X) величина E_{gap} изменяется скачкообразно в диапазоне от 0.03 до 0.37 эВ (рис. 3в). При этом, для значений $W_X=0.25 \cdot N$ нм ($N=3,6,9$ и т.д.) величина энергетической щели остается равной 0.03 эВ. Наибольшего значения величина E_{gap} достигает при ширине шейки 1.24 нм. Для всех случаев последовательного увеличения ширины шейки вдоль направления «кресло» (W_Y) величина E_{gap} изменяется в пределах 0.02 ± 0.01 эВ, как показано на рис. 3б. Во всех рассмотренных случаях увеличения ширины шейки в направлениях X/Y положение уровня Ферми остается практически неизменным и соответствует величине -4.71 ± 0.02 эВ. Таким образом, на основе анализа профилей DOS можно сделать вывод, что НСГ характеризуется анизотропией электронных свойств. Для понимания природы наблюдаемой анизотропии были рассчитаны карты распределения локальной плотности состояний (LDOS – local density of electron states) по атомам суперъячеек моделей НСГ в диапазоне энергий, близких к уровню Ферми, поскольку плотность состояний именно вблизи уровня Ферми определяет электропроводные свойства наноматериала. На рис. 2.4 показаны примеры карт распределения LDOS при увеличении ширины шейки вдоль направлений «зигзаг» (рис. 4а) и «кресло» (рис. 4б). Цветовая палитра отображает значения LDOS. Единицы измерения LDOS выбраны относительными – в единицах величины LDOS для атома

монослоя бездефектного графена ($3.1 \cdot 10^{-4}$ абсолютных единиц). Из рис. 4 видно, что атомы по краям отверстия НСГ имеют максимальное значение LDOS (красный цвет). Атомы со значениями LDOS в интервалах $0.7 \div 2.0$ отн. ед. при изменении W_x в диапазоне $0.74 \div 2.22$ нм (рис. 4а) и $2 \div 17$ отн. ед. при изменении W_y в диапазоне $0.99 \div 3.55$ нм (рис. 4б) образуют дорожки–полосы «зеленого цвета» между соседними отверстиями НСГ вдоль направления «кресло». Вдоль направления «зигзаг» преимущественно расположены атомы со значениями LDOS менее 0.2 отн. ед. – дорожки–полосы «синего цвета», как в случае увеличения ширины шейки НСГ вдоль направления «зигзаг» (W_x), так и в случае увеличения ширины шейки НСГ вдоль направления «кресло» (W_y). Такое распределение значений LDOS по атомам в обоих направлениях является причиной анизотропии электронных свойств НСГ.

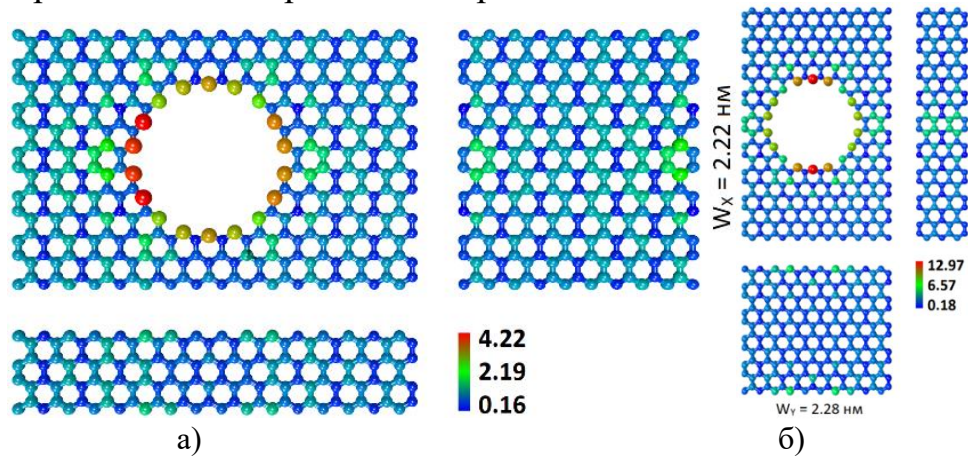


Рис. 4 – Карты распределения локальных плотностей электронных состояний НСГ в случае увеличения ширины шейки вдоль направления «зигзаг» (а) и в случае увеличения ширины шейки вдоль направления «кресло» (б)

Далее рассчитывались функции пропускания электронов $T(E)$ в диапазоне энергий, близких к уровню Ферми. Рассчитанные на их основе значения удельной электропроводности σ приведены на рис.5 для различных значений ширины шейки НСГ в направлениях «зигзаг» и «кресло». Анализ представленных графиков показывает, что при увеличении ширины шейки вдоль направления «зигзаг» наблюдается скачкообразное изменение удельной электропроводности в случае транспорта электронов и вдоль направления «зигзаг», и вдоль направления «кресло» (рис. 5а). Шаг скачков равен трём, то есть при значениях ширины шейки $W_x = 0.74, 1.49, 2.22$ нм и т.д. наблюдаются максимальные значения σ . При этом, для тех же значений ширины шейки удельная электропроводность при транспорте электронов вдоль направления «кресло» меньше в 3-4 раза, чем вдоль направления «зигзаг» при сохранении скачкообразного поведения. В случае увеличения ширины шейки вдоль направления «кресло» (W_y) скачкообразного изменения величины σ не наблюдается. По мере увеличения W_y происходит увеличение и удельной электропроводности для обоих направлений транспорта электронов, только в случае направления «кресло» значения σ больше в $4 \div 5$ раз. Таким образом, наибольшей удельной электропроводностью НСГ обладает в случае транспорта электронов вдоль

направления «кресло» при последовательном увеличении ширины шейки вдоль этого же направления «кресло» – размера W_Y (рис. 5б).

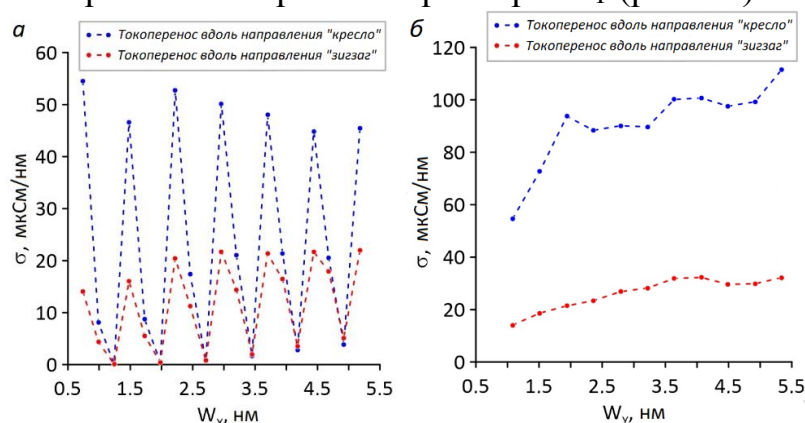


Рис. 5 – Графики зависимости удельной электропроводности НСГ от ширины шейки при ее увеличении вдоль направления (а) «зигзаг» и (б) «кресло»

В третьей главе представлены результаты выявленных закономерностей влияния модификации краевых атомов отверстий пленок НСГ атомами водорода (Н-модификации) на их электронную структуру и электропроводные свойства. Рассмотрены 5 случаев Н-модификации, подразумевающие как sp^2 -, так и sp^3 -гибридизацию электронных облаков краевых атомов углерода отверстия: 1) все атомы углерода с одним присоединенным Н-атомом (обозначен как 1/1/1); 2) один краевой атом отверстия имеет 2 атома водорода, а два следующих – по одному (2/1/1); 3) четкое чередование sp^2 - и sp^3 -гибридизованных атомов углерода через один атом (2/1/2); 4) два атома углерода в состоянии sp^3 -гибридизации, а следующий атом – в состоянии sp^2 -гибридизации (2/2/1); 5) все атомы углерода в состоянии с sp^3 -гибридизованными электронными облаками (2/2/2). Атомные структуры суперъячеек с размерами 2.46×2.55 нм представлены на рис.6, атомы водорода отмечены голубым.

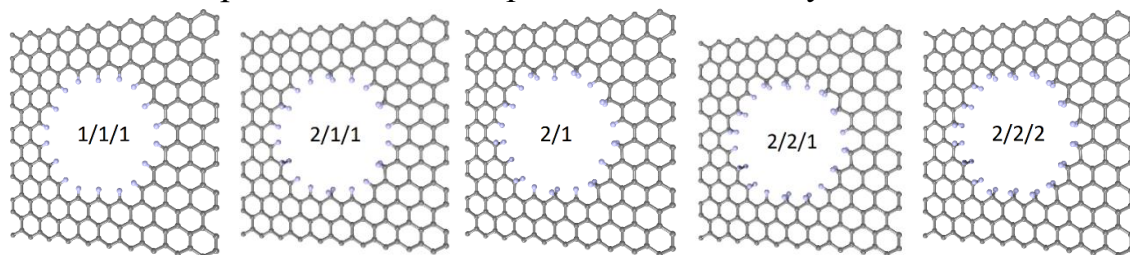


Рис. 6 – Суперъячейки НСГ с различными типами модификации водородом краевых атомов отверстий

Результаты расчета энергетических параметров модифицированных водородом пленок НСГ показали, что энергетическая щель НСГ с немодифицированными краями, составляющая ~ 0.1 эВ, полностью исчезает при Н-модификации типа 2/2/2 и 2/1/2. При этом уровень Ферми сдвигается в направлении нуля электронвольт. В случае полного насыщения краевых связей (Н-модификация типа 2/2/2) уровень Ферми смещается на максимальное значение, равное 0.5 эВ. В остальных случаях Н-модификации энергетическая щель возрастает. Наибольшее значение энергетической щели обнаружилось у НСГ с Н-модификаций типа 2/1/1 (0.21 эВ).

Рассчитанные профили функции $T(E)$ для выборочных случаев Н-модификаций приведены на рис.7. Зеленым цветом отмечены графики $T(E)$ вдоль направления «кресло», красным – вдоль направления «зигзаг». Единицы измерения $T(E)$ – кванты проводимости e^2/h . Во всех рассмотренных случаях Н-модификации обнаруживается большая разница между двумя направлениями транспорта электронов: в направлении «кресло» электропроводность намного выше по сравнению с направлением «зигзаг». Это свидетельствует о сильной анизотропии электропроводности во всех вариациях НСГ независимо от топологии размещения атомов водорода на краевых атомах отверстий. Особенно выделяется случай Н-модификации 2/2/2 с полностью насыщенными связями, для которой наблюдается нулевая проводимость на большом интервале энергий для направления «зигзаг». То есть, пленка НСГ совсем не проводит ток в этом направлении. Причина такой разницы в поведении функции пропускания $T(E)$ в зависимости от типа Н-модификации краевых атомов отверстий НСГ заключается в перераспределении электронной плотности при модификации краевых атомов отверстий. В случае типов Н-модификации, когда атомы краев имеют разную гибридизацию электронных облаков, вносятся дополнительные корректировки в распределение электронной плотности по атомам.

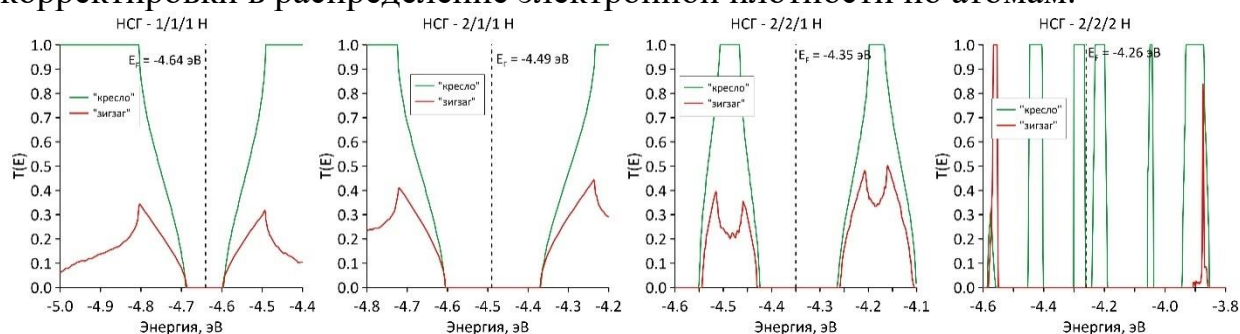


Рис. 7 – Графики функций пропускания $T(E)$ НСГ с различными типами модификации водородом краевых атомов отверстий

Рассчитанные при температуре 300 К значения электропроводности G и сопротивления R приведены в таблице 1. Анализ данных таблицы показывает, что структура типа 2/2/2 обладает наибольшей проводимостью, но только в направлении «кресло». В другом направлении она является изолятором. Лучшие проводящие свойства в направлении «зигзаг» проявляет НСГ с Н-модификацией 2/1/2.

Таблица 1 – Характеристики электропроводности и сопротивления НСГ с различными типами Н-модификации краевых атомов отверстий

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

В **четвертой главе** представлены результаты установленных закономерностей физических явлений транспорта электронов и перераспределения электронной плотности заряда в пленках НСГ, функционализированного карбоксильными (COOH) группами, при взаимодействии его поверхности с молекулами воды и аммиака.

Для проведения *in silico* модификации краевых атомов отверстия НСГ функциональными группами COOH была разработана специальная методика, ключевым моментом которой является выбор критерия определения места посадки функциональных групп. В качестве такого критерия была выбрана величина избыточного заряда на атомах НСГ, поскольку атомы с наибольшим избыточным отрицательным зарядом в первую очередь образуют новые ковалентные связи, выступая в качестве активных центров. Разработанная методика заключается в последовательном выполнении определенных шагов. Опишем её на примере суперъячейки НСГ с круглым отверстием диаметром 1.2 нм и размерами 2.46 × 2.55 нм (направления «зигзаг» × «кресло»).

1-й шаг. На начальном этапе рассчитывается распределение плотности электронного заряда по всем атомам суперъячейки НСГ, на основе которого находится тот атом, который характеризуется наибольшим отрицательным зарядом. На этом шаге к атому с избыточным электронным зарядом присоединяется первая группа COOH, и атомная структура новой суперъячейки НСГ оптимизируется (отыскивается глобальный минимум полной энергии модифицированной суперъячейки при варьировании всех координат всех атомов и размеров самой суперъячейки).

2-й шаг. Для оптимизированной на 1-ом шаге суперъячейки с одной присоединенной группой COOH рассчитывается распределение плотности электронного заряда. На этом этапе снова отыскивается атом с максимальным избыточным зарядом. К этому атому присоединяется вторая группа COOH, проводится повторная оптимизация суперъячейки, и осуществляется анализ топологии поверхности, для того чтобы убедиться в том, что группы COOH прикрепляются только С-атомом к краевому атому отверстия. Во избежание случаев, когда ОН-группы в процессе присоединения отрываются, и их О-/Н-атомы образуют ковалентные связи с соседними краевыми С-атомами, что противоречит экспериментальным данным, краевые С-атомы отверстия НСГ, соседствующие с первой присоединенной группой COOH, насыщались водородом.

3-й шаг. Третий шаг, как и все последующие (4-9 шаги), повторяет процедуру поиска краевого атома с избыточным зарядом, посадку группы COOH и одного/двух атомов водорода (в зависимости от ситуации) и реоптимизацию атомной структуры суперъячейки. Полное насыщение краевых атомов отверстия рассматриваемой суперъячейки НСГ достигнуто при посадке девяти COOH-групп. Этот случай изображен на рис. 8. В процессе присоединения каждой группы COOH рассчитывалась энергия формирования (E_{form}) и определялся уровень Ферми. Результаты расчетов показали, что конфигурации суперъячейки НСГ с последовательно увеличивающимся числом

присоединенных групп COOH характеризуются отрицательным значением E_{form} ($-0.08 \div -0.02$ эВ) что свидетельствует о том, что процесс функционализации был энергетически выгоден на всех этапах последовательного присоединения групп COOH . Разработанная методика прошла экспериментальную валидацию на примере функционализации пленок НСГ COOH -группами. Рассчитанное значение уровня Ферми составляет ~ 5 эВ, что полностью согласуется с экспериментально измеренным значением работы выхода 5.03 эВ [1*]. Оба значения были получены при концентрации COOH -групп ~ 10 ат.%

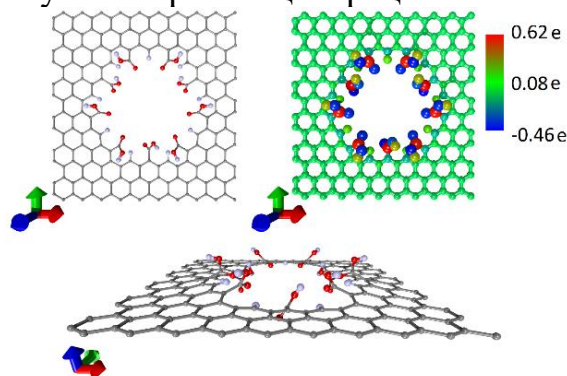


Рис. 8 – Полное насыщение краевых атомов отверстия суперъячейки НСГ посадкой девяти COOH -групп

Для выявления закономерностей физических явлений в функционализированном COOH -группами НСГ (ФНСГ) при адсорбировании на его поверхности различных молекул были рассмотрены случаи физической адсорбции молекул воды H_2O и аммиака NH_3 .

При рассмотрении физической адсорбции молекул H_2O анализировались особенности взаимодействия поверхности ФНСГ с молекулами воды, в том числе в зависимости от их количества и расположения относительно поверхности ФНСГ. Основными характеристиками при описании взаимодействия выступили: 1) энергия связи E_b молекулы воды с поверхностью; 2) топологическая конфигурация молекул воды относительно отверстия ФНСГ; 3) перераспределение (трансфер) электронного заряда между молекулой/молекулами воды и контактирующей поверхностью. В ходе проводимых численных экспериментов посадка молекул воды осуществлялась по одной. При этом с каждым последовательным дополнением молекулы воды проводилась реоптимизация суперъячейки, которая включала оптимизацию всех координат всех атомов и размеры самой ячейки, а также координаты молекулы/молекул воды и её/их положение относительно поверхности. Области для посадки первой молекулы H_2O выбирались разными: на группы COOH , рядом с ними и на графеновую поверхность. Каждый раз значения энергии связи E_b были рассчитаны как разница между энергией молекулы в месте посадки и энергией вдали от ФНСГ. Результаты моделирования показали, что одиночным молекулам H_2O энергетически выгоднее адсорбироваться на функциональные группы COOH , чем на графеновую поверхность. В таблице 2 представлены энергетические параметры и величина трансфера заряда (на ФНСГ) для некоторых вариантов заполнения поверхности молекулами воды: от одной – до

максимально возможного числа молекул H_2O (63 молекулы) для данной суперъчейки с размерами 2.46×2.55 нм.

Таблица 2 – Энергетические параметры ФНСГ при посадке молекул воды и величина трансфера заряда

Кол-во молекул H_2O	E_b , эВ/мол.	E_F , эВ	E_{gap} , эВ	Заряд $ e $
0	–	–4.99	0.069	0
1	–0.163	–5.01	0.072	0
3	–0.173	–5.07	0.072	–0.021
18	–0.246	–4.96	0.073	–0.239
24	–0.247	–4.96	0.079	–0.257
60	–0.254	–4.96	0.070	–0.252
62	–0.256	–4.96	0.070	–0.250
63	–0.256	–4.97	0.071	–0.251

Из данных таблицы 2 видно, что, независимо от количества молекул H_2O , ФНСГ получает некоторый избыточный заряд. По мере увеличения количества молекул воды энергия связи E_b постепенно уменьшается (в таблице 2 она приведена в пересчёте на одну молекулу), что свидетельствует о стремлении поверхности к полному покрытию молекулами воды. В пользу этого вывода «говорит» и величина перетекшего на поверхность ФНСГ заряда: при достижении максимального количества молекул воды величина заряда достигает определенного насыщения и становится равной $\sim -0.250|e|$. Картина энергетически выгодного расположения молекул H_2O представлена на рис.9, где показаны конфигурация 18-ти молекул H_2O , которые сосредоточены вокруг отверстия ФНСГ с группами COOH , и конфигурация 63-х молекул H_2O , которые полностью покрывают поверхность ФНСГ. На рис. 9 молекула воды выделена отдельно (оранжевый кружок обозначает одну из молекул воды, в них атом кислорода отмечен жёлтым), серым цветом обозначены атомы углерода, красным – атомы кислорода в составе групп COOH , голубым – атомы водорода. Для конфигурации ФНСГ с 63-мя молекулами H_2O на поверхности на рис. 10 представлено рассчитанное распределение избыточной плотности электронного заряда по атомам суперъчейки.

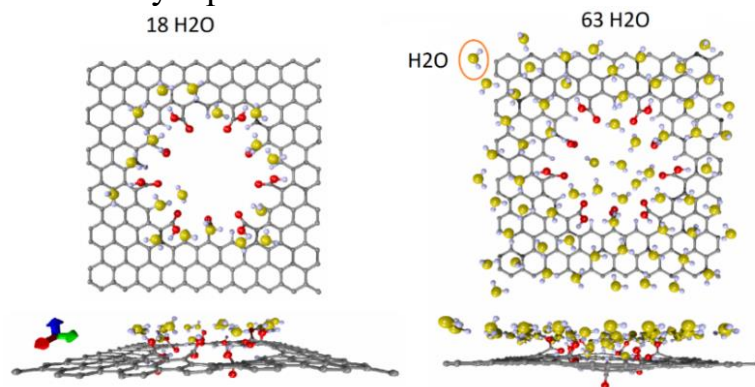


Рис. 9 – Суперъчейки модели ФНСГ с 18 молекулами воды (слева) и с 63 молекулами воды (справа)

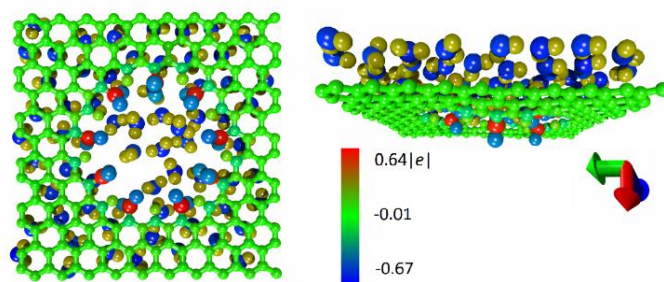


Рис. 10 – Суперъячейки модели ФНСГ с 63-мя молекулами воды (вид со стороны графена и сбоку): распределение плотности электронного заряда.

По результатам исследования взаимодействия поверхности с молекулами воды можно заключить, что в первую очередь молекулы H_2O присоединяются к функциональным COOH -группам – по две молекулы воды на одну группу COOH и уже потом постепенно заполняют свободную графеновую поверхность вокруг отверстия. Также видно, что пространство между группами COOH заполняется таким образом, что молекулы воды закрывают и само отверстие. Этот факт очень важен для установления влияния воды на физические свойства ФНСГ с учетом количества COOH -групп и диаметра отверстия. При этом молекулы воды отдают часть своего заряда поверхности, что делает её носителем избыточного электронного заряда, как показано в таблице 2.

Для выявления закономерностей влияния посадки молекул аммиака на энергетические и электропроводные параметры ФНСГ при наличии на его поверхности молекул H_2O были построены несколько атомистических моделей: 1) суперъячейка ФНСГ с комбинацией 18 молекул H_2O и молекул NH_3 , количество которых последовательно увеличивалось от 1 до 6 (рис. 11 (слева)); 2) суперъячейка ФНСГ с комбинацией 24 молекул H_2O и молекул NH_3 , количество которых последовательно увеличивалось от 1 до 6 (рис. 11 (справа)). На рис. 11 атомы кислорода, входящие в состав H_2O , обозначены желтым цветом, красным – в составе COOH -групп, атомы углерода отмечены серым, атомы водорода – голубым.

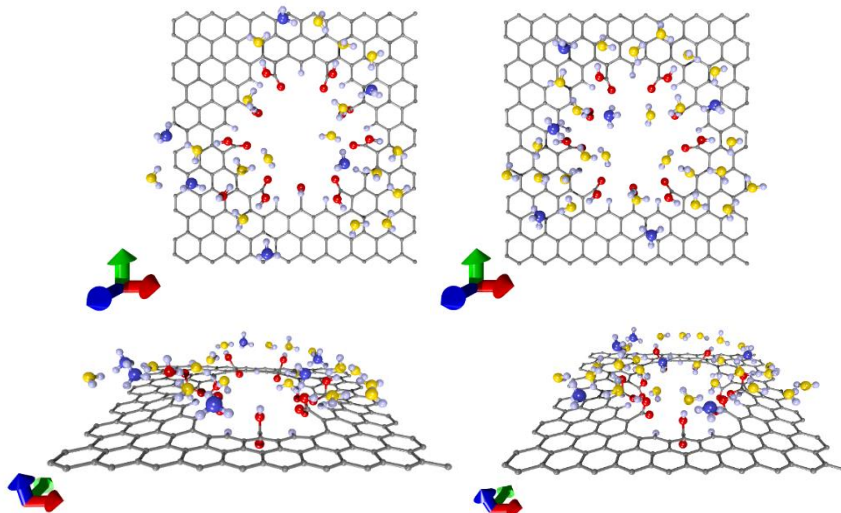


Рис. 11 – Комбинации молекул воды и аммиака на поверхности ФНСГ: 18 молекул воды и 6 молекул аммиака (слева), и 24 молекулы воды и 6 молекул аммиака (справа)

Из данных таблиц 3 и 4 видно, что независимо от количества молекул воды при их комбинации с молекулами аммиака энергетические параметры ФНСГ практически не изменяются. В обоих случаях энергия связи имеет отрицательные значения, а также комбинация молекул воды и аммиака отдают часть своего заряда $\sim -0.27e$ поверхности ФНСГ.

Таблица 3 – Энергетические параметры ФНСГ при посадке 18 молекул H_2O и от 1 до 6 молекул NH_3

NH_3	E_b , эВ/мол	E_F , эВ	E_{gap} , эВ	Заряд $ e $
0	–	-4.96	0.073	-0.239
1	-0.088	-4.95	0.083	-0.260
2	-0.178	-4.95	0.082	-0.263
3	-0.133	-4.94	0.086	-0.269
6	-0.110	-4.94	0.074	-0.266

Таблица 4 – Энергетические параметры ФНСГ при посадке 24 молекул H_2O и от 1 до 6 молекул NH_3

NH_3	E_b , эВ/мол	E_F , эВ	E_{gap} , эВ	Заряд $ e $
0	–	-4.96	0.080	-0.247
1	-0.108	-4.96	0.081	-0.270
2	-0.133	-4.95	0.079	-0.272
3	-0.144	-4.95	0.082	-0.278
6	-0.115	-4.94	0.084	-0.276

По результатам расчета функций $T(E)$ и сопротивлений R на их основе установлено, что посадка восемнадцати молекул H_2O и шести молекул NH_3 на поверхности ФНСГ приводит к почти двукратному росту сопротивления ФНСГ (с 149.5 кОм до 272.7 кОм) по сравнению со значением сопротивления ФНСГ в отсутствие H_2O и NH_3 .

Основные результаты и выводы

1. Установлено, что энергетически выгодной суперъячейкой пленки НСГ минимальных размеров является суперъячейка с диаметром отверстия ~ 1.2 нм, шириной шейки 0.74 нм вдоль направления «зигзаг» листа графена и шириной шейки 0.99 нм вдоль направления «кресло».
2. Показано, что при последовательном увеличении ширины шейки пленки НСГ с круглыми отверстиями диаметром ~ 1.2 нм в направлении «зигзаг» листа графена величина энергетической щели пленки изменяется скачкообразно в диапазоне от 0.03 до 0.37 эВ, достигая наибольшего значения при ширине шейки, равной 1.24 нм. При этом в случае последовательного увеличения ширины шейки вдоль направления «кресло» листа графена величина щели практически не изменяется.
3. Выявлена анизотропия электропроводности для пленок НСГ с круглыми отверстиями диаметром ~ 1.2 нм в зависимости от выбора направления транспорта электронов: в направлении «кресло» электропроводность НСГ выше, чем в направлении «зигзаг» за счет неравномерного распределения электронной плотности по атомам суперъячейки НСГ.

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

5. Разработана оригинальная методика *in silico* модификации краевых атомов отверстия НСГ функциональными группами, в рамках которой выбор энергетически выгодных мест посадки групп осуществляется на основе анализа распределений избыточного заряда на атомах графена, что обеспечивает верное топологическое расположение функциональной группы с позиции экспериментальных данных.

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

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в изданиях, индексируемых Web of Science и/или Scopus:

1. **Barkov P.V.**, Glukhova O.E., Rabchinskii M.K., Sysoev V.V., Brzhezinskaya M., Stolyarova D.Yu., Varezchnikov A.S., Solomatin M.A., Kirilenko D.A., Pavlov S.I., Baidakova M.V., Shnitov V.V., Struchkov N.S., Nefedov D.Yu., Antonenko A.O., Cai P., Liu Z., Brunkov P.N. Guiding Graphene Derivatization for the On-Chip Multisensor Arrays: From the Synthesis to the Theoretical Background // *Advanced Materials Technologies*. – 2022. – Vol. 7. – Iss. 7. – P. 2101250.
2. **Barkov P.V.**, Glukhova O.E. A new method for determining energetically favorable landing sites of carboxyl groups during the functionalization of graphene nanomesh // *Письма о материалах*. – 2021. – Vol. 11. – Iss. 4. – P. 392-396.
3. **Barkov P.V.**, Glukhova O.E. Holey Graphene: Topological Control of Electronic Properties and Electric Conductivity // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol. 11. – Iss. 5. – P. 1074.
4. **Barkov P.V.**, Glukhova O.E. Carboxylated Graphene Nanoribbons for Highly-Selective Ammonia Gas Sensors: Ab Initio Study // *Chemosensors*. – 2021. – Vol. 9. – Iss. 4. – P. 84.
5. **Barkov P.V.**, Glukhova O.E., Slepchenkov M.M. The Effect of Hydrogen on the Electrical Properties of the Graphene Nanomeshes // *C-Journal of Carbon Research*. – 2020. – Vol. 6. – Iss. 2. – P. 35.
6. **Barkov P.V.**, Glukhova O.E., Slepchenkov M.M. High-Density Hydrogen Storage in a 2D-Matrix from Graphene Nanoblisters: A Prospective Nanomaterial for Environmentally Friendly Technologies // *Crystals*. – 2018. – Vol. 8. – Iss. 4. – P. 1-8.

Статьи и изданиях, входящие в перечень рецензируемых научных изданий ВАК:

7. Глухова О.Е., **Барков П.В.**, Слеченков М.М. Закономерности электропроводности монослойного наносетчатого графена с круглыми отверстиями // *Нано- и микросистемная техника*. – 2021. – Том 23. – №5. – С. 231-237.

Тезисы докладов:

8. Глухова О.Е., **Барков П.В.**, Слепченков М.М. Хранение водорода с высокой плотностью в 2D-матрице из графеновых наноблистеров // *Материалы Международного симпозиума и Международной молодежной научной школы Saratov Fall Meeting 2018 «Проблемы оптической физики и биофотоники»*. – 2018. – С. 49-52.
9. Глухова О.Е., **Барков П.В.**, Слепченков М.М. Влияние топологических особенностей на электронные свойства графеновых наноблистеров // *Тезисы докладов V Всероссийской научной молодежной конференции с международным участием «Актуальные проблемы микро- и нанoeлектроники»*. 2018. – С. 136-137.
10. Глухова О.Е., **Барков П.В.**, Слепченков М.М. Перспективы графеновых наноблистеров в нанoeлектронике // *Тезисы докладов XII Всероссийской конференции молодых ученых «Нанoeлектроника, нанoфотоника и нелинейная физика»*. – 2017. – С. 15-16.
11. Глухова О.Е., **Барков П.В.**, Слепченков М.М. Молекулярное моделирование графеновых наноблистеров // *Материалы Всероссийской школы-семинара «Методы компьютерной диагностики в биологии и медицине – 2016»*. – 2016. – С. 163-165.
12. Глухова О.Е., **Барков П.В.**, Слепченков М.М. Теоретическое прогнозирование энергетической стабильности графеновых наноблистеров // *Тезисы докладов IV Всероссийской научной молодежной конференции с международным участием «Актуальные проблемы микро- и нанoeлектроники»*. – 2016. – С. 75-76.

Список использованных источников

1. Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene // *Nature Materials*. – 2007. – Vol. 6. – pp. 183-191.
2. Zeng Z., Huang X., Yin Z., Li H., Chen Y., Li H., Zhang Q., Ma J., Boey F., Zhang H. Fabrication of graphene nanomesh by using an anodic aluminum oxide membrane as a template // *Advanced Materials*. – 2012. – Vol. 24. – pp. 4138-4142.
3. Zhan B., Li C., Yang J., Jenkins G., Huang W., Dong X. Graphene field-effect transistor and its application for electronic sensing // *Small*. – 2014. – Vol. 10. – Iss. 20. – pp. 4042-4065.
4. Li X., Wang X., Zhang L., Lee S., Dai H. Chemically Derived, Ultrasoother Graphene Nanoribbon Semiconductors // *Science*. – 2008. – Vol. 319. – Iss. 5867. – pp. 1229-1232.
5. Bai J., Zhong X., Jiang S., Huang Yu, Duan X. Graphene nanomesh // *Nature Nanotechnology*. – 2010. – Vol. 5. – pp. 190-194.
6. Yang J., Ma M., Li L., Zhang Y., Huang W., Dong X. Graphene nanomesh: new versatile materials // *Nanoscale*. – 2014. – Vol. 6. – Iss. 22. – pp. 13301-13313.
7. Zhang J., Zhang W., Ragab T., Basaran C. Mechanical and electronic properties of graphene nanomesh heterojunctions // *Computational Materials Science*. – 2018. – Vol. 153. – pp. 64-72.
8. Mostério N.C.B., Fonseca A.F. Thermal expansion behavior of holes in graphene nanomeshes // *Physical Review B*. – 2014. – Vol. 89. – P. 195437.
9. Carpenter C., Christmann A.M., Hu L., Fampiou I., Muniz A.R., Ramasubramaniam A., Maroudas D. Elastic properties of graphene nanomeshes // *Applied Physics Letters*. – 2014. – Vol. 104. – P. 141911.
10. Martinazzo R., Casolo S., Tantardini G.F. Symmetry-induced band-gap opening in graphene superlattices // *Physical Review B*. – 2010. – Vol. 81. – P. 245420.
11. Berrada S., Nguyen V.H., Querlioz D., Saint-Martin J., Alarcón A., Chassat C., Bournel A., Dollfus P. Graphene nanomesh transistor with high on/off ratio and good saturation behavior // *Applied Physics Letters*. – 2013. – Vol. 103. – P. 183509.
12. Lin Yi, Liao Y., Chen Zh., Connell J.W. Holey graphene: a unique structural derivative of graphene // *Materials Research Letters*. – 2017. – Vol. 5. – Iss. 4. – pp. 209-234.
13. Paul R.K., Badhulika S., Saucedo N.M., Mulchandani A. Graphene nanomesh as highly sensitive chemiresistor gas sensor // *Analytical chemistry*. – 2012. – Vol. 84. – Iss. 19. – pp. 8171-8178.

14. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // УФН. – 2002. – Т. 172. – С. 336.
15. Mulliken R.S. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions // The Journal of Chemical Physics. – 1955. – Vol. 23. – pp. 1833–1831.
16. Keldysh L.V. Diagram Technique for Nonequilibrium Processes // JETP. – 1965. – Vol. 20. – pp. 1018-1026.
17. Glukhova O.E. Classification of the Achiral Tubular Nanoclusters. In Carbon Nanotubes: Synthesis and Properties, 1st ed.; Mishra, A.K.; Publisher: Nova Science Publishers, USA. – 2012. – Vol. 15. – pp. 319-336.
18. Rabchinskii M.K., Shnitov V.V., Dideikin A.T., Aleksenskii A.E., Vul' S.P., Baidakova M.V., Pronin I.I., Kirilenko D.A., Brunkov P.N., Weise J., Molodtsov S.L. Nanoscale Perforation of Graphene Oxide during Photoreduction Process in the Argon Atmosphere // Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – Vol. 120. – Iss. 49. – pp. 28261-28269.