

На правах рукописи



СЛЕПЧЕНКОВ МИХАИЛ МИХАЙЛОВИЧ

**АТОМНОЕ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ГРАФЕНОВЫХ НАНОЛЕНТ И
ГРАФАНОВЫХ НАНОЧАСТИЦ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ СЖАТИИ**

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Саратов - 2013

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» на кафедре радиотехники и электродинамики физического факультета

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

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Ушаков Николай Михайлович, Саратовский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова, заведующий лабораторией субмикронной электроники

доктор физико-математических наук, профессор
Гестрин Сергей Геннадьевич, ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», профессор кафедры «Физика»

Ведущая организация: Объединенный институт ядерных исследований,
г. Дубна

Защита диссертации состоится 13 июня 2013 г. в 15 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.243.01 при Саратовском государственном университете им. Н.Г. Чернышевского по адресу: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, III корпус, ауд. 34.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского

Автореферат разослан « » апреля 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Аникин В.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время ведутся интенсивные исследования в области разработки наноразмерных электронных устройств. Одним из наиболее востребованных материалов для создания таких устройств является материал, основу которого составляют углеродные наноструктуры. Уникальность и широта спектра их свойств обусловили перспективы развития нового направления электроники – углеродной наноэлектроники, которая основывается на использовании углеродных наноструктурных материалов (углеродных нанотрубок, фуллеренов, графена и его модификаций, и других углеродных нанообъектов). Эта электроника, возникшая с момента обнаружения высоких эмиссионных свойств углеродных нанотрубок (Ю.В. Гуляев и др., 1994) и получившая новый импульс развития с открытием графена и его уникальных электронных свойств (А. К. Geim, К. S. Novoselov, 2007), является одной из самых перспективных инновационных отраслей высоких технологий.

Новый вектор развития углеродной наноэлектроники – быстродействующая (включая чипы и сенсорные экраны), гибкая, прозрачная электроника – ориентирован на графеновые нанотехнологии. Графен, благодаря своей двумерной структуре атомарной толщины, атомы углерода в которой упакованы в гексагональную кристаллическую решетку, находит свое применение при конструировании самых различных электронных устройств: нанотранзисторов, плоских сверхтонких дисплеев, спиновых фильтров, суперконденсаторов, элементов памяти, сенсоров (С. Stampfer et al., 2008; Y.M. Lin et al, 2009; A. Saffarzadeh et al, 2011; Y. Wang et al, 2009; S.K. Hong et al, 2010). Транзисторы, элементы памяти, основа гибких экранов, сенсоры биологических макромолекул на базе графена и его модификаций уже активно исследуются с целью дальнейшего серийного производства (Т. Kuila, 2011; Y. Huang, 2011). Особенно перспективным выглядит использование графеновых наноструктур для создания устройств эмиссионной электроники: наноэмиттеров в автокатадах (Zhong-Shuai Wu, 2009; SeokWoo Lee, 2009).

Для успешного применения графена в разработке электронных устройств нового поколения необходимо выполнение соответствующих требований, предъявляемых к используемому материалу. Одним из таких требований является управление электронными свойствами графена, что само по себе является актуальной задачей современной углеродной наноэлектроники. Эта задача успешно может быть решена с помощью молекулярного моделирования и вычислительного компьютерного эксперимента. Исследованию физико-химических свойств графеновых структур с помощью компьютерного моделирования посвящен ряд фундаментальных работ российских (О.Е. Глухова, Ю.Е. Лозовик, Л.А. Чернотонский, Е.Ф. Шека, И.В. Запороцкова и др.) и зарубежных авторов (Р.М. Ajayan, Tapash Chakraborty, Elif Ertekin, Vivek B. Shenoy's, Yong-Wei Zhang и др.). Использование современных теоретических методов исследования позволяет прогнозировать ту атомную конфигурацию графеновой структуры, которая будет эффективной с позиции управления ее свойствами и обеспечения определенных качеств, необходимых для целей электроники: повышенная эмиссионная

способность, заданный тип электронной проводимости, стабильность атомной структуры, механическая прочность и др.

К хорошо зарекомендовавшим себя теоретическим методам изучения наноструктур относятся высокоточные методы *ab initio*, методы функционала плотности – DFT, полуэмпирические методы (метод сильной связи – Transferable tight-binding potential), эмпирические методы (метод Бреннера – REBO, модель с силовым полем AMBER и др.). Эффективное сочетание квантовых, эмпирических моделей с молекулярной динамикой позволяет изучать в режиме реального времени физические явления в многоатомных графеновых структурах при различных значениях температуры, при воздействии внешних нагрузок, во внешних электрических полях, в условиях адсорбции атомов как с образованием химических связей, так и в случае физического (ван-дер-ваальсового) взаимодействия.

Акцент в диссертационной работе сделан на изучение атомного и электронного строения графеновых структур как молекулярных систем: наночастиц и нанолент. Под графеновыми нанолентами понимались чешуйки однослойного графена, размеры которого в двух направлениях отличаются более чем в три раза; под наночастицами – в три и менее раз.

Цель диссертационной работы заключается в выявлении с помощью математического моделирования закономерностей управления электронными свойствами графеновых нанолент и графеновых наночастиц путем модификации их атомного строения.

Для достижения цели решались следующие задачи:

- разработка методики расчета поля локальных напряжений атомной сетки наноструктуры;
- исследование влияния кривизны деформированной графеновой системы на её электронные свойства;
- исследование влияния деформации атомного каркаса на адсорбционные свойства графена;
- исследование закономерностей изменения топологии атомного каркаса и электронных свойств графеновых нанообъектов в случае адсорбции атомов водорода.

Методы исследования. В качестве методов исследования в работе использовались методы компьютерного моделирования, а именно квантово-химический метод сильной связи, эмпирические методы (REBO, AIREBO и др.) и метод молекулярной динамики.

Научная новизна результатов работы заключается в следующем:

1. Разработана и апробирована методика расчета поля локальных напряжений, позволяющая дать качественную картину деформации структуры и точно предсказать место её возможного разрушения. В отличие от известных способов расчета локальных напряжений структуры, где величина напряжения определялась как объемная плотность энергии, в предложенной методике под напряжением понимается величина разности между энергией атома деформированного каркаса и ненагруженного каркаса.

2. Разработанная методика расчета поля локальных напряжений позволяет прогнозировать стабильность атомной структуры деформированного графена и его электронные свойства, а именно степень регибридизации электронных облаков.

3. С помощью предложенной методики спрогнозировано такое изменение атомной структуры графена, которое приведет к улучшению его адсорбционной способности.

4. Впервые установлено, что с увеличением деформации наблюдается убывание потенциала ионизации графеновых нанолент со структурой атомной каркаса типа armchair с 6.6 эВ до 6.5 эВ.

5. Показано, что потенциал ионизации криволинейных графеновых нанолент со структурой атомного каркаса типа armchair меньше, чем потенциал ионизации криволинейных графеновых нанолент со структурой атомного каркаса типа zigzag.

6. Выявлена зависимость потенциала ионизации криволинейного графена от количества образующихся на его поверхности волнообразных изгибов: наименьшим потенциалом ионизации будет обладать графеновая нанолента со структурой атомного каркаса типа armchair, вышедшая в процессе осевого сжатия на одну дугу.

Достоверность полученных результатов обусловлена их удовлетворительным совпадением с опубликованными теоретическими и экспериментальными исследованиями в российских и зарубежных печатных изданиях.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Разработанная методика расчета поля локальных напряжений на атомах структуры, основывающаяся на эмпирическом подходе в расчете энергии одного атома, позволяет прогнозировать области появления дефектов атомной сетки (разрыв химической связи, адсорбция атомов), разрушение атомного каркаса и степень регибридизации электронных облаков на отдельных атомах.

2. Осевое сжатие графеновых нанолент приводит к появлению волнообразных изгибов, количество которых определяется топологией атомной сетки и длиной ленты. Перестройка атомной структуры графена, заключающаяся в уменьшении количества волнообразных изгибов по мере его сжатия, сопровождается снижением потенциала ионизации.

3. Потенциал ионизации криволинейных графеновых нанолент со структурой атомного каркаса типа armchair ниже по сравнению с потенциалом ионизации криволинейных графеновых нанолент со структурой атомного каркаса типа zigzag.

Научно-практическая значимость результатов. Разработанная и апробированная методика расчета поля локальных напряжений на атомах структуры может использоваться для обоснованного научного прогнозирования появления топологических дефектов в атомной сетке наноструктур в результате внешнего воздействия.

Апробация работы и публикации. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих российских и международных конференциях: XVI Международной школе для студентов и молодых ученых по оптике, лазерной физике и биофотонике «Saratov Fall Meeting» (Саратов, 2010, 2011 и 2012 г.); VII Научной конференции для молодых ученых «Нанозлектроника,

нанопотоника и нелинейная физика» (Саратов, 2010 и 2012 г.), Четвертом заседании Московского семинара «Графен: молекула и кристалл» (Москва, 2012 г.), The Conference and Marketplace for the Photonics, Biophotonics, and Laser Industry SPIE Photonics West BIOS (San Francisco, California, USA, 2011, 2012 и 2013 г.), IV Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (DFMN-2011, Москва, 2011 г.), 1-ой Всероссийской школе-семинаре студентов, аспирантов и молодых ученых «Функциональные наноматериалы для космической техники» (Москва, 2010 г.).

По материалам диссертационной работы опубликовано 14 печатных работ, 9 из которых – в изданиях, включенных в перечень рекомендуемых ВАК РФ.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 12-01-31036, 12-01-31038 и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы» № 14.В37.21.1094.

Личный вклад. Соискатель принимал участие в составлении критического анализа проблемы, разработки математической модели деформированной графеновой наноленты, проведении расчетов, а также обсуждении и интерпретации полученных результатов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет 142 страницы, включая 45 рисунков, 7 таблиц, список литературы из 94 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, определена цель исследования, показана научная новизна и практическая значимость полученных в рамках работы результатов, сформулированы основные положения и результаты, выносимые на защиту, описана структура работы.

Глава 1 посвящена анализу современных исследований атомного строения и свойств графена. Проведенный анализ показал, что наличие рифления графенового листа является ключевым фактором для определения стабильности атомного каркаса графена как молекулярной системы. Выявление местоположений максимально напряженных фрагментов атомной структуры позволило бы прогнозировать местоположение дефектов атомной сетки, разрушение структуры, а также влияние кривизны деформированного атомного каркаса на свойства графена, в том числе адсорбционные и электронные. Существующие методы расчета не дают качественную картину деформации графеновых структур и не позволяют прогнозировать изменения электронного строения в зависимости от степени кривизны графена.

Глава 2 посвящена методам расчета атомной структуры и характеристик криволинейного графена и его модификаций. В работе предложена универсальная методика расчета локальных напряжений на атомах деформированных наноструктур. В основе метода лежит следующая идея. Напряжение на всех атомах наноструктуры, находящейся в основном (равновесном) состоянии, полагается равным нулю, независимо от того, на границе или в середине структуры находится

атом. Такая ситуация отвечает ненагруженному свободному состоянию наноструктуры. При этом каждый атом обладает собственной энергией, определяемой его природой и его окружением. Ненулевым напряжением принимается в том случае, если на атомный каркас действуют внешние факторы: внешняя деформирующая сила, адсорбирующиеся элиминирующиеся атомы и др. Поскольку в результате внешнего воздействия распределение энергии атомов изменяется, то величина разности между энергией атома деформированного каркаса и ненагруженного будет отражать степень деформации в данной точке структуры, то есть напряжение атомной сетки вблизи данного атома. Эту величину предлагается считать напряжением.

Расчет локальных напряжений предлагается осуществлять по следующему оригинальному алгоритму.

1. Оптимизация исходной атомной структуры с помощью квантово-химического метода.

2. Вычисление распределения объемной плотности энергии по атомам с помощью эмпирического метода.

3. Поиск атомной конфигурации наноструктуры, подвергнутой внешнему воздействию, в результате минимизации энергии по координатам с помощью квантово-химического метода.

4. Вычисление распределения объемной плотности энергии по атомам структуры, подвергнутой внешнему воздействию с помощью эмпирического метода.

5. Расчет поля локальных напряжений атомного каркаса по разности значений объемных плотностей энергии атомов структуры, подвергнутой внешнему воздействию, и исходной структуры.

В данной работе оптимизация структуры до и после внешнего воздействия проводилась методом сильной связи путем минимизации полной энергии структуры по координатам всех атомов. Расчет распределения объемной плотности энергии по атомам проводился эмпирическим методом, основывающимся на потенциале Бреннера с внесенными в многочлен энергетической функции энергиями торсионного взаимодействия и Ван-дер-ваальсового взаимодействия. Объемная плотность w_i энергии атома i вычислялась по формуле:

$$w_i = \left(\sum_{j(\neq i)} (V_R(r_{ij}) - B_{ij}V_A(r_{ij})) + \sum_{j\neq i} \left(\sum_{k\neq i, j} \left(\sum_{l\neq i, j, k} V_{tors}(\omega_{ijkl}) \right) \right) + \sum_{j(\neq i)} V_{vdw}(r_{ij}) \right) / V_i, \quad (1)$$

где $V_R(r_{ij})$ и $V_A(r_{ij})$ – парные потенциалы отталкивания и притяжения химически связанных атомов, определяемые типом атомов и расстоянием между ними; r_{ij} – расстояние между атомами i и j ; i и j – номера взаимодействующих атомов; B_{ij} – многочастичный терм, корректирующий энергию взаимодействия пары атомов i – j с учетом специфики взаимодействия σ - и π - электронных облаков; $V_{tors}(\omega_{ijkl})$ – потенциал торсионного взаимодействия, являющийся функцией линейного

двугранного угла ω_{ijkl} , построенного на базе атомов i, j, k, l с ребром на связи $i - j$ (k, l – атомы, образующие химические связи с атомами i, j); $V_{vdw}(r_{ij})$ – потенциал взаимодействия Ван-дер-Ваальса между химически несвязанными атомами; $V_i = 4/3\pi r_0^3$ – объем, занимаемый атомом i ; r_0 – Ван-дер-ваальсовый радиус атома углерода, равный 1.7 Å.

Напряжение атомного каркаса вблизи атома с номером i рассчитывалось по формуле:

$$\sigma_i = |w_i - w_i^0|, \quad (2)$$

где w_i^0 – объемная плотность энергии атома графена, находящегося в равновесном состоянии; w_i – объемная плотность энергии атома графена, подвергнутого внешнему воздействию. Значение w_i^0 в центре графенового листа составило -58.60 ГПа. По краям графенового листа значение w_i^0 выше, чем в центре листа, поскольку краевые атомы имеют только две связи со своими соседями. Для края armchair это значение равно -41.54 ГПа, для края zigzag -40.64 ГПа.

Апробация метода проводилась на исследовании графеновой наноленты с дефектом, вызванным гидрированием одного гексагона. Атомы водорода присоединялись над и под плоскостью графена через один: три – над плоскостью и три – под плоскостью графена. На рис.1 показан фрагмент графена с дефектом. Как видно из рисунка, присоединенные атомы водорода заметно деформировали атомную сетку: часть атомов вблизи дефекта поднялась над плоскостью XY, часть опустилась под нее. С помощью разработанной методики было рассчитано распределение локального напряжения в графеновой наноленте с дефектом. Распределение локального напряжения обозначено на рис.1 цветом.

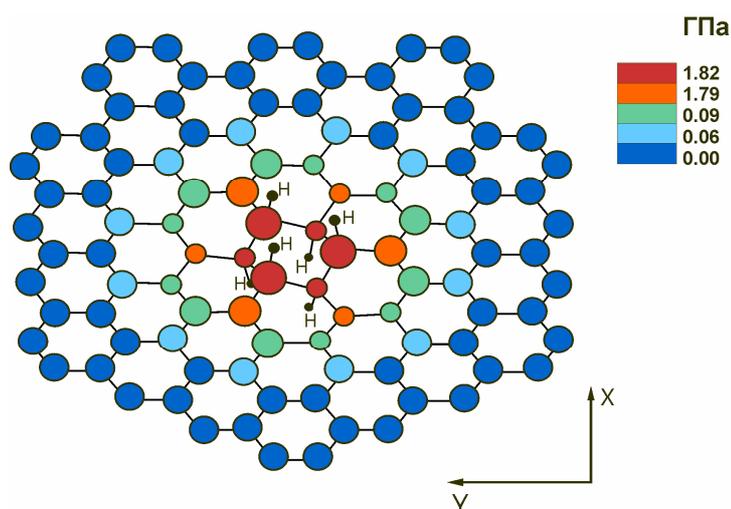


Рис.1. Распределение напряжения для фрагмента графена с дефектом. Атомы, обозначенные кружками большего диаметра, расположены над плоскостью графена, меньшего – под нею. Голубые и синие кружки отвечают атомам, лежащим в плоскости графена.

Максимальное напряжение наблюдается в гидрированном гексагоне и быстро уменьшается до нуля по мере удаления от дефекта. Согласно построенной карте распределения напряжений, разрыв С-С связей должен наблюдаться у атомов с sp^3 -гибридизацией электронных облаков. Таким образом, предложенный метод вычисления распределения локальных напряжений атомного каркаса дает качественную картину деформации структуры и позволяет точно предсказать место её возможного разрушения.

С помощью разработанного метода проведено теоретическое исследование влияния кривизны атомной сетки на адсорбционную способность графена. Были изучены закономерности процесса хемосорбции атомарного водорода на криволинейной графеновой наноленте, состоящей из 550 атомов углерода и имеющей длину 6 нм и ширину 2 нм. Выбранная лента была произвольным образом сжата, что привело к образованию областей атомной сетки различной кривизны. Оценка кривизны в точке позиционирования атома с номером i проводилась по следующей формуле:

$$C_i = \frac{\theta_i}{90^\circ}, \quad (3)$$

где θ_i – угол пирамидализации (в градусах), который вычисляется как разность между углом, образованным осями σ - и π - электронных облаков атома, и прямым углом. Для криволинейной графеновой наноленты была рассчитана карта локальных напряжений и выделены участки сетки, атомы которых имеют наибольшие напряжения. Один из таких участков показан на рис.2. Максимальное напряжение на атомах наноленты составляет 1.4 ГПа. Эти атомы отличаются также наибольшей кривизной атомной сетки, которая равна 6.9% ($\theta_i = 6.2^\circ$).

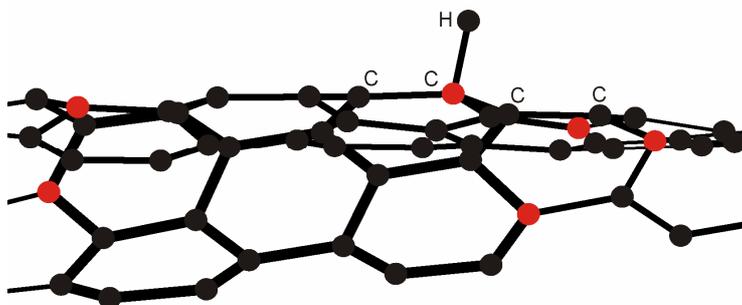


Рис. 2. Фрагмент графеновой наноленты с адсорбированным атомом водорода (красными кружками отмечены наиболее вероятные места присоединения атомов водорода)

Осаждение атомов Н проводилось только на центральную часть листа на атомы с максимальным напряжением, как показано на рис.2. Энергия взаимодействия атома углерода с атомом водорода рассчитывалась с использованием метода сильной связи для углеводородных соединений [W. Yang, C.H. Mak, Chemical Physics Letters, 1995, Vol. 235, I. 1-2, pp. 37-46]. Профиль изменения энергии связи С-Н с изменением расстояния показан на рис.3 и рис.4. Дно потенциальной ямы соответствует энергии хемосорбции водорода. Сравниваются случаи присоединения атома Н к атому С плоского графена и неплоского графена с кривизной 6.9% (рис.3), на рис.4 – с кривизной 8.6% (рис.4).

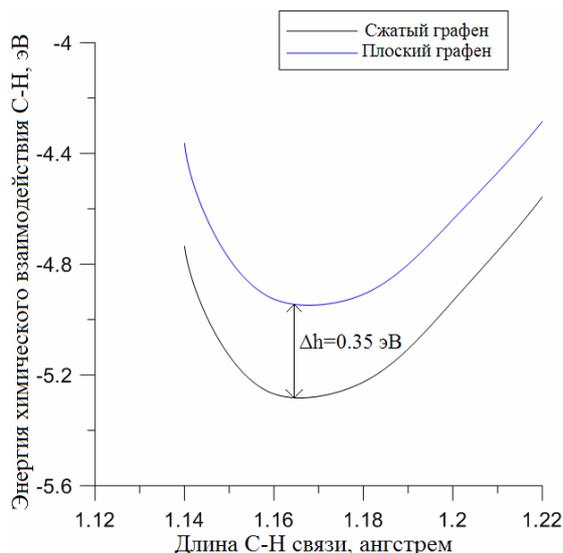


Рис. 3. Зависимость энергии С-Н взаимодействия от длины С-Н связи плоского и сжатого графена с кривизной 6.9%.

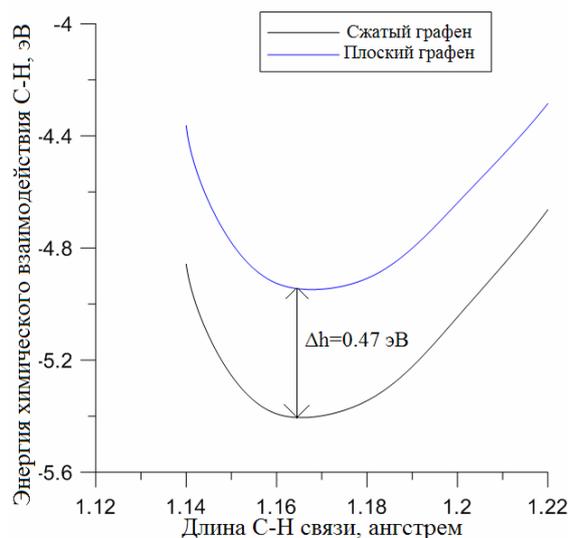
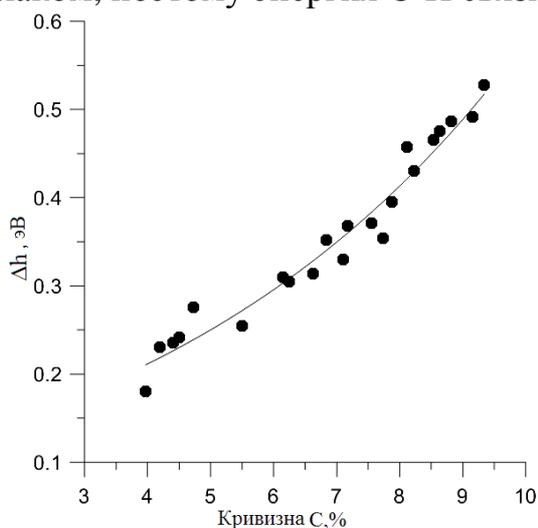


Рис. 4. Зависимость энергии С-Н взаимодействия от длины С-Н связи плоского и сжатого графена с кривизной 8.6 %.

Из графиков на рис.3 и 4 видно, что более глубокий минимум энергии химического взаимодействия С-Н характерен для криволинейного графена. С увеличением кривизны атомного каркаса потенциальная яма взаимодействия С-Н становится глубже. Для величины Δh рассчитана зависимость от кривизны (рис.5). Полученные значения Δh можно аппроксимировать аналитической кривой

$$\Delta h = 0.1 \exp(0.16C) \quad (4)$$

Таким образом, атомы с наибольшим локальным напряжением графеновой сетки будут лучше удерживать атомы водорода и для их десорбции надо затратить большую энергию. Именно эти атомы отличаются большей кривизной атомной сетки, то есть большей степенью регибридизации π -электронного облака с σ -облаком, поэтому энергия С-Н связи у них выше.



Аналитическая формула $\Delta h = 0.1 \exp(0.16C)$

Рис. 5. Зависимость разницы минимумов потенциальных энергий плоского и деформированного графена от кривизны.

Таблица 1. Энтальпия реакции хемосорбции атомарного водорода для различных конфигураций графена

Конфигурация графена	Энтальпия реакции
Плоский лист	-23.31 ккал/моль
С кривизной 6.9 %	-28.13 ккал/моль
С кривизной 8.6 %	-31.59 ккал/моль

Еще одним подтверждением сформулированных выше выводов служат расчеты энтальпии реакции хемосорбции атомарного водорода плоским и деформированным графеновыми листами с использованием метода сильной связи. Результаты расчетов представлены в таблице 1. Как видно из таблицы, реакция присоединения атома водорода является экзотермической и для плоского графена, и для искривленного. Энтальпия реакции по мере роста величины сжатия увеличивается, что свидетельствует о том, что искривленному графену выгодно по энергии адсорбировать атом водорода.

С помощью разработанного метода расчета локальных напряжений атомного каркаса проводится прогнозирование появления дефектов атомной сетки деформированного графена. Рассматривалась возможность образования в криволинейном графене дефекта поворота С-С связи с появлением двух пяти- и двух семиугольников и дефекта разрыва С-С связи. Исследование осуществлялось следующим образом. Сканированием карты напряжений выбирались участки атомного каркаса с наибольшим напряжением, и в этом участке моделировался один из перечисленных дефектов. По величине энтальпии реакции определяется, является ли процесс дефектообразования экзо- или эндотермическим. Если процесс экзотермический, то место образования дефекта было определено верно.

В результате расчетов было установлено, что дефекты поворота связи в деформированном графене не возникают. Дефект разрыва С-С связи наблюдается только между атомами, локальное напряжение на которых составляет ~ 1.8 ГПа. Один из напряженных участков атомной сетки, в котором образовался дефект, представлен на рис. 6.

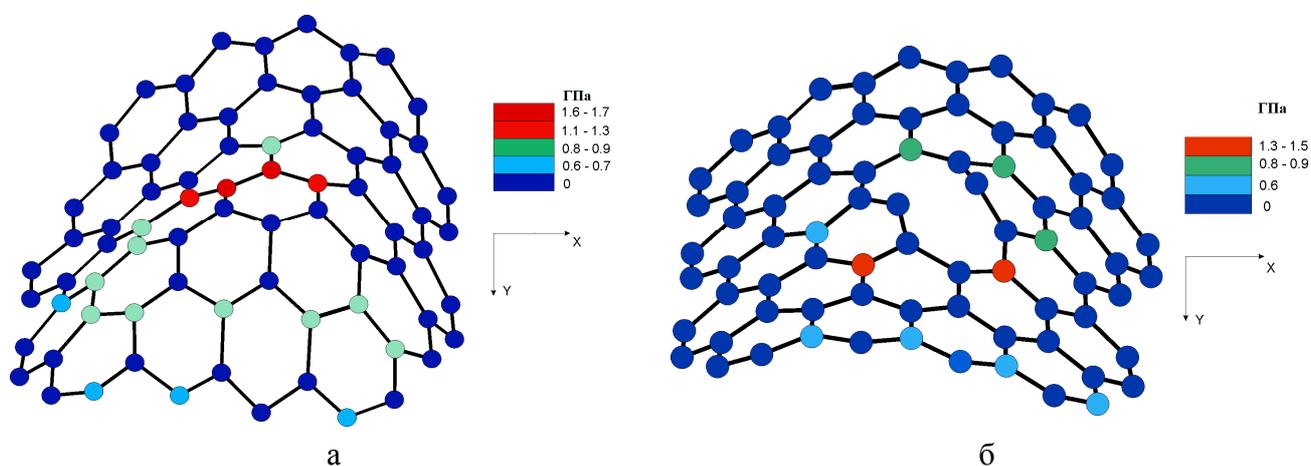


Рис.6. Участок графеновой деформированной наноленты с указанием локальных напряжений: а) до образования дефекта; б) после образования дефекта

Из рисунка хорошо видно, в результате разрыва С-С связи между атомами с максимальным напряжением атомная сетка перестраивается, и напряжение уменьшается. Энтальпия образования дефекта – 163.5 ккал/моль. Таким образом, можно заключить, что карта локальных напряжений атомного каркаса может обеспечить прогнозирование появления дефектов в атомной сетке.

В **Главе 2** излагаются основные положения метода сильной связи, использованного для оптимизации атомной структуры графена и расчета его

электронного спектра. В рамках используемой модели полная энергия системы представляется суммой двух компонент [О.Е. Глухова, А.С. Колесникова // Нано- и микросистемная техника, 2012, № 2. стр. 3]:

$$E = E_{bond} + E_{rep}, \quad (5)$$

где E_{rep} – феноменологическая энергия, E_{bond} – энергия заполненных электронных уровней. Минимизацией полной энергии по характерным линейным параметрам каркаса кластера определяется его геометрия и энергетика, соответствующие основному состоянию.

В **Главе 2** описана концепция метода атом-атомных потенциалов для исследования графеновых наноструктур. В рамках данного метода полная энергия графеновой структуры определяется моделью валентного силового поля с учетом взаимодействия для несвязанных атомов [О.Е. Глухова, Физика волновых процессов и радиотехнические системы, 2009, №1, стр.69-70]:

$$E = \sum K_r (r - r_0)^2 + \sum K_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum \left(\frac{K_a}{r^{12}} + \frac{K_b}{r^6} \right). \quad (6)$$

В формуле (6) K_r, K_θ, K_a, K_b – весовые коэффициенты соответствующие каждому слагаемому, первое из которых отвечает за изменение длин связи в графите ($r_0 = 1.42 \text{ \AA}$), второе – за изменение углов между связями по отношению к углу между связями в графите ($\theta_0 = 120^\circ$), третье – за взаимодействие Ван-дер-Ваальса.

В **Главе 3** проведено теоретическое исследование влияния кривизны на атомную структуру и электронные свойства однослойного и двухслойного графена. Объектами исследования были наноленты двух типов: *armchair* и *zigzag*. В качестве деформации рассматривалось осевое сжатие. Равномерное сжатие происходило вдоль направления продольной оси. Краевые атомы, расположенные перпендикулярно оси сжатия, жёстко фиксировались. Симуляция процесса сжатия осуществлялась с помощью метода молекулярной динамики.

Наноленты типа armchair

Первая модель графеновой наноленты, подвергнутой осевому сжатию, представляла собой ленту *armchair*, состоящую из 646 атомов и имеющую длину 71 \AA и ширину 22 \AA . На начальном этапе сжатия топология атомной сетки графеновой структуры оставалась плоской. Однако сжатие структуры на 0.4% привело к тому, что плоская конфигурация наноленты сменялась волнообразной. Дальнейшее сжатие ленты привело к появлению двух волнообразных изгибов. При 98% от исходной длины картина распределения двух волнообразных изгибов ленты вдоль её протяженного края приняла явный вид. Последующее увеличение осевого сжатия привело к тому, что топология атомной сетки графеновой наноленты снова перестраивалась: с двух волнообразных изгибов лента вышла на одну дугу. Данный переход происходил при сжатии структуры до 93% от исходной длины. При дальнейшем сжатии увеличивалась только кривизна дуги. То есть конфигурацию ленты с двумя волнообразными изгибами можно охарактеризовать как промежуточное состояние графеновой наноленты до образования устойчивой моды в виде одной дуги.

Для установления закономерности поведения графеновых структур под действием осевого сжатия была проведена серия численных экспериментов для нанолент различной протяженности. Нарастивался кресельный край структуры последовательным увеличением числа гексагонов на один, а ширина оставалась неизменной. Плоская конфигурация нанолент различной длины сменялась волнообразной при сжатии на 0.3-0.4%. При этом осевое сжатие до 98% приводило также к образованию нескольких волнообразных изгибов, но они были не всегда одинаковыми по амплитуде и длине. Картина нескольких одинаковых изгибов возникала только при определенной исходной длине, значения которой были установлены. Получены наноленты с тремя, четырьмя и пятью идентичными волнообразными изгибами, симметрично расположенными вдоль оси сжатия. Геометрические характеристики графеновых нанолент armchair, подвергнутых осевому сжатию, представлены в Таблице 3.

Таблица 3. Геометрические характеристики искривленных графеновых нанолент armchair, сжатых до 98% своей первоначальной длины

Количество волнообразных изгибов	Количество атомов в структуре	Длина наноленты, Å	Длина изгиба, Å	Амплитуда изгиба, Å	Количество гексагонов, приходящихся на изгиб	Ширина наноленты, Å
2	646	71.0	35.5	2.2	9	22.4
3	1634	181.7	60.5	5.3	14	
4	2318	258.4	64.6	5.65	15	
5	3002	335.12	66.2	5.4	15	

Как видно из данных, представленных в таблице, длинные наноленты, у которых наблюдается три, четыре и пять волнообразных изгибов, характеризуются одинаковой амплитудой изгибов и приблизительно одинаковой длиной изгибов. У них также почти одинаковое количество гексагонов, образующих структуру полуволны. Выделяется только короткая лента, у которой заметно меньше и длина изгиба, и амплитуда. Видимо, длина изгиба ~ 64 Å, амплитуда ~ 5.5 Å и 15 образующих волнообразный изгиб шестиугольников являются характерными параметрами для узких графеновых нанолент armchair, у которых длина превышает ширину в 8 и более раз. На рис. 7-10 показаны наноленты с длинами из таблицы 3, подвергнутые осевому сжатию до 98%, и карты распределения локальных напряжений по атомам структуры. В качестве двух координат были взяты координаты X, Y атомов, а третья ось демонстрирует напряжение на атомах. Наибольшее напряжение наблюдается вблизи края armchair. Оно достигает

значения, близкого к критическому $\sim 1.7-1.8$ ГПа, как было показано выше. Возникающие отдельные небольшие островки повышенного напряжения обусловлены исключительно математическими особенностями моделирования во времени процесса сжатия. При дальнейшем наращивании длины атомного каркаса наноленты симметрия в распределении полуволен на поверхности структуры нарушалась и картина с одинаковыми полуволнами не наблюдалась.

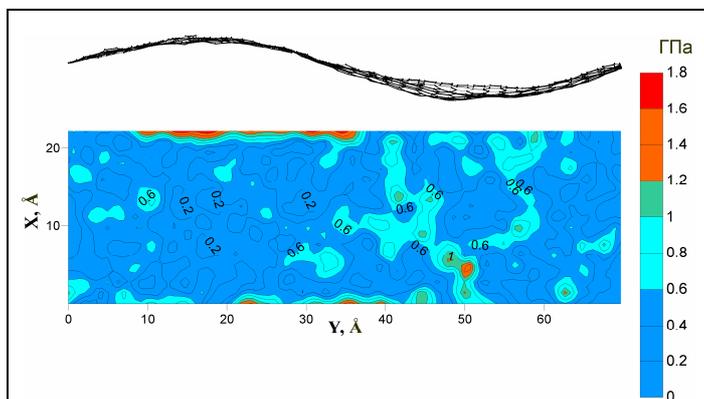


Рис.7. Карта распределения локальных напряжений для наноленты armchair с двумя полуволнами

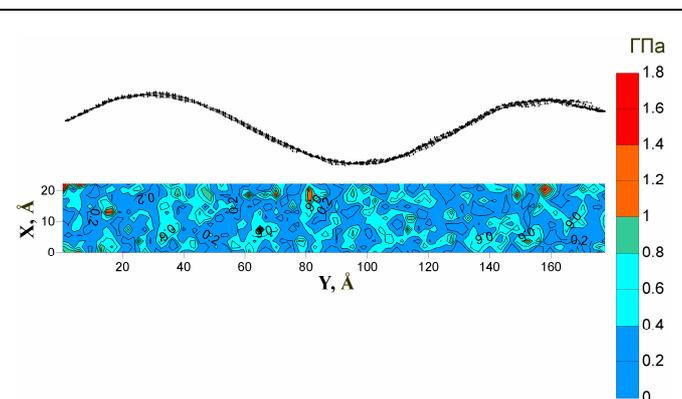


Рис.8. Карта распределения локальных напряжений для наноленты armchair с тремя полуволнами

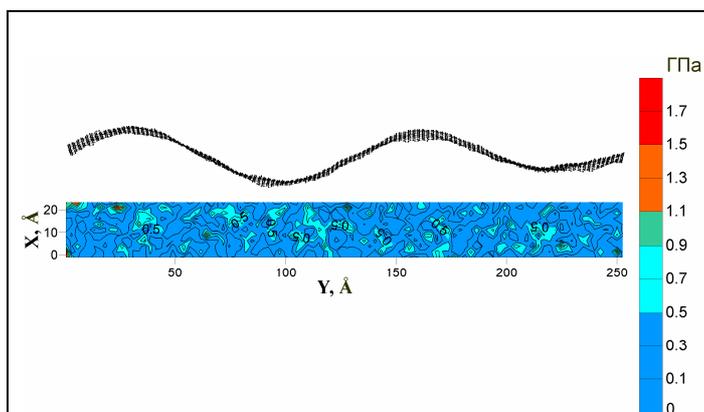


Рис.9. Карта распределения локальных напряжений для наноленты armchair с четырьмя полуволнами

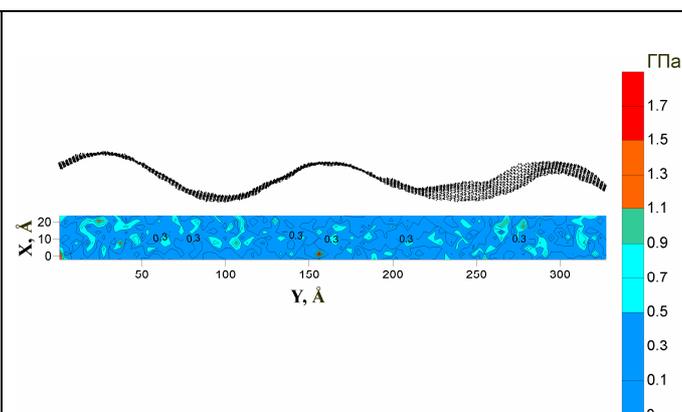


Рис.10. Карта распределения локальных напряжений для наноленты armchair с пятью полуволнами

Наноленты типа zigzag

Исследование графеновых нанолент zigzag было начато с ленты, содержащей 550 атомов, длиной 65Å и шириной 19.88Å . Симуляция осевого сжатия проходила по алгоритму, описанному для наноленты armchair. Для ленты zigzag переход от плоской структуры к волнообразной происходил при сжатии на 0.4%. При сжатии ленты до 98% исходной длины был получен явный вид картины распределения волнообразных изгибов в структуре. При последующем сжатии рельеф графеновой наноленты продолжил меняться, и при сжатии на 5% структура вышла на одну дугу.

Далее симуляция осевого сжатия повторялась для нанолент большей длины. Удлинялся зигзагообразный край ленты. Выявлены наноленты, у которых при

потере устойчивости возникало несколько одинаковых волнообразных изгибов. Геометрические характеристики таких нанолент представлены в таблице 4.

Таблица 4. Геометрические характеристики искривленных графеновых нанолент zigzag, сжатых до 98% от своей первоначальной длины

Количество волнообразных изгибов	Количество атомов в структуре	Длина наноленты, Å	Длина изгиба, Å	Амплитуда пизгиба, Å	Количество гексагонов, проходящихся на изгиб	Ширина наноленты, Å
2	550	65	32.5	2.8	12	19.88
3	1390	165.18	55.06	5.4	20	
4	1670	198.7	49.6	5.6	20	

Установлено, что при дальнейшем увеличении структура постепенно выходит на меньшее количество изгибов. Устойчивой модой для графеновых нанолент zigzag различной протяженности является конфигурация ленты с одной дугой, образующейся при различной величине сжатия. Для нанолент zigzag симметрия в распределении изгибов сжатых лент нарушалась быстрее при дальнейшем увеличении длины атомного каркаса, чем для наноленты armchair. Причина такого поведения графеновых нанолент zigzag может быть обусловлена топологией её структуры: боковые ребра гексагонов ленты zigzag расположены перпендикулярно оси сжатия, тем самым, препятствуя симметричной деформации структуры. Из табличных данных видно, что по мере наращивания графенового листа амплитуда изгибов и их длина сначала резко увеличиваются при переходе от двух изгибов к трем, а затем, для трех и четырех изгибов меняется незначительно.

Таким образом, на основе проведенного моделирования процесса осевого сжатия графеновых нанолент armchair и zigzag можно заключить, что количество волнообразных изгибов, образующихся в сжатых графеновых лентах, определяется топологией атомной сетки и длиной структуры.

Характер распределения локальных напряжений для ленты zigzag аналогичен распределению напряжений для нанолент armchair. Максимальные значения напряжений приходятся на атомы, расположенные в областях изгиба структуры. Установлено, что напряжение не превышает критического значения 1.7 ГПа.

В ходе процесса сжатия было исследовано изменение электронной структуры сжатого графена. В таблице 5 представлены потенциал ионизации I_P и энергетический интервал E_{gap} (HOMO-LUMO) для лент обоих типов разных длин при одинаковой степени сжатия 98%. В скобках приведены значения I_P и E_{gap} недеформированной наноленты. Интервал E_{gap} – это интервал между последним заполненным энергетическим уровнем (HOMO) и первым вакантным (LUMO).

Таблица 5. Некоторые параметры электронной структуры нанолент

Количество полувольт	Длина наноленты, Å	IP, эВ	E _{gap} , эВ
Лента <i>armchair</i> шириной 22.4 Å			
2	71.0	6.63 (6.65)	0.04 (0.03)
3	181.7	6.50 (6.53)	0.04 (0.03)
4	258.4	6.44 (6.47)	0.02 (0.01)
5	335.12	6.41 (6.44)	0.04 (0.02)
Лента <i>zigzag</i> шириной 19.88 Å			
2	65	6.82 (6.84)	0.04 (0.02)
3	165.18	6.79 (6.81)	0.01 (0.01)
4	198.7	6.80 (6.81)	0.01 (0.01)

Из приведенных данных видно, что интервал НОМО-LUMO остается очень малым для всех рассмотренных типов нанолент, а потенциал ионизации при сжатии наноленты на 2% уменьшается. Для всех нанолент рассчитана плотность электронных состояний (DOS). Для расчета DOS строился энергетический спектр структуры, в котором энергия каждой орбитали представлялась в виде спектральной линии. Далее каждая линия заменялась гауссовым распределением с полушириной на заданной полувысоте 0.1 эВ. Для коротких лент *zigzag* и *armchair* рассчитанные DOS π -системы представлены на рис. 11. Вертикальной линией отмечен уровень НОМО.

В результате расчетов установлено, что для всех нанолент *armchair* характерно сгущение DOS в интервале [-6 эВ; -5эВ] электронного спектра. Для лент разной длины, приведенных в таблице 5, рельеф профиля пиков DOS в целом сохраняется, а увеличивается только интенсивность. Для нанолент *zigzag* при сжатии плотность электронных состояний вблизи интервала [-6 эВ; -5эВ] практически не меняется.

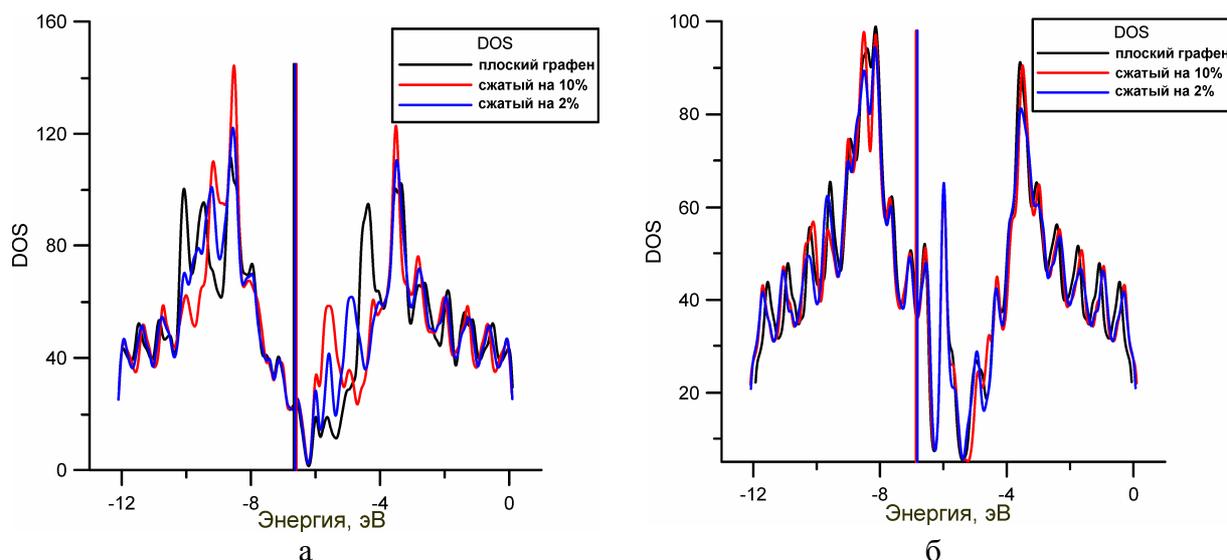


Рис. 11. Плотность π -электронных состояний нанолент *armchair* и *zigzag* при различной величине деформации графеновой наноленты

В работе исследовано изменение потенциала ионизации коротких графеновых нанолент *armchair* (длина 71 Å) и *zigzag* (длина 66.5 Å) при осевом сжатии (рис. 12).

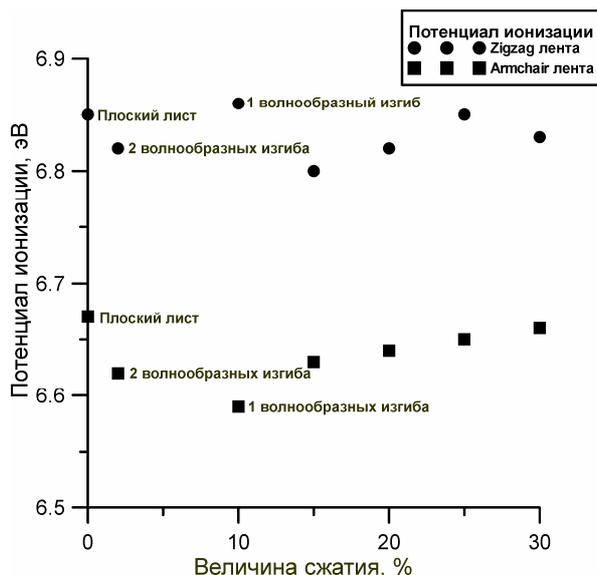


Рис. 12. Потенциал ионизации графеновых нанолент armchair и zigzag при различной величине деформации графеновой наноленты

Из графика видно, что для наноленты armchair потенциал ионизации при изменении количества изгибов уменьшается. Наименьшим потенциалом ионизации в рамках проведенного исследования обладает нанолента armchair, сжатая до 90% исходной длины. Для графеновых нанолент zigzag потенциал ионизации ведет себя немонотонно. При переходе от плоской конфигурации к двум изгибам он снижается, а при выходе на одну дугу возрастает. В целом, искривленные графеновые наноленты armchair имеют меньший потенциал ионизации, чем наноленты zigzag.

При осевом сжатии двухслойного графена zigzag были получены наноленты с двумя, тремя и четырьмя волнообразными изгибами. Напряжения на атомах каждого из графеновых слоев не превысило величины $\sim 1.6-1.7$ ГПа.

В ходе осевого сжатия было исследовано изменение DOS двухслойного графена. Результаты расчетов для двухслойных коротких нанолент zigzag и armchair, сжатых до 98% исходной длины, представлены на рис. 13.

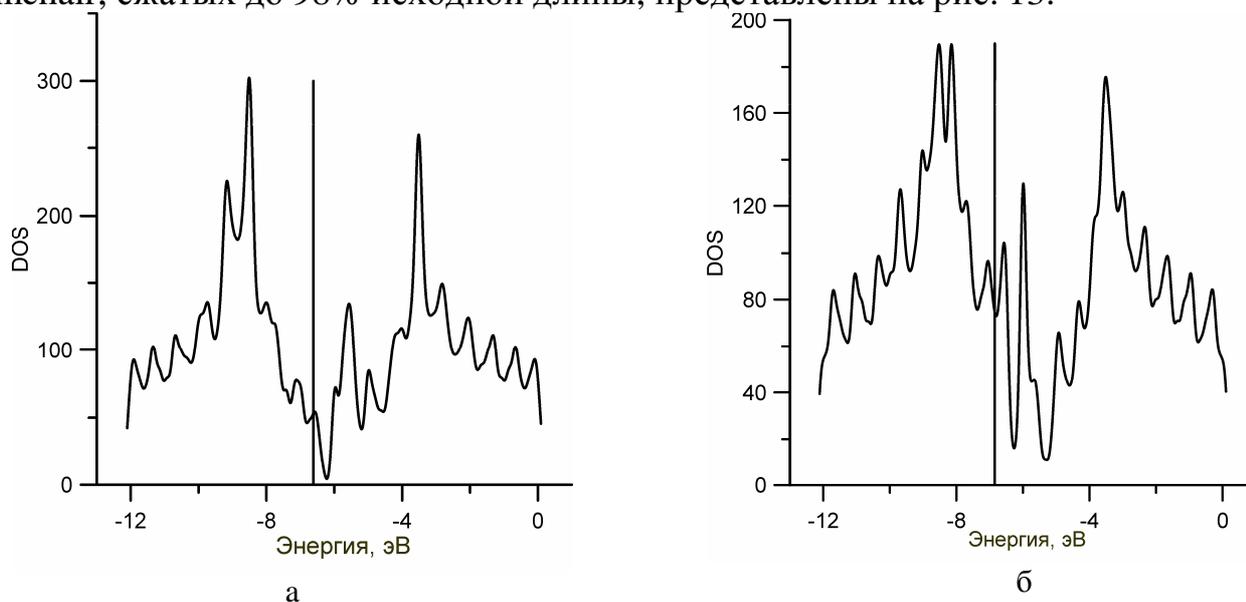


Рис. 13. Плотность π -электронных состояний двухслойного графена: а) armchair тип; б) zigzag тип.

Для деформированного двухслойного графена armchair характерно увеличение плотности состояний вблизи НОМО-LUMO уровня спектра по сравнению с плоским двухслойным графеном. Для деформированного двухслойного графена zigzag плотность π -электронных состояний вблизи энергетической щели практически не меняется по сравнению с плоским двухслойным графеном. Потенциал ионизации деформированных двухслойных графеновых наноленты составляет ~ 6.8 эВ.

Упругие свойства графеновых наночастиц исследовались с помощью эмпирического метода AIREBO. Объектом исследования были графеновые наночастицы длиной 1-5 нм и шириной 2.4 нм. В результате расчетов было установлено, что длина С-С связи в графене составляет 1.55 Å, а длина С-Н связи - 1.12 Å. В ходе исследования графеновая наночастица подвергалась осевому сжатию на 1%, 2% и 3%. При сжатии на 3% наблюдалось изменение структуры с плоской на волнообразную (рис.14). Изменение энергии деформации от величины осевого сжатия представлено на рис.15.

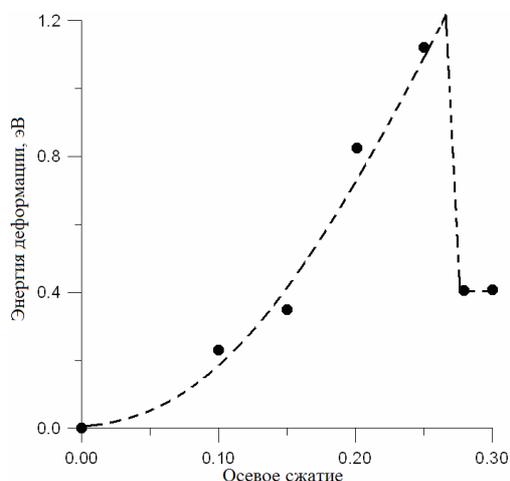
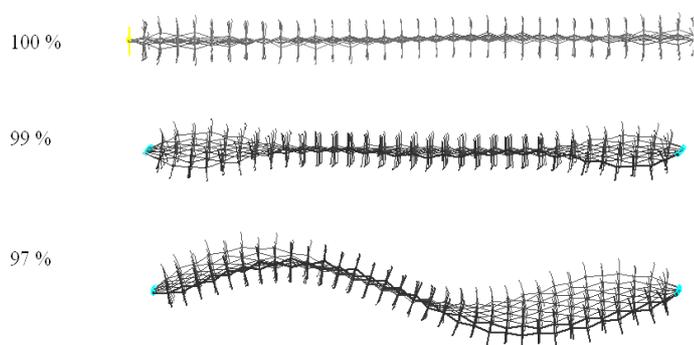


Рис. 14. Изменение атомной структуры графеновой наночастицы при сжатии.

Рис. 15. Зависимость энергии деформации от величины осевого сжатия графана.

Из графика на рис.15 следует, что энергия деформации графана увеличивается по мере сжатия по квадратичному закону. При сжатии структуры на 2.5% происходит резкий спад энергии, свидетельствующий переходе от упругой деформации к пластической.

В рамках метода DFT рассчитывался электронный спектр графеновой структуры, по которому были определены потенциал ионизации и энергетическая щель. В ходе исследования был выполнен ряд расчетов потенциала ионизации и энергетической щели при последовательном наращивании атомного каркаса графеновой частицы. В результате расчетов было установлено, что потенциал ионизации графана линейно убывает при увеличении размера структуры (рис. 16).

С наращиванием атомного каркаса графеновой частицы энергетическая щель электронного спектра также уменьшается (рис. 17). Как видно из графика на рис. 17, энергетическая щель принимает значение порядка 7 эВ, на основании чего можно заключить, что графан является хорошим диэлектриком.

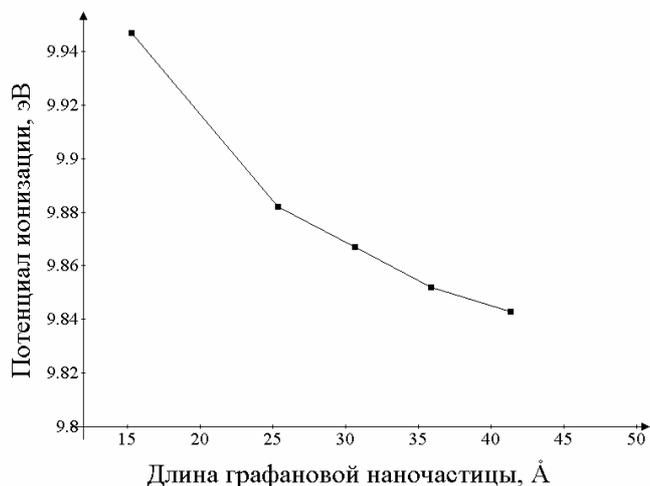


Рис.16. Зависимость потенциала ионизации от значения длины графеновой наночастицы

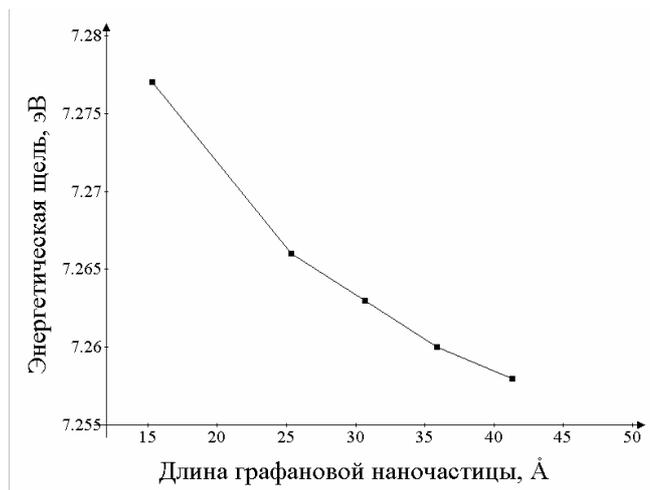


Рис.17. Зависимость энергетической щели от значения длины графеновой наночастицы

Основные результаты и выводы

1. Разработана методика расчета поля локальных напряжений, справедливость которой подтверждена адекватностью прогнозируемых эффектов действительной картине, определенной экспериментально.

2. Впервые установлено, что с увеличением кривизны поверхности графена наблюдается убывание потенциала ионизации графеновых нанолент со структурой атомной каркаса типа armchair с 6.6 эВ до 6.5 эВ.

3. Установлено, что искривленному графену более выгодно адсорбировать водород по сравнению с плоским, о чем свидетельствует экзотермический характер реакции присоединения. Энтальпия реакции хемосорбции водорода уменьшается с ростом степени кривизны поверхности графеновой наноленты.

4. На основе анализа карты напряжений установлено, что при сжатии не несколько процентов элиминирование атомов, поворот связи или разрыв С-С связей не наблюдаются. Дефект разрыва С-С связи будет происходить между атомами, локальное напряжение на которых составляет ~1.8 ГПа и больше.

5. Исследование процесса равномерного сжатия графеновых нанолент показало, что их поведение отличается от поведения сжатых пластин. Все наноленты уже при сжатии на 0.3-0.4% переставали быть плоскими, а при сжатии на 2% трансформировались в несколько волнообразных изгибов. При этом картина образования нескольких изгибов была промежуточной и уже при дальнейшем сжатии на 8-10% нанолента «выходила» на одну дугу. Количество изгибов на промежуточном этапе определяется топологией атомной сетки и длиной ленты.

6. С увеличением длины графеновой наночастицы путем наращивания атомной клетки потенциал ионизации и энергетическая щель электронного спектра уменьшаются.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, входящие в перечень изданий, рекомендованных ВАК

1. Olga E. Glukhova, Michael M. Slepchenkov Influence of the curvature of deformed graphene nanoribbons on their electronic and adsorptive properties: theoretical investigation based on the analysis of the local stress field for an atomic grid // Nanoscale 2012. Issue 11. Pages 3335-3344. DOI:10.1039/C2NR30477E.

2. O.E. Glukhova, I.V. Kirillova, O.E. Glukhova M.M. Slepchenkov The curvature influence of the graphene nanoribbon on its sensory properties // Proc. of SPIE. 2012. Vol. 8233. P. 82331B-1-82331B-6.
3. О.Е. Глухова, Р.Ю. Жничков, М.М. Слепченков Программный комплекс для нанoeлектроники // Нано- и микросистемная техника. – 2012. – № 1. С. 5-11.
4. О.Е. Глухова, И.В. Кириллова, М.М. Слепченков, В.В. Шунаев Теоретическое исследование свойств деформированных графеновых наноструктур // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. 2012. Т. 12. Сер. Математика. Механика. Информатика, вып. 4. С. 66-71.
5. О.Е. Глухова, И.В. Кириллова, И.Н. Салий, А.С. Колесникова, Е.Л. Коссович, М.М. Слепченков, А.Н. Савин, Д.С. Шмыгин Теоретические методы исследования наноструктур // Вестник СамГУ - Естественнонаучная серия. 2012. №9 (100) С. 106-117.
6. О.Е. Глухова, Слепченков М.М. Теоретическое исследование распределения локальных напряжений графеновой наноленты // Нано- и микросистемная техника.-2011.-№7.-С.2-4.
7. O.E. Glukhova, I.V. Kirillova, I.N. Saliy, A.S. Kolesnikova, M.M. Slepchenkov Design of graphene nanoparticle undergoing axial compression: quantum study // Proc. of SPIE Vol. 7910. 7 pp. doi: 10.1117/12.878678. –2011.
8. O.E. Glukhova, I.N. Saliy, R.Y. Zhnichkov, I.A. Khvatov, A.S. Kolesnikova, M.M. Slepchenkov Elastic properties of graphene-graphane nanoribbons // Journal of Physics: Conference Series 248 (2010) 012004 doi:10.1088/1742-6596/248/1/012004.
9. О.Е. Глухова, М.М. Слепченков. Электронные и упругие свойства графана – нового материал электроники: квантово-химическое и эмпирическое исследования // Нано- и микросистемная техника. – 2010. – № 8. –С.22-24.

Статьи в других изданиях

1. О.Е. Глухова, И.В. Кириллова, Р.Ю. Жничков, М.М. Слепченков, И.А. Хватов Прочностные свойства 1D- и 2D-размерных углеродных структур как наноматериала для космических технологий // Наноструктуры. Математическая физика и моделирование. - 2011. Т.5. №1. С 5-38.

Тезисы докладов

1. О.Е. Глухова, М.М. Слепченков Влияние кривизны на свойства графена Тезисы докладов VII Всероссийской конференции молодых ученых Нанoeлектроника, нанофотоника и нелинейная физика. – 2012. –С. 138-139.
2. О.Е. Глухова, И.В. Кириллова, А.С. Колесникова, М.М. Слепченков Теоретическое прогнозирование разрушения и свойств деформированных наноструктур с помощью анализа поля локальных напряжений атомной сетки Материалы IV Международной конференции "Деформация и Разрушение Материалов и Наноматериалов". Москва. 25-28 октября 2011 г.- М:ИМЕТ РАН, 2011. С. 757-760.
3. О.Е. Глухова, Слепченков М.М. Упругие и электронные свойства модифицированного графена- графана // Труды 1-й Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых "Функциональные наноматериалы для космической техники". – 2010. – С.34-49.
4. О.Е. Глухова, Слепченков М.М. Теоретическое изучение упругих и электронных свойств графана // Тезисы докладов V Всероссийской конференции молодых ученых Нанoeлектроника, нанофотоника и нелинейная физика. – 2010. –С.100-101.

Автор выражает слова искренней благодарности своему научному руководителю д.ф.-м.н. Глуховой Ольге Евгеньевне за помощь в освоении методов исследования, написании статей, а также за ценные советы и указания.

Подписано в печать 26.04.2013. Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.
Гарнитура Times New Roman. Печать RISO. Объем 1,0 печ. л.
Тираж 100 экз. Заказ № 127.

Отпечатано с готового оригинал-макета
Центр полиграфических и копировальных услуг
Предприниматель Серман Ю.Б. Свидетельство № 3117
410600, Саратов, ул. Московская, д.152, офис 19, тел. 26-18-19, 51-16-28

