

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ БИОХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ИМ. Н. М. ЭМАНУЭЛЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



КВАШНИН Дмитрий Геннадьевич

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУР НА
ОСНОВЕ ГРАФЕНА

Специальность:

02.00.04 – Физическая химия

Диссертация

на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

проф., д.ф.-м.н. Чернозатонский Л.А.

Москва

2015

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. НАНОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА.....	10
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ РАСЧЕТА	24
2.1 ТЕОРИЯ ФУНКЦИОНАЛА ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ.....	24
2.2 МЕТОД ФУНКЦИИ ГРИНА	30
2.3 МЕТОД СИЛЬНОЙ СВЯЗИ.....	33
ГЛАВА 3. СВЕРХРЕШЕТКИ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА И ГРАФАНА	37
3.1 ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	37
3.2 МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ	39
3.3 ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА.....	39
3.4 ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ	50
ГЛАВА 4. КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ НА ГРАФЕНОВЫХ НАНОЛЕНТАХ. 52	
4.1 АДСОРБЦИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА	53
4.2 ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК НА ГРАФАНОВЫХ НАНОЛЕНТАХ	57
4.3 ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ	59
ГЛАВА 5. ТРАНСПОРНЫЕ И ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА ГРАФЕНОВЫХ НАНОЛЕНТ И НАНОХЛОПЬЕВ.....	61
5.1 ВЛИЯНИЕ СИММЕТРИИ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ НА ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ.....	61
5.2 ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ НА ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА.....	67
5.3 ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ	74
ГЛАВА 6. ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ДВУХСЛОЙНОГО ГРАФЕНА.....	76
6.1 ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ.....	76

6.2	ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ ОТ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ..	79
6.3	ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ	83
ГЛАВА 7. НОВЫЕ КОВАЛЕНТНЫЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА И ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА.....		85
7.1	ВЫБОР МЕТОДА ИССЛЕДОВАНИЯ	85
7.2	ДЕКОРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ MoS_2	87
7.3	ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА И ДЕКОРИРОВАННОГО MoS_2	92
7.4	ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ	94
ВЫВОДЫ.....		95
БЛАГОДАРНОСТИ.....		97

Введение.

В последнее время, одними из важнейших материалов для изучения являются углеродные наноструктуры: фуллерены, углеродные нанотрубки, графен и структуры на их основе. Долгое время графен не рассматривался в качестве материала для экспериментального изучения, так как считалось, что он, как двумерный объект, будет нестабильным. Однако сравнительно недавно А.К. Гейму, К.С. Новосёлову и др. [1] удалось, с помощью метода клейкой ленты, отделить от графита отдельные моноатомные плоскости (графены), и изучить их уникальные свойства. За эти исследования в 2010 году им была присуждена Нобелевская премия по физике [2]. На сегодняшний день графен является одним из основных кандидатов для элементов наноэлектроники будущего, взамен кремния. Так, он может быть использован в качестве основы для транзисторов [3-5], кантиливера для атомно-силового микроскопа [6], химических сенсоров [7,8] и др.

В 2009 г. под руководством А. Гейма было проведено гидрирование графена, новый материал был назван **графаном**. Удержание графена в водородной плазме привело к присоединению атомов водорода к атомам углерода по обе стороны поверхности графена, и образованию нового двумерного СН-кристалла. Выдержка графана при температуре приводит к обратному отсоединению атомов водорода и восстановлению графена. Электронные характеристики графена меняются в зависимости от природы и концентрации, атомов и атомных групп, адсорбированных на его поверхность, что может быть использовано для производства миниатюрных газовых сенсоров. В отличие от графена (хорошего проводника), графан является диэлектриком, что делает возможным его использование в электронике.

Таким образом, предсказание и изучение структуры и свойств новых полупроводниковых наноструктур на основе графена является крайне востребованной и перспективной задачей современного материаловедения.

В данной работе с помощью квантово химических методов были детально исследованы электронные свойства частично гидрированного графена – отдельного слоя графена с периодически расположенными на нем адсорбированными атомами водорода (участками графана). Проведено исследование электронных свойств таких структур в зависимости от концентрации атомов на поверхности и их взаимного геометрического расположения.

Помимо графена, большой интерес представляют структуры на его основе, например, графеновые наноленты (ГНЛ) – узкие полосы графена нанометровой ширины. Интерес к данным структурам, прежде всего, вызван их малыми размерами и интересными электронными и механическими свойствами. Было получено, что электронные свойства графеновых нанолент находятся в зависимости от их ширины и структуры краёв (зигзаг или кресло) [9].

Оригинальной частью представленной диссертационной работы является детальное изучение процесса формирования квантовых точек на графеновых нанолентах при помощи последовательной адсорбции атомов водорода на их поверхность. Было проведено изучение изменения электронной структуры таких объектов в зависимости от геометрических параметров квантовой точки.

Интерес к квантовым точкам вызван не только особенностями их электронного спектра, но и широкой областью применения. Например, благодаря превосходству по фотостабильности и яркости флуоресценции они служат заменой традиционных люминофоров и применяются там, где требуется удобная, перестраиваемая люминесценция [10,11]. Такие объекты могут стать заменой сегодняшних элементов в полупроводниковых устройствах. Относительная легкость получения лент различных размеров позволяет использовать их уже в недалеком будущем в качестве проводящих элементов в нанотранзисторах, нанодиодах и наносхемах. В работе [12] была предложена триггерная схема, основанная только на графеновых лентах, в которой каждый

элемент образован за счет сочетания лент, вырезанных под разными углами, а также имеющих разную ширину или тип краёв.

Стоит отметить, что наличие дефектов в структуре графеновых нанолент может в значительной степени изменить (улучшить) их транспортные характеристики. В данной диссертационной работе впервые были исследованы вольтамперные характеристики графеновых нанолент, содержащих в своей структуре точечные дефекты, такие как моновакансии, дефект поворота Стоуна-Уэльса, а также участки с адсорбированными атомами водорода. Получены зависимости ВАХ от типа структурного дефекта. Улучшение транспортных характеристик позволит успешно применять ГНЛ в полупроводниковых устройствах в качестве элементов интегральных и дифференциальных схем.

Помимо транспортных характеристик, особое внимание в изучении углеродных наноструктур уделяется изучению эмиссионных свойств. Например, было показано, что углеродные нанотрубки могут успешно применяться в качестве источников холодных электронов. В представленной работе проведено изучение основной характеристики электронной эмиссии – работы выхода. Впервые проведено исследование работы выхода с графеновых нанолент и графеновых нанохлопьев и её зависимости от вида пассивации краёв, типа краёв и размера нанохлопьев. Получена слабая зависимость работы выхода от размера хлопьев (при размере хлопьев больше 3 нм). Данный факт говорит о возможности массового производства углеродных наноструктур, демонстрирующих однородные эмиссионные свойства.

Помимо наноструктур на основе монослоя графена, в представленной диссертационной работе исследуются наноструктуры на основе двухслойного графена с периодически расположенными гексагональными дырками. В силу геометрических особенностей, данные нанообъекты способны демонстрировать уникальные электронные и механические свойства. В представленной работе было впервые проведено исследование процесса формирования полых

замкнутых наноструктур на основе двухслойного графена. Изучены их электронные свойства.

В настоящее время на основе слоистых наноструктур возможно создание гетероструктур путем комбинирования слоев различного состава. Помимо графена, перспективным материалом является дисульфид молибдена (MoS_2), принадлежащий к семейству дихалькогенидов переходных металлов. Данный материал, так же как и графен, является слоистым, отдельные слои которого, могут быть получены методом механического отщепления от кристалла MoS_2 [13]. Так, в данной работе предложена новая слоистая гетероструктура на основе графена и MoS_2 , слои в которой ковалентно связаны между собой через атомы металла (молибдена). Проведено детальное изучение и сравнение методов расчёта и параметров различных псевдопотенциалов для корректного описания взаимодействия между атомами молибдена и поверхностью MoS_2 . Представлено детальное изучение их влияния на электронные свойства MoS_2 .

Теоретическое предсказание и изучение изменений электронных свойств, с применением квантово химических методов расчёта, являются крайне перспективными и полезными для понимания тенденций и экспериментального получения новых полупроводниковых наноструктур на основе графена.

Целями данной работы являются:

1. Провести моделирование атомной структуры частично гидрированного графена с различной концентрацией водорода (до 70%) на его поверхности и изучить изменения его электронных свойств в зависимости от концентрации и взаимного расположения адсорбированных атомов на поверхности.
2. Исследовать квантовые точки на графеновых нанолентах путем контролируемой адсорбции атомов водорода на их поверхность. Изучить процесс адсорбции атомов водорода на поверхность графеновых нанолент различного типа. Исследовать электронные свойства квантовых точек на графеновых нанолентах.

3. Исследовать транспортные и эмиссионные свойства графеновых нанолент и нанохлопьев в зависимости от типов дефектов и примесных атомов.
4. Провести моделирование и исследовать новые углеродные наноструктуры на основе двухслойного графена с периодически расположенными дырками. Изучить процесс образования и электронных свойств таких нанобъектов в зависимости от их геометрических параметров.
5. Изучить новые ковалентные гетероструктуры на основе графена и MoS_2 , декорированного атомами молибдена. Исследовать особенности электронных свойств.

Работа состоит из Введения, семи глав и выводов.

В **первой главе** содержится обзор литературы, посвященной изучению физико-химических свойств графена и наноструктур на его основе. Отдельное внимание уделено изучению электронных и транспортных свойств. На основании анализа литературных данных сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Во **второй главе** описаны методы и приближения, применяемые в работе.

Третья глава посвящена исследованию электронных свойств частично гидрированного графена в зависимости от концентрации и взаимного расположения атомов водорода на его поверхности.

В **четвертой главе** приведены результаты исследования процесса создания графеновых квантовых точек (ГКТ) в результате контролируемой адсорбции водорода на поверхность ГНЛ. Выполнено теоретическое моделирование изменения электронной структуры таких объектов в зависимости от размера гидрированного участка.

В **пятой главе** проведено исследование транспортных свойств кресельных графеновых нанолент и влияние точечных дефектов различного типа на их вольтамперные характеристики. Также выполнено исследование

эмиссионных свойств графеновых нанолент и графеновых нанохлопьев в зависимости от типа пассивации краёв, размера нанохлопьев и типа примесных атомов в структуре.

Шестая глава посвящена комплексному исследованию наноструктур на основе двухслойного графена с периодически расположенными гексагональными дырками. Проведено исследование процесса формирования полых замкнутых наноструктур после формирования дырок в двухслойном графене. Изучена зависимость электронных свойств от размера дырки и взаимного расстояния между ними.

В седьмой главе проведено исследование атомной структуры и процесса формирования новой гетероструктуры на основе графена и MoS_2 , слои в которой связаны ковалентно посредством атомов молибдена, находящихся между слоями. Проведен детальный анализ выбора метода расчёта и изучены процесс взаимодействия атомов молибдена с поверхностью MoS_2 и электронные свойства ковалентной гетероструктуры.

В последней главе сформулированы основные выводы работы.

ГЛАВА 1. НАНОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА

Углерод является основой для широкого многообразия структур, демонстрирующих различные свойства. Так, например кристалл алмаза является диэлектриком, нанотрубки, а также графеновые наноленты проявляют либо полупроводниковые, либо полуметаллические свойства, в зависимости от диаметра или ширины. Ковалентные sp^2 и sp^3 гибридные связи делают данные структуры очень жесткими, а в случае наноматериалов – также и эластичными. В последнее время большой интерес представляют исследования графена, двумерного материала, структура которого является основой для фуллеренов, нанотрубок, графита и графеновых лент [14].

Графен — двумерный кристалл из атомов углерода, соединенных посредством sp^2 гибридных ковалентных связей, образующих сотовидную кристаллическую структуру. Графен был получен в свободном состоянии в 2004 году [1] исследовательской группой из университета города Манчестера под руководством профессора Андре Гейма. За пионерские исследования графена А. Гейму и К.С. Новоселову в 2010 году была присуждена Нобелевская премия по физике. Графен может быть легко получен с помощью микромеханического отщепления слоёв графита при помощи простой липкой ленты (“scotch tape” method). При проведении такой процедуры определенное число раз, на клейкой ленте остаются, среди прочего, атомарные слои исследуемой поверхности. Вообще говоря, данная, простая, но эффективная методика может быть применена не только к графиту, но и к другим материалам, имеющим слоистую структуру.

Интерес к графену вызван, прежде всего, его уникальными механическими, электронными и оптическими свойствами. Так, закон дисперсии для носителей заряда в графене имеет линейный вид. Зонная структура графена состоит из зоны проводимости и валентной зоны, которые вблизи двух неидентичных точек касания в k -пространстве первой зоны Бриллюэна имеют конусообразный вид [15] (Рис. 1.1).

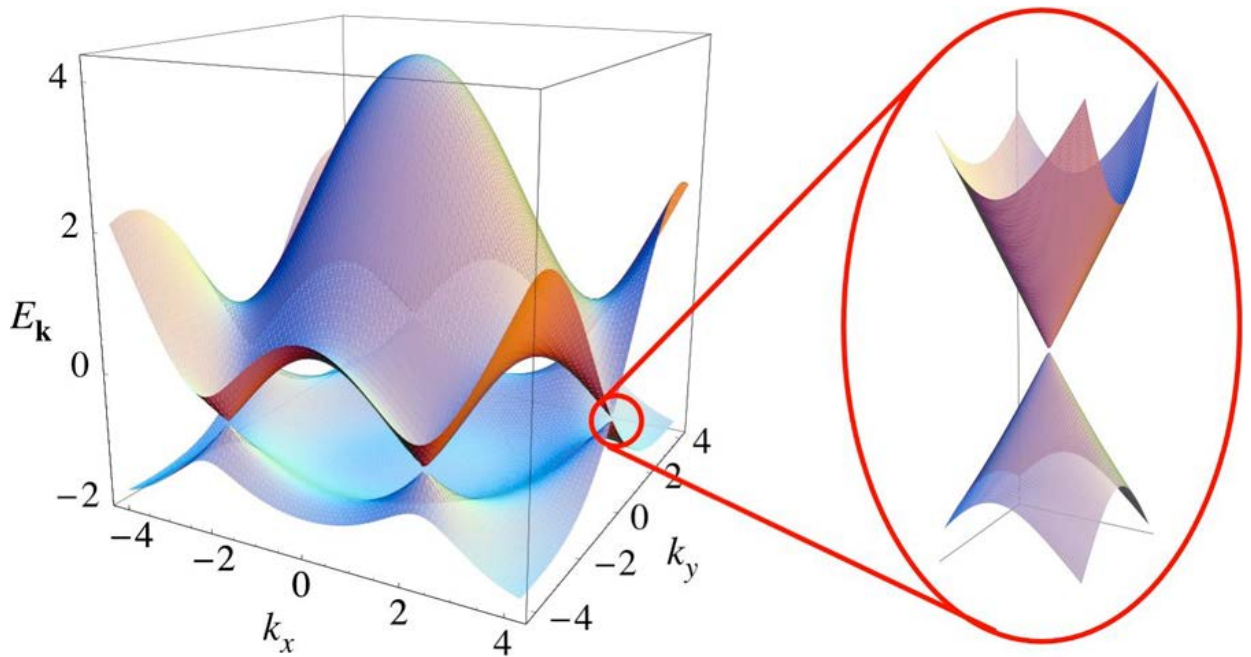


Рис. 1.1 Зонная структура $E(k_x, k_y)$ графена с характерными точками [16].

Вблизи дираковских точек волновая функция электронов описывается эффективным уравнением Дирака для безмассовых частиц, а не уравнением Шрёдингера.

Из-за специфического энергетического спектра носителей заряда в графене, проводимость не исчезает при любых положениях уровня Ферми. При отсутствии легирования, уровень Ферми находится в точке касания зоны проводимости и валентной зоны, что свидетельствует о нулевой концентрации носителей заряда. Однако расчёты показывают, что даже в отсутствие носителей заряда, проводимость идеального графена остаётся конечной из-за наличия контактов. Носители тока в графене обладают хорошей подвижностью, слабо зависящей от температуры, что означает, что транзисторы, работающие на основе графена, будут иметь высокую частоту отсечки. Так в работах [17,18] было сообщено о получении графена, подвешенного над диэлектрической подложкой, подвижность носителей заряда которого составила $2 \cdot 10^5 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

Основным препятствием в применении графена в электронике является его полуметаллическая проводимость, отсутствие запрещенной зоны, которая является необходимым параметром для применения в полупроводниковой

электронике. В связи с этим большой интерес научного сообщества вызывают исследования способов «открытия» запрещенной зоны в графене. Одним из таких методов является получение полностью гидрированного графенового листа – графана, демонстрирующего диэлектрические свойства. Графан впервые был предсказан теоретически на основе *ab initio* расчётов в работе Софо (Sofa) и др. [19] и получен экспериментально в работе Элиас (Elias) и др. [20]. Об успешном гидрировании графена также было сообщено экспериментально [21,22]. На возможность такой перестройки электронных свойств было указано в теоретических работах, где был изучен графен с химически адсорбированными атомами водорода на поверхности [23-28]. Помимо возможности получения полностью гидрированного графена, в данных работах было показано, что процесс гидрирования графенового листа является обратимым, таким образом, делая графан потенциальным кандидатом для создания материалов для хранения водорода. Поскольку при гидрировании графен переходит в диэлектрическое состояние, то открываются новые возможности для изучения природы переходов металл-диэлектрик в наноструктурах на основе графена.

Электронные свойства графена могут быть модифицированы, например, посредством внесения в структуру графена дефектов, таких как вакансий [29-32] или посредством химической адсорбции атомов на поверхность графена [27,28,33-35]. В одних из первых работ по исследованию свойств гидрированного графена проводились исследования взаимодействия водородного газа с поверхностью графена [36,37]. Данными исследователями было показано, что термодинамически и кинетически предпочтительными позициями расположения атомов водорода являются те, которые соответствуют чередованию атомов водорода сверху и снизу поверхности графена. Более того, электронные свойства графена могут очень сильно меняться даже при частичном гидрировании его поверхности. Было показано, что адсорбция всего одного атома водорода на поверхность графена площадью $\sim 2 \text{ нм}^2$ может

открыть запрещенную зону до 0.45 эВ [33]. Адсорбция водорода в виде линий [33,35] меняют его электронные свойства в зависимости от расстояния между линиями. Такие линии разделяют графеновый лист на отдельные, практически независимые друг от друга графеновые полосы и формируют электронные волноводы имеющие локальную запрещенную зону, зависящую от расстояния между линиями. Важно заметить, что, в результате экспериментального синтеза графана [20], была получена структура со значением проводимости выше ожидаемой, что может быть объяснено частичным гидрированием поверхности графена. В работе [38] был синтезирован частично гидрированный графен, запрещенная зона которого так же меньше, чем у графана.

В настоящее время существует лишь ограниченное количество сообщений об исследовании и объяснении поведения электронных свойств частично гидрированного графена. Было показано, что в процессе роста графана на графене (посредством увеличения количества адсорбированных атомов на поверхности графена) ширина запрещенной зоны данной структуры увеличивается монотонно [39,40]. Однако, опубликованные недавно работы [27,28,41,42] говорят о более сложном поведении запрещенной зоны.

Еще одним методом получения запрещенной зоны в графене является формирование графеновых нанолент путем разрезания графенового листа на узкие полосы (шириной около 1 нм) с помощью метода электронной литографии [43] или путем самоорганизации отдельных молекулярных групп [44,45]. Существуют основания полагать, что именно эти структуры станут основой для наноэлектронных схем будущего, которые могут быть использованы в качестве элементов нанодиодов и нанотранзисторов, а также элементов спинтроники [46-49]. Оценки показывают, что ГНЛ за счет размерных эффектов имеют запрещенную зону, достаточную для использования в полупроводниковой электронике. Необходимо заметить, что полупроводниковые свойства графеновых лент проявляются только до ширины

структур ~ 10 нм, причем запрещенная зона лент падает пропорционально их ширине [9].

Важно отметить родственность между углеродными нанотрубками и графеновыми нанолентами, которая подчеркивается их схожей классификацией [9,50]. Стоит напомнить, что структура нанотрубок описывается двумя целыми числами (n,m) , указывающими координаты шестиугольника, который в результате сворачивания графеновой плоскости должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат. Однослойные нанотрубки делятся на подвиды типа "armchair" (n,n) или «кресельные», типа "zigzag" $(n,0)$ или «зигзагные», и хиральные (n,m) , где $n > m$. Структуры нанотрубок, отвечающие конфигурациям «кресло» и «зигзаг» показаны на Рис. 1.2 а.

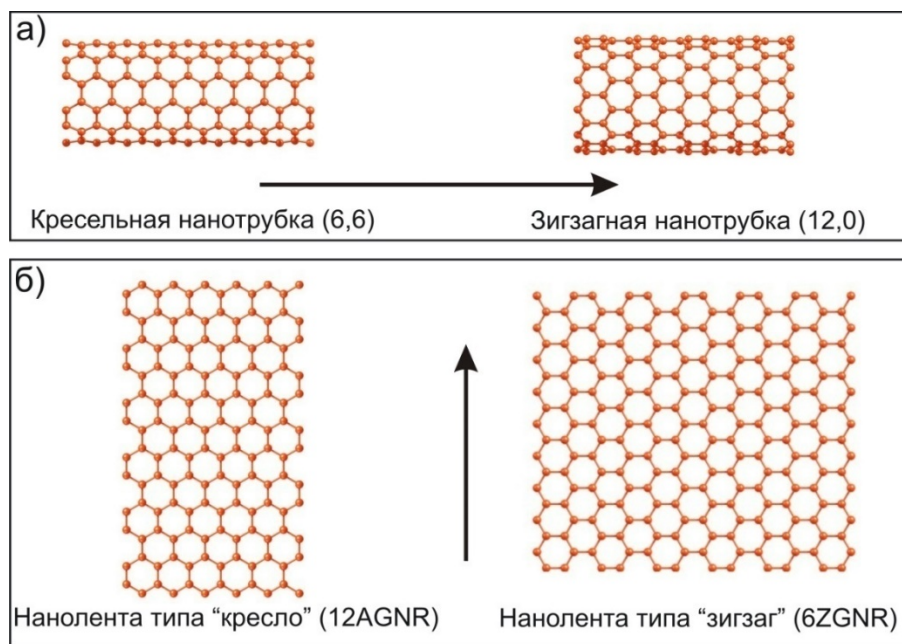


Рис. 1.2 Сравнение классификаций углеродных нанотрубок и графеновых нанолент: а) слева – нанотрубка типа «кресло», индексы (6,6), справа - типа «зигзаг», индексы (12,0); б) слева – лента типа «кресло», индекс 12 (12AGNR), справа – типа «зигзаг», индекс 6 (6ZGNR). Стрелкой обозначено периодическое направление структур.

Графеновые ленты также разделяются на подвиды «кресло» (AGNR) и «зигзаг» (ZGNR), однако в данном случае они относятся к тому или иному типу в зависимости от формы краев, а не сечения, как в случае углеродных нанотрубок. Наиболее распространенные виды нанолент – зигзагнутого и кресельного, показаны на Рис. 1.2 б. Они имеют только один индекс, пропорциональный ширине ленты, в случае ленты типа «зигзаг» он равен числу атомов, а в случае «кресельного» типа – числу димеров C_2 , укладываемых на поперечном срезе ленты.

Следует заметить, что обычно исследуются ленты с пассивированными краями (обычно атомами водорода). В случае нанолент с пассивированными краями классификация остается той же, т.е. определяется только количеством атомов углерода.

Для описания электронных свойств графеновых нанолент удобнее всего применять приближение сильной связи для π -электронной системы. Данный метод корректно предсказывает качественное поведение запрещенной зоны наноструктур на основе графена (нанотрубки и наноленты). Основываясь на этом методе, в пионерских работах [51,52] была предсказана зависимость запрещенной зоны углеродных нанотрубок от способа их свертки, которая затем была подтверждена экспериментально. Однако метод сильной связи не учитывает геометрических особенностей реальных структур, которые иногда заметно меняют электронные свойства систем. Так, например, было экспериментально установлено, что углеродные нанотрубки малого диаметра проявляют полуметаллические свойства, в то время как метод сильной связи предсказывал полуметаллическое строение зонной структуры [53]. Данное разногласие обуславливается сильной деформацией атомной геометрии в результате высокой кривизны структуры [53].

Факт зависимости величины запрещенной зоны ГНЛ (а также графеновых дорожек в графене) от размера структуры позволяет предположить возможность конструирования на их основе гетероструктур и гетеропереходов.

Ленты, имеющие грани смешанного типа по предсказанию группы Скуцери [54], должны иметь более сложное поведение запрещенной зоны в зависимости от ширины и формы граней.

Помимо модификации краёв наноленты, сильное влияние на электронные и транспортные свойства может оказать химическая адсорбция сторонних атомов и атомных групп на поверхность нанолент, а также внесения примесных атомов непосредственно в атомную структуру нанолент. Теоретически было предложено, что атомы металла, встроенные в решетку наноленты могут в значительной степени улучшить эмиссионные характеристики ленты [55], что также было подтверждено экспериментально [56]. Электронные и магнитные свойства нанолент значительно зависят от того, кресельную или зигзагную форму имеют их края. Обычно в исследованиях предполагается, что края нанолент пассивированы атомами водорода, так что вся структура остается sp^2 гибридизованной. Однако наличие на краях наноленты других радикалов может в значительной степени повлиять на электронные свойства структуры. В большей степени это касается нанолент с зигзажной формой краёв, поскольку именно на них возможна концентрация спиновой плотности [49].

Учитывая все вышесказанное, во всем мире проводятся интенсивные исследования физико-химических свойств графена, в частности, значительные усилия сосредоточены на изучении механизмов переноса заряда и соответствующих транспортных характеристик графена и структур на его основе. Эти исследования имеют фундаментальный научный интерес, поскольку они открывают уникальную возможность изучения транспортных свойств двумерных объектов. Подобные исследования также важны и с практической точки зрения - значения транспортных характеристик определяют характер переноса заряда в таких системах и накладывают ограничения на величину предельного тока эмиттеров и других нанoeлектронных устройств.

Так, одной из важнейших транспортных характеристик является вольт-амперная характеристика (ВАХ). ВАХ – это зависимость тока от приложенного

к элементу напряжения или зависимость падения напряжения на элементе от протекающего через него тока. ВАХ в основном используется для определения основных параметров элемента или объекта и его поведения в электрической цепи.

Благодаря зависимости проводимости графеновых лент от размера, они представляют интерес для применения в нанoeлектронике. На основе графеновых нанолент был разработан полевой транзистор [57-59] с частотой отсечки вплоть до 155 ГГц [60]. Также были высказаны предположения о возможном использовании ГНЛ в качестве элемента памяти цифровых устройств [61] или химического сенсора [12]. Относительная легкость получения лент различных размеров позволяет использовать их уже в недалеком будущем в качестве проводящих элементов в нанотранзисторах, нанодиодах и наносхемах (Рис. 1.3).

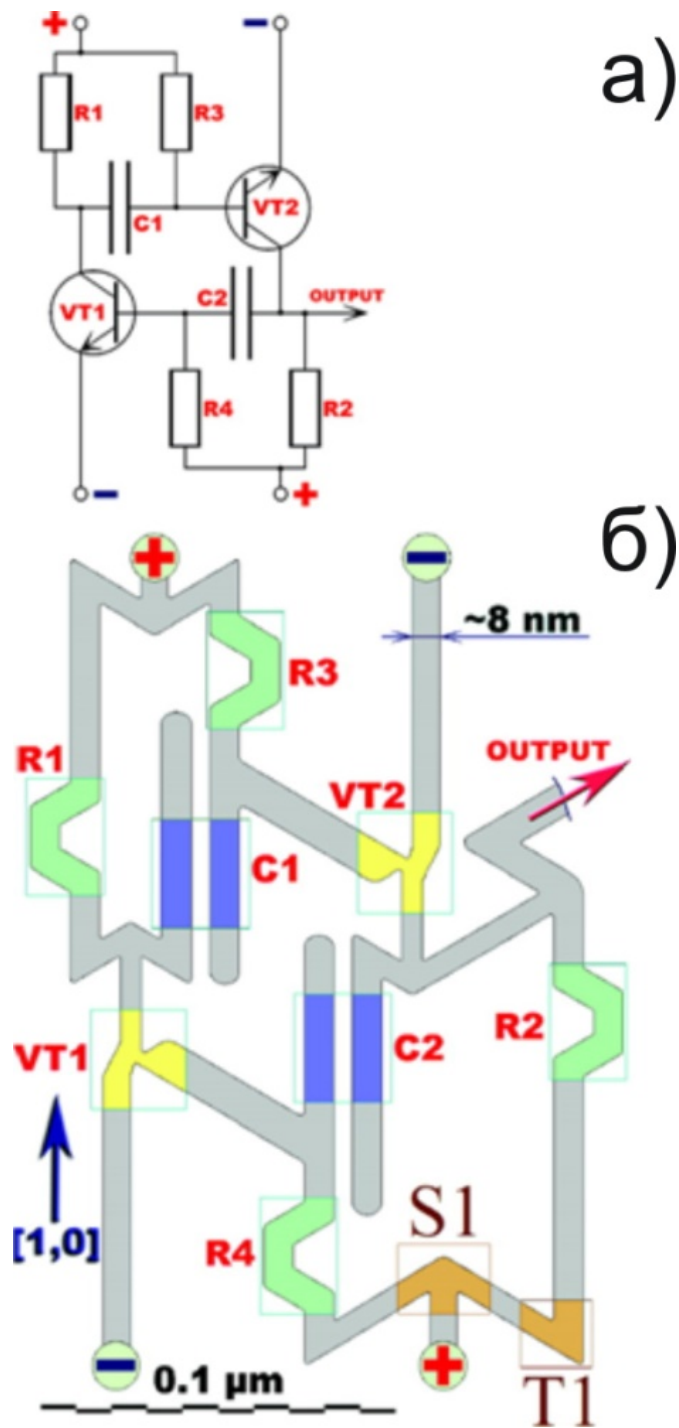


Рис. 1.3. Триггерная схема (а) и ее реализация на графеновых нанолентах (б) [12]

В работе [12] была предложена триггерная схема, основанная только на графеновых лентах, в которой каждый элемент образован за счет сочетания лент вырезанных под разными углами, а также имеющих разную ширину или тип граней. Например, полевые транзисторы в такой схеме состоят из

зигзажных лент с короткими включениями из кресельных ГНЛ, представляющими собой металлические каналы, включенными между стоком и истоком, играющими роль базы (VT1 и VT2). Соединение лент в таких схемах будет играть важную роль. Например, ленты, соединенные под 120° , как в областях S1 и T1, будут пропускать ток практически без отражения, в то время как ГНЛ, соединенные под 60° (области R1, R2, R3, R4), будут играть роль сопротивления, т.к. будут ослаблять течение тока примерно в 5 раз, на одном стыке. Также ослабления тока можно добиться путем резкого уменьшения ширины ленты [12]. Важно отметить, что симметрия в атомной структуре нанообъектов также играет определяющую роль в их свойствах. Асимметрия в углеродных нанотрубках [62] и графене [12] играет важную роль в балансе обратного тока, что вызывает изменение знака напряжения. Аналогичные изменения могут вызвать механические напряжения [63].

Углеродные наноструктуры также являются перспективным материалом для применения в области электронной эмиссии, в качестве источника электронов. Вскоре после экспериментального наблюдения углеродных нанотрубок в 1991 году [64], в работах [65-67] было получено, что углеродные нанотрубки отлично подходят в качестве источника холодных электронов. Однако, несмотря на успешную реализацию [68] и высокую эффективность таких наноструктур, сложным остается процесс получения больших массивов углеродных нанотрубок с однородными эмиссионными свойствами.

Помимо углеродных нанотрубок, успешное применение в качестве элементов высокочастотных транзисторов [59], тачскринов [69], сенсоров [70], супераккумуляторов [71] и др. [70] уже нашел графен. Также, недавно, отдельные листы графена были рассмотрены в качестве источника электронной эмиссии [72,73]. Основной эмиссионной характеристикой является работа выхода, которую можно определить как минимальное значение энергии, необходимое для удаления электрона с поверхности наноструктуры на бесконечно далекое расстояние, которое численно определяется как разность

между значением энергии Ферми и значением энергии вакуума. Так, в случае идеального листа графена, значение работы выхода было определено равным 4.60 эВ [74], что подтверждается также и теоретическими оценками с помощью теории функционала электронной плотности (4.48 эВ [75] и 4.49 эВ [76] в случае приближения локальной электронной плотности и приближения обобщенного градиента, соответственно), что является довольно высоким значением. В связи с этим, снижение работы выхода с поверхности графеновых наноструктур является перспективной задачей для их успешного применения в области полевой электронной эмиссии. Как известно из теории Фуулера-Нордгейма [77], снижения значения работы выхода на 1 эВ приводит к увеличению тока эмиссии более чем на два порядка. Работа выхода с графена также может контролироваться с помощью приложения внешнего электрического поля. Также стоит отметить, что допирование графена атомами определенного типа может, также, привести к значительному улучшению эмиссионных характеристик (снижению работы выхода). В теоретических работах [55,78] было предсказано, что атомы металлов могут сильно уменьшить значение работы выхода с наноструктур на основе графена, что позднее было подтверждено экспериментально [56]. В работе [79] было получено, что допирование атомами цезия (Cs) пяти слоёв многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) приводит к снижению работы выхода с 4.8 эВ до 3.8 эВ, в зависимости от концентрации допируемых атомов. В случае же одностенных углеродных нанотрубок, работа выхода снижается с 3.1 эВ до 2.4 эВ [80].

Стоит отметить, что электронная эмиссия имеет место, в основном, с границ графеновых наноструктур [81], и поэтому наличие границ необходимо для улучшения эмиссионных свойств. Экспериментально было получено снижение значения работы выхода для графеновых нанохлопьев диаметров до 10 нм [82]. Возможность относительно простого производства графеновых нанохлопьев с атомарной точностью позволяет говорить о возможном

применении таких наноматериалов в области полевой электронной эмиссии в ближайшем будущем.

С наличием краёв встает вопрос об их пассивации различными атомами и атомными группами, что также может сильно влиять на эмиссионных характеристиках материала. В работе [83] теоретически было показано, что работа выхода с графеновых нанолент типа «кресло» в зависимости от типа функциональных групп на краях варьируется от 4.1 эВ (пассивация водородом) до 4.6 эВ (кислородная пассивация).

Кроме монослоя графена, особое внимание исследователей привлекает двухслойный графен [84]. Также как в случае монослоя графена, двухслойный графен является полуметаллом, но, в отличие от графена, его зона проводимости соприкасается с валентной зоной согласно квадратичному закону [85]. Таким образом, вопрос «открытия» запрещенной зоны в двухслойном графене, также как и в монослое, до сих пор остается открытым. Открыть запрещенную зону в двухслойном графене можно аналогичными способами, как в случае с монослоем графена: разрезание двухслойного графена на узкие ленты, адсорбция сторонних атомов и атомных групп на поверхность [33,35,86]. Однако, стоит заметить, что при этом формируются области рассеяния носителей заряда. Запрещенную зону можно получить с помощью приложения внешнего электрического поля [87], но, получаемая при этом величина, является очень маленькой и недостаточной для применения в качестве элементов полупроводниковых устройств.

Перспективным путём открытия запрещённой зоны в графене является создание периодически расположенных нанопор. Предсказано, что такой периодический массив дырок в решетке графена трансформирует его из полуметалла в полупроводник с изменяемой величиной запрещенной зоны, зависящей от периода расположения дырок и их размера [88-90]. Создание периодических нанопор было экспериментально реализовано различными методами [91-95], что также согласуется с теоретическими

предсказаниями [31,88,89,96-98]. Исследование транспортных характеристик показывают, что такие материалы обладают шириной запрещенной зоны около 100 мэВ и значением отношения интервалов времени работы и простоя (ON-OFF ratio) до 10, что является крайне перспективными показателями для применения таких объектов в нанoeлектронике [99,100].

В случае монослоя графена, такие дырки приводят к формированию областей рассеивания, однако стоит заметить, что в случае двухслойного графена, граница дырок соседних слоев могут соединяться друг с другом (как было показано в нескольких экспериментальных работах по изучению формирования полых наноструктур после облучение двухслойного графена электронным пучком [101-104]). Таким образом, становится возможным получение двухслойных полых наноструктур без прерывания углеродной sp^2 поверхности (без присутствия краёв). Такие наноструктуры могут быть описаны как соединения плоской структуры графена с углеродными нанотрубками малой кривизны. Эффекты, связанные с малой кривизной, формируют области локальной гибридизации, которые могут демонстрировать новую физику, дающую новую возможность для применения наноструктур на основе двухслойного графена в нанoeлектронных устройствах.

Стоит отметить, что открытие графена [1] привело к появлению новой области развития двумерных наноматериалов. Как уже было замечено выше, отсутствие запрещенной зоны в графене делает затруднительным его применение в качестве элементов полупроводниковых устройств. Таким образом, целесообразным является поиск, синтез и исследование новых двумерных материалов имеющих полупроводниковую проводимость. На сегодняшний момент наиболее развивающейся областью двумерных материалов является исследование дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ), в частности MoS_2 . Структура таких кристаллов является слоистой, в которой слои связаны между собой слабой Ван-дер-Ваальсовой связью, что объясняет анизотропию свойств данных материалов. Тот факт, что кристаллы

данного состава могут быть расщеплены до монослоев, например, с помощью метода микромеханического расщепления [13], делает ДПМ крайне перспективными материалами, как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. Кристалл MoS_2 является полупроводником с запрещенной зоной ~ 1.6 эВ, зависящей от толщины кристалла.

Свойства поверхностей ДПМ являются крайне важными в связи с тем, что отдельные атомные слои ДПМ являются частью нового поколения двумерных (2D) гетероструктур. Применимость ДПМ в качестве основных компонент гетероструктур обеспечивается за счет высокой химической стабильностью и полупроводниковых свойств. [105] Однако, стоит отметить, что адсорбция сторонних атомов на поверхность ДПМ может привести к существенным изменениям свойств данного материала. К примеру, адсорбция атомов Li на поверхность MoS_2 или WS_2 может привести к трансформации полупроводниковой 2H-фазы в металлическую 1T-фазу [106-109], в то время как, для случая переходных металлов 5 группы таблицы Менделеева, взаимодействие с атомами лития приводит к обратной трансформации [110]. Также важно отметить, что адсорбция атомов металла на поверхность ДПМ должна в значительной степени влиять на их электронные свойства. Более того, экспериментально было показано, что вокруг адсорбированных атомов рения на поверхности MoS_2 происходит агломерация примесных атомов углерода, образующих стабильные шестичленные кластеры [111].

Принимая во внимание вышесказанное, можно сделать вывод о возможном пути создания слоистых ковалентно связанных гетероструктур, слои в которых будут связаны между собой сильной ковалентной связью посредством атомов металлов, находящихся между слоями. Такая функционализация также приведет к улучшению механических характеристик, связанных со сдвиговыми деформациями.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ РАСЧЕТА

2.1 Теория функционала электронной плотности

Наиболее удобным, с точки зрения квантовой химии, является метод расчета структуры и свойств молекул, который использовал бы информацию только о конфигурации электронных оболочек атомов, составляющих систему. Реализация такого метода позволила бы исследователям предсказывать существование и свойства новых материалов, еще не полученных в эксперименте.

Ab initio, т. е. первопринципные методы, используют вышеописанный принцип, однако из-за высокой сложности расчета, в них также применяются некоторые приближения, которые не позволяют применять эти методы для исследования абсолютно любых систем. При этом точность расчета в большинстве случаев довольно высока. Так, например, с помощью *ab initio* методов были успешно предсказаны структура и свойства внутреннего ядра Земли, состоящего в основном из железа [112].

После формулировки одночастичного самосогласованного подхода для движения электрона в молекулярных и кристаллических структурах, основой молодой науки - квантовой химии, а также физики твердого тела стало нахождение решения уравнения Шредингера для электрона, движущегося в самосогласованном потенциале V_{eff} , создаваемом остальными электронами и ядрами окружающих атомов:

$$\left(-\frac{\Delta}{2} + V_{eff}(\vec{r})\right)\Psi_m = \varepsilon_m \Psi_m. \quad (1)$$

Вначале, в соответствии с приближением, предложенным Хартри, данный потенциал определялся как сумма электростатических взаимодействий данного электрона со всеми другими электронами (отталкивание) и со всеми ядрами окружающих атомов (притяжение):

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ex}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \quad (2)$$

где $\rho(\vec{r}')$ - суммарная электронная плотность в точке \vec{r}' . В этом приближении полностью игнорируются корреляционные эффекты, а также чисто квантовое свойство неразличимости частиц-электронов, являющихся фермионами. Известно же, что в соответствии с законами квантовой механики неразличимые частицы при их электростатическом взаимодействии могут к тому же еще меняться местами. При этом в матричных элементах дополнительно появляется общий множитель, равный -1 для фермионов (фермионная петля). Из-за этого множителя между электронами возникает дополнительное притяжение, полностью игнорируемое в приближении Хартри. Это игнорирование обменного взаимодействия часто приводило к большим погрешностям в определении свойств объекта, особенно в случае небольших молекул.

Приближение Хартри – Фока частично устранила данный недостаток путём ввода обменного члена в уравнение Хартри – Фока, которое, впоследствии перестало быть линейным относительно Ψ_m . Нелинейность уравнения Хартри-Фока стало большой проблемой при их решении при разложении по любым базисным функциям. В связи с этим, данный метод оказался очень медленным и применяется обычно только для небольших молекул. Вычислительная шкалируемость (количество числовых операций) для него обычно составляет N^4 , где N – число базисных функций (или атомов).

Из-за описанных выше проблем появилась необходимость в подходе, в котором квантовое свойство обмена, вместе с корреляционными эффектами вычислялось бы иначе, не приводя к нелинейным уравнениям типа Хартри – Фока. Первой теорией, показавшей путь решения данной проблемы, явилась теория Томаса – Ферми, впервые предложенная в [113,114]. Стоит отметить, что, хотя в ней не учитывался обмен, но, тем не менее, был показан метод нахождения кинетического вклада в гамильтониан без явного решения уравнения Шредингера.

Теория Томаса–Ферми гласит, что любая молекулярная или кристаллическая структура представляется в виде электронной жидкости с включенными в нее ядрами атомов. При этом считается, что электроны являются полностью делокализованными (их волновые функции являются комбинацией плоских волн). Также постулируется принцип о том, что все применимые уравнения для случая, когда электроны движутся на фоне однородно размазанного положительного заряда (модель желе или случай однородного распределения), остаются справедливыми и для случая, когда однородный положительный фон заменяется потенциалами ядер в виде δ -функций. Для однородного распределения и для обеспечения принципа минимума энергии при выполнении принципа Паули электроны в импульсном пространстве должны заполнить все состояния, вплоть до квазиимпульса Ферми k_F .

Плотность однородного электронного газа имеет следующий вид [115]:

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} (2\varepsilon_F)^{3/2}. \quad (3)$$

Минимизируя функционал полной энергии системы, при условии, что общее число электронов остаётся неизменным и используя метод неопределенных множителей Лагранжа, можно получить уравнение Томаса–Ферми [114-116]

$$\frac{5}{3} C \rho(\vec{r})^{2/3} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ex}(\vec{r}) - \lambda = 0 \quad (4)$$

где λ можно ассоциировать с химическим потенциалом системы.

Ранее теория ТФ достаточно широко использовалась, так, например, она была подробно рассмотрена в обзорах [117,118]. Также в работах [119,120] были изучены некоторые аспекты данного приближения. В частности, там было показано, что теория Томаса – Ферми является точной в случае предела бесконечных зарядов ядер.

Введя следующие обозначения:

$$\gamma = \left(\frac{3}{5} \frac{1}{C} \right)^{3/2} \quad (5)$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ex}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \quad (6)$$

и выразив из уравнения ТФ $\rho(\vec{r})$, получим:

$$\rho(\vec{r}) = \gamma (\lambda - V_{eff}(\vec{r}))^{3/2}. \quad (7)$$

Таким образом, между электронной плотностью и внешним потенциалом существует взаимно однозначное неявное соотношение.

Теория ТФ с достаточной точностью описывает некоторые качественные характеристики, такие как полные энергии атомов, но практически бесполезна в вопросах, включающих в себя рассмотрение валентных электронов, так как из нее не следует наличие химической связи.

Важно то, что выражение (7) сформулировано в терминах электронной плотности, а не волновых функций, как в уравнениях теории Хартри – Фока. Теория Томаса – Ферми, несмотря на свою простоту и явные недостатки, формулирует важный вывод: электронная плотность $\rho(\vec{r})$ может полностью характеризовать систему. Действительно, подставив $\rho(\vec{r})$ в (7), то можно получить $\lambda - V_{eff}(\vec{r})$. Кроме того, проинтегрировав плотность $\rho(\vec{r})$ по объему, можно получить полное число электронов. Таким образом, физическая система полностью характеризуется заданной электронной плотностью $\rho(\vec{r})$ [116].

Теория Хоэнберга-Кона

Теория Томаса – Ферми подтолкнула Кона и Хоэнберга к разработке теории функционала плотности – Density Functional Theory (DFT), [121] за которую впоследствии Кон был удостоен Нобелевской премии по химии в 1998 г.

Суть работы состоит в том, что все свойства электронной структуры системы в невырожденном основном состоянии полностью определяются ее электронной плотностью:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_m^{\text{occup}} |\psi_m(\vec{r})|^2, \quad (8)$$

где сумма идет по всем низшим занятым состояниям, $\psi_m(\vec{r})$ – волновая функция электрона.

Как известно, система из N электронов (в адиабатическом приближении) описывается следующим гамильтонианом:

$$\hat{H} = \sum_i^N \left(-\frac{\Delta_i}{2} \right) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_k \frac{Z_k}{r_{ik}}. \quad (9)$$

Основное состояние определяется путем минимизации функционала энергии $E[\psi]$:

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}. \quad (10)$$

Член $V_{ex}(r_i) = \sum_k \frac{Z_k}{r_{ik}}$ и количество электронов N полностью определяют все

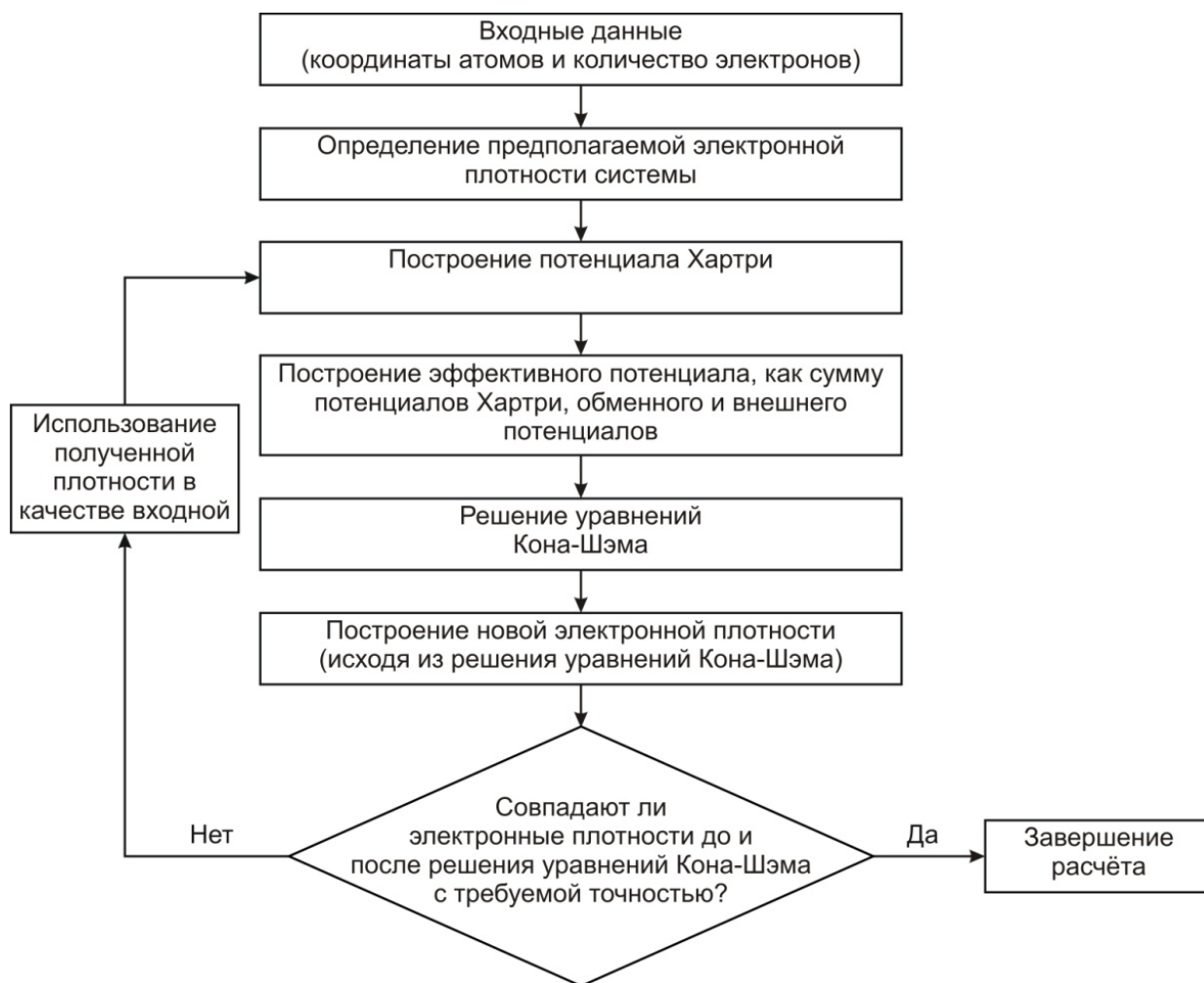
свойства системы для основного состояния.

Первое положение теоремы Хоэнберга и Кона состоит в том, что плотность $\rho(\vec{r})$ основного состояния связанной системы взаимодействующих электронов в некотором внешнем потенциале $V_{ex}(\vec{r})$ однозначно определяет этот потенциал. [122]

Основная цель теории функционала плотности — при описании электронной подсистемы заменить многоэлектронную волновую функцию электронной плотностью. Это ведет к существенному упрощению задачи, поскольку многоэлектронная волновая функция зависит от $3N$ переменных — по 3 пространственных координаты на каждый из N электронов, в то время как плотность — функция лишь трёх пространственных координат.

Алгоритм расчета с помощью теории функционала плотности

На следующей блок-схеме представлен алгоритм расчета с помощью метода теории функционала плотности:



В качестве входных данных задаются координаты атомов, заряды ядер, полное число электронов. В случае использования метода псевдопотенциалов задается также форма псевдопотенциала для всех различных типов атомов в системе. Если в качестве базисных функций используются плоские волны, необходимо проверять результаты расчета, поскольку они зависят от многих параметров: энергии обрезания, числа k -точек при интегрировании зоны Бриллюэна и др.

Далее задается первоначальная электронная плотность. Она может быть получена как сумма зарядов заданной первоначальной атомной конфигурации (нейтральные атомы и т. д.) или из предварительных полуэмпирических расчетов.

Следующим этапом является построение потенциала Хартри, которое может быть осуществлено с помощью решения уравнения Пуассона

$$\Delta W_H(\vec{r}) = -4\pi\rho(\vec{r}). \quad (11)$$

После этого для заданной электронной плотности строится обменный потенциал равный вариации обменно-корреляционного функционала:

$$W(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})}.$$

Определив все составные части, происходит построение эффективного потенциала: $V_{eff}(\vec{r}) = V_{ex}(\vec{r}) + W(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'$

Если интегральная разница между полученной плотностью и плотностью на предыдущей итерации по модулю больше, чем заданное изначально значение, процедура решения повторяется до сходимости.

2.2 Метод функции Грина

Для расчета зонных структур с учетом электрон-электронного взаимодействия в задаче многих тел часто применяют метод функций Грина. Действительно, наличие информации о функции Грина системы позволяет проводить расчеты, как основного электронного состояния, так и возбужденных состояний системы. Функция Грина может быть рассчитана путём решения уравнения Дайсона, представляющего собой бесконечную цепочку нелинейных интегральных уравнений, аналогичную цепочке уравнений для корреляционных функций статистической механики. Последние могут быть получены из уравнений Швингера [123], с уже известной собственной энергией системы, рассчитанной с помощью ранее описанной теории функционала электронной плотности.

Расчет собственной энергии для реальных систем, например кристаллов, является сложной процедурой, для решения которой требуется вводить определенные приближения.

Одним из таких приближений является GW приближение, названное так исходя из математического определения собственной энергии:

$$\Sigma = G \cdot W, \quad (12)$$

где G - функция Грина, W - обменный потенциал Хартри-Фока.

GW-приближение моделирует собственную энергию квазичастиц произведением функции Грина и обменного потенциала Хартри-Фока. GW-приближение хорошо описывает зонную структуру диэлектриков и полупроводников, имеет хорошее согласие с экспериментальными данными.

Расчет проводящих и транспортных свойств исследуемой системы проводится по следующей схеме:

Вся исследуемая система разделяется на две области:

1. Область рассеяния
2. Область электродов (левый и правый электроды)

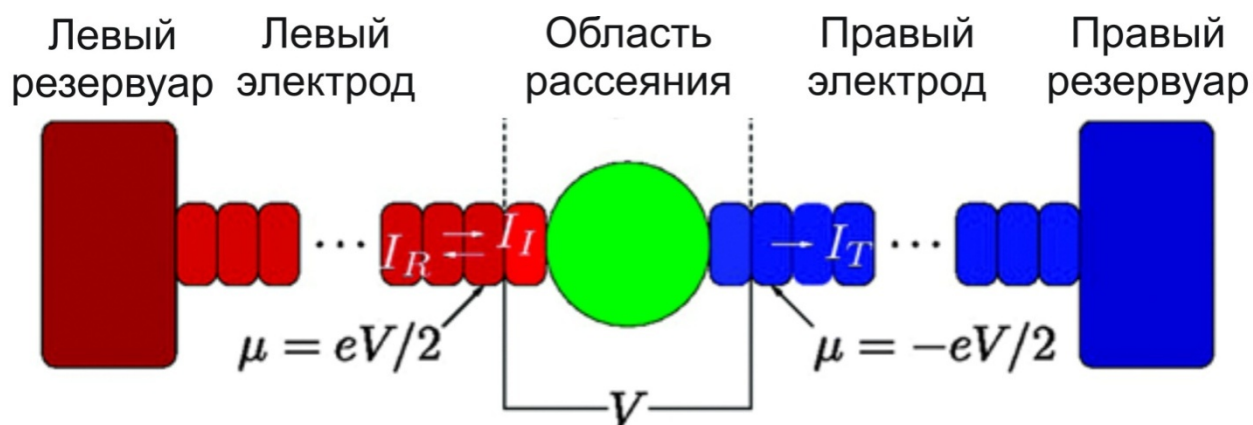


Рис. 2.1. Схема расчёта транспортных свойств системы с двумя электродами

В данном приближении для расчета транспортных свойств системы используется обобщенный формализм неравновесных функций Грина [124] (NEGF – Nonequilibrium Green’s Function). Данный метод удобен для описания неперiodических систем (без использования периодических граничных условий). Идеей метода является использование молекулярных орбиталей и собственных значений, полученных с помощью теории функционала электронной плотности, для хорошего описания области рассеяния. Для описания области электродов необходимо видоизменить Гамильтониан:

$$H = \sum_{l_n} \varepsilon_{l_n} c_{l_n}^+ c_{l_n} + \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} d_{\alpha}^+ d_{\alpha} + \sum_{l_n \alpha} (V_{l_n \alpha}^{\alpha} c_{l_n} d_{\alpha} + V_{l_n \alpha}^{\alpha} c_{l_n}^+ d_{\alpha}^+), \quad (13)$$

где $c_{i_n}^+(c_{i_n})$ - операторы рождения (уничтожения) для электрона с энергией ε_{i_n} , для l -ого электрода ($l = L, R$); $d_\alpha^+(d_\alpha)$ - оператор рождения (уничтожения) для электрона в области рассеивания с энергией ε_α . Индексы n и α - квантовые числа для описания собственных состояний.

Потенциал V , приложенный между двумя электродами, может вызывать ток I , текущий через систему. Соотношение между током и напряжением можно записать через проводимость:

$$\tilde{G} = \frac{I}{V}, \quad (14)$$

Общее выражение для тока было получено Мейером и Вингрином [125] в рамках формализма неравновесных функций Грина [126]. В данном случае выражение для тока будет выглядеть следующим образом:

$$I = \frac{e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(E) (n_{FD}^L(E) - n_{FD}^R(E)) dE, \quad (15)$$

где $T(E)$ – коэффициент прохождения [125]

$$T(E) = Tr[\Gamma_L G^r(E) \Gamma_R G^\alpha(E)], \quad (16)$$

$$\Gamma_{L(R)}(E) = i[\Sigma_{L(R)}^r(E) - (\Sigma_{L(R)}^r(E))^+], \quad (17)$$

$$\Gamma_{L(R)}(E) = -2 \text{Im}[\Sigma_{L(R)}^r(E)]. \quad (18)$$

В данной ситуации предполагается симметрия относительно инверсии времени, где

$$n_{FD}^{L(R)} = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1} \quad (19)$$

- функция распределения Ферми-Дирака для левого (правого) электрода.

После интегрирования, имеем:

$$I \rightarrow \frac{e}{h} T(E) (E_F^L - E_F^R) = \frac{e^2}{h} T(E) \cdot V, \quad (20)$$

где $E_F^{L(R)}$ - химический потенциал для левого (правого) электрода.

Проводимость области рассеяния, таким образом, может быть записана:

$$\tilde{G} = \frac{2e^2}{h} T(E_F) \quad (21)$$

(для случая вырождения спина).

В теории функционала электронной плотности потенциал, полученный из уравнений Кона-Шэма, зависит только от электронной плотности. Таким образом, необходимо решать нелинейное уравнение самосогласованно.

Периодические кристаллы могут быть представлены в виде набора полу бесконечных слоев, содержащих в себе конечное число атомов. Взаимодействия осуществляются только посредством учета ближайшего окружения атомов [127].

2.3 Метод сильной связи

Метод сильной связи (МСС, tight-binding method) является полуэмпирическим методом расчета, основанным на замене многочастичного гамильтониана на параметризованную матрицу гамильтониана, с последующей диагонализацией последней. Данный метод применим к тем случаям, когда перекрытие атомных волновых функций достаточно велико, чтобы приводить к необходимости введения поправок в представление об изолированных атомах, но в то же время не столь существенно, чтобы сделать атомное описание совершенно неправомерным. МСС показывает хорошие результаты при расчете систем, связанных с помощью ковалентного взаимодействия, и для переходных металлов. МСС может быть применен для расчета атомной и электронной структур, а также проводимости, энергии ионизации, энергетических зон и др., как для периодических и аморфных твердых тел, так и для атомных кластеров [128].

Теория метода сильной связи

Пусть исследуемая волновая функция $\psi_j(\vec{k}, \vec{r})$ ($j = 1, \dots, n$), где n - число волновых функций Блоха, может быть представлена в виде линейной комбинации функций Блоха $\phi_j(\vec{k}, \vec{r})$ следующим образом:

$$\psi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{j=1}^n C_{jj}(\vec{k}) \phi_j(\vec{k}, \vec{r}), \quad (22)$$

где C_{jj} - неизвестные коэффициенты, которые необходимо найти. Поскольку волновая функция $\psi_j(\vec{k}, \vec{r})$ должна также удовлетворять теореме Блоха. Суммирование в (22) идет только по блоховским орбиталям $\phi_j(\vec{k}, \vec{r})$ с одинаковым значением волнового вектора.

j -е собственное значение $E_j(\vec{k})$ может быть получено из следующего выражения:

$$E_j(\vec{k}) = \frac{\langle \psi_j | H | \psi_j \rangle}{\langle \psi_j | \psi_j \rangle} = \frac{\int \psi_j^* H \psi_j d^3 r}{\int \psi_j^* \psi_j d^3 r}, \quad (23)$$

где H - гамильтониан исследуемой системы. Подставляя (22) в (23), можно получить следующее уравнение:

$$E_i(\vec{k}) = \frac{\sum_{j,j'=1}^n C_{ij}^* C_{ij'} \langle \phi_j | H | \phi_{j'} \rangle}{\sum_{j,j'=1}^n C_{ij}^* C_{ij'} \langle \phi_j | \phi_{j'} \rangle} = \frac{\sum_{j,j'=1}^n H_{jj'} C_{ij}^* C_{ij'}}{\sum_{j,j'=1}^n S_{jj'} C_{ij}^* C_{ij'}}, \quad (24)$$

где $H_{jj'}$ и $S_{jj'}$ называются матрицами интеграла переноса и интеграла перекрытия, соответственно:

$$H_{jj'} = \langle \phi_j | H | \phi_{j'} \rangle, \quad S_{jj'} = \langle \phi_j | \phi_{j'} \rangle. \quad (25)$$

Коэффициенты C_{ij}^* определяют энергетический минимум, т.е.

$$\frac{\partial E_i}{\partial C_{ij}^*} = \frac{\sum_{j'=1}^n H_{jj'} C_{ij'}}{\sum_{j,j'=1}^n S_{jj'} C_{ij}^* C_{ij'}} - \frac{\sum_{j,j'=1}^n H_{jj'} C_{ij}^* C_{ij}}{\left(\sum_{j,j'=1}^n S_{jj'} C_{ij}^* C_{ij'} \right)^2} \sum_{j'=1}^n S_{jj'} C_{ij'} = 0. \quad (26)$$

Умножив (26) на выражение $\sum_{j,j'-1}^n S_{jj'} C_{ij}^* C_{ij}$ и подставив в выражение для $E_j(\vec{k})$ из (24) во второй член (26), можно получить следующее равенство:

$$\sum_{j=1}^n H_{jj'} C_{ij} = E_i \sum_{j=1}^n S_{jj'} C_{ij} \quad (27)$$

или в векторном виде:

$$H\vec{C}_i = E_i S\vec{C}_i. \quad (28)$$

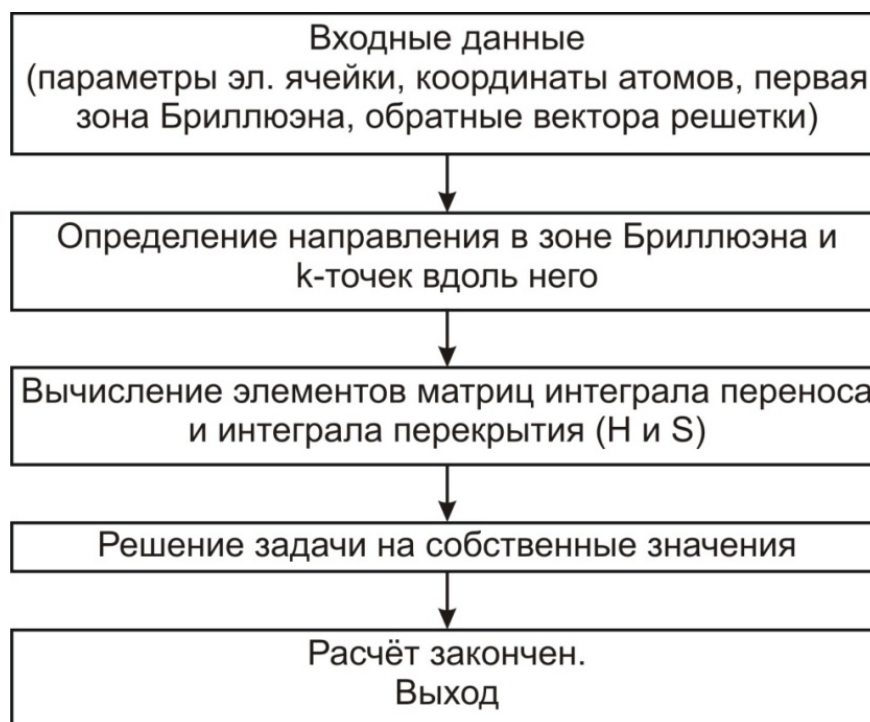
Из выражения (28) можно получить уравнения на собственные значения:

$$\det|H - ES| = 0, \quad (29)$$

из которого можно получить все n собственных значений $E_j(\vec{k})$ ($i = 1, \dots, n$) для данного значения \vec{k} . Собственные значения энергии $E_j(\vec{k})$ - это периодические функции в обратном пространстве в первой зоне Бриллюэна.

Алгоритм расчета методом сильной связи

Алгоритм расчёта с помощью метода сильной связи легко представить в виде следующей блок-схемы:



Входные данные: Определение элементарной ячейки и параметров решетки \vec{a}_i . Определить координаты атомов в ячейке и выбрать n атомных

орбиталей для расчета. Определить зону Бриллюэна и обратные вектора решетки \vec{b}_i

Выбор направления в зоне Бриллюэна и k-точек вдоль него.

Вычисление элементов матриц S и H: Для выбранных k-точек вычислить элементы матриц переноса и перекрытия (25) [129].

Решение задачи на собственные значения: Для выбранных k-точек решается характеристическое уравнение (26) [130].

ГЛАВА 3. СВЕРХРЕШЕТКИ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА И ГРАФАНА

В данной главе рассматривается вопрос влияния концентрации (до 70%) и взаимного геометрического расположения атомов водорода на поверхности на электронные свойства частично гидрированного графена. Рассматриваемые объекты представляли собой структуры с периодически расположенными гидрированными областями. Был обнаружен общий эффект изменения электронных свойств графена с периодически расположенными гидрированными или фторированными областями, а также с периодически расположенными областями нитрида бора, внедренными в решетку графена.

3.1 Объекты исследования

В данной главе представлено систематическое исследование электронных свойств графена с различными комбинациями расположения адсорбированных атомов водорода на его поверхности, представляющие собой периодически расположенные участки графена на листе графена. (Рис. 3.1). Было показано, что электронные свойства исследуемых объектов имеют сильную зависимость от формы и размеров сформированных графеновых островков.

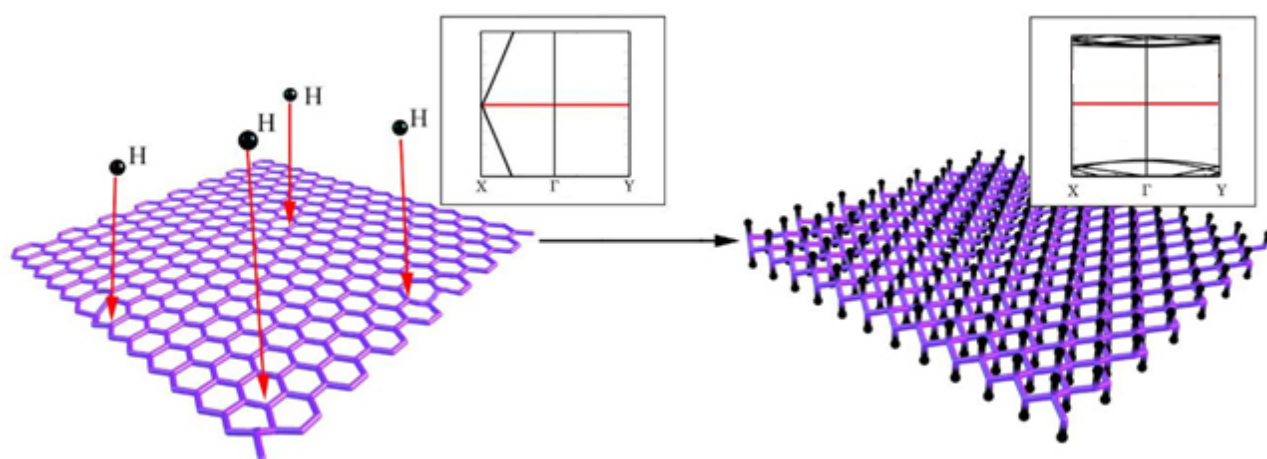


Рис. 3.1 Переход от чистого листа графена к графановому листу (слева графен, справа полностью гидрированный лист графена – графан); во

вставках схематично представлены зонные структуры графена и графана, соответственно.

Для исследования была выбрана элементарная ячейка, состоящая из 384 атомов углерода, к которой, при дальнейшем исследовании, добавлялись атомы водорода. Исследование начиналось с чистого графенового листа. Далее, концентрация водорода постепенно увеличивалась. Известно, что процесс роста графана на поверхности графена имеет нуклеативный характер [131]: адсорбция атомов водорода по обе стороны поверхности графена локально разрушает π -электронные системы графена и увеличивает химическую активность соседних атомов углерода, которые будут стремиться, в дальнейшем, присоединить к себе следующие атомы водорода [132]. Покрытие водородом графеновых участков проводилось компактным образом, в итоге, гидрированные участки имели форму отделенных друг от друга графеновых пятен (островов), расположенных периодически на графеновом листе (Рис. 3.2).

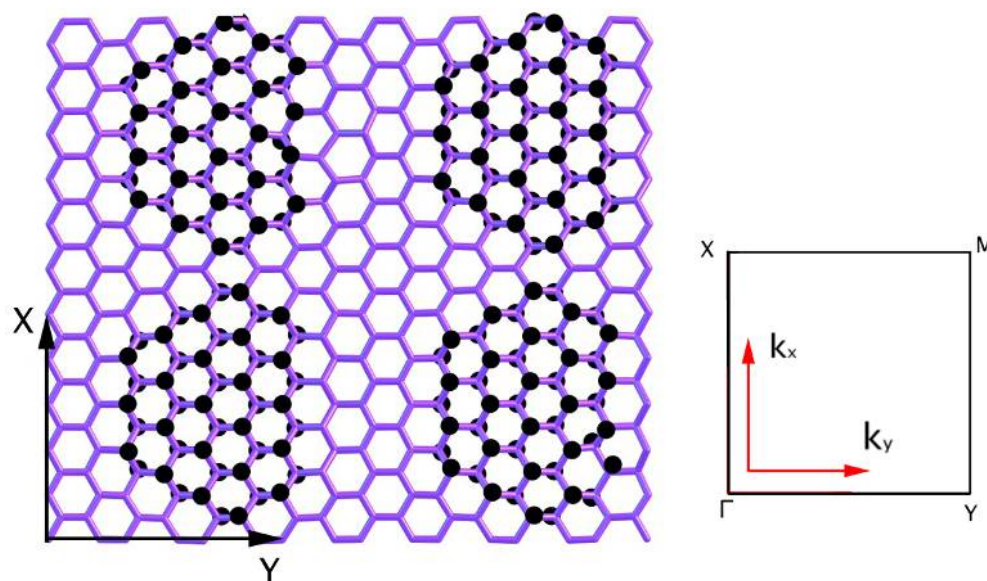


Рис. 3.2. Пример элементарной ячейки исследованной структуры. Концентрация атомов водорода составляет 32.8%. Во вставке представлена схема первой зоны Бриллюэна рассматриваемой элементарной ячейки.

3.2 Метод исследования

Для качественного описания эволюции электронных свойств частично гидрированного графена был выбран метод сильной связи, реализованный в программном пакете dOXON с использованием периодических граничных условий. Из-за того, что элементарные ячейки рассматриваемых объектов содержат большое количество атомов (>100) было выбрано полуэмпирическое приближение. Метод сильной связи хорошо подходит для качественного описания как электронной, так и атомной структур и имеет хорошее согласие с более точными первопринципными методами расчета [133].

Оптимизация атомной геометрии проводилась только в Γ точке, в связи с малым размером зоны Бриллюэна (размер элементарной ячейки равен $\sim 30 \times 30 \text{ \AA}^2$). Критерием сходимости оптимизации являлось изменение полной энергии системы не более чем на 10^{-2} эВ и изменение максимального значения силы межатомного взаимодействия не более чем $10^{-2} \div 10^{-3}$ эВ/Å. Для расчета и построение зонной структуры было выбрано по 10 k – точек в каждом из высокосимметричных направлений.

3.3 Электронные свойства

Важно отметить, что рост графана (первый адсорбированный атом водорода) равновероятно может начаться как с «А», так и с «В» подрешетки графена, что может привести к образованию границ между сформировавшимися графеновыми островками. Такие границы могут значительно изменить электронные свойства, из-за того, что адсорбирование водорода на границе не является наиболее энергетически предпочтительным [134]. В данной работе рассмотрена простейшая конфигурация формирования графеновых островков, образующих сверхрешетку типа $\begin{matrix} A & B \\ B & A \end{matrix}$ (Рис. 3.2).

Были рассмотрены структуры с различной концентрацией атомов водорода от 2% до 56.3%. Важно также отметить, что концентрация водорода

на поверхности не является единственным параметром, определяющим электронные свойства таких объектов. Помимо концентрации, важным фактором изменения электронных свойств является геометрическая форма гидрированного участка на поверхности графена. На Рис. 3.3 представлены атомная геометрия и зонная структура графена с концентрацией водорода на поверхности равной $\sim 2.1\%$ (Рис. 3.3 а и б) и 6.25% (Рис. 3.3 в и г). Важно, что данные структуры имеют соответственно одинаковую концентрацию водорода, но различное взаимное расположение.

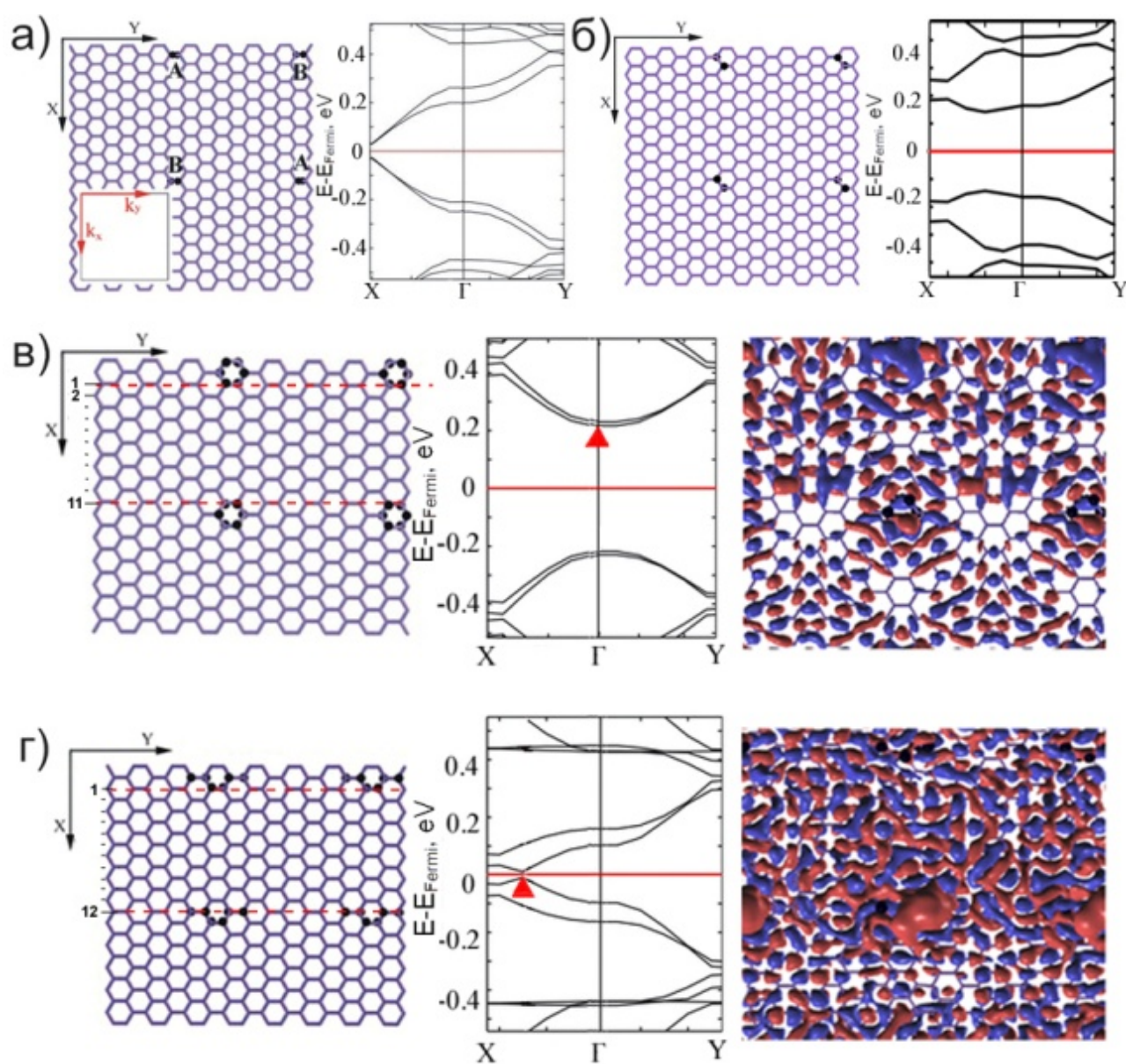


Рис. 3.3 Эволюция электронных свойств частично гидрированного графена. Атомная и зонная структуры сверхрешеток с концентрацией 2%

(а), (б) и 6.25% (в), (г). Уровень Ферми обозначен красной горизонтальной линией. Распределение электронной плотности верхней заполненной молекулярной орбитали в Γ точке (в) и на $2/3$ направления $\Gamma \rightarrow X$ (г).

Начнем рассмотрение частично гидрированного графена с малой концентрацией водорода и далеко расположенными графовыми островками (~ 2 нм). Стоит отметить, что даже при такой малой концентрации наблюдалась ненулевая запрещенная зона (Рис. 3.3 а, б). Дальнейшая адсорбция атомов водорода (увеличение концентрации до 6.25%) ведёт к формированию графовых островков, содержащих в себе ароматические кольца. Можно видеть, что присутствие ароматических колец сильно влияет на проводимость в данных структурах (Рис. 3.3 в и Рис. 3.3 г). Разрушение ароматических колец (Рис. 3.3 г) резко снижает значение ширины запрещенной зоны (с 0.4 эВ до 0 эВ), превращая полупроводниковую структуру (Рис. 3.3 в) в полуметаллическую (Рис. 3.3 г).

Природа данного эффекта может быть объяснена с помощью построения распределения плотности волновых функций на верхнем заполненном энергетическом уровне зоны проводимости, который является ответственным за проводимость всей структуры. В случае гексагонального расположения водорода (Рис. 3.3 в) плотность электронной волновой функции локализована непосредственно около графовых островков, что приводит к формированию запрещенной зоны. В то время как, в случае, показанном на Рис. 3.3 г плотность равномерно распределена по всей поверхности.

Важно отметить, что подобный эффект изменения электронных свойств частично гидрированного графена также имеет место в наноструктурах с большим значением концентрации водорода на поверхности. В первой части данной главы было проведено детальное изучение данного эффекта в наноструктурах с концентрацией водорода равной 56.25% с различным взаимным расположением атомов водорода (Рис. 3.4). При такой высокой

концентрации, адсорбированные атомы водорода образуют графановые островки, соприкасающиеся друг с другом (Рис. 3.4).

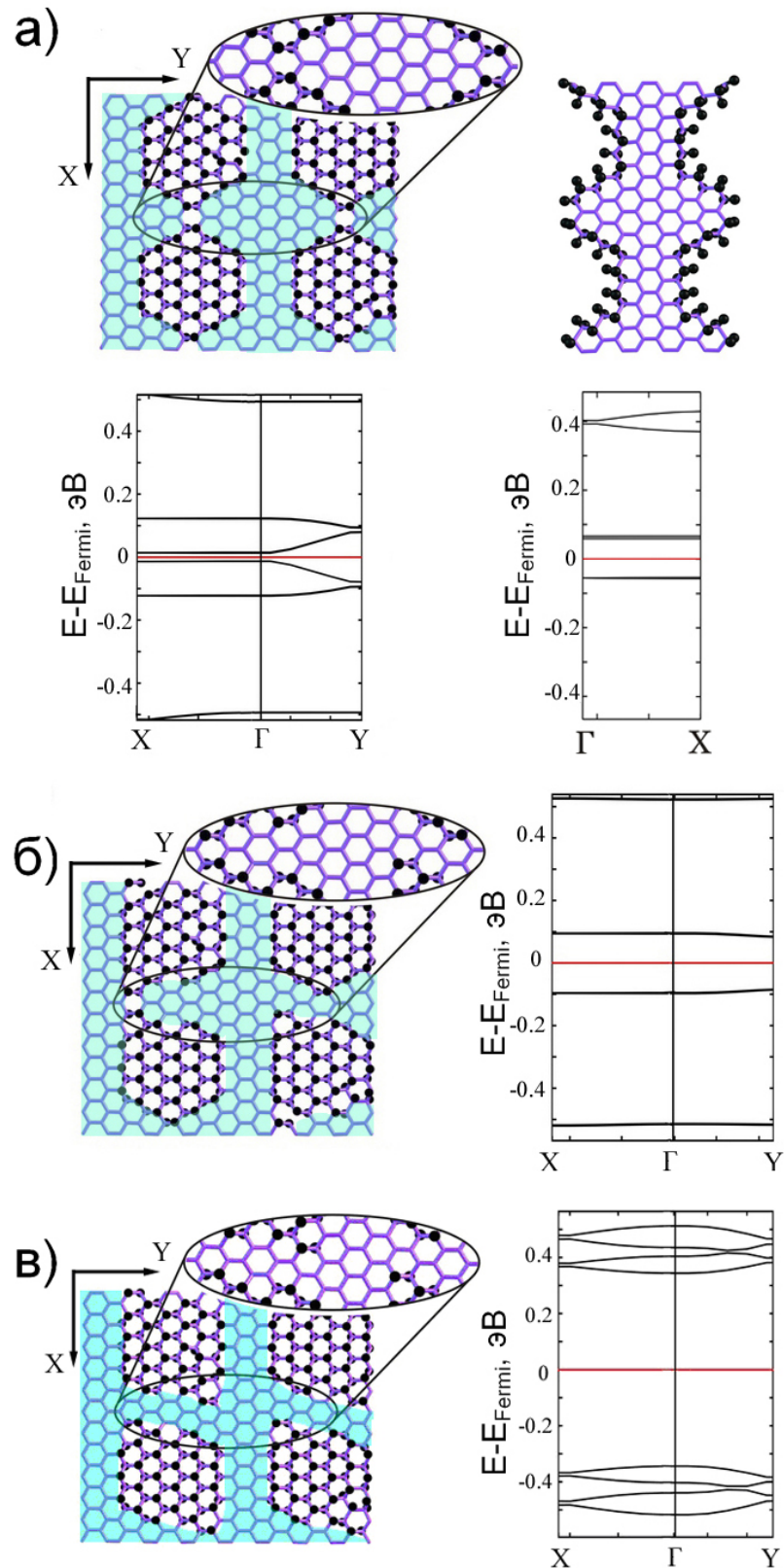


Рис. 3.4 Зависимость электронных свойств частично гидрированного графена (концентрация 56.25%) от геометрии гидрированных областей.

Значения ширины запрещенной зоны равны: (а) 0.025 эВ, (б) 0.17 эВ, (в) 0.91 эВ. За ноль взята энергия Ферми.

В случае концентрации водорода $>40\%$ графеновые островки играют роль энергетических барьеров для электронов проводимости, в связи с чем, поведение ширина запрещенной зоны исследуемых объектов схоже с поведением ширины запрещенной зоны сверхрешеток графена с пустотами вместо графеновых островков подобного размера (antidote структуры [96]). На Рис. 3.4 а представлено сравнение между зонными структурами частично гидрированного графена и графеновой наноленты с формой краев, подобной форме краёв графенового участка в сверхрешетки. Наличие стационарных уровней в электронных структурах обоих нанобъектов может быть объяснено образованием квантовых точек в широкой области графенового участка. Наличие периодичности в исследуемых сверхрешетках, а также эффекта туннелирования сквозь водородные пары в углах графенового участка приводит к формированию энергетической минизоны вдоль направления $\Gamma \rightarrow Y$ (Рис. 3.4 а).

Разницей между структурами на Рис. 3.4а и Рис. 3.4 б является отличное взаимное расположение пар атомов водорода на краях графенового участка, которое ведет к разрушению симметрии квантовой точки и увеличению ширины запрещенной зоны от 0.025 эВ до 0.17 эВ. Разница между структурами, представленными на Рис. 3.4 б и Рис. 3.4 в, заключается в сдвиге пар атомов водорода из углов графенового участка в противоположные стороны вдоль оси Y.

Подобный эффект резкого изменения электронных свойств при изменении взаимного геометрического расположения отдельных атомных пар водорода также наблюдается для структур с концентрацией водорода 49.4% и 50%.

Важно, что значение полных энергий всех исследуемых структур, при одинаковой концентрации водорода на поверхности, отличаются всего лишь на

10^{-2} эВ/атом, поэтому вероятность образования всех представленных структур практически одинакова.

Было проведено исследование двух различных конфигураций графеновых островков ($\begin{smallmatrix} A & A \\ A & A \end{smallmatrix}$ и $\begin{smallmatrix} A & B \\ B & A \end{smallmatrix}$), и не было найдено значительных отличий между их электронными свойствами. Так, запрещенная зона для структур с концентрацией водорода 6.25% и 56.25% равны 0.43 эВ и 0.91 эВ, соответственно, с точностью 10^{-2} эВ вне зависимости от геометрии графенового островка.

На Рис. 3.5 представлен общий график зависимости ширины запрещенной зоны от концентрации водорода на поверхности графена.

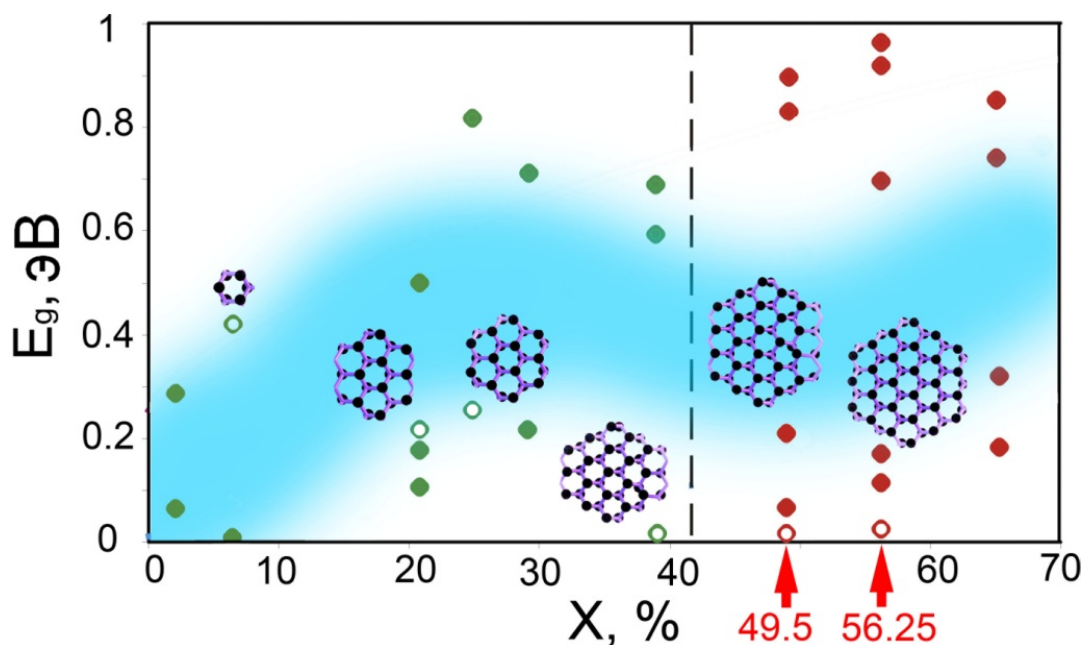


Рис. 3.5 Зависимость ширины запрещенной зоны частично гидрированного графена от концентрации водорода. Структуры, содержащие в себе ароматические кольца, помечены выколотыми кружочками, структура таких островков также приведена на графике. Разница в величине запрещенной зоне между двумя частями зависимости равна около 0.4 эВ (голубая область).

Данная зависимость демонстрирует сложное поведение ширины запрещенной зоны от концентрации адсорбированного на поверхность водорода. Для структур с одинаковым значением концентрации ширина запрещенной зоны может отличаться в несколько раз, что можно видеть на примере наноструктур с концентрацией водорода $>40\%$.

Важно заметить, что формирование сверхрешеток частично гидрированного графена с контролируемой формой и размером графанового участка позволит получать полупроводниковые наноструктуры с заранее заданными электронными свойствами.

Вторая часть данной главы посвящена комплексному исследованию эффекта изменения электронных свойств в зависимости от расстояния между адсорбированными областями, при малой концентрации атомов на поверхности ($\sim 2\%$).

Для рассмотрения были выбраны сверхрешетки с периодически расположенными графановыми островками, имеющими форму шестиугольников (Рис. 3.6 а). Подобные структуры могут быть рассмотрены как пересечение двух графеновых нанолент (наноленты типа «кресло» и «зигзаг»). Как известно, графеновые наноленты кресельного типа имеют сильную зависимость запрещенной зоны от ширины. Таким образом, структура на Рис. 3.6 а может быть классифицирована как пересечение графеновых нанолент с индексами 13 и 12, соответственно (13, 12). Первый индекс m отвечает за ширину графеновой наноленты типа «кресло» (вдоль оси X), второй индекс n отвечает ширине наноленты типа «зигзаг» (вдоль оси Y), согласно классификации, введенной в работе [9].

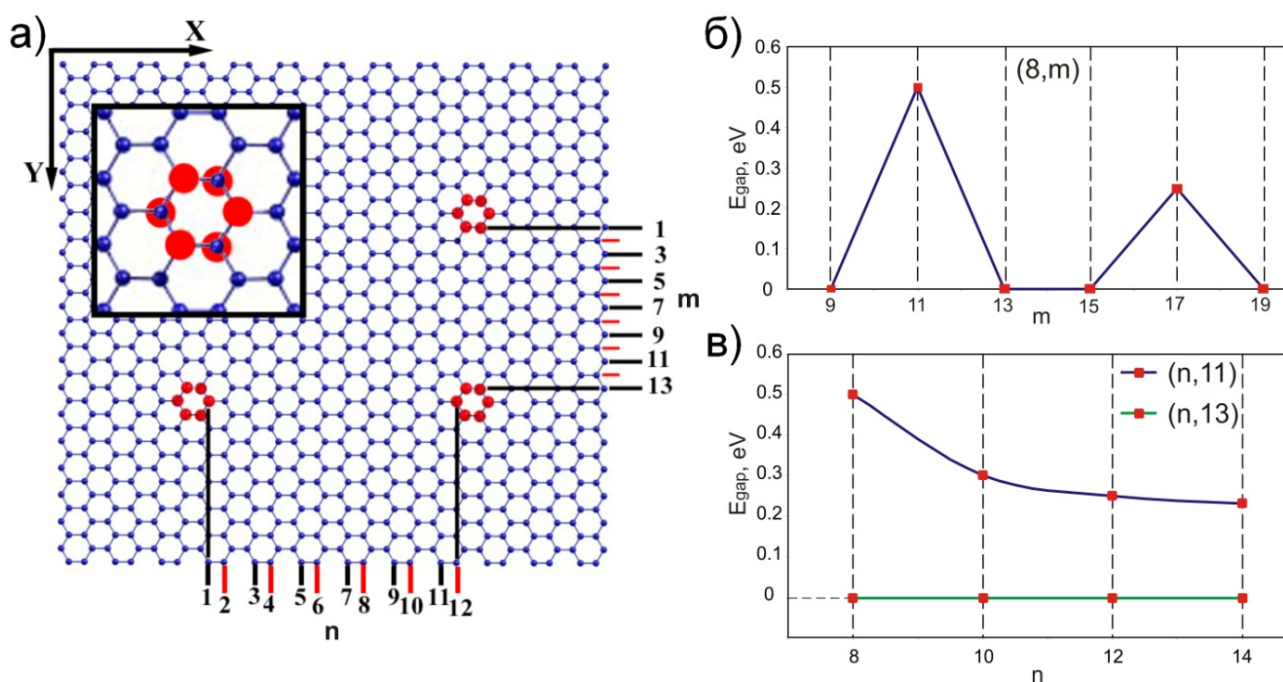


Рис. 3.6 Зависимость ширины запрещенной зоны частично гидрированного графена от расстояния между гидрированными участками. (а) Атомная структура исследуемого объекта и его классификация; (б) Зависимость ширины запрещенной зоны от расстояния между участками с адсорбированными атомами вдоль направления типа «зигзаг» для структуры $(8, m)$; (в) Зависимость ширины запрещенной зоны от расстояния между участками с адсорбированными атомами вдоль направления типа «кресло» для структуры $(n, 13)$;

Для начала рассмотрим сверхрешетки с гидрированными областями. На Рис. 3.6 б изображена зависимость ширины запрещенной зоны от расстояния между гидрированными областями вдоль оси X для системы $(8, m)$. Получено, что данная зависимость подчиняется правилу $m=3p+2$ (где p – целое число). Если индекс наноленты m между графовыми островками удовлетворяет правилу, то структура проявляет полупроводниковые свойства, в обратном случае – полуметаллические. Видно, что в диапазоне индекса m от 9 до 19, наблюдается два характерных пика (при $m=11$ и 17), что соответствует структурам, в которых нанолента типа «кресло» проявляет полупроводниковые свойства. Важно отметить, что данная зависимость не наблюдается в случае

изменения расстояния в перпендикулярном направлении. На Рис. 3.6 в показана зависимость ширины запрещенной зоны от индекса n наноленты типа «зигзаг» (вдоль оси Y) для систем с индексом $m=11$ и 13 . Ширина запрещенной зоны монотонно снижается с увеличением расстояния вдоль оси Y для случая системы $(n, 11)$, в то время как, для системы $(n, 13)$ ширина запрещенной зоны всегда равно нулю. Данный эффект прежде всего связан с тем, что графеновые наноленты типа «зигзаг» проявляют только металлические свойства, вне зависимости от ширины.

Аналогичные исследования были проведены для наноструктур с фторированными областями с подобной геометрией расположения адсорбированных атомов на поверхности. Важно отметить, что не только адсорбция атомов способствует созданию непроводящих участков на графене. Одной частью данного исследования было изучение атомной структуры и электронных свойств составных наноструктур на основе графена и гексагонального нитрида бора (h -BN). Гексагональный нитрид бора имеет схожую кристаллическую решетку, но, в отличие от графена, является диэлектриком с шириной запрещенной зоны около 4 эВ. Электронные свойства нанолент нитрида бора не зависят от их ширины [135] и проявляют полупроводниковые свойства с большой шириной запрещенной зоны [136]. В данном случае участки, на которые проводилась адсорбция водорода и фтора были заменены областями нитрида бора. Тот факт, что параметры ячейки графена и нитрида бора схожи, дает возможность создания такого композита. Получено аналогичное поведение ширины запрещенной зоны в зависимости от расстояния между областями нитрида бора вдоль зигзажного направления.

На Рис. 3.7 представлены зависимости ширины запрещенной зоны от расстояния между дефектными областями вдоль зигзажного направления для всех рассмотренных случаев: наноструктуры с гидрированными областями, фторированными областями, встроенными областями гексагонального нитрида бора.

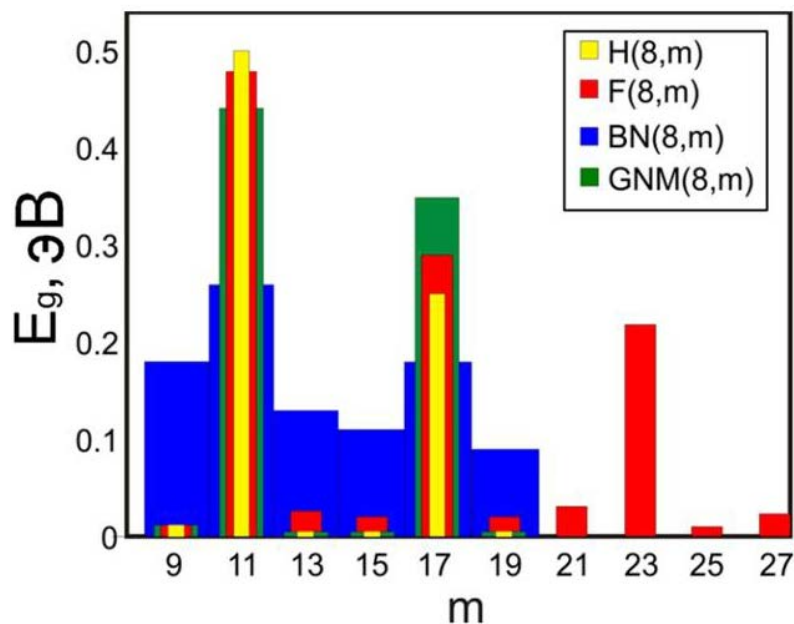


Рис. 3.7 Зависимость ширины запрещенной зоны от расстояния между дефектными областями вдоль направления типа «зигзаг»(ось Y) для различного типа дефектных областей. Жёлтые столбики – гидрированные островки, красные столбики – фторированные островки, синие столбики – внедрённые области нитрида бора, зелёные столбики – дырки [32].

Стоит отметить, что помимо исследуемых объектов, подобным характером зависимости электронных свойств от геометрических параметров обладают структуры на основе графена с периодически расположенными гексагональными дырками [32]. Для возможности провести сравнение, результаты исследования [32] приведены на Рис. 3.7 (зеленые столбики) в соответствии с предложенной в диссертационной работе классификацией.

В результате данного исследования был впервые получен общий эффект изменения ширины запрещенной зоны наноструктур на основе графена с периодически расположенными дефектными областями (гидрированные, фторированные, замещенные на *h*-BN) в зависимости от расстояния между ними.

3.4 Выводы к главе

1. С помощью метода сильной связи показано, что ширина запрещенной зоны периодически гидрированного графена находится в сильной зависимости от концентрации атомов водорода на поверхности. Получено, что при одинаковом значении концентрации, ширина запрещенной зоны также зависит от расположения отдельных атомов водорода.
2. Впервые получен общий характер поведения ширины запрещенной зоны наноструктур на основе графена с периодически расположенными атомами водорода, фтора, а также с периодически внедрёнными в решётку графена областями гексагонального нитрида бора. Показано, что данная зависимость подчиняется правилу $m=3p+2$, где p – целое число.

Результаты данных исследований были опубликованы в журнале Journal of Physical Chemistry C в 2012 (J. Phys. Chem. C, 116, 20035-20039) и 2014 (J. Phys. Chem. C, 118, 1318-1321) годах и представлены на следующих всероссийских и международных конференциях:

- IV Japan-Russian International Workshop MSSMBS'10 "Molecular Simulation Studies in Material and Biological Science", Дубна-Москва, 26-29 Сентября 2010.
- Двенадцатая всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике, г. Санкт-Петербург, 25-29 октября 2010.
- 7-ая международная конференция Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедения и технологий. Структурные и функциональные материалы (включая наноматериалы), Суздаль, 17-19 Ноября 2010.
- X Юбилейная международная молодежная конференция ИБХФ РАН, Москва, 8-10 Ноябрь 2010.
- GRAPHENE Brazil 2010, Бело-Горизонте, Бразилия, 19-24 декабря 2010.

- 15th International Workshop on Computational Physics and Material Science: Total Energy and Force Methods held at the Abdus Salam International Centre for Theoretical Physics, 11-15 Января 2011.
- 12-ая Международная конференция «Trends in Nanotechnology TNT2011», Тенерифе-Канарские острова, Испания, 20-26 ноября 2011.

ГЛАВА 4. КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ НА ГРАФЕНОВЫХ НАНОЛЕНТАХ

Данная глава посвящена исследованию контролируемого создания квантовых точек на графеновых лентах (ГНЛ) и изучению их электронных свойств.

Первым шагом данного исследования было проведено последовательное изучение процесса образования графеновых нанолент путем адсорбции водорода на ГНЛ, используя приближение сильной связи. Для рассмотрения были выбраны наноленты типа «зигзаг» с индексами 4 и 10 (4ZGNR и 10ZGNR, соответственно), а также наноленты типа «кресло» с шириной, соответствующей индексам 7 и 13 (7AGNR и 13AGNR). Стоит отметить, что такие узкие наноленты могут быть получены методом самоорганизации и ковалентного связывания отдельных молекулярных органических кластеров [44,45]. Было получено, что характер и путь роста графеновых областей на поверхности ГНЛ отличен от процесса гидрирования поверхности графена (нуклеативный характер роста [133]) и находится в сильной зависимости от типа краев наноленты. Было определено минимальное количество атомов водорода на поверхности, необходимое для того, чтобы процесс адсорбции стал энергетически выгодным. Рассмотренные наноленты типа «зигзаг» и «кресло» содержали по 8 и 10 элементарных ячеек графена вдоль направления «зигзаг» и «кресло», соответственно. Края нанолент были пассивированы атомами водорода. В ходе моделирования, атомы водорода шаг за шагом добавлялись на поверхность ГНЛ, после чего проводилась оптимизация геометрии и параметров ячейки. На каждом новом шаге процесса адсорбции проводилось исследование всех возможных геометрических положений последующего атома водорода, после чего выбиралась наиболее предпочтительная по энергии конфигурация.

4.1 Адсорбция атомов водорода

Для структуры, содержащей n адсорбированных атомов водорода, энергия связывания $E_b(n)$, приходящаяся на один адсорбированный атом, рассчитывалась следующим образом:

$$E_b(n) = (E_{total} - E_{GNR} - nE_H) / n,$$

где E_{total} - энергия графеновой наноленты или ее фрагмента (с адсорбированными атомами водорода на поверхности), E_{GNR} - полная энергия чистой ГНЛ (только с атомами водорода на краях), E_H - энергия изолированного атома водорода.

На первом этапе было проведено исследование 4ZGNR. Рассматриваемая нанолента содержала 56 атомов углерода и 14 атомов водорода. На Рис. 4.1 представлена зависимость энергии связывания, нормированной на один атом водорода, от концентрации атомов водорода на поверхности.

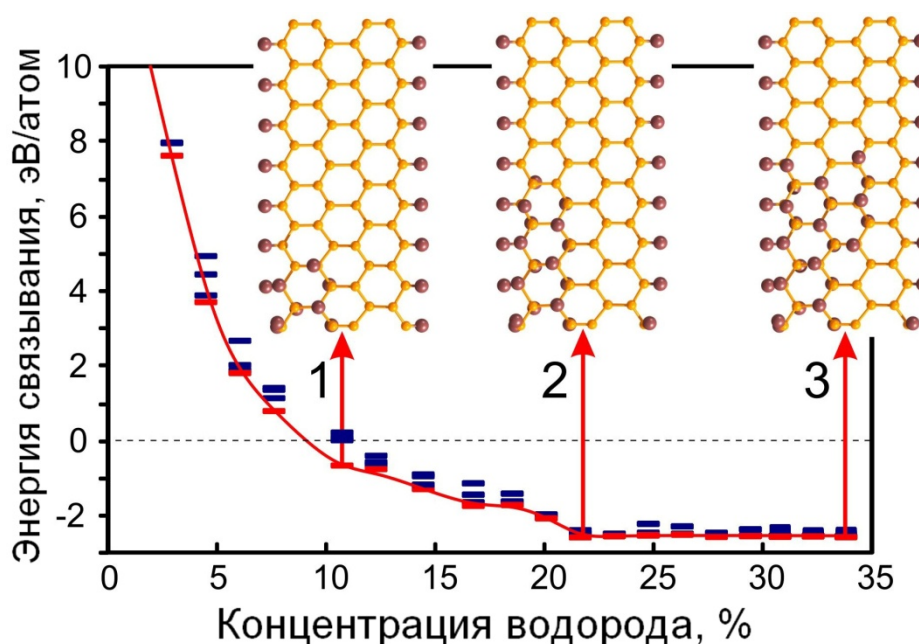


Рис. 4.1 Зависимость энергии связывания от концентрации. Красными штрихами обозначены энергетически выгодные конфигурации. За ноль взята энергия, соответствующая энергии изолированного атома водорода. Во вставках изображены структуры нанолент с концентрацией водорода на поверхности 11%, 21.8% и 34%, соответственно.

Показано, что адсорбция атомов водорода на поверхность наноленты начинается с края. Первый атом водорода соединяется с атомом углерода, находящим на краю ленты и имеющим оборванные связи, компенсируя недостаток спаренных электронных пар. Когда концентрация водорода достигает 10%, энергия связывания становится отрицательной (что говорит об энергетической выгодности процесса адсорбции на поверхность). При этом, атомы водорода замыкаются в шестиугольное кольцо, после чего, продолжают адсорбироваться вдоль периодического (зигзажного) направления ленты (Рис. 4.1 вставка 1). Дальнейшее увеличение водорода приводит к формированию графанового островка вдоль края ленты (Рис. 4.1 вставка 2). После того, как половина ГНЛ была заполнена, процесс адсорбции продолжился вдоль зигзажного направления по направлению к противоположному краю ленты (Рис. 4.1 вставка 3). Сформированная гидрированная область имеет зигзажные края, которые повторяют тип краев ГНЛ, на поверхность которой проводилась адсорбция.

Важно заметить, что в рамках приближения сильной связи, ширина рассмотренной наноленты (4ZGNR) является достаточной, чтобы избежать влияния краев друг на друга. Более того, атомная структура наноленты в процессе оптимизации геометрии оставалась плоской, что также свидетельствует об отсутствии взаимодействия между краями. Дополнительные расчёты более широких лент, таких как 10ZGNR и 20ZGNR показали аналогичный характер последовательной адсорбции водорода на их поверхность. В связи с вышесказанным, в данной главе были рассмотрены только зигзажные наноленты 4ZGNR.

Абсолютно противоположная ситуация наблюдалась вследствие последовательного гидрирования наноленты с кресельным типом краев (Рис. 4.2). Для рассмотрения были выбраны кресельные наноленты различной ширины (7AGNR и 13AGNR), сверхъячейка которых содержала 70 и 130 атомов углерода и по 20 атомов водорода на краях ленты, соответственно.

Получено, что характер гидрирования поверхности ГНЛ типа «кресло» значительно отличается от гидрирования поверхности ГНЛ типа «зигзаг». Зависимость энергии связывания водорода от концентрации представлена на Рис. 4.2.

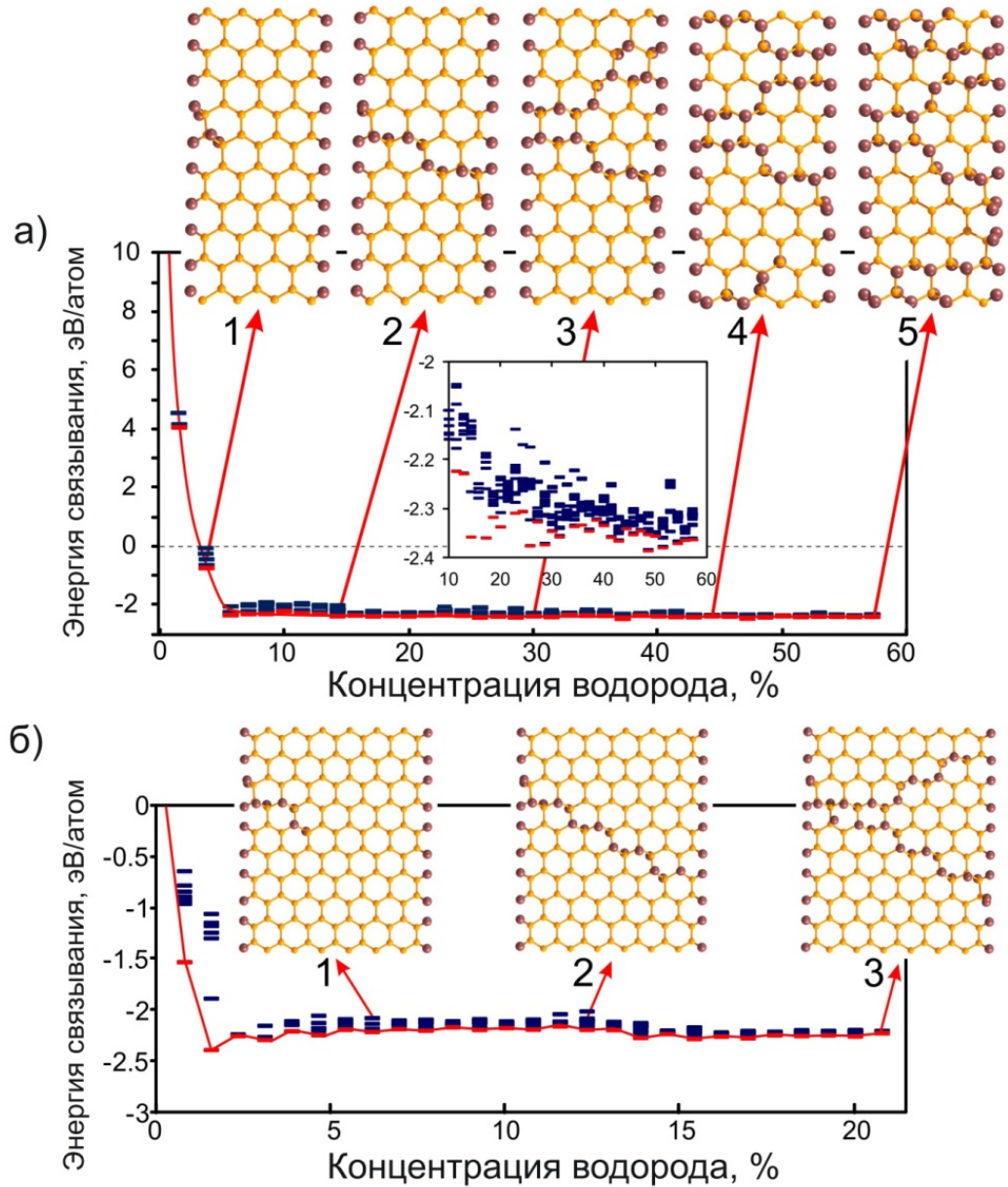


Рис. 4.2 а) Зависимость энергии связывания от концентрации водорода на поверхности 7AGNR. Во вставках приведены атомные структуры ГНЛ с концентрацией водорода 5.7%, 14.3%, 30%, 45.7% и 57.1%. б) Зависимость энергии связывания от концентрации водорода на поверхности 13AGNR. Во вставках приведены атомные структуры ГНЛ с концентрацией

водорода 5.3%, 13.1% и 21.5%. За ноль взята энергия изолированного атома водорода.

В отличие от ГНЛ типа «зигзаг» энергия связывания водорода на поверхности 7AGNR принимает отрицательные значения, начиная с более низких концентраций (5.7% для 7AGNR и 10% для 4ZGNR), которые соответствуют только нескольким атомам водорода на поверхности (Рис. 4.2 а вставка 1). Когда покрытие водородом достигло 5.7%, энергия связывания для энергетически выгодных конфигураций начала колебаться около постоянного значения (~ -2.35 эВ). В процессе увеличения концентрации водорода на поверхности, выстраивается гидрированная линия, стремящаяся к противоположному краю ленты (Рис. 4.2 а вставка 2). После того, как край наноленты был достигнут, следующим энергетически выгодным местом адсорбции атома водорода стало место, соседнее с местом начала адсорбции (Рис. 4.2 а вставка 3). Сформированная гидрированная линия разделила ГНЛ на отдельные графеновые области. Дальнейший характер гидрирования аналогичен предыдущим трём шагам. На Рис. 4.2 б представлена зависимость энергии связывания водорода на поверхности 13AGNR. Был получен аналогичный характер гидрирования. Последующее увеличение ширины наноленты до 27AGNR приводит к смене характера гидрирования на нуклеативный, как на поверхности графена или ГНЛ типа «зигзаг», рассмотренной ранее.

Важно отметить, что в процессе гидрирования, в случае узких ГНЛ типа «кресло», атомы водорода формируют линии, пересекающие ГНЛ. В тоже время, можно говорить о формировании отдельных треугольных графеновых областей, разделенных гидрированными линиями. Противоположная ситуация наблюдается в случае гидрирования ГНЛ типа «зигзаг», где происходит формирование непрерывных гидрированных островков, что отвечает нуклеативному процессу роста [133].

4.2 Электронные свойства квантовых точек на графеновых нанолентах

Следующим этапом работы являлось теоретическое исследование электронных свойств гидрированных ГНЛ. Было показано, что частичное гидрирование графеновой наноленты приводит к блокировке баллистического транспорта в наноленте и повышению ширины запрещенной зоны в связи с тем, что гидрированные области играют роль энергетических барьеров. Чередование графеновых областей с гидрированными приводит к ограничению движения электронов и образованию квантовых точек.

Было проведено исследование электронных свойств гидрированных ГНЛ в зависимости от ширины водородного участка, чтобы найти минимально возможную ширину водородного участка, при котором ГНЛ демонстрируют свойства квантовых точек (Рис. 4.3).

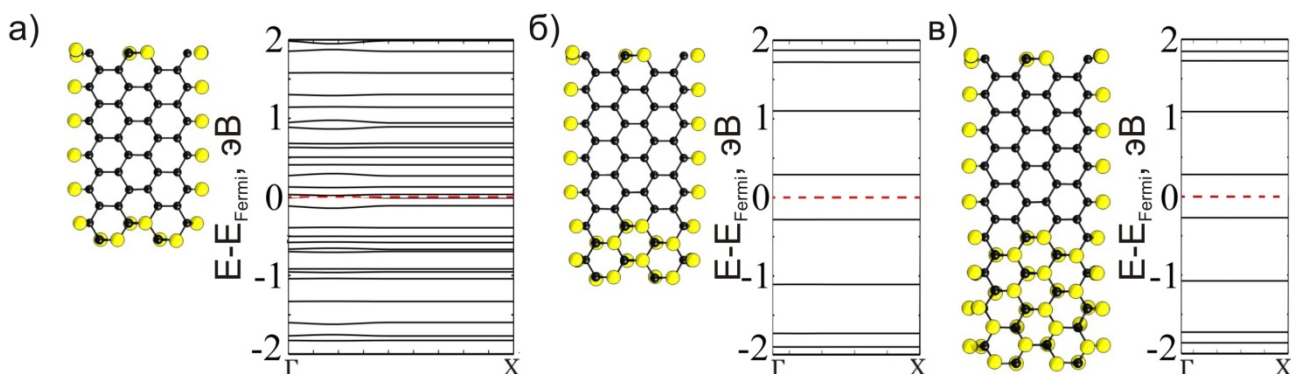


Рис. 4.3. Электронные свойства частично гидрированных графеновых нанолент в зависимости от ширины гидрированного участка.

Получено, что при малом значении ширины гидрированного участка (Рис. 4.3 а) не происходит образования квантовой точки, т.к. имеет место эффект туннелирования электронов сквозь узкую гидрированную область. Такой участок формирует недостаточно большой энергетический барьер, препятствующий движению электронов. Увеличение гидрированного участка приводит к тому, что барьер для электронов становится слишком большим, и система начинает проявлять свойства квантовой точки (Рис. 4.3 б, в).

Далее было проведено исследование электронных свойств квантовых точек на поверхности ГНЛ различной формы и размеров. Для рассмотрения была выбрана узкая ГНЛ типа «зигзаг», так как гидрирование поверхности таких нанолент имеет нуклеативный характер. На Рис. 4.4 представлены результаты исследования электронных свойств.

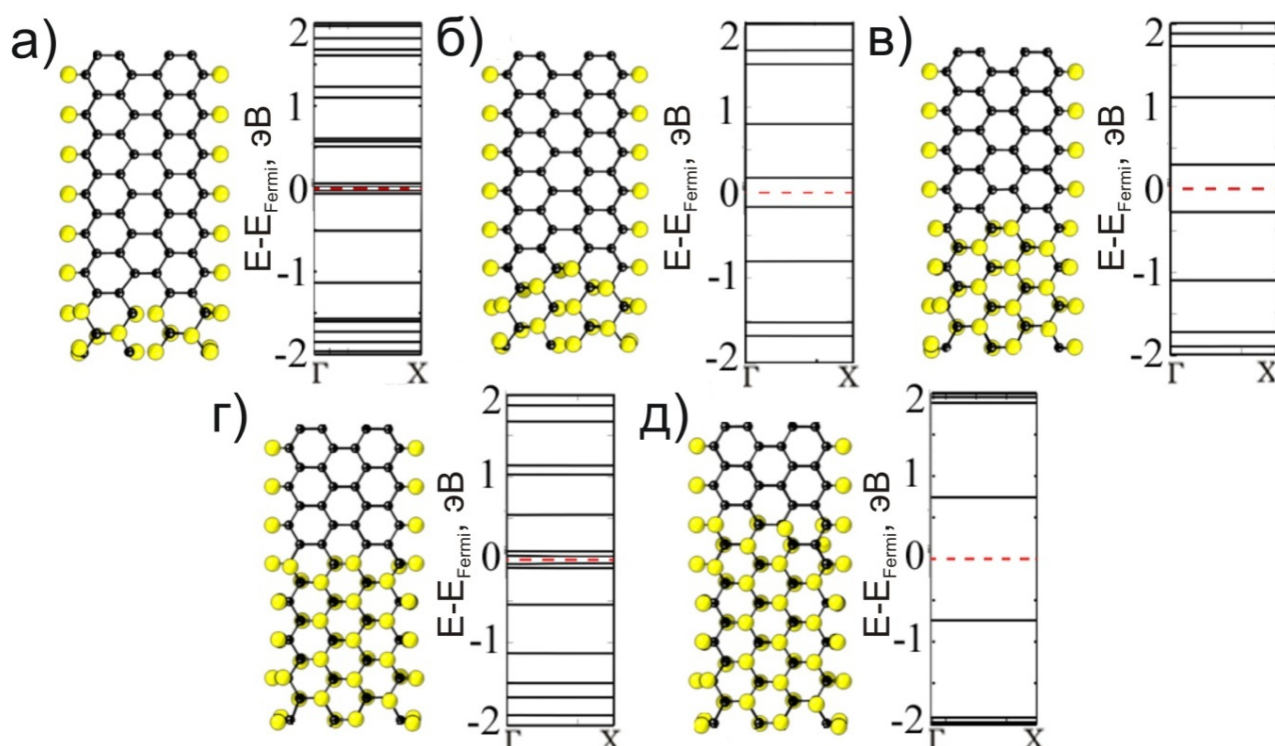


Рис. 4.4. Зависимость ширины запрещенной зоны гидрированных ГНЛ от концентрации водорода на поверхности. Значения ширины запрещенной зоны: а) 0.013 эВ; б) 0.341 эВ; в) 0.522 эВ; г) 0.026 эВ; д) 1.5 эВ

Как можно видеть, с увеличением концентрации водорода на поверхности ГНЛ энергетический спектр преобразовывается в набор стационарных энергетических уровней. Небольшие мини-зоны, сформированные вблизи уровня Ферми (Рис. 4.4 а) говорят о недостаточном энергетическом барьере, из-за которого происходит туннелирование электронов из одной графеновой области в другую. При дальнейшем увеличении водорода разность между уровнями LUMO и HOMO увеличивается (Рис. 4.4 б-д), за исключением случая на Рис. 4.4 г, где при увеличении количества водорода произошло резкое уменьшение запрещенной зоны. Прежде всего, это относится к двум главным

уровням – верхнему заполненному уровню зоны проводимости и нижнему незанятому уровню валентной зоны. Традиционно, в химии молекул, разность между этими уровнями обозначается как $E_{\text{HOMO-LUMO}}$, аналог ширины запрещенной зоны в полупроводниках E_g . Данный факт может быть объяснен тем, что геометрические длина и ширина получившегося графенового участка одинаковы, в результате чего, становятся равными периоды и амплитуды волновых функций в обоих направлениях, что приводит к образованию стоячих волн при сложении обеих мод.

4.3 Выводы к главе

1. Показана резкая зависимость процесса адсорбции атомов водорода от типа краев ленты («зигзаг» или «кресло»). Получено, что процесс адсорбции водорода на поверхность наноленты типа «зигзаг» имеет нуклеативный характер, в то время как процесс адсорбции на поверхность узких графеновых нанолент типа «кресло» демонстрирует линейный рост водородной цепочки, стремящийся к противоположному краю ленты. Увеличение ширины ленты приводит к смене характера гидрирования на нуклеативный.
2. Получена зависимость разности энергий LUMO-HOMO от ширины водородного участка. Получено, что при ширине участка свыше 4 Å гидрированные наноленты проявляют свойства подобные квантовым точками.

Работа, содержащая данные результаты, опубликована в журналах *Nanotechnology* (*Nanotechnology*, 26, 175704-175707) в 2015 году и *Письма в ЖЭТФ* (*Письма в ЖЭТФ*, 95, 290-295) в 2012 году и была представлена на следующих конференциях:

- Международная конференция “Advanced Carbon Nanostructures”, Санкт-Петербург, 4-8 Июля 2011.

- 7th International Conference MMT-2012 (Material Technologies and Modeling), Ariel University Center of Samaria, Ариэль, Израиль, 20 – 23 августа, 2012.

ГЛАВА 5. ТРАНСПОРНЫЕ И ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА ГРАФЕНОВЫХ НАНОЛЕНТ И НАНОХЛОПЬЕВ

5.1 Влияние симметрии атомной структуры на вольтамперные характеристики.

В данной главе диссертационной работы было проведено изучение поведения транспортных свойств полупроводниковых графеновых нанолент с асимметрией в их атомной структуре. Для рассмотрения были выбраны дефекты, чаще всего встречающиеся на поверхности графена и графеновых нанолент, такие как моновакансия и дефект Стоуна-Уэльса (дефект поворота С-С связи на 90°) [137].

Данные исследования показали, что графеновые наноленты с дефектами Стоуна-Уэльса демонстрируют значение тока при отрицательном напряжении в два раза выше, чем для случая остальных дефектов на поверхности рассмотренных нанолент. Было получено, что внесение асимметрии в структуру ГНЛ может значительно улучшить их транспортные характеристики, которые позволят успешно применять ГНЛ в полупроводниковых устройствах в качестве элементов интегральных и дифференциальных схем, основанных на эффекте выпрямления тока.

Все расчёты в данном исследовании проводились с помощью метода неравновесных функций Грина, реализованного в программном пакете TranSIESTA [138]. Данный метод позволяет производить расчет электронной структуры исследуемых объектов и дает возможность моделировать и рассчитывать транспортные свойства открытых систем, где имеет место баллистический транспорт в контакте с двумя электродами с различными электрохимическими потенциалами. Этот метод использует формализм неравновесных функций Грина, который в качестве начальных данных использует гамильтониан, полученный из теории функционала плотности (см. п.2.2).

Оптимизация геометрии и расчет электронной структуры проводился с использованием программного пакета Siesta [139,140] с использованием базиса атомных орбиталей и псевдопотенциала Troullier-Martin [141]. В качестве обменно-корреляционного функционала был использован функционал в приближении обобщенного градиента в параметризации PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [142-144]. Оптимизация проводилась до тех пор, пока максимальное значение межатомных сил не становились меньше, чем $0.05 \text{ эВ/\text{Å}}$.

Значение тока через образец было рассчитано с использованием формулы Ландауэра-Бутикера [145]:

$$I(V_b) = G_0 \int_{\mu_R}^{\mu_L} T(E, V_b) dE,$$

где $G_0 = 2 \left(\frac{e^2}{h} \right)$ - единица проводимости, $T(E, V_b)$ - вероятность прохождения электрона с энергией E через объект под внешним напряжением V_b . Разница между электрохимическими потенциалами левого и правого электродов записывается в следующем виде: $eV_b = \mu_L - \mu_R$.

В первой части данной главы были рассмотрены кресельные ГНЛ с различными типами структурных дефектов, такими как моновакансия, дефект Стоуна-Уэльса, а также включенная гидрированная область. В ходе исследования, ГНЛ была включена с систему, состоящую из трех частей: два полубесконечных электрода по обе стороны ленты, которые не участвовали в самосогласованных расчётах, и центральная область - область рассеяния. Длина области рассеяния была выбрана достаточной, чтобы избежать влияния краёв вдоль ГНЛ. Прикладываемое напряжения постепенно увеличивалось с шагом 0.2 В . При протекании тока с левого электрода к правому, направление тока считалось положительным. Область рассеяния рассматриваемых нанолент состояла из пяти элементарных ячеек 9AGNR ($\sim 2.13 \text{ нм}$) (Рис. 5.1).

В начале был проведен расчёт вольтамперных характеристик для чистой (бездефектной) 9AGNR для дальнейшего сравнения (Рис. 5.1). Симметричная

геометрия ленты и отсутствие дефектов в структуре приводит к симметричной зависимости тока от напряжения. Получено, что величина напряжения порога проводимости и величина напряжения пробоя одинаковы, область между этими величинами составляет около 1 В (Рис. 5.1 в). Внесение дефектов в атомную структуру графеновой наноленты приводит к резкому изменению электронных и транспортных свойств.

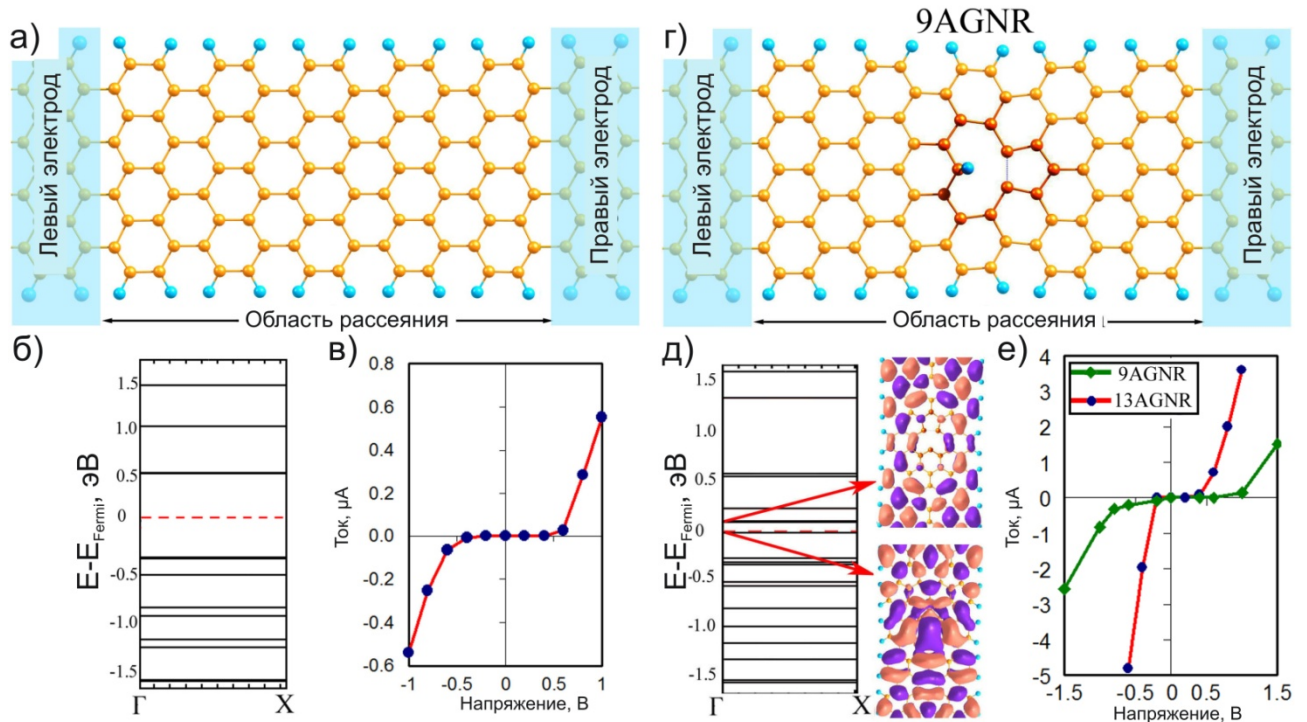


Рис. 5.1 Атомная структура 9AGNR с бездефектной структурой (а) и со структурой с точечным дефектом (г) и схема расположения электродов; (б), (д) электронная структура и распределение плотности волновых функций на НОМО и LUMO уровнях. Правый электрод расположен сверху; (в), (е) вольтамперные характеристики.

Для начала рассмотрим простейший тип точечного дефекта — моновакансия (Рис. 5.1). В процессе оптимизации геометрии, моновакансия претерпевает искажение Яна-Теллера для снятия вырождения в основном электронном состоянии [137]. После удаления атома, два из трёх несвязанных атомов углерода сближаются друг с другом и образуют слабую связь. В результате, оборванная связь остается только у одного атому углерода.

Наличие дефекта приводит к разрушению симметрии ГНЛ и увеличению рассеяния носителей заряда. На Рис. 5.1 д показана структура электронных уровней области рассеяния 9AGNR с моновакансией. Во вставках приведены распределения волновых функций на двух соседних уровнях, из которых можно легко увидеть асимметричное распределение. Асимметрия атомной структуры ГНЛ так же находит своё отражение в вольтамперной характеристике (Рис. 5.1 е). Для случая моновакансии был проведен расчёт вольтамперных характеристик для нанолент с двумя различными значениями ширины (9 и 13). Получено, что внесение точечного дефекта в структуру 9AGNR приводит к увеличению величин напряжения пробоя и напряжения порога проводимости, в то время как увеличение ширины ГНЛ приводит к резкому снижению этих величин (с -0.6 В до -0.2 В и с 0.8 В до 0.4 В, соответственно). Также, расчёты показали резкое увеличение значений тока при соответствующих значениях напряжения для ГНЛ с вакансионным дефектом (до 4 μA в области напряжений от 0 до 1.5 В). Данные изменения свидетельствуют о формировании дополнительной зарядовой плотности вблизи дефекта, чему соответствуют сформировавшиеся уровни энергии между НОМО и LUMO уровнями бездефектной ГНЛ.

Другим возможным структурным дефектом является дефект Стоуна-Уэльса. В данной работе были рассмотрены дефекты Стоуна-Уэльса, имеющие различное расположение на поверхности ГНЛ (Рис. 5.2).

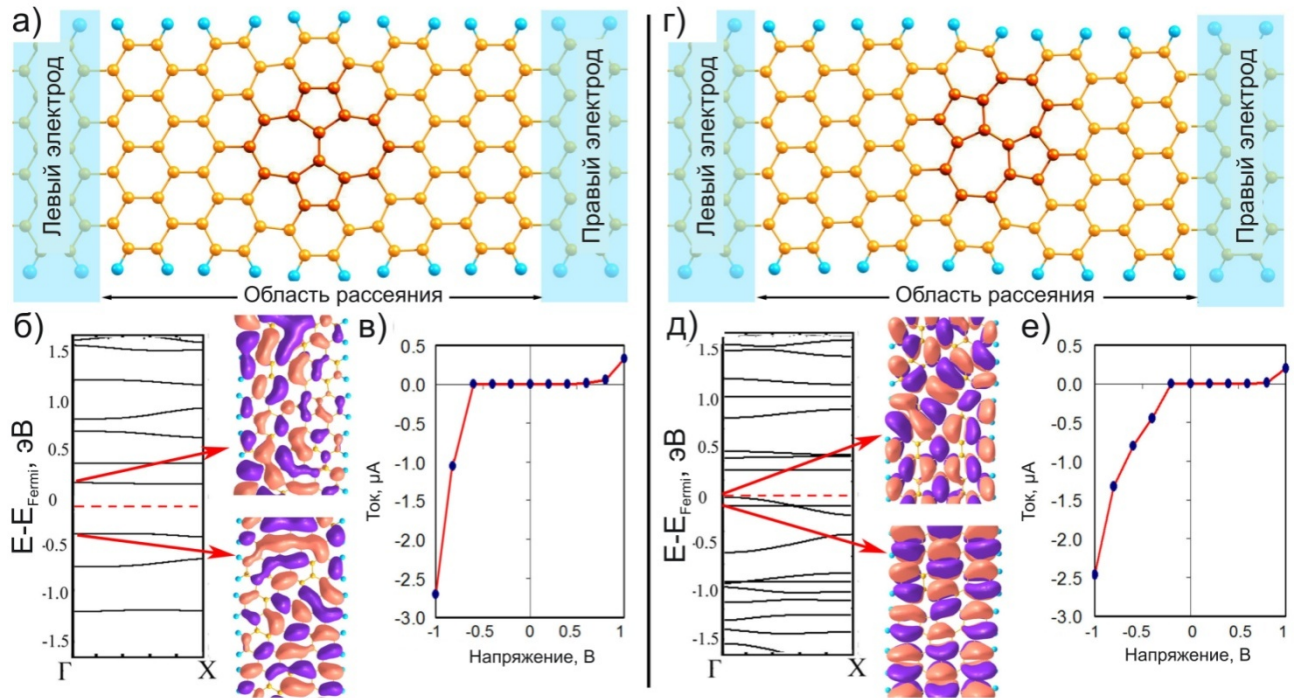


Рис. 5.2 Атомная структура 9AGNR с симметричным (а) и асимметричным (г) расположением дефекта Стоуна-Уэльса и схема расположения электродов; (б), (д) электронная структура и распределение волновых функций на НОМО и LUMO уровнях. Правый электрод расположен сверху; (в), (е) вольтамперные характеристики.

Дефект Стоуна-Уэльса – это эффект перестройки гексагонов графена в пятиугольники и семиугольники после поворота связи на 90° относительно середины связи между двумя соседними атомами углерода. Ориентация расположения дефектов на поверхности ГНЛ может играть весомую роль в изменении транспортных свойств. Были рассмотрены две конфигурации расположения дефекта Стоуна-Уэльса: симметричное (дефект расположен в центре ГНЛ, а повёрнутая связь лежит перпендикулярно периодическому направлению ГНЛ, Рис. 5.2 а) и асимметричное (Рис. 5.2 г). Формирование дефекта поворота Стоуна-Уэльса не приводит к образованию оборванных связей, и как результат, меньшее рассеяние носителей заряда, в сравнении со случаем с моновакансией. Было получено, что дефект Стоуна-Уэльса приводит к увеличению значения напряжения порога проводимости, в сравнении с

бездефектной ГНЛ (с 0.4 В до 0.8 В, Рис. 5.2 в и е). Важно отметить, что величина напряжения пробоя находится в зависимости от геометрического расположения дефекта на поверхности ГНЛ. В случае симметричного расположения величина напряжения пробоя увеличилась с -0.4 В до -0.8 В (в сравнении с бездефектной ГНЛ, Рис. 5.2 в), в то время как для асимметричного расположения величина напряжения пробоя снижается до -0.2 В (Рис. 5.2 в). Для обоих случаев были построены распределения волновых функций для НОМО и LUMO уровней.

Стоит отметить, что вышерассмотренные структурные дефекты не приводят к изменению гибридизации атомов углерода на поверхности ГНЛ. Данный факт делает возможным рассмотрение другого типа дефекта, вызванного включением асимметричного гидрированного участка на поверхности ГНЛ (Рис. 5.3). Гидрирование поверхности ГНЛ приводит к формированию sp^3 – гибридизованных участков, которые могут формировать небольшие квантовые точки посредством формирования энергетических барьеров, препятствующих распространению носителей заряда [146].

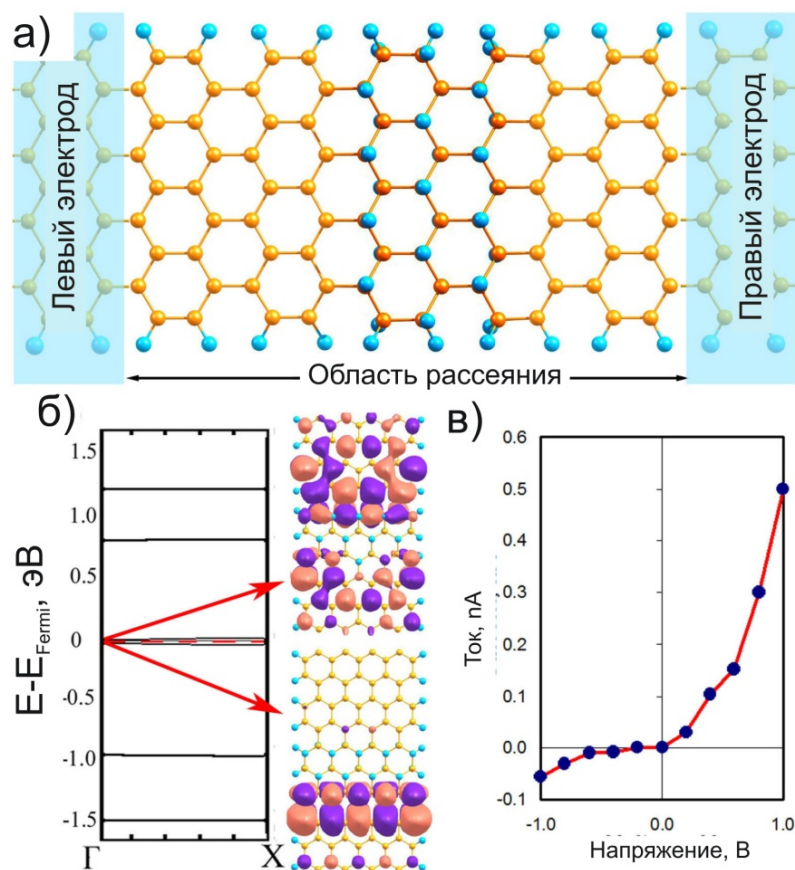


Рис. 5.3 (а) Атомная структура 9AGNR с асимметричной гидрированной областью и схема расположения электродов; (б) структура электронных уровней и распределение волновых функций на НОМО и LUMO уровнях. Правый электрод расположен сверху; (в) вольтамперная характеристика.

Показано, что наличие гидрированного участка приводит к формированию минизоны вблизи уровня Ферми (Рис. 5.3 б). Из рассчитанной вольтамперной характеристики также следует вывод о блокирующем действии гидрированного участка (резкое снижение величины тока в области напряжений от -1 В до 0 В, Рис. 5.3 в). Получено увеличение напряжения пробоя до -0.8 В и снижение напряжения порога проводимости.

5.2 Влияние допирования на эмиссионные свойства.

Во второй части данной главы проведено комплексное исследование эмиссионных свойств наноструктур на основе графена различных размеров и форм, таких как ГНЛ типа «зигзаг» с краями, пассивированными атомами

различного типа, и ГНЛ, допированные атомами бора, азота и фосфора. В данной работе не рассматривались энергетически стабильные ГНЛ с типом краев «реконструированный зигзаг» [147-149] в результате того, что предполагается, что графен в процессе эмиссии должен находиться на металлической поверхности, на которой типа края «зигзаг» является энергетически стабильным [150,151].

Как было упомянуто выше, важной эмиссионной характеристикой является работа выхода. Работа выхода с графеновых наноленты была определена как разность между энергией вакуума и энергией уровня Ферми. Энергия вакуума определялась как среднее значение энергии электростатического потенциала вдоль направления, нормального к поверхности исследуемого объекта. В случае полуметаллических наноструктур энергия уровня Ферми определялась как энергия высшего заполненного квантового состояния системы,

Вначале были рассмотрены сравнительно узкие ГНЛ типа «зигзаг» и «кресло» с шириной 0.71 нм и 0.83 нм (4ZGNR и 8AGNR), соответственно. Были рассмотрены ГНЛ с краями, пассивированными атомами водорода, фтора, а также без пассивации.

На Рис. 5.4 показана зависимость работы выхода от типа пассивации краёв ГНЛ типа «зигзаг».

Получено, что наибольшим значением работы выхода обладает ГНЛ с чистыми (не пассивированными) краями (4.46 эВ). В случае пассивации краёв наноленты атомами водорода или фтора, работа выхода снижается до значений 3.98 эВ и 3.96 эВ, соответственно.

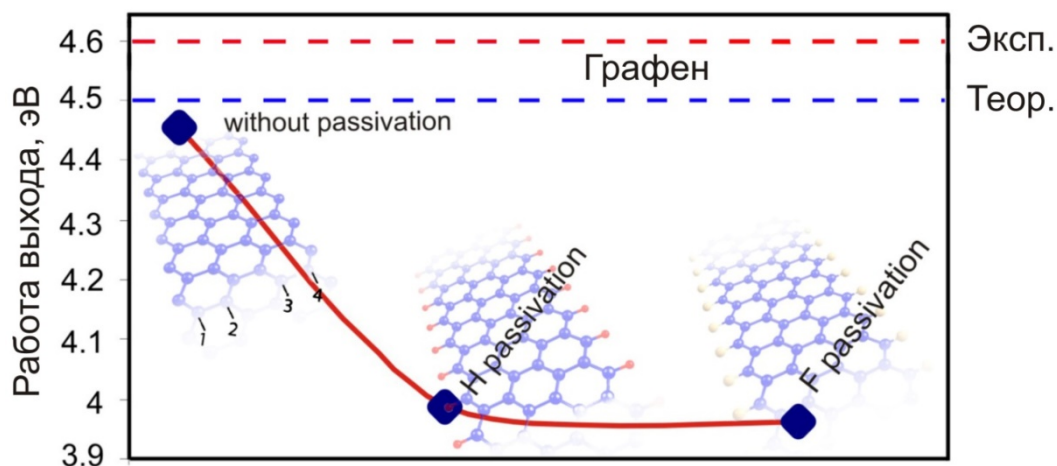


Рис. 5.4 Зависимость работы выхода с ГНЛ от типа пассивации краёв. Показаны атомные структуры ГНЛ с чистыми, гидрированными и фторированными краями. Красной и синей пунктирными линиями обозначены значения работы выхода, определенные теоретически [75] [76] и экспериментально [74].

Для случая ГНЛ типа «кресло» были получены немного большие значения работы выхода: 3.88 эВ, 3.75 эВ и 4.87 эВ, для ГНЛ с краями, пассивированными атомами водорода, фтора, а также с чистыми краями, соответственно (значение работы выхода 3.88 эВ находится в хорошем соответствии со значением, полученным в работе [83]). Все дальнейшие исследования были проведены для ГНЛ с краями, пассивированными атомами водорода.

Было исследовано влияние допированных атомов на эмиссионных свойства графеновых нанолент. Атомы азота, бора и фосфора были выбраны в качестве допантов, которые наиболее широко встречаются в углеродных наноструктурах. Концентрация допированных атомов в ГНЛ составляла 3.3%, что находится внутри диапазона экспериментально наблюдаемых концентраций (от 1 до 10% [152,153]).

На Рис. 5.5 а показана зависимость работы выхода от типа допанта и его геометрического расположения в структуре ГНЛ. Получено, что значение работы выхода является максимальным для случая допирования ГНЛ атомами

бора, которое также сильно зависит от геометрического расположения атома бора. Допирование атомами фосфора и азота приводит к снижению работы выхода до 3.75 эВ. Допанты сильно влияют на изменение энергии уровня Ферми (Рис. 5.5 б), который напрямую связан с работой выхода. Донорный тип примесей приводит к увеличению уровня Ферми и снижению работы выхода, в то время как акцепторный тип примесей приводит к противоположному поведению.

Дальнейшие исследования были проведены для ГНЛ, допированных атомами азота. Азот приводит к формированию глубоких примесных уровней ниже потолка валентной зоны, которые вызывают увеличение энергии верхнего заполненного уровня. Увеличение энергии верхнего заполненного уровня приводит к снижению разности между энергией вакуума и энергией уровня Ферми, в результате чего, снижается работа выхода.

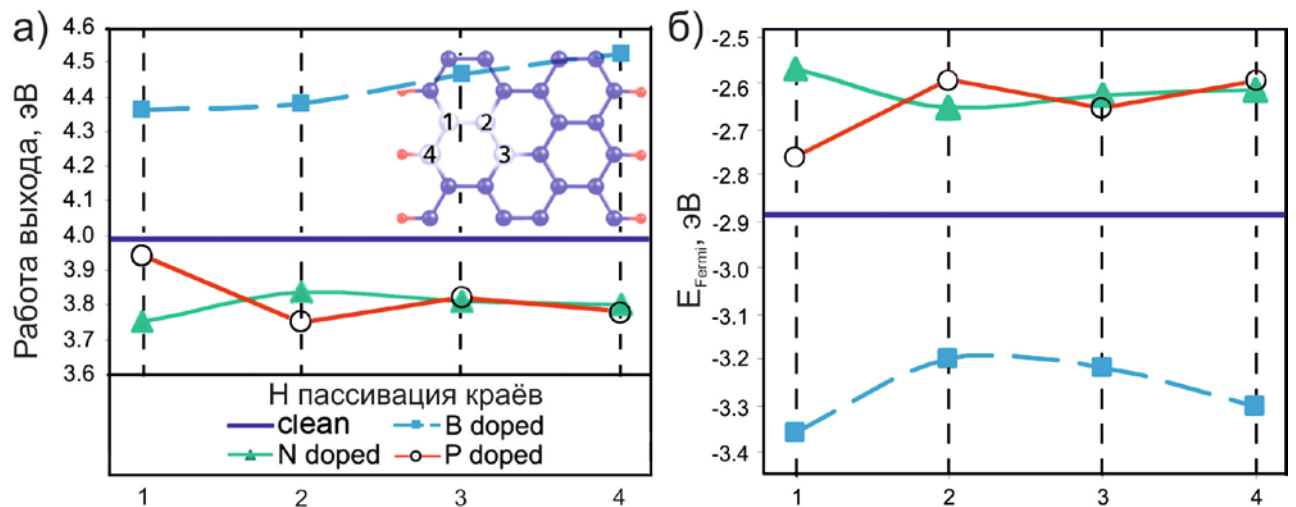
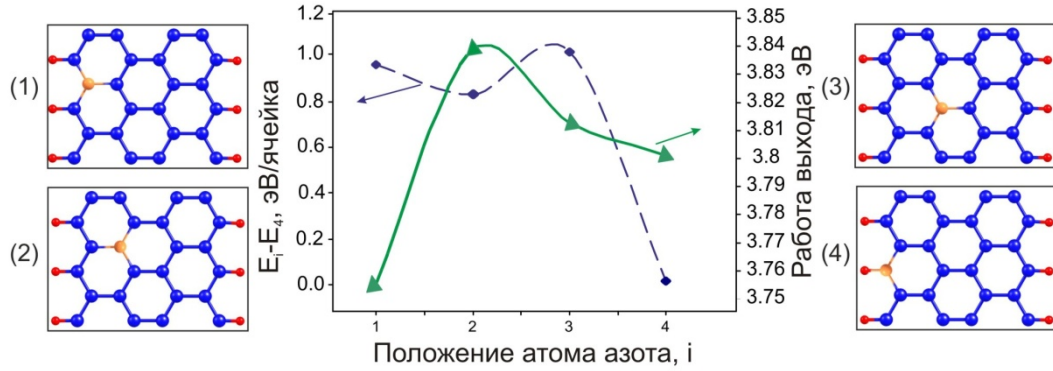


Рис. 5.5 Зависимость работы выхода (а) и уровня энергии Ферми (б) от геометрического расположения и типа примесного атома. Синяя горизонтальная линия соответствует работе выхода (а) и энергии уровня Ферми (б) чистой ГНЛ.

На Рис. 5.6 а показана зависимости относительной энергии (синяя кривая) и работы выхода (зеленая кривая) от положения допированного атома азота в структуре наноленты. Примесные атомы в структуре ГНЛ стремятся выйти из

нее (стремятся к краям ленты), что отражено снижением относительной энергии (Рис. 5.6 а, аналогичный результат был получен в работах [154] и [155]), в то время как работа выхода не сильно зависит от расположения допантов (значения варьируются от 3.76 эВ до 3.86 эВ).

а)



б)

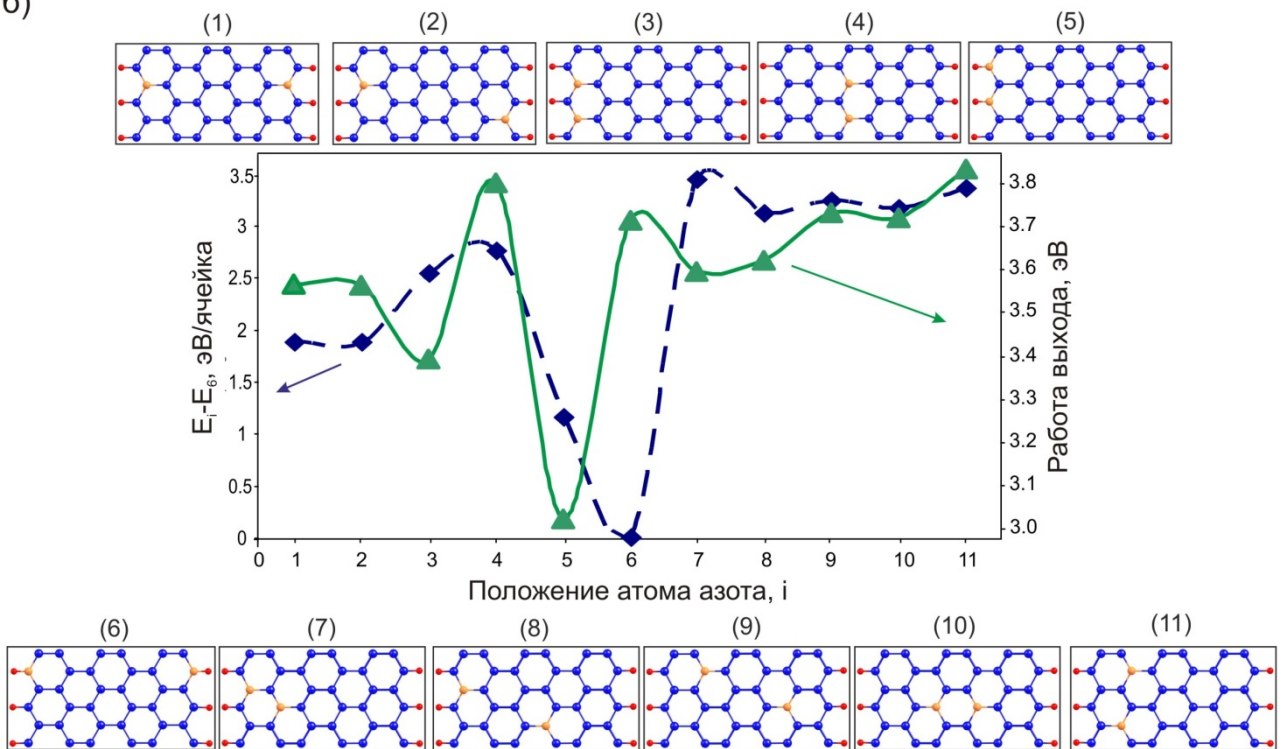


Рис. 5.6 Зависимость упругой энергии и работы выхода с графеновых нанолент 4ZGNR (а) и 6ZGNR (б) с гидрированными краями от геометрического расположения примесей азота в структуре лент. Относительная энергия определялась как разность между энергиями выгодных конфигураций E_4 (а), E_6 (б) и энергиями остальных конфигураций E_i .

На Рис. 5.6 б представлено детальное исследование влияния примесных атомов азота на работу выхода с более широкой ГНЛ типа «зигзаг». Для данного случая было рассмотрено 11 конфигураций с различным расположением примесных атомов в структуре ГНЛ. Сверхъячейка рассматриваемой ГНЛ содержала 34 атома углерода и 6 атомов водорода на краях. Концентрация примесных атомов составляла 2.5%.

Получено, что конфигурации примесных атомов «1», «2», «3», «4», и «7» - «11» демонстрируют высокие значения относительной энергии (Рис. 5.6 б). Энергетически выгодными конфигурациями являются конфигурации под номерами «5» и «6», при которых атомы азота располагались на краях ленты с одной стороны и по обе стороны, соответственно. Данные конфигурации имеют очень близкие значения относительной энергии, но сильно отличающиеся значения работы выхода. Разница между энергиями конфигураций «5» и «6» равна 1 эВ/ячейку, или 0.03 эВ/атом, что говорит о том, что обе конфигурации с работой выхода 3.0 эВ и 3.7 эВ, соответственно, могут быть получены экспериментально.

Стоит отметить, что зависимость работы выхода с графеновых нанолент с чистой, не допированной, поверхностью от ширины ленты не показала никакой закономерности, значение работы выхода колеблется около 4 эВ. Данный факт говорит о том, что работа выхода, главным образом, определяется наличием краёв, что хорошо согласуется с ранее высказанными предположениями [81]. В связи с этим, наиболее перспективными графеноподобными наноструктурами для электронной эмиссии должны быть маленькие графеновые хлопья (в результате большого вклада краёв в структуру). Важно отметить, что с помощью сегодняшних технологий возможно создание графеновых хлопьев нанометрового размера [82].

В данной работе проведено изучение работы выхода с графеновых хлопьев различной формы и размера с краями, пассивированными атомами водорода. Получено, что работа выхода зависит от периметра хлопьев (Рис.

5.7). Хлопья с периметром более 3 нм демонстрируют постоянное значение работы выхода (~ 4 эВ), в то время как хлопья с меньшим периметром демонстрируют значения работы выхода намного больше (до 5.7 эВ). Данный факт говорит о возможности массового создания углеродных наноструктур с однородными эмиссионными свойствами.

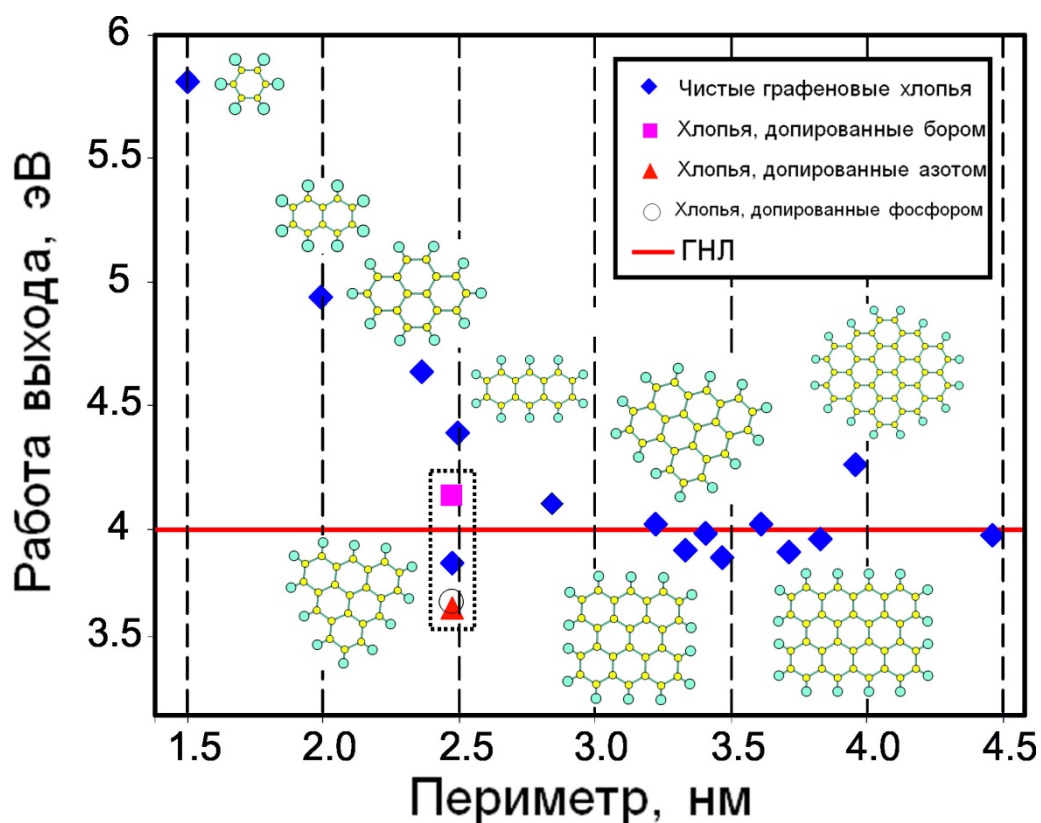


Рис. 5.7 Зависимость работы выхода с графеновых хлопьев от их периметра. Красной линией обозначена работа выхода с графеновых нанолент типа "кресло".

Для большей ясности данного эффекта, также было проведено исследование работы выхода с графеновых хлопьев с примесными атомами азота, бора и фосфора. Показано, что, как и в случае примесных атомов в структуре ГНЛ, работа выхода с графеновых хлопьев зависит от типа примесного атома в структуре. Атомы азота и фосфора ведут к снижению работы выхода (с 3.8 эВ до 3.6 эВ), в то время как примеси бора увеличивают значение работы выхода (с 3.8 эВ до 4.2 эВ). Важно отметить, что работа

выхода с графеновых наноструктур также может быть изменена путем взаимодействия с металлическими контактами или подложками.

5.3 Выводы к главе

1. Показано, что наличие вакансионных дефектов приводит к резкому увеличению значений тока при соответствующих значениях напряжения для ГНЛ с вакансионным дефектом по сравнению с ГНЛ с бездефектной поверхностью (примерно в 7 раз).
2. Наличие дефектов Стоуна-Уэльса приводит к увеличению значения напряжения порога проводимости до 0.8 В. Напряжение пробоя находится в зависимости от геометрического расположения дефекта Стоуна-Уэльса на поверхности ГНЛ.
3. Частичное гидрирование поверхности ГНЛ приводит к значительному увеличению напряжения пробоя (до -0.8 В) и общему снижению величины тока в области напряжений от -1 до 1 В.
4. Показано, что атомы азота и фосфора, внедренные в структуру ГНЛ, приводят к снижению работы выхода (на 0.3 эВ), в то время как примеси атомов бора увеличивают работу выхода (на 0.5 эВ).
5. Получена слабая зависимость работы выхода с графеновых нанохлопьев от периметра для хлопьев более 3 нм.

Работа, содержащая данные результаты, была опубликована в журнале *Journal of Applied Physics* в 2013 (*Appl. Phys. Lett.* 102, 183112-183116) и 2014 (*Appl. Phys. Lett.* 105, 083115-083118) годах и была представлена на следующих конференциях:

- Физический корабль 2013 "Атомная структура наносистем из первопринципных расчетов и микроскопических экспериментов", Хельсинки (Финляндия) - Стокгольм (Швеция), 4-6 июня 2013.
- 10th International Conference Advanced Carbon NanoStructures (ACNS'2013), г. Санкт-Петербург, 1-5 июля 2013.

- XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014), г. Москва, 13-18 июля 2014.

ГЛАВА 6. ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ДВУХСЛОЙНОГО ГРАФЕНА

В **шестой главе** были рассмотрены двухслойные графеновые структуры (ДГС) с периодически расположенными гексагональными дырками, имеющими края типа «зигзаг». Такой типа краёв был выбран исходя из экспериментальных данных [92,156], где было показано, что после процесса химического травления графеного листа, преимущественно формировались дырки с зигзагным типом краёв. Более того, в соответствии с теоретическими предсказаниями, края типа «кресло» в двухслойном графене не могут образовывать полую структуру из-за геометрической несовместимости [104].

В настоящей главе было показано, что создание периодически расположенных дырок в поверхности двухслойного графена приводит к спонтанному формированию новых полых углеродных наноструктур с уникальными электронными свойствами. Изучен процесс формирования таких нанообъектов и их электронные свойства в зависимости от геометрических параметров (размер дырки и расстояние между дырками).

6.1 Процесс формирования

В результате высокой плоскостной жёсткости и малого значения изгибного модуля, графен стремится минимизировать энергию краёв путём выхода из плоскости (изгиба). Данный эффект является основным при наблюдении изгиба узких ГНЛ с чистыми (не пассивированными) краями [101,157]. В то время как, в случае монослоя графена, границы краёв остаются плоскими, наличие сильно напряженных границ соседних слоёв ДГС приводит к их изгибу и соединению, компенсируя наличие оборванных связей (подобное поведение наблюдалось на границах двухслойного графена [102-104]). Принимая во внимание вышесказанное, можно сделать вывод, что наличие периодически расположенных дырок в двухслойном графене должно привести к формированию полых углеродной структуры с закрытыми

границами, как показано на Рис. 6.1 а, б. Получено, что данный процесс проходит спонтанно, без какого-либо активационного барьера (Рис. 6.1 в) для всех структур, рассмотренных в данной главе и, поэтому, можно предположить, что в процессе эксперимента, такие объекты будут формироваться спонтанно.

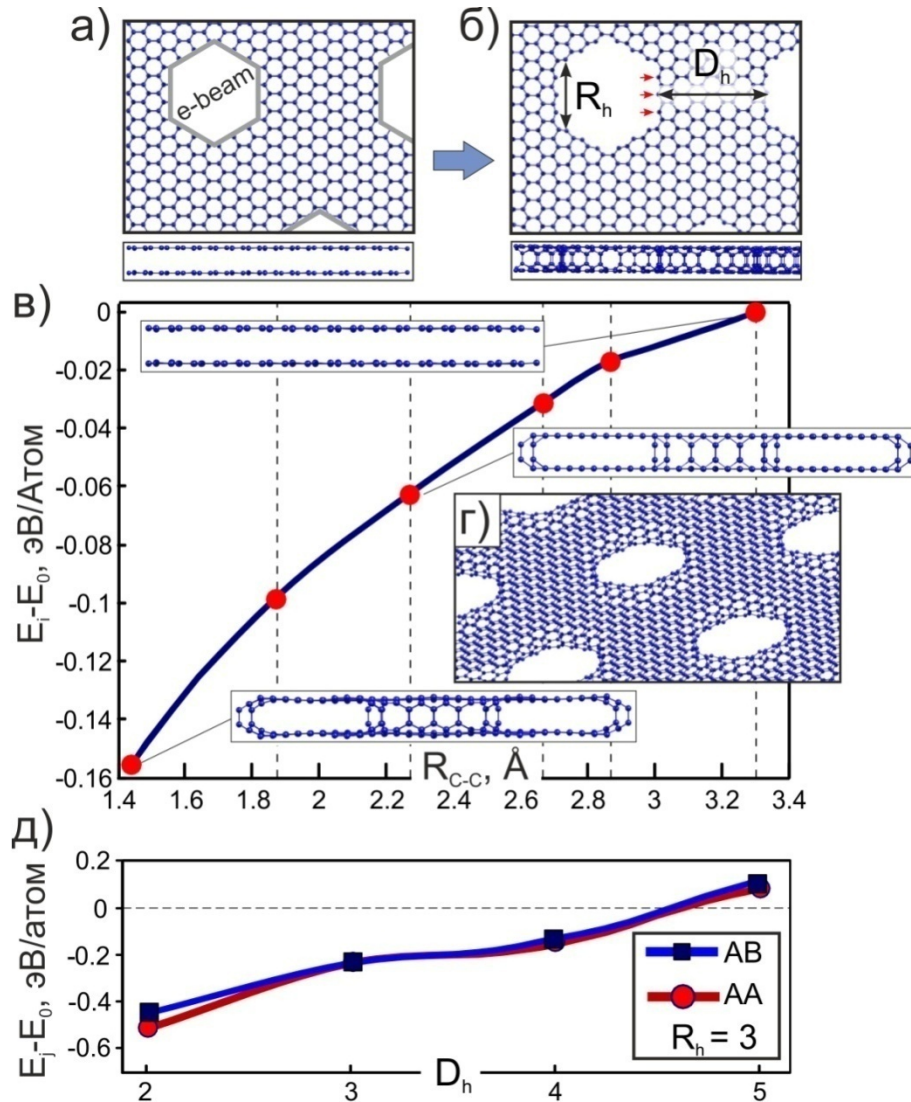


Рис. 6.1 Предположительная схема получения ДГС. (а) Вид сверху и вид сбоку наноструктуры на основе двухслойного графена в упаковке «АА»; (б) атомная геометрия двухслойной наноструктуры с периодически расположенными гексагональными дырками. Красными стрелками обозначены атомы верхнего слоя, которые впоследствии соединились с атомами нижнего слоя. R_h и D_h – главные параметры, описывающие наноструктуры на основе двухслойного графена с периодически расположенными гексагональными дырками; (в) рассчитанный

энергетический барьер перехода в структуру с соединенными слоями. E_0 – полная энергия начальной структуры; (г) объёмный вид структуры с гексагональными дырками; (д) зависимость относительной энергии между начальным состоянием (границы не соединены) и конечным состоянием (границы соединены) от расстояния между дырками.

Важно отметить, что свойства ДГС напрямую связаны с атомной геометрией и, в большей степени, с размером дырок и расстоянием между ними, а также степенью уплотнения области между дырками [103]. С увеличением размера дырки вся структура стремится к геометрии, подобной сетке из углеродных нанотрубок, демонстрирующей полупроводниковые свойства [158,159]. В то время как с увеличением расстояния между дырками, геометрия ДГС стремится к структуре полуметаллического двухслойного графена. В соответствии с вышесказанным, рассматриваемые объекты были классифицированы используя два независимых параметра: размер дырки R_h (длина одной границы гексагональной дырки в единицах элементарных ячеек графена вдоль зигзажного направления) и расстояние между дырками D_h (в единицах элементарных ячеек графена вдоль кресельного направления) (Рис. 6.1 б).

На Рис. 6.1 в показана «относительная энергия» (разность между энергиями переходного состояния и начального состояния) как функция расстояния между атомами на границах соседних слоёв для структуры, описываемой параметрами ($R_h = 3, D_h = 8$). С уменьшением расстояния между слоями, относительная энергия уменьшается и стремится к значению (~ -0.16 эВ/атом). Минимум относительной энергии соответствует структуре с расстоянием между атомами углерода соседних слоёв равной 1.415 \AA . Такое значение длины связи находится в хорошем соответствии с равновесной длиной связи между sp^2 гибридизованными атомами углерода. Дальнейшее уменьшение расстояния между слоями приводит к резкому увеличению

энергии. Данный факт говорит о том, что структура с соединёнными слоями является стабильной (при отсутствии примесей на границах дырок).

Стоит отметить, что спонтанное формирование поллой структуры двухслойного графена имеет место не только в случае «АА» упаковки двухслойного графена, но и для энергетически выгодной Берналовой упаковки (или упаковки типа «АВ»). Только в случае, когда расстояние между дырками много больше размера дырки, соединение слоев происходило только после изменение типа упаковки с «АА» на «АВ» путем сдвига слоёв друг относительно друга.

С увеличением размера дырки (R_h), при постоянном расстоянии между ними, области между дырками становятся уже, напоминая узкие графеновые наноленты, с химически активными краями. Это приводит к изгибу ленты [157] с дальнейшим уменьшением расстояния между слоями, с последующим формированием химических связей. В обоих случаях упаковки слоёв, при фиксированном параметре D_h , с увеличением размера дырки, относительная энергия остаётся отрицательной при всех значениях R_h , что подтверждает энергетическую стабильность ДГС с соединёнными слоями.

На Рис. 6.1 д показан график зависимости относительной энергии от расстояния между дырками (D_h). Как можно видеть, что при увеличении расстояния между дырками относительная энергия увеличивается и становится положительной. В данном случае, "наноленты" между дырками становятся шире, и не могут минимизировать свою энергию путём изгиба, оставаясь при этом плоскими. В процессе оптимизации геометрии, система лишь претерпела изменение упаковки с «АА» на «АВ», как энергетически выгодную, но при этом не произошло соединения между границами соседних слоёв.

6.2 Зависимость электронных свойств от геометрических параметров

Резко выраженная зависимость формы ДГС от двух параметров позволяет сделать предположение о сильной зависимости электронных свойств от этих

параметров. Действительно, было показано, что изменение геометрических параметров ДГС приводит к изменению проводимости ДГС от полупроводниковой до металлической. Для того, чтобы детально изучить этот эффект было проведено исследование электронных свойств широкого набора структур с различными значениями параметров R_h и D_h . Общее количество атомов в элементарной ячейке составляло от 150 до 1500.

На Рис. 6.2 а и Рис. 6.2 б представлены зависимости ширины запрещенной зоны от расстояния между дырками (D_h) с фиксированными значениями параметра R_h , которые составляли 2 и 3, соответственно. Получено, что в обоих случаях ширина запрещенной зоны уменьшается с увеличением расстояния между дырками согласно закону квантового ограничения $E_{gap} \sim a_0 \frac{1}{(D_h)^n}$ (где a_0 и n – подгоночные коэффициенты). В предельном случае электронные свойства ДГС стремятся к электронным свойствам двухслойного графена с нулевой запрещенной зоной. При данных значениях R_h подгоночные коэффициенты равны $a_0 = 0.43$, $n = 1.41$ (Рис. 6.2 а) и $a_0 = 0.11$, $n = 1.81$ (Рис. 6.2 б), соответственно.

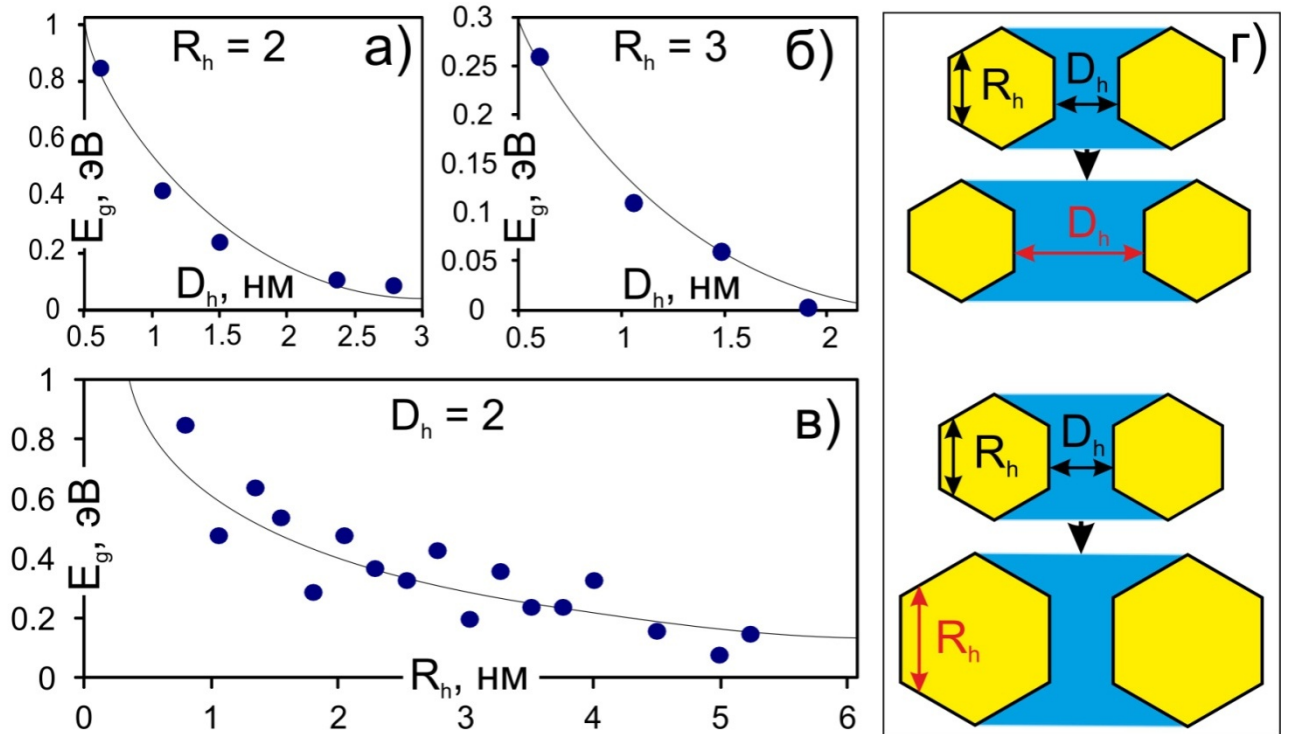


Рис. 6.2 Зависимость ширины запрещенной зоны от двух главных параметров ДГС: (а, б) от расстояния между дырками и (в) размера дырки; (г) схематичное изменение двух главных параметров.

В случае изменения расстояния между дырками (R_h) при фиксированном значении D_h (Рис. 6.2 в), поведение ширины запрещенной зоны имеет более сложный характер. Показано снижение ширины запрещенной зоны согласно закону квантового ограничения $E_{gap} \sim a_1 \frac{1}{(R_h)^n}$ (где $a_1 = 0.67$ и $n = 0.76$ – подгоночные коэффициенты). Слабые осцилляции ширины запрещенной зоны могут быть вызваны сложным строением атомной структуры ДГС, например, наличием Y-соединений углеродных нанотрубок, содержащих в себе топологические дефекты, такие как восьмигранные углеродные кольца. Такие дефекты могут в значительной степени повлиять на электронные свойства ДГС.

Важно отметить, что на Рис. 6.2 показаны асимптотические пределы двух параметров (R_h и D_h). В обоих случаях ширина запрещенной зоны стремится к нулю, так как при предельных значениях параметров R_h и D_h ДГС структуры

стремятся к геометрии металлической кресельной нанотрубки и полуметаллического двухслойного графена, соответственно.

Стоит отметить, что не только структуры с большим значением R_h могут иметь маленькую ширину запрещенной зоны. Уменьшение размера дырки до точечного дефекта (моновакансия) приводит к появлению металлических свойств вне зависимости от расстояния между дефектами. Такое поведение не представлено на Рис. 6.2. т.к. точечный дефект не может быть описан в рамках классификации, приведенной в работе. В данной классификации двухслойные наноструктуры описаны в терминах длины границы гексагональной дырки вдоль зигзажного направления, в то время как точечных дефект не может быть описан в данных терминах.

Атомная структура двухслойного графена с точечными дефектами представлена на Рис. 6.3 а. На Рис. 6.3 б представлена зонная структура и соответствующие парциальная плотность электронных состояний (цветные линии) и полная плотность электронных состояний (чёрная линия). Проявление металлических свойств происходит в силу присутствия атомов углерода промежуточной гибридизации (выделены розовым цветом). Сильная кривизна углеродной решетки в области дефектов приводит к появлению промежуточных электронных состояний, но отсутствие четвертого соседнего атома углерода приводит к формированию оборванных связей с неспаренными электронами проводимости. Из Рис. 6.3 а и Рис. 6.3 б можно ясно видеть, что металлических характер зонной структуры формируют атомы на границе дефектов (розовый цвет).

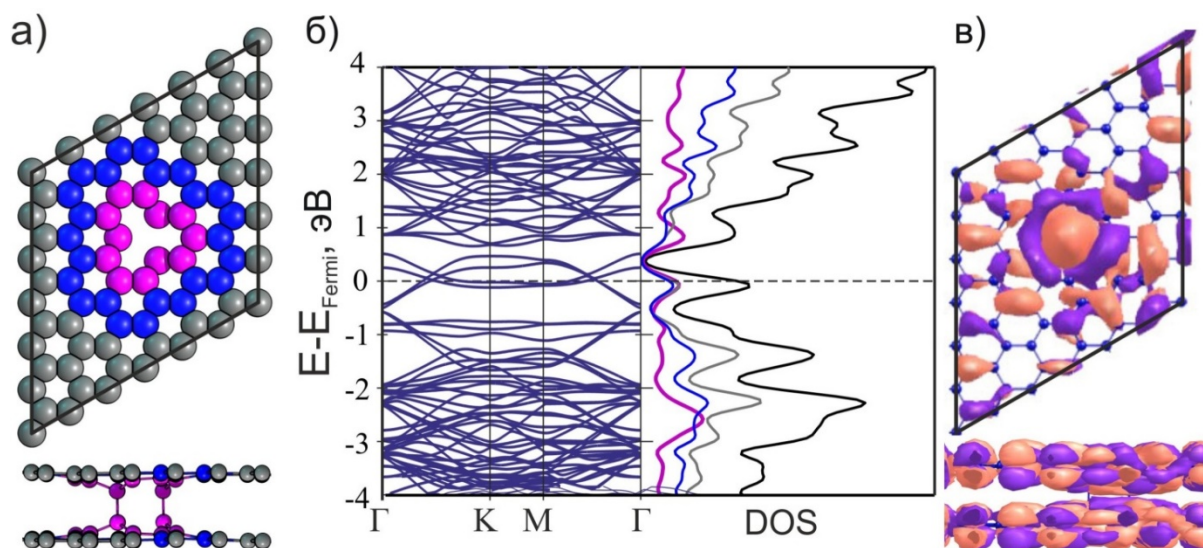


Рис. 6.3 (а) Атомная структура ДГС с точечными дефектами; (б) зонная структура и плотность электронных состояний; (в) распределение плотности волновой функции на уровне Ферми. Цветами отмечены волновые функции с положительным и отрицательным знаком.

6.3 Выводы к главе

1. Впервые показано, что после формирования дырок в двухслойном графене происходит спонтанное соединение слоёв. Данный факт имеет ряд экспериментальных подтверждений.
2. Получено, что с увеличением геометрических параметров происходит уменьшение ширины запрещенной зоны согласно закону квантового ограничения.

Работа, содержащая данные результаты, была опубликована в журнале Nano Research в 2015 году (Nano Research, 8, 1250-1258) и была представлена на следующих конференциях:

- Школа-семинар молодых ученых Центрального региона "участие молодых ученых в фундаментальных, поисковых и прикладных исследованиях по созданию новых углеродных и нанокуглеродных материалов", Москва, Зеленоград, 2-3 октября 2013г.

- Международный симпозиум «Физика кристаллов 2013», посвященный 100-летию со дня рождения профессора М. П. Шаскольской, Москва, 28 октября – 2 ноября 2013г.
- Complex study of novel nanostructures based on bilayered graphene, Theory for Accelerated Materials Design: New Tool for Materials Science, Москва, 1-2 декабря 2014г.

ГЛАВА 7. НОВЫЕ КОВАЛЕНТНЫЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА И ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА

Седьмая глава данной диссертационной работы посвящена исследованию взаимодействия между графеном и MoS_2 через дополнительные атомы молибдена на поверхности MoS_2 . Было получено, что, несмотря на химическую инертность поверхности MoS_2 процесс адсорбции атомов Мо является энергетически выгодным, проведена последовательная адсорбция атомов молибдена. Показано, что адсорбция атомов молибдена на поверхность MoS_2 возможна только в малых концентрациях. Проведено изучение эволюции электронных свойств поверхности MoS_2 в зависимости от концентрации сторонних атомов молибдена на поверхности.

В заключении данной главы проведено детальное изучение ковалентных гетероструктур на основе графена и декорированного слоя MoS_2 атомами молибдена.

7.1 Выбор метода исследования

Все расчёты в данной главе были выполнены с помощью первопринципного метода, основанного на теории функционала электронной плотности с использованием методики расширенных плоских волн (PAW), реализованного в программном пакете VASP. В расчетах были применены периодические граничные условия. Энергия обрезания плоских волн и разбиение зоны Бриллюэна были определены исходя из тестовых расчётов. Чтобы избежать взаимодействия между периодическими изображениями, расстояние вдоль не периодических направлений исследуемых объектов было выбрано равным $\sim 10 \text{ \AA}$. Энергия обрезания плоских волн была выбрана равной 400 эВ. Для расчёта равновесного состояния атомной геометрии первая зона Бриллюэна сверхъячейки MoS_2 размером (4×4) элементарных ячеек MoS_2 автоматически разбивалась на сетку $6 \times 6 \times 1$, согласно схеме Монхорста-Пака [160].

Для описания взаимодействия между сторонними атомами Mo и поверхностью MoS₂ были выбраны для сравнения два псевдопотенциала, один из которых описывал взаимодействие только валентных электронов атома молибдена (4d⁵5s¹), а второй описывал дополнительно электроны, находящиеся ближе к ядру (4p⁶4d⁵5s¹). В качестве характеристики, описывающей взаимодействие с атомами молибдена, была выбрана энергия образования слоя MoS₂, вычисляемая следующим образом:

$$E_f = E_{tot} - mE_{Mo} - nE_s,$$

где E_{tot} , E_{Mo} , E_s - полные энергии сверхъядерки MoS₂, основного состояния изолированного атома молибдена и серы, соответственно. Энергии основного состояния изолированных атомов, вычислялись, используя аналогичный периодический ящик, что и для случая расчёта полной энергии сверхъядерки MoS₂. Энергии образования были определены как -22.32 эВ/ст.ед. и -22.07 эВ/ст.ед. для приближения LDA и -16.33 эВ/ст.ед. и -14.53 эВ/ст.ед. для приближения GGA с использованием псевдопотенциала, описывающего только валентные электроны и псевдопотенциала с описанием большего набора электронов, соответственно. Важно отметить, что существующая разница между полученными энергиями вызвана только значением, определяющим основное состояние изолированного атома молибдена. Энергия основного состояния, полученная при помощи приближения обобщенного градиента (GGA) с использованием псевдопотенциала, описывающего 4p⁶4d⁵5s¹ электронную конфигурацию на 1.5 эВ ниже, чем для случая псевдопотенциала, описывающего только валентные электроны. Немаловажный факт, что ранее такое сравнение псевдопотенциалов проведено не было. Приближение локальной электронной плотности (LDA) занижает значение основного состояния изолированного атома и, следовательно, переоценивает энергию образования. Следует отметить, что значения, полученные с применением приближения обобщенного градиента (GGA) с использованием псевдопотенциала, описывающего 4p⁶4d⁵5s¹ электронную конфигурацию,

находятся в хорошем согласии с ранее полученными данными [161,162]. Основываясь на полученных данных, все дальнейшие расчёты проводились с использованием вышеописанных параметров (GGA, $4p^6 4d^5 5s^1$).

7.2 Декорирование поверхности MoS_2

В данной главе диссертации было проведено детальное исследование процесса декорирования поверхности MoS_2 атомами молибдена (самодекорирование). Было рассмотрено два возможных положения адсорбированных атомов молибдена. Эти положения определяются относительно атомом в слое MoS_2 и обозначаются как S-1 и S-3 (Рис. 7.1а).

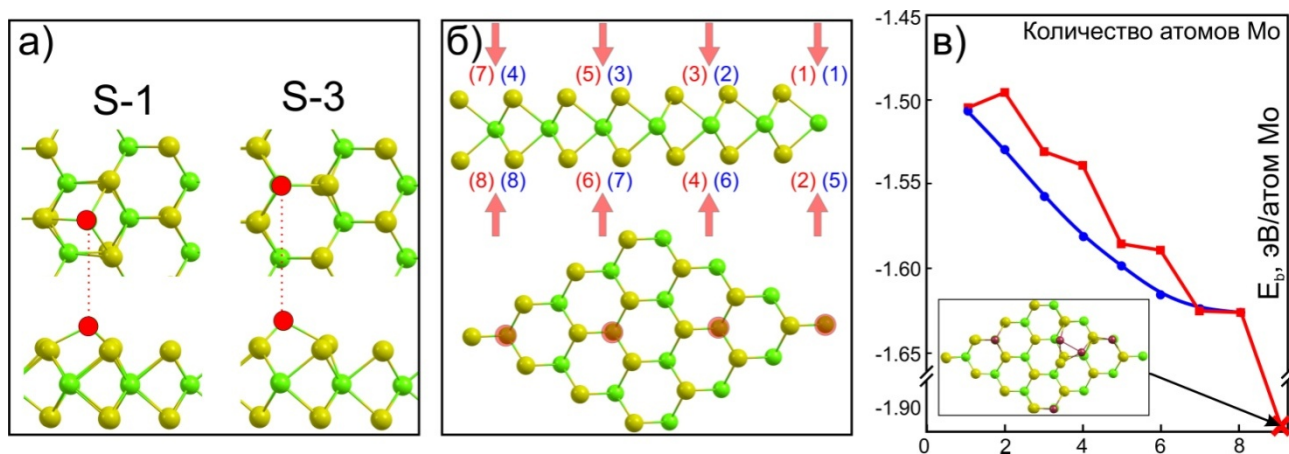


Рис. 7.1 (а) Атомная структура MoS_2 с дополнительными атомами молибдена в позициях S-1 и S-3, соответственно; (б) схематическое представление симметричного и антисимметричного пути декорирования (красные и синие цифры обозначают последовательность адсорбции атомов молибдена на поверхность MoS_2); (в) зависимость энергии связывания дополнительных атомов Mo с поверхностью MoS_2 . Красным крестом обозначена энергия связывания структуры с количеством атомов молибдена больше 8. Во вставке представлена атомная геометрия структуры с 9 атомами молибдена. Темные шарики обозначают дополнительные атомы молибдена.

Процесс декорирования проводился на поверхность сверхъячейки MoS_2 размером 4×4 . Энергия связывания дополнительные атомы молибдена с поверхностью MoS_2 определялась следующим образом:

$$E_b = E_{tot} - E_{\text{MoS}_2} - E_{atom},$$

где E_{tot} , E_{MoS_2} , E_{atom} - полные энергии слоя сверхъячейки MoS_2 с дополнительным атомом молибдена на поверхности, чистого слоя MoS_2 и энергия основного состояния изолированного атома молибдена, соответственно. Энергия связывания дополнительного атома молибдена с поверхностью MoS_2 была определена как -1.23 эВ и -1.51 эВ для положений S-1 и S-3, соответственно. Стоит отметить, что связывание атома молибдена в положении S-3 является энергетически выгодным, по сравнению с положением S-1. Опираясь на полученные результаты, в ходе процесса декорирования, дополнительные атомы молибдена будут адсорбированы только в положении S-3 (над атомом молибдена в слое MoS_2).

Процесс декорирования проводился шаг за шагом двумя возможными способами: антисимметричным и симметричным. В первом способе атомы молибдена покрывали сначала верхнюю сторону поверхности, а затем нижнюю сторону (синие цифры на Рис. 7.1 б). При симметричном способе декорирования дополнительные атомы молибдена располагались поочередно, сначала на верхней стороне слоя, а затем на нижней (красные цифры на Рис. 7.1 б). Чтобы избежать взаимодействия между соседними атомами молибдена, каждый последующий атом адсорбировался на расстоянии не менее чем 4 \AA от предыдущего. На Рис. 7.1 в представлена зависимость энергии связывания от количества дополнительных атомов молибдена на поверхности MoS_2 при симметричном (красная линия) и антисимметричном (синяя линия) способах декорирования. Из Рис. 7.1 в ясно видно, что энергетически выгодным является антисимметричный процесс декорирования. В симметричном случае декорирования (красная линия), с увеличением количества дополнительных атомов молибдена на поверхности энергия связывания, приходящаяся на один

атом молибдена, снижается ступеньками: каждый чётный атом молибдена приводит лишь к небольшому изменению энергии связывания. В то время как в случае симметричного пути декорирования, энергия связывания монотонно уменьшается с увеличением количества дополнительных атомов молибдена.

После адсорбирования восьми атомов молибдена, энергии связывания для обоих случаев приняли одинаковые значения (-1.63 эВ). Адсорбция девятого атома молибдена приводит к формированию металлических кластеров Mo на поверхности (вставка в Рис. 7.1 в). В результате формирования металлических кластеров, энергия связывания резко уменьшилась, что может быть объяснено высоким (по модулю) значением энергии формирования металлических кластеров (-3.62 эВ) и кристалла Mo (-11.84 эВ) из изолированных атомов Mo. После формирования металлического кластера происходит увеличение расстояния между поверхностью MoS₂ и кластером до 2.8 Å.

В результате того, что имеет место сильное взаимодействие между соседними атомами молибдена при малом расстоянии между ними, была оценена величина барьера перемещения атомов молибдена по поверхности MoS₂. На Рис. 7.2 показана величина барьера перемещения при передвижении атома молибдена из положения S-1 в положение S-3.

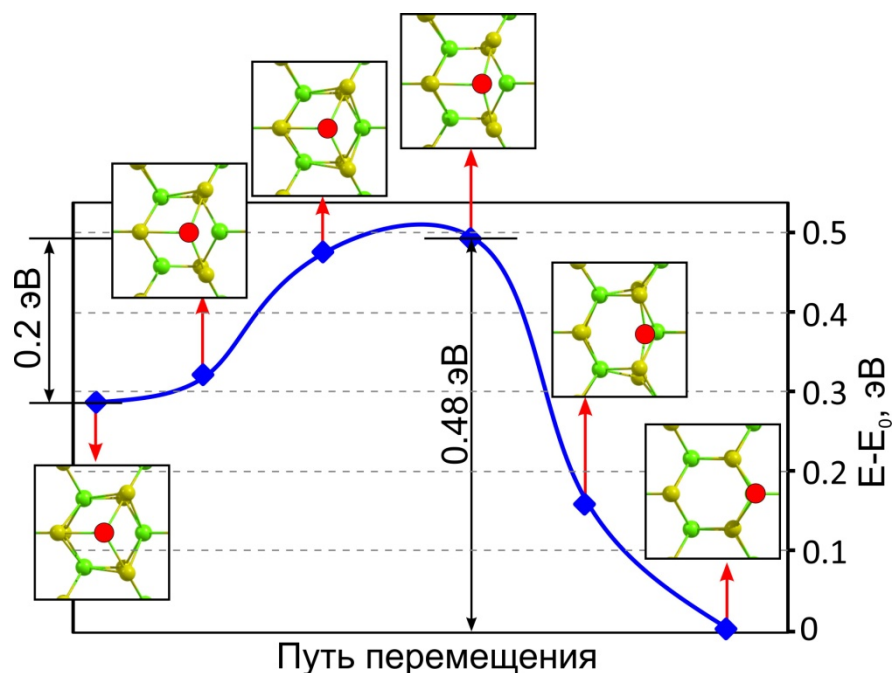


Рис. 7.2 Барьер перемещения дополнительного атома молибдена по поверхности MoS_2 из положения S-1 в положение S-3. Красными кружками отмечен перемещаемый атом молибдена.

Получено, что барьер перемещения из положения S-3 (энергетически выгодное состояние) в положение S-1 составил около 0.48 эВ/эл.ячейка, в то время как обратный барьер перемещения из положения S-1 в положение S-3 составил величину в два раза меньшую, около 0.2 эВ/эл.ячейка, которая может быть преодолена при комнатной температуре.

Данный результат позволяет говорить о сильном связывании сторонних атомов молибдена с поверхностью MoS_2 с одной стороны, и довольно лёгком перемещении атомов молибдена по поверхности. Также, принимая во внимание высокую энергию формирования кластеров молибдена, можно говорить о том, что поверхность MoS_2 может быть покрыта сторонними атомами молибдена только при малой концентрации (с большим расстоянием между ними).

Помимо изменения энергии связывания, дополнительные атомы молибдена в значительной степени влияют на электронные свойства поверхности MoS_2 . В данной работе было проведено детальное исследование эволюции электронных свойств при последовательном добавлении атомов

молибдена на поверхность MoS_2 . На Рис. 7.3 приведены плотности электронных состояний на каждом шаге декорирования. Красным цветом обозначен симметричный способ декорирования и соответствующие плотности электронных состояний. Синий цвет отвечает за антисимметричный способ декорирования. Во вставке к рисунку приведена схема, показывающая последовательность декорирования.

Важно заметить, что адсорбция только одного атома молибдена приводит к значительному уменьшению ширины запрещённой зоны (от 1.8 эВ до 0.8 эВ), сопровождающееся формированием нескольких дополнительных примесных уровней в валентной зоне.

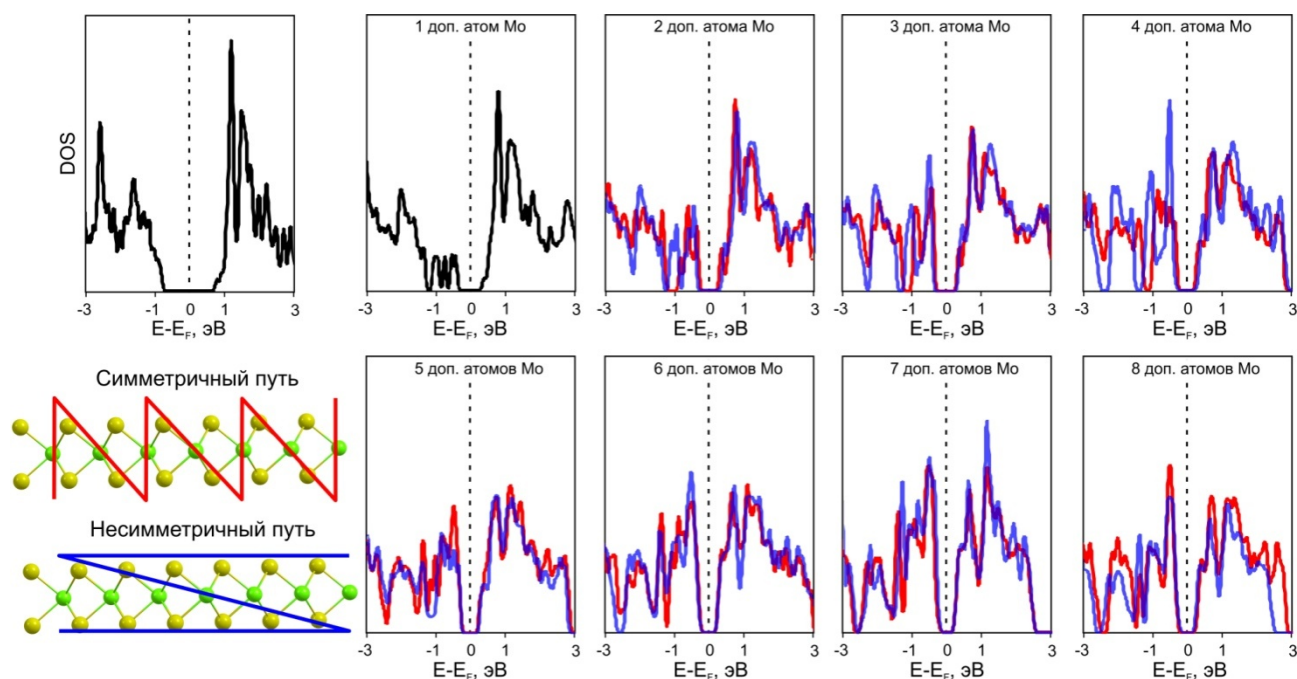


Рис. 7.3 Эволюция электронных свойств сверхъячейки MoS_2 в ходе процесса декорирования атомами молибдена. Во вставке схематически приведены способы декорирования. Красный цвет отвечает симметричному способу декорирования; синий – антисимметричному.

Дальнейшее декорирование приводит к увеличению вклада электронной плотности от примесных уровней в валентной зоне и медленному уменьшению ширины запрещенной зоны. После добавления пятого атома лишь небольшие отличия можно наблюдать между симметричным и антисимметричным

способами декорирования. При добавлении восьмого атома молибдена на поверхность (максимальное количество) ширина запрещенной зоны снизилась до 0.4 эВ.

7.3 Электронные свойства гетероструктур на основе графена и декорированного MoS₂

После детального изучения процесса декорирования поверхности MoS₂ было проведено изучение электронных свойств слоистых наноструктур (основа новых гетероструктур) на основе графена и декорированного слоя MoS₂. Была рассмотрена гексагональная сверхъячейка, состоящая из 4×4 элементарных ячеек MoS₂ и 5×5 элементарных ячеек графена. На Рис. 7.4 приведены результаты исследования электронных свойств ковалентных гетероструктур на основе графена и MoS₂, представлена зонная структура системы графен-Mo-MoS₂ (в центре), парциальная и поорбитальная плотности электронных состояний (слева и справа, соответственно). Стрелки указывают на распределения плотностей волновых функций на соответствующих энергетических уровнях.

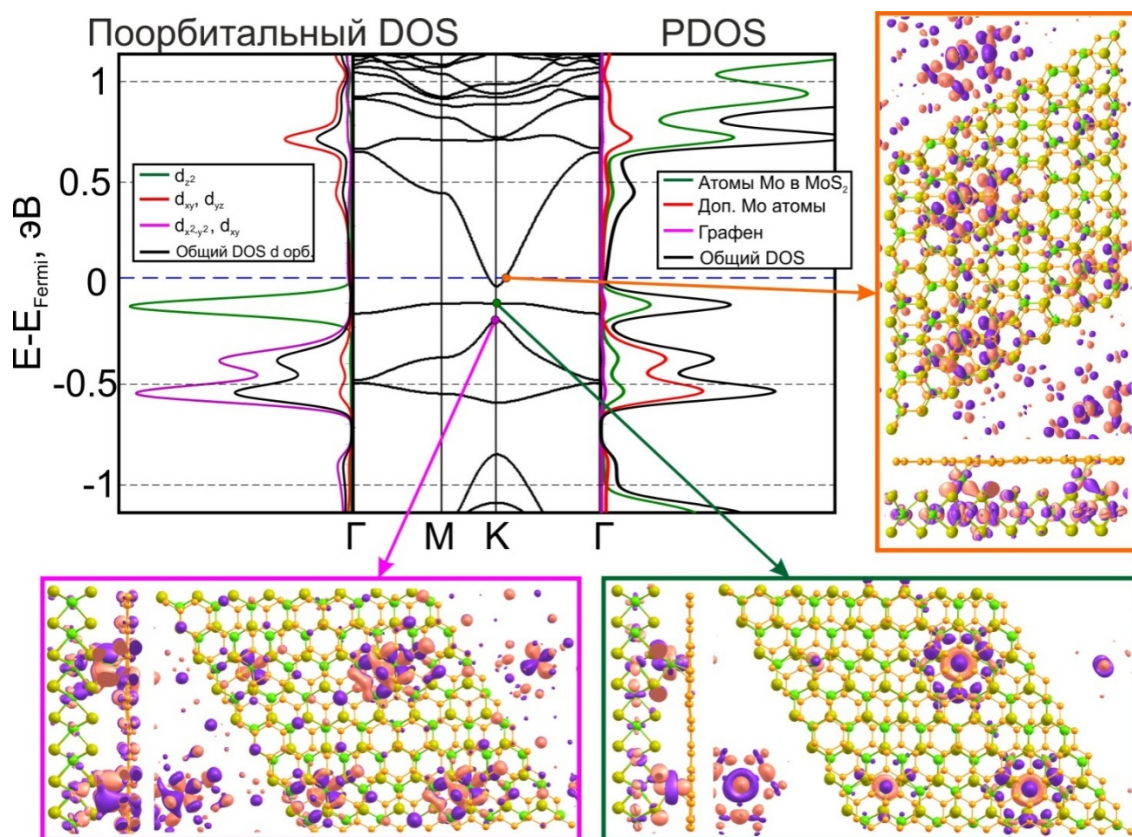


Рис. 7.4 Зонная структура гетероструктуры на основе графена и MoS_2 (центр); парциальная плотность электронных состояний по слоям (справа): для атомов молибдена в слое MoS_2 (зеленая линия), дополнительных атомов молибдена между слоями графена и MoS_2 (красная линия), графена (розовая линия) и всей гетероструктуры (черная линия); поорбитальная плотность электронных состояний дополнительных атомов молибдена между слоями (слева); во вставках представлены распределения плотностей волновых функций на энергетических уровнях, обозначенных стрелками.

Стоит отметить, что дополнительный атом молибдена образует химическую связь с обоими слоями (формирование новых электронных состояний с энергией, близкой к энергии Ферми, Рис. 7.4 в центре) и играет роль связующего звена между слоями. Детальный анализ парциальной плотности электронных состояний показал, что ответственной за химическое связывание и формирование новых электронных состояний вблизи энергии

Ферми является d_z^2 орбиталь (зеленая линия на Рис. 7.4 справа). Данная орбиталь также играет основную роль в изменении электронных свойств (создание проводящего канала между графеном и слоем MoS_2).

7.4 Выводы к главе

1. Показана обоснованность выбора псевдопотенциала, описывающего $4p^6 4d^5 5s^1$ электронную конфигурацию атомов молибдена, для корректного описания взаимодействия между сторонними атомами молибдена и поверхностью MoS_2 ;
2. Показано, что процесс декорирования слоя MoS_2 атомами молибдена является энергетически выгодным, и сопровождается сильным связыванием атомов молибдена с поверхностью;
3. Получено, что при сильном связывании с поверхностью, атомы молибдена могут легко перемещаться по всей поверхности (барьер перемещения легко преодолевается при комнатной температуре);
4. Показано, что дополнительный атом молибдена между слоями графена и MoS_2 создает химическое связывание и проводящий канал между слоями.

Данное исследование было выполнено во время стажировки в Дрезденском техническом университете с 7.09.2014 по 9.11.2014. Результаты данного исследования приняты к публикации в журнал *Physical Chemistry Chemical Physics* в 2015 году, а также представлены на следующих международных конференциях:

- IMAGENANO 2015, г. Бильбао, Испания, 9-14 марта 2015 г.
- 12th International Conference Advanced Carbon NanoStructures (ACNS'2015), г. Санкт- Петербург, 29 июня – 3 июля 2015.
- Trends in Nanotechnology (TNT'15), г. Тулуза, 6-11 сентября 2015г.

ВЫВОДЫ

1. Получено, что ширина запрещенной зоны частично гидрированного графена с периодическим расположением гидрированных областей находится в сильной зависимости от концентрации водорода и от их относительного расположения на поверхности.
2. Впервые получен общий характер зависимости ширины запрещенной зоны от расстояния между периодическими дефектными областями (при малой концентрации) на поверхности графена (области адсорбции водорода/фтора, области, замещенные гексагональным нитридом бора, гексагональные дырки). Данная зависимость подчиняется закону $m = 3p + 2$, где m – это расстояние между дефектными областями, p – целое число. Если индекс m удовлетворяет данному соотношению, то структура является полупроводником, в обратном случае, запрещенная зона снижается до нуля.
3. Установлено, что при помощи контролируемой адсорбции атомов на поверхность графеновых нанолент возможно получение квантовых точек. Проведено детальное моделирование процесса адсорбции водорода на поверхность графеновых нанолент с различным типом краёв (зигзаг и кресло). Получена зависимость электронных свойств от размера квантовых точек.
4. Показано, что наличие моновакансии в структуре наноленты приводит к появлению нескомпенсированных электронных пар, что вызывает резкое увеличение тока, на ВАХ, в сравнении с бездефектной нанолентой и нанолентой с дефектами Стоуна-Уэльса, в то время как частичное гидрирование поверхности ГНЛ приводит к снижению величины тока на порядки.
5. Установлено, что допирование графеновых нанолент с зигзагом типом краёв атомами азота и фосфора снижает работу выхода на 0.3 эВ. Впервые получено, что значение работы выхода с графеновых нанохлопьев

уменьшается с увеличением их размера и стремится к значению работы выхода с графеновых нанолент (~ 4 эВ).

6. С помощью квантово химических методов показан спонтанный характер формирования полых наноструктур на основе двухслойного графена с периодически расположенными гексагональными дырками. Получено, что ширина запрещенной зоны данных структур зависит от геометрических параметров и уменьшается согласно закону квантового ограничения.
7. С помощью последовательного декорирования поверхности MoS_2 атомами молибдена показана возможность создание ковалентных гетероструктур на основе графена и MoS_2 . Получено, что наличие атомов молибдена между слоями приводит к формированию проводящего канала между графеном и MoS_2 .

БЛАГОДАРНОСТИ

От всей души хочу поблагодарить своего научного руководителя, проф. Л.А. Чернозатонского, без неоценимой помощи которого, данная работа вряд ли была бы **осуществима**.

Особую благодарность хочу выразить д.ф.-м.н. П.Б. Сорокину за ценные поправки и замечания к работе.

Список цитируемой литературы:

1. Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F., Booth T.J., Khotkevich V.V., Morozov S.V., Geim A.K. Two-dimensional Atomic Crystals // Proc. Nat. Acad. Sci.. 2005. Vol. 102, P. 10451-10453.
2. Новосёлов К.С. Графен: Материалы Флатландии // УФН. 2011. Т. 181, С. 1299-1311.
3. Schwierz F. Graphene Transistors // Nat. Nanotechnol. 2010. Vol. 5, P. 487-496.
4. Levendorf M.P., Ruiz-Vargas C.S., Garg S., Park J. Transfer-free Batch Fabrication of Single Layer Graphene Transistors // Nano Lett. 2009. Vol. 9, No. 12. P. 4479-4483.
5. Lin Y.M., Farmer D.B., Avouris P. Operation of Graphene Transistors at Gigahertz Frequencies // Nano Lett. 2008. Vol. 9, No. 1. P. 422-426.
6. Rasuli R., Irajizad A., Ahadian M.M. Mechanical Properties of Graphene Cantilever from Atomic Force Microscopy and Density Functional Theory // Nanotechnology. 2010. Vol. 21, P. 185503-185508.
7. Robinson J.T., Perkins F.K., Snow E.S., Wei Z., Sheehan P.E. Reduced Graphene Oxide Molecular Sensors // Nano Lett. 2008. Vol. 8, No. 10. P. 3137-3140.
8. Rangel N.L., Seminario J.M. Graphene Terahertz Generators for Molecular Circuits and Sensors // J. Phys. Chem. A. 2008. Vol. 112, No. 51. P. 13699-13705.
9. Son Y.W., Cohen M.L., Louie S.G. Energy Gaps in Graphene Nanoribbons // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 97, No. 21. P. 216803-216806.
10. Gupta V., Chaudhary N., Srivastava R., Sharma G.D., Bhardwaj R., Chand S. Luminescent Graphene Quantum Dots for Organic Photovoltaic Devices // J. Am. Chem. Soc. 2011. Vol. 133, No. 26. P. 9960-9963.
11. Dreoscher S., Knowles H., Meir Y., Ensslin K., Ihn T. Coulomb Gap in Graphene Nanoribbons // Phys. Rev. B. 2011. Vol. 84, P. 073405-073411.
12. Areshkin D.A., White C.T. Building Blocks for Integrated Graphene Circuits // Nano Lett. 2007. Vol. 7, No. 11. P. 3253-3259.

13. Tang D.M., Kvashnin D.G., Najmaei S., Bando Y., Kimoto K., Koskinen P., Ajayan P.M., Yakobson B.I., Sorokin P.B., Lou J. *et al.* Nanomechanical Cleavage of Molybdenum Disulphide Atomic Layers // *Nat. Commun.* 2014. Vol. 5, P. 3631-3638.
14. Smalley R.E. Discovering the Fullerenes // *Rev. Mod. Phys.* 1997. Vol. 69, No. 3.
15. Wakabayashi, K. Carbon Based Magnetism (ed. Makarova, T.; Palacio, F.) 279-304 (Elsevier, 2006).
16. Neto A.H.C., Guinea F., Peres N.M.R., Novoselov K.S., Geim A.K. The Electronic Properties of Graphene // *Rev. Mod. Phys.* 2009. Vol. 81, No. 1. P. 109-162.
17. Bolotin K.I., Sikes K.J., Jiang Z., Klima M., Fudenberg G., Hone J., Kim P., Stormer H.L. Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene // *Solid State Commun.* 2008. Vol. 146, No. 9-10. P. 351-355.
18. Du X., Skachko I., Barker A., Andrei E.Y. Approaching Ballistic Transport in Suspended Graphene // *Nat. Nanotechnol.* 2008. Vol. 3, No. 8. P. 491-495.
19. Sofo J.O., Chaudhari A.S., Barber G.D. Graphane: a Two-dimensional Hydrocarbon // *Phys. Rev. B.* 2007. Vol. 75, No. 15. P. 153401-153404.
20. Elias D.C., Nair R.R., Mohiuddin T.M.G., Morozov S.V., Blake P., Halsall M.P., Ferrari A.C., Boukhvalov D.V., Katsnelson M.I., Geim A.K. *et al.* Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane // *Science.* 2009. Vol. 323, No. 5914. P. 610-613.
21. Ryu S., Han M.Y., Maultzsch J., Heinz T.F., Kim P., Steigerwald M.L., Brus L.E. Reversible Basal Plane Hydrogenation of Graphene // *Nano Lett.* 2008. Vol. 8, No. 12. P. 4597-4602.
22. Luo Z., Yu T., Kim K.J., Ni Z., You Y., Lim S., Shen Z., Wang S., Lin J. Thickness-dependent Reversible Hydrogenation of Graphene Layers // *ACS Nano.* 2009. Vol. 3, No. 7. P. 1781-1788.
23. Duplock E.J., Scheffler M., Lindan P.J.D. Hallmark of Perfect Graphene // *Phys. Rev. Lett.* 2004. Vol. 92, No. 22. P. 225502-225505.

24. Ruoff R. Graphene: Calling All Chemists // Nat. Nanotechnol. 2008. Vol. 3, No. 1. P. 10-11.
25. Chernozatonskii L.A., Sorokin P.B., Brüning J.W. Two-dimensional Semiconducting Nanostructures Based on Single Graphene Sheets with Lines of Adsorbed Hydrogen Atoms // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 91, No. 18. P. 183103-183106.
26. Singh A.K., Yakobson B.I. Electronics and Magnetism of Patterned Graphene Nanoroads // Nano Lett. 2009. Vol. 9, No. 4. P. 1540-1543.
27. Chernozatonskii L.A., Kvashnin D.G., Kvashnina O.P., Konstantinova N.A. Similarity in Band Gap Behavior of Modified Graphene with Different Types of Functionalization // J. Phys. Chem. C. 2014. Vol. 118, No. 2. P. 1318-1321.
28. Chernozatonskii L.A., Kvashnin D.G., Sorokin P.B., Kvashnin A.G., Brüning J.W. Strong Influence of Graphene Island Configurations on the Electronic Properties of a Mixed Graphene/graphane Superlattice // J. Phys. Chem. C. 2012. Vol. 116, No. 37. P. 20035-20039.
29. Чернозатонский Л.А., Сорокин П.Б., Белова Е.Е., Брюнинг Й., Фёдоров А.С. Сверхрешетки металл – полупроводник (полуметалл) на графитовом листе с вакансиями // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 84, №. 3. С. 141-145.
30. Artyukhov V.I., Chernozatonskii L.A. Vacancy-patterned Graphene a Metamaterial for Spintronics // Phys. Status Solidi B. 2009. Vol. 246, No. 11-12. P. 2534-2539.
31. Dvorak M., Oswald W., Wu Z. Bandgap Opening by Patterning Graphene // Sci. Rep. 2013. Vol. 3, P. 2289-2295.
32. Oswald W., Wu Z. Energy Gaps in Graphene Nanomeshes // Phys. Rev. B. 2012. Vol. 85, P. 115431–115435.
33. Chernozatonskii L.A., Sorokin P.B., Brüning J.W. Two-dimensional Semiconducting Nanostructures Based on Single Graphene Sheets with Lines of Adsorbed Hydrogen Atoms // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 91, No. 18. P. 183103-183105.

34. Chernozatonskii L.A., Sorokin P.B. Electronic Superlattices and Waveguides Based on Graphene Structures Properties and Applications // *Phys. Status Solidi B*. 2008. Vol. 245, No. 10. P. 2086-2089.
35. Chernozatonskii L.A., Sorokin P.B. Nanoengineering Structures on Graphene with Adsorbed Hydrogen “lines” // *J. Phys. Chem. C*. 2010. Vol. 114, No. 7. P. 3225-3229.
36. Boukhvalov D.W., Katsnelson M.I., Lichtenstein A.I. Hydrogen on Graphene: Electronic Structure, Total Energy, Structural Distortions and Magnetism from First-principles Calculations // *Phys. Rev. B*. 2008. Vol. 77, No. 3. P. 7.
37. Casolo S., Løvvik O.M., Martinazzo R., Tantardini G.F. Understanding Adsorption of Hydrogen Atoms on Graphene // *J. Chem. Phys.*. 2009. Vol. 130, P. 054704.
38. Chandrachud P., Pujari B.S., Haldar S., Sanyal B., Kanhere D.G. A Systematic Study of Electronic Structure from Graphene to Graphane // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2010. Vol. 22, P. 465502-465513.
39. Wu M., Wu X., Gao Y., Zeng X.C. Patterned Hydrogenation of Graphene: Magnetic Quantum Dot Array // *J. Phys. Chem. C*. 2009. Vol. 114, No. 1. P. 139-142.
40. Grassi R., Low T., Lundstrom M. Scaling of the Energy Gap in Pattern-hydrogenated Graphene // *Nano Lett.* 2011. Vol. 11, No. 11. P. 4574-4578.
41. Balog R., Jørgensen B., Nilsson L., Andersen M., Rienks E., Bianchi M., Fanetti M., Lægsgaard E., Baraldi A., Lizzit S. *et al.* Bandgap Opening in Graphene Induced by Patterned Hydrogen Adsorption // *Nat. Mater.* 2010. Vol. 9, P. 315-319.
42. Zhang X., Kuo J., Gu M., Bai P., Sun C.Q. Graphene Nanoribbon Band-gap Expansion: Broken-bond-induced Edge Strain and Quantum Entrapment // *Nanoscale*. 2010. Vol. 2, P. 2160-2163.

43. Tapasztó L., Dobrik G., Lambin P., Biró L.P. Tailoring the Atomic Structure of Graphene Nanoribbons by Scanning Tunnelling Microscope Lithography // *Nat. Nanotechnol.* 2008. Vol. 3, No. 7. P. 397-401.
44. Franc G., Gourdon A. Covalent Networks Through On-surface Chemistry in Ultra-high Vacuum: State-of-the-art and Recent Developments // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. Vol. 13, P. 14283-14292.
45. Chen Y.C., Cao T., Chen C., Pedramrazi Z., Haberer D., de Oteyza D.G., Fischer F.R., Louie S.G., Crommie M.F. Molecular Bandgap Engineering of Bottom-up Synthesized Graphene Nanoribbon Heterojunctions // *Nat. Nanotechnol.* 2015. Vol. 10, P. 156-160.
46. Zhang W. Voltage-driven Spintronic Logic Gates in Graphene Nanoribbons // *Sci. Rep.* 2014. Vol. 4, P. 6320-6324.
47. Han P., Akagi K., Canova F.F., Mutoh H., Shiraki S., Iwaya K., Weiss P.S., Asao N., Hitosugi T. Bottom-up Graphene-nanoribbon Fabrication Reveals Chiral Edges and Enantioselectivity // *ACS Nano.* 2014. Vol. 8, No. 9. P. 9181-9187.
48. Honda S., Inuzuka K., Inoshita T., Ota N., Sano N. Magnetization and Spin-polarized Conductance of Asymmetrically Hydrogenated Graphene Nanoribbons: Significance of Sigma Bands // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2014. Vol. 47, P. 485004-485009.
49. Son Y.W., Cohen M.L., Louie S.G. Half-metallic Graphene Nanoribbons // *Nature.* 2006. Vol. 444, No. 7117. P. 347-349.
50. Nakada K., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Edge State in Graphene Ribbons: Nanometer Size Effect and Edge Shape Dependence // *Phys. Rev. B.* 1996. Vol. 54, No. 24.
51. Hamada N., Sawada S., Oshiyama A. New One-dimensional Conductors: Graphitic Microtubules // *Phys. Rev. Lett.* 1992. Vol. 68, No. 10. P. 1579-1581.
52. Saito R., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Electronic Structure of Graphene Tubules Based on C₆₀ // *Phys. Rev. B.* 1992. Vol. 46, P. 1804-1811.

53. Ouyang M., Huang J.L., Cheung C.L., Lieber C.M. Energy Gaps in "metallic" Single-walled Carbon Nanotubes // *Science*. 2001. Vol. 292, P. 702-705.
54. Barone V.H.O., Scuseria G.E. Electronic Structure and Stability of Semiconducting Graphene Nanoribbons // *Nano Lett.* 2006. Vol. 6, No. 12. P. 2748-2754.
55. Chan K.T., Neaton J.B., Cohen M.L. First-principles Study of Metal Adatom Adsorption on Graphene // *Phys. Rev. B*. 2008. Vol. 77, No. 23. P. 12.
56. Kwon K.C., Kim S.Y. Work-function Decrease of Graphene Sheet Using Alkali Metal Carbonates // *J. Phys. Chem. C*. 2012.
57. Li X., Wang X., Zhang L., Lee S., Dai H. Chemically Derived, Ultrasoft Graphene Nanoribbon Semiconductors // *Science*. 2008. Vol. 319, P. 1229-1232.
58. Han M.Y., Özyilmaz B., Zhang Y., Kim P. Energy Band-gap Engineering of Graphene Nanoribbons // *Phys. Rev. Lett.* 2007. Vol. 98, No. 20. P. 4.
59. Chen Z., Lin Y.M., Rooks M.J., Avouris P. Graphene Nano-ribbon Electronics // *Physica E: Low Dimens. Syst. Nanostruct.* 2007. Vol. 40, No. 2. P. 228-232.
60. Gunlycke D., Areshkin D., Li J., Mintmire J., White C. Graphene Nanostrip Digital Memory Device // *Nano Lett.* 2007. Vol. 7, No. 12. P. 3608-3611.
61. Sun S.J. Gas Adsorption on a Nanographite Ribbon: Hybridization Model and Simulations // *Phys. Rev. B*. 2007. Vol. 75, No. 16. P. 165408(6).
62. Andriotis A.N., Menon M. Transport Properties of Branched Graphene Nanoribbons // *Appl. Phys. Lett.* 2008. Vol. 92, P. 042115-042117.
63. Hossain Z.M. Quantum Conductance Modulation in Graphene by Strain Engineering // *Appl. Phys. Lett.* 2010. Vol. 96, P. 143118143120.
64. Iijima S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon // *Nature*. 1991. Vol. 354, No. 6348. P. 56-58.
65. Елецкий А.В. Холодные полевые эмиттеры на основе углеродных нанотрубок // *УФН*. 2010. Т. 180, №. 9. С. 897-930.
66. Lana Y., Wang Y., Rena Z.F. Physics and Applications of Aligned Carbon Nanotubes // *Adv. Phys.* 2011. Vol. 60, P. 553-678.

67. Chernozatonskii L.A., Gulyaev Y.V., Kosakovskaja Z.J., Sinitsyn N.I., Torgashov G.V., Zakharchenko Y.F., Fedorov E.A., Val'chuk V.P. Electron Field Emission from Nanofilament Carbon Films // *Chem. Phys. Lett.* 1995. Vol. 233, No. 1-2. P. 63-68.
68. Lin Y.C., Wu C.D., Chiu P.W. Tailoring Point Electron Sources of Individual Carbon Nanotubes // *Appl. Phys. Lett.* 2010. Vol. 97, No. 7. P. 073119-073119.
69. Bae S., Kim H., Lee Y., Xu X., Park J.S., Zheng Y., Balakrishnan J., Lei T., Kim H.R., Song Y.I. *et al.* Roll-to-roll Production of 30-inch Graphene Films for Transparent Electrodes // *Nat. Nanotechnol.* 2010. Vol. 5, P. 574-578.
70. Novoselov K.S., Fal'ko V.I., Colombo L., Gellert P.R., Schwab M.G., Kim K. A Roadmap for Graphene // *Nature.* 2012. Vol. 490, P. 192-200.
71. Stoller M.D., An J., Ruoff R.S. Graphene-based Ultracapacitors // *Nano Lett.* 2008. Vol. 8, No. 10. P. 3498-3502.
72. Watcharotone S., Ruoff R.S., Read F.H. Possibilities for Graphene for Field Emission: Modeling Studies Using the Bem // *Phys. Procedia.* 2008. Vol. 1, P. 71-75.
73. Hwang J., Choi H.K., Moon J., Kim T.Y., Shin J.W., Joo C.W., Han J.H., Cho D.H., Huh J.W., Choi S.Y. *et al.* Multilayered Graphene Anode for Blue Phosphorescent Organic Light Emitting Diodes // *Appl. Phys. Lett.* 2012. Vol. 100, P. 133304-133307.
74. Oshima C., Nagashima A. Ultra-thin Epitaxial Films of Graphite and Hexagonal Boron Nitride on Solid Surfaces // *J. Phys. Condens. Matter.* 1997. Vol. 9, P. 1-20.
75. Giovannetti G., Khomyakov P.A., Brocks G., Karpan V.M., Brink J.V.D., Kelly P.J. Doping Graphene with Metal Contacts // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 101, No. 2. P. 4.
76. Choi S.M., Jhi S.H., Son Y.W. Effects of Strain on Electronic Properties of Graphene // *Phys. Rev. B.* 2010. Vol. 81, No. 8. P. 4.

77. Fowler R.H., Nordheim L. Electron Emission in Intense Electric Fields // Proceedings A. 1928. Vol. 119, P. 173-181.
78. Xu S.F., Mimura H. Modulation of the Work Function of Capped Single-walled Carbon Nanotube by Alkali-metal Adsorption: a Theoretical Study // J. Phys. Chem. C. 2011. Vol. 115, No. 18. P. 8928-8933.
79. Gongpu Z., Qi Z., Han Z., Guang Y., Otto Z., Lu-Chang Q., Jie T. Field Emission of Electrons from a Cs-doped Single Carbon Nanotube of Known Chiral Indices // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 89, No. 26. P. 263113-263113.
80. Satoru S., Chris B., Yoshio W., Otto Z. Work Functions and Valence Band States of Pristine and Cs-intercalated Single-walled Carbon Nanotube Bundles // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 76, No. 26. P. 4007-4009.
81. Araidai M., Nakamura Y., Watanabe K. Field Emission Mechanisms of Graphitic Nanostructures // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 70, No. 24. P. 5.
82. Eda G., Unalan H.E., Rupesinghe N., Amaratunga G.A.J., Chhowalla M. Field Emission from Graphene Based Composite Thin Films // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 93, No. 23. P. 233502-233502.
83. Peng X., Tang F., Copple A. Engineering the Work Function of Armchair Graphene Nanoribbons Using Strain and Functional Species: a First Principles Study // J. Phys. Condens. Matter. 2012. Vol. 24, P. 075501-075510.
84. McCann E., Koshino M. The Electronic Properties of Bilayer Graphene // Rep. Prog. Phys. 2013. Vol. 76, No. 5. P. 056503(28).
85. McCann E., Fal'ko V.I. Landau-level Degeneracy and Quantum Hall Effect in a Graphite Bilayer // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 96, P. 086805-086808.
86. Чернозатонский Л.А., Сорокин П.Б., Белова Е.Е., Брюнинг Й., Фёдоров А.С. Сверхрешетки, состоящие из "линий" адсорбированных пар атомов водорода на графене // Письма в ЖЭТФ. 2007. Т. 85, №. 1. С. 84-89.
87. Castro E.V., Novoselov K.S., Morozov S.V., Peres N.M.R., Santos J.M.B.L.D., Nilsson J., Guinea F., Geim A.K., Neto A.H.C. Biased Bilayer Graphene:

- Semiconductor with a Gap Tunable by the Electric Field Effect // *Phys. Rev. Lett.* 2007. Vol. 99, No. 21. P. 4.
88. Liu X., Zhang Z., Guo W. Universal Rule on Chirality-dependent Bandgaps in Graphene Antidot Lattices // *Small*. 2013. Vol. 9, No. 8. P. 1405-1410.
89. Pedersen T.G., Flindt C., Pedersen J., Jauho A.P., Mortensen N.A., Pedersen K. Optical Properties of Graphene Antidot Lattices // *Phys. Rev. B*. 2008. Vol. 77, No. 24. P. 6.
90. McCann E. Asymmetry Gap in the Electronic Band Structure of Bilayer Graphene // *Phys. Rev. B*. 2006. Vol. 74, P. 161403(R)-161406(R).
91. Nemes-Incze P., Magda G., Kamarás K., Biró L.P. Crystallographically Selective Nanopatterning of Graphene on SiO₂ // *Nano Research*. 2010. Vol. 3, P. 110-116.
92. Dobrik G., Nemes-Incze P., Tapasztó L., Lambin P., Biró L.P. Nanoscale Lithography of Graphene with Crystallographic Orientation Control // *Phys. E Low dimens. Syst. Nanostruct.* 2012. Vol. 44, No. 6. P. 971-975.
93. Lee J.H., Jang Y., Heo K., Lee J.M., Choi S.H., Joo W.J., Hwang S.W., Whang D. Large-scale Fabrication of 2-D Nanoporous Graphene Using a Thin Anodic Aluminum Oxide Etching Mask // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2013. Vol. 13, No. 11. P. 7401-7405.
94. Zubeltzu J., Chuvilin A., Corsetti F., Zurutuza A., Artacho E. Knock-on Damage in Bilayer Graphene: Indications for a Catalytic Pathway // *Phys. Rev. B*. 2013. Vol. 88, P. 245407-245417.
95. Bai J., Zhong X., Jiang S., Huang Y., Duan X. Graphene Nanomesh // *Nat. Nanotechnol.* 2010. Vol. 5, No. 3. P. 190-194.
96. Pedersen T.G., Flindt C., Pedersen J., Mortensen N.A., Jauho A.P., Pedersen K. Graphene Antidot Lattices: Designed Defects and Spin Qubits // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 100, No. 13. P. 4.
97. Ouyang F., Peng S., Liu Z., Liu Z. Bandgap Opening in Graphene Antidot Lattices: the Missing Half // *ACS Nano*. 2011. Vol. 5, No. 5. P. 4023-4030.

98. Fürst J.A., Pedersen J.G., Flindt C., Mortensen N.A., Brandbyge M., Pedersen T.G., Jauho A.P. Electronic Properties of Graphene Antidot Lattices // *New J. Phys.* 2009. Vol. 11, P. 095020-095036.
99. Sinitskii A., Tour J.M. Patterning Graphene Through the Self-assembled Templates: Toward Periodic Two-dimensional Graphene Nanostructures with Semiconductor Properties // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132, No. 42. P. 14730-14732.
100. Kim M., Safron N.S., Han E., Arnold M.S., Gopalan P. Fabrication and Characterization of Large-area, Semiconducting Nanoperforated Graphene Materials // *Nano Lett.* 2010. Vol. 10, No. 4. P. 1125-1131.
101. Liu Z., Suenaga K., Harris P.J.F., Iijima S. Open and Closed Edges of Graphene Layers // *Phys. Rev. Lett.* 2009. Vol. 102, No. 1. P. 015501-015504.
102. Campos-Delgado J., Kim Y.A., Hayashi T., Morelos-Gómez A., Hofmann M., Muramatsu H., Endo M., Terrones H., Shull R.D., Dresselhaus M.S. *et al.* Thermal Stability Studies of Cvd-grown Graphene Nanoribbons: Defect Annealing and Loop Formation // *Chem. Phys. Lett.* 2009. Vol. 469, No. 1-3. P. 177-182.
103. Algara-Siller G., Santana A., Onions R., Suyetin M., Biskupek J., Bichoutskaia E., Kaiser U. Electron-beam Engineering of Single-walled Carbon Nanotubes from Bilayer Graphene // *Carbon.* 2013. Vol. 65, P. 80-86.
104. Zhan D., Liu L., Xu Y.N., Ni Z.H., Yan J.X., Zhao C., Shen Z.X. Low Temperature Edge Dynamics of Ab-stacked Bilayer Graphene: Naturally Favored Closed Zigzag Edges // *Sci. Rep.* 2011. Vol. 1, P. 12-16.
105. Chhowalla M., Shin H.S., Eda G., Li L.J., Loh K.P., Zhang H. The Chemistry of Two-dimensional Layered Transition Metal Dichalcogenide Nanosheets // *Nat. Chem.* 2013. Vol. 5, P. 263-275.
106. Wilson J.A., Yoffe A.D. The Transition Metal Dichalcogenides Discussion and Interpretation of the Observed Optical, Electrical and Structural Properties // *Adv. Phys.* 1969. Vol. 18, No. 73. P. 193-335.

107. Frindt R.F., Yoffe A.D. Physical Properties of Layer Structures: Optical Properties and Photoconductivity of Thin Crystals of Molybdenum Disulphide // Proc. R. Soc. Lond. A. 1963. Vol. 273, No. 1352. P. 69-83.
108. Bissessur R., Kanatzidis M.G., Schindler J.L., Kannewurf C.R. Encapsulation of Polymers into MoS₂ and Metal to Insulator Transition in Metastable MoS₂ // Journal of the Chemical Society, Chem. Commun. 1993. No. 20. P. 1582-1585.
109. Py M.A., Haering R.R. Structural Destabilization Induced by Lithium Intercalation in Mos₂ and Related Compounds // Can. J. Phys. 1983. Vol. 61, P. 76-84.
110. Ganal P., Olberding W., Butz T. Soft Chemistry Induced Host Metal Coordination Change from Octahedral to Trigonal Prismatic in 1T-TaS₂ // Solid State Ionics. 1993. Vol. 59, P. 313-319.
111. Lin Y.C., Dumcenco D.O., Komsa H.P., Niimi Y., Krashennnikov A.V., Huang Y.S., Suenaga K. Properties of Individual Dopant Atoms in Single-layer MoS₂: Atomic Structure, Migration, and Enhanced Reactivity // Adv. Mater.. 2014. Vol. 26, P. 2857-2861.
112. Alf D., Gillan M.J., Price G.D. The Melting Curve of Iron at the Pressures of the Earth's Core from Ab Initio Calculations // Nature. 1999. Vol. 401, No. 6752. P. 462-464.
113. Thomas L.H. The Calculation of Atomic Fields // Math. Proc. Cam. Philos. Soc. 1927. Vol. 23, No. 5. P. 542-548.
114. Fermi E. Zur Quantelung Des Idealen Einatomigen Gases // Z. Phys. 1926. Vol. 36, No. 11-12. P. 902-912.
115. Jones R.O., Gunnarsson O. The Density Functional Formalism, Its Applications and Prospects // Rev. Mod. Phys. 1989. Vol. 61, No. 3. P. 689-746.
116. Кон В. Электронная Структура Вещества — Волновые Функции И Функционалы Плотности // УФН. 2002. Т. 172, №. 3. С. 336-348.
117. March N.H. Theor. Chem.: a Specialist's Periodic Report // Science. 1981. Vol. 4, No. 92.

118. March N.H. The Thomas-fermi Approximation in Quantum Mechanics // Adv. Phys. 1957. Vol. 6, P. 1-101.
119. Pedersen T.G., Flindt C., Pedersen J., Jauho A.P., Mortensen N.A., Pedersen K. Optical Properties of Graphene Antidot Lattices // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77, No. 24. P. 6.
120. Boukhvalov D.W., Katsnelson M.I., Lichtenstein A.I. Hydrogen on Graphene: Electronic Structure, Total Energy, Structural Distortions and Magnetism from First-principles Calculations // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77, No. 3. P. 7.
121. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Phys. Rev.B. 1965. Vol. 140, No. 4. P. A1133-A1138.
122. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // Phys. Rev. 1964. Vol. 136, No. 3B. P. B864.
123. Боголюбов, Н.Н. Введение в теорию квантованных полей / Н.Н. Боголюбов, Д.В. Ширков. - Москва: Наука, 1984. - 389-600 с.
124. Лифшиц, Е.М. Статистическая Физика Часть 2 / Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. - Москва: Наука, 1978. - 448 с.
125. Meir Y., Wingreen N.S. Landauer Formula for the Current Through an Interacting Electron Region // Phys. Rev. Lett. 1992. Vol. 68, No. 16. P. 2512-2515.
126. Келдыш Л.В. Диаграммная техника для неравновесных процессов / ЖЭТФ. 1964. Т. 47, С. 1515-1527.
127. Xue Y., Datta S., Ratner M.A. First-principles Based Matrix Green's Function Approach to Molecular Electronic Devices: General Formalism // Chem. Phys.. 2002. Vol. 281, P. 151-170.
128. Krashennnikov A.V. Introduction to Electronic Structure Calculations // Курс лекций.
129. Saito, R. Physical Properties of Carbon Nanotubes / R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. - London: Imperial College Press, 1998. - 272 p.

130. Slater J.C., Koster G.F. Simplified Lcao Method for the Periodic Potential Problem // *Phys. Rev.* 1954. Vol. 94, P. 1498-1524.
131. Xiang H., Kan E., Wei S.H., Whangbo M.H., Yang J. “narrow” Graphene Nanoribbons Made Easier by Partial Hydrogenation // *Nano Lett.* 2009. Vol. 9, No. 12. P. 4025-4030.
132. Flores M.Z.S., Autreto P.A.S., Legoas S.B., Galvao D.S. Graphene to Graphane: a Theoretical Study // *Nanotechnology.* 2009. Vol. 20, P. 465704-465710.
133. Ryu S., Han M.Y., Maultzsch J., Heinz T.F., Kim P., Steigerwald M.L., Brus L.E. Reversible Basal Plane Hydrogenation of Graphene // *Nano Lett.* 2008. Vol. 8, No. 12. P. 4597-4602.
134. Biro L.P., Lambin P. Nanopatterning of Graphene with Crystallographic Orientation Control // *Carbon.* 2010. Vol. 48, P. 2677-2689.
135. Topsakal M., Aktürk E., Ciraci S. First-principles Study of Two- and One-dimensional Honeycomb Structures of Boron Nitride // *Phys. Rev. B.* 2009. Vol. 79, P. 115442-115453.
136. Park C.H., Louie S.G. Energy Gaps and Stark Effect in Boron Nitride Nanoribbons // *Nano Lett.* 2008. Vol. 8, No. 8. P. 2200-2203.
137. Banhart F., Kotakoski J., Krasheninnikov A.V. Structural Defects in Graphene // *ACS Nano.* 2011. Vol. 5, No. 1. P. 26-41.
138. Brandbyge M., Mozos J.L., Ordejón P., Taylor J., Stokbro K. Density-functional Method for Nonequilibrium Electron Transport // *Phys. Rev. B.* 2002. Vol. 65, No. 16. P. 165401-165417.
139. Soler J.M., Artacho E., Gale J.D., García A., Junquera J., Ordejón P., Sánchez-Portal D. The Siesta Method for Ab Initio Order-N Materials Simulation // *J. Phys. Condens. Matter.* 2002. Vol. 14, No. 11. P. 2745-2779.
140. Ordejón P., Artacho E., Soler J.M. Self-consistent Order-n Density-functional Calculations for Very Large Systems // *Phys. Rev. B.* 1996. Vol. 53, No. 16. P. R10441-R10444.

141. Troullier N., Martins J. A Straightforward Method for Generating Soft Transferable Pseudopotentials // *Solid State Commun.* 1990. Vol. 74, No. 7. P. 613-616.
142. Perdew J.P. Density-functional Approximation for the Correlation Energy of the Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev. B.* 1986. Vol. 33, No. 12.
143. Perdew J.P., Wang Y. Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-gas Correlation Energy // *Phys. Rev. B.* 1992. Vol. 45, No. 23.
144. Perdew J.P., Chevary J.A., Vosko S.H., Jackson K.A., Pederson M.R., Singh D.J., Fiolhais C. Atoms, Molecules, Solids, and Surfaces: Applications of the Generalized Gradient Approximation for Exchange and Correlation // *Phys. Rev. B.* 1992. Vol. 46, No. 11.
145. Datta, S. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems* / S. Datta. - Cambridge: Cambridge University Press, 1995. - 377 p.
146. Чернозатонский Л.А., Артюх А.А., Квашнин Д.Г. Формирование графеновых квантовых точек при "посадке" атомов водорода на графеновую наноленту // *Письма в ЖЭТФ.* 2012. Т. 95, №. 5. С. 290-295.
147. Koskinen P., Malola S., Häkkinen H. Self-passivating Edge Reconstructions of Graphene // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 101, No. 11. P. 4.
148. Seitsonen A.P., Saitta A.M., Wassmann T., Lazzeri M., Mauri F. Structure and Stability of Graphene Nanoribbons in Oxygen, Carbon Dioxide, Water, and Ammonia // *Phys. Rev. B.* 2010. Vol. 82, No. 11. P. 6.
149. Koskinen P., Malola S., Häkkinen H. Evidence for Graphene Edges Beyond Zigzag and Armchair // *Phys. Rev. B.* 2009. Vol. 80, No. 7. P. 3.
150. Gao J., Ding F. Transition Metal Surface Passivation Induced Graphene Edge Reconstruction // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134, No. 14. P. 6204-6209.
151. V.I. Artyukhov, Y. Liu, B.I. Yakobson. Equilibrium at the Edge and Atomistic Mechanisms of Graphene Growth // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2012. Vol. 109, No. 38. P. 15136–15140.

152. Palnitkar U.A., Kashid R.V., More M.A., Joag D.S., Panchakarla L.S., Rao C.N.R. Remarkably Low Turn-on Field Emission in Undoped, Nitrogen-doped, and Boron-doped Graphene // *Appl. Phys. Lett.* 2010. Vol. 97, No. 6. P. 063102-063102.
153. Zhao L., He R., Rim K.T., Schiros T., Kim K.S., Zhou H., Gutiérrez C., Chockalingam S.P., Arguello C.J., Pálová L. *et al.* Visualizing Individual Nitrogen Dopants in Monolayer Graphene // *Science*. 2011. Vol. 333, No. 6045. P. 999-1003.
154. Yu S., Zheng W., Wen Q., Jiang Q. First Principle Calculations of the Electronic Properties of Nitrogen-doped Carbon Nanoribbons with Zigzag Edges // *Carbon*. 2008. Vol. 46, No. 3. P. 537-543.
155. Jiang J., Turnbull J., Lu W., Boguslawski P., Bernholc J. Theory of Nitrogen Doping of Carbon Nanoribbons: Edge Effects // *J. Chem. Phys.* 2012. Vol. 136, P. 014702-014707.
156. Scuracchio P., Dobry A. Bending Mode Fluctuations and Structural Stability of Graphene Nanoribbons // *Phys. Rev. B*. 2013. Vol. 87, P. 165411-165417.
157. Kit O.O., Tallinen T., Mahadevan L., Timonen J., Koskinen P. Twisting Graphene Nanoribbons into Carbon Nanotubes // *Phys. Rev. B*. 2012. Vol. 85, P. 085428-085434.
158. Bekyarova E., Itkis M.E., Cabrera N., Zhao B., Yu A., Gao J., Haddon R.C. Electronic Properties of Single-walled Carbon Nanotube Networks // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127, No. 16. P. 5990-5995.
159. Timmermans M.Y., Estrada D., Nasibulin A.G., Wood J.D., Behnam A., Sun D.M., Ohno Y., Lyding J.W., Hassanien A., Pop E. *et al.* Effect of Carbon Nanotube Network Morphology on Thin Film Transistor Performance // *Nano Research*. 2012. Vol. 5, No. 5. P. 307-319.
160. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special Points for Brillouin-zone Integrations // *Phys. Rev. B*. 1976. Vol. 13, No. 12. P. 5188-5192.

161. Botello-Méndez A.R., López-Urías F., Terrones M., Terrones H. Metallic and Ferromagnetic Edges in Molybdenum Disulfide Nanoribbons // *Nanotechnology* 2009. Vol. 20, P. 325703-325708.
162. Ataca C., Ciraci S. Functionalization of Single-layer MoS₂ Honeycomb Structures // *J. Phys. Chem. C*. 2011. Vol. 115, No. 27. P. 13303-13311.