Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. **ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**

Кафедра радиотехники и электродинамики

наименование кафедры

Влияние топологических особенностей на электронные свойства графеновых наноблистеров – нового материала наноэлектроники

АВТОРЕФЕРАТ ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ БАКАЛАВРА

студента (ки) 4 курса 422 группы

направления (специальности) <u>03.03.03 Радиофизика</u> код и наименование направления (специальности)

физического факультета

наименование факультета, института, колледжа

Баркова Павла Валерьевича

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

к.ф.-м. н., доцент Слепченков М.М.

должность, ученая степень, звание

подпись, дата

инициалы, фамилия

Зав.кафедрой

д.ф.-м. н., проф. Глухова О.Е.____

должность, ученая степень, звание

подпись, дата

инициалы, фамилия

В настоящее время в рамках мировой индустрии наносистем и материалов решается целый ряд актуальных научно-технологических задач, одной из которых является разработка прорывных энергосберегающих технологий, используемых в различных прикладных сферах. В частности, такой технологией является хранение водорода. Прогнозируется, что сферами потенциальными ee применения могут стать создание экологических автомобилей с топливными элементами нового поколения, а также водородная энергетика. Среди разнообразных углеродных низкоразмерных материалов, рассматриваемых в качестве перспективных водорода, предпочтение отдается графену систем хранения И его производным по причине их высокой прочности и адгезионной способности. В частности, в последнее несколько лет интенсивно развивается направление, экспериментальным теоретическим исследованиям посвященное И графеновых наноблистеров. Блистерные структуры представляют собой графеновый слой с ярко выраженными одним или несколькими "островками" неправильной формы, формирующимися В атомной сетке графена. Структуры образуются поверхности такого типа на высоко ориентированного пиролитического графита или эпитаксиального графена при их обработке атомарным газообразным водородом [1-3].

Появление наноблистеров как новой аллотропной формы графена, в первую очередь, было направлено на повышение его адгезивных свойств. В частности, проведены экспериментальные и теоретические исследования адгезии графеновых мембран на подложках из диоксида кремния [4] и графита [5]. Активно ведутся разработки новых наноустройств на основе графеновых блистеров. Так, в работе [6] предложен новый тип ультратонких тепловых двигателей на основе графеновых наноблистеров. В качестве силового привода высокой мощности в конструкции двигателя используются ClF3. Предложенный слабо хемосорбированные молекулы двигатель позволяет получить давление газификации порядка 22.9 ГПа за один цикл работы и демонстрирует высокую надежность, не деградируя даже после 10

Прогнозируются, что графеновые блистеры найдут 000 циклов работы. широкое применение при создании различных наномеханических устройств, в частности, механических резонаторов [7]. Для расширения спектра практического применения наноблистеров в электронике необходимо обладать данными об электронных свойствах материала и о возможных способах их контроля. Целью данной работы является теоретическое прогнозирование электронных свойств графеновых наноблистеров И выявление закономерностей влияния топологии атомной сетки на основные электронно-энергетические характеристики углеродного нанообъекта.

Для достижения поставленной в работе цели были решены следующие задачи:

- Построение атомистических моделей графеновых наноблистеров различной топологии, отвечающих данным натурного эксперимента.
- Расчет электронно-энергетических характеристик построенных атомистических моделей графеновых наноблистеров.
- Изучение влияния структурных дефектов атомной сетки на энергетическую стабильность и электронные свойства графеновых наноблистеров.

Построение атомистической модели графеновых наноблистеров проводилось в программном комплексе KVAZAR [8] с использованием метода молекулярной динамики и эмпирического потенциала REBO для нахождения равновесной конфигурации исследуемого структуры. При построении модели использовались данные натурного эксперимента, в работе [9]. В отмеченной работе блистер был получен в описанного результате осаждения графена на металлической поверхности, в частности никеля Ni, и бомбардировки её ионами аргона. Построенная в работе атомистическая модель блистера [10] характеризуется диаметром островка 5.5 нм и высотой островка 1 нм (рис. 1) и качественно согласуется с атомистической моделью, представленной в работе [11].



Рис. 1. Построенная атомистическая модель графенового наноблистера.

Поскольку в реальном эксперименте по получению углеродных наноструктур, в том числе блистеров, приходится иметь дело с различными дефектами атомной сетки блистеров, были нами рассмотрены атомистические модели блистеров, содержащих структурных дефекты. Была выбрана группа топологических дефектов, относящихся к классу точечных комбинированных дефектов, и построены соответствующие атомистические модели дефектных графеновых наноблистеров. В качестве точечных комбинированных дефектов в работе в работе рассматривались дефект Стоуна-Велса (SW-дефект), двойная вакансия (2V-дефект) и Ad-dimer дефект (AD-дефект). SW-дефект проявляется в виде поворота одной из C-C связей в кластере на угол 90°, в результате чего четыре шестиугольника преобразуются в два семиугольника и два пятиугольника. 2V-дефект характеризуется отсутствием в структуре кластера двух смежных атомов и приводит к перестраиванию четырех смежных шестиугольников в два пятиугольника и один восьмиугольник. Наконец, Ad-dimer дефект возникает в результате встраивания двух атомов в структуру нанокластера, и сопровождается появлением двух пятиугольников и двух семиугольников. Топологические модели описываемых типов дефектов представлены на рис. 2.



В качестве критерия оценки стабильности исследуемых углеродных объектов рассматривается величина локального напряжения атомной сетки наноблистера [12]. Для численной оценки напряжений, испытываемых атомами каркаса графенового блистера, используется оригинальная методика расчета локальных напряжений, в основу которой положен энергетический [13]. Согласно предложенному подход подходу каждый атом рассматриваемого объекта обладает собственной энергией, определяемой его природой и его окружением. Под внешним воздействием распределение энергии атомов в структуре будет изменяться. Поэтому напряжение атомной сетки вблизи выбранного атома нужно определять по разности между объемными плотностями энергий атома каркаса, испытывающего внешнее воздействие, и находящегося в равновесном состоянии. Описанный подход прошел широкую апробацию при изучении прочностных свойств графеновых нанолент и тубулярных наноструктур [13,14].

Результаты расчетов распределения локальных напряжений по атомам блистера представлены на рисунках 3-6.











Общей тенденцией для всех типов рассматриваемых структур является сосредоточение максимальных значений напряжения как в области дефекта, так и в области вершины островка. Это может быть обусловлено кривизной атомной сетки, наибольшей в этой области. В таблице 1 представлены максимальные значения напряжений, приходящиеся на атом структуры графенового блистера, содержащего различные дефекты.

Тип структуры	Локальное напряжение, гПа
Блистер с 1 SW-дефектом	8,6
Блистер с 2 SW-дефектами	9,4
Блистер с 3 SW-дефектами	10,1
Блистер с 1 2V-дефектом	7,5
Блистер с 2 2V -дефектами	7,2
Блистер с 3 2V -дефектами	6,6
Блистер с 1 ad-dimer-дефектом	7,3
Блистер с 2 дефектами ad-dimer	7,2
Блистер с 3 дефектами ad-dimer	7,9
Блистер с 1 SW-дефектом, 1 ad-dimer	9,6
и 1 2V-дефектом	

Таблица 1. Максимальные значения напряжений, приходящиеся на атом структуры графенового блистера, содержащего различные дефекты.

С увеличением числа дефектов наблюдается как снижение максимумов напряжений для типа дефектов 2V, так и их увеличение, что характерно для SW- и AD-дефектов. Смешанное сочетание дефектов дает величину максимума напряжения равную 9,6 гПа. В целом, диапазон полученных значений напряжений блистеров находится ниже установленного ранее критического для углеродных структур значений напряжений (14 ГПа) [13], при котором будет наблюдаться разрушение атомной сетки.

Для анализа электронных свойств графеновых наноблистеров были рассчитаны зонные структуры объектов

Атомистическая модель (рис. 1), построенная нами на первом этапе работы, здесь уже выступает в качестве элементарной ячейки. Длина вектор трансляции по X и по Y составила 56.58 Å и 68.16 Å соответственно.



На рис. 8 – 11 изображены зонные спектры, рассчитанные с помощью метода сильной связи. Данные спектры позволяют определить тип проводимости материала.









Из представленных графиков видно, что щель в спектре блистеров открывается в случаях наличия в атомной сетке объекта 2V-дефектов, причем ее размер расчет с ростом числа дефектов, достигая максимум при трех дефектов. Также к появлению щели приводит смешанное сочетание

дефектов каждого топологического типа. Сделанные наблюдения подтверждаются данными сводной таблицы 2, где помимо значений энергетической щели в каждом из рассматриваемых случаев приведен уровень Ферми. Анализируя представленные результаты можно отметить, что в большинстве рассматриваемых случаев дефектов их наличие и число слабо влияет на положение уровня Ферми. Исключение составляет случай 2V-дефектов, при которых наблюдается заметное смещение положения уровня Ферми. Максимальное смещение происходит при трех 2V-дефектов.

Таблица 2. Электронно-энергетические характеристики периодической структуры графенового блистера, содержащего дефекты атомной сетки.

Структура	Уровень Ферми, эВ	Энергетическая щель,
		эВ
1 2V	-4.785	0.02
2 2V	-4.784	0.002
3 2V	-4.811	0.07
1 Ad-dimer	-4.724	0.006
2 Ad-dimer	-4.727	0.002
3 Ad-dimer	-4.734	0.007
1 SW	-4.724	0.006
2 SW	-4.722	0.001
3 SW	-4.721	0.02
1 SW, 1 2V, 1 Ad-	-4.761	0.06
dimer		
Блистер без дефекта	-4.745	0.003

По результатам работы были получены следующие выводы:

В большинстве рассматриваемых случаев дефектов атомной сетки блистера максимальное значение напряжений с ростом числа дефектов увеличивается. Исключение составляет случай 2V-дефектов. Можно

предположить, что перестройка атомной сетки блистера, вызванная появлением дефекта этого типа, энергетически менее затратна.

По сравнению с планарным графеном в распределении DOS молекулярного блистера наблюдается увеличение плотности состояний вблизи уровня HOMO. С внедрением в атомную сетку блистеров дефектов плотность состояний вблизи уровня HOMO возрастает. Наибольший рост характеристики в этой области достигается при внедрении 2V-дефекта.

По сравнению с планарным графеном в электронном спектре молекулярного блистера открывается щель, размер которой можно варьировать в пределах 0,01-0,1 эВ, внося в атомную сетку структуры различное число дефектов одного или нескольких типов. Наибольшая энергетическая щель ~0,1 эВ, характерная для узкозонных полупроводников, была получена в случае SW-дефектов или addimer- дефектов максимальной концентрации.

Потенциал ионизации наноблистеров ведет себя немонотонно при варьировании типа и количества дефектов атомной сетки. Смешанное сочетание дефектов приводило к снижению эмиссионной характеристики. Наиболее ощутимое снижение потенциала ионизации (~0.1 эВ) в рамках проводимого исследования наблюдалось для случая, когда атомная сетка блистера содержали по одному дефекту каждого топологического типа.

При переходе рассмотрения молекулярных ОТ структур (конечноразмерных) наноблистеров к кристаллическим (периодическим) наблюдается изменение чувствительности электронно-энергетических характеристик объекта к типу вносимых в атомную сетку топологических дефектов. В частности, максимальное смещение уровня Ферми (0.1 эВ) по сравнению с бездефектным блистером и наибольшая величина щели между зонами характерна для блистеров в случае наличия в их атомной сетки 2Vдефектов максимальной в рамках проводимого исследования концентрации.

Таким образом, варьируя топологию и количество вносимых дефектов, можно управлять электронно-энергетическими характеристиками

графеновых наноблистеров, а именно, его эмиссионную способность материала или тип его проводимости.

1. Y.S. Nechaev Carbon Nanomaterials, Relevance to the Hydrogen Storage Problem // J. Nano Res. 2011. V. 15. P. 75-93.

2. P. Wang, K.M. Liechti, R. Huang Snap transitions of pressurized graphene blisters // Journal of Applied Mechanics. 2016. V. 83. P. 071002.

3. P. Liao. P. Xu Effect of initial tension on mechanics of adhered graphene blisters // Applied Physics A. 2015. V. 120. N. 4. P. 1503-1509.

4. Y.S. Nechaev Carbon Nanomaterials, Relevance to the Hydrogen Storage Problem // J. Nano Res. 2011. V. 15. P. 75-93.

5. P. Wang, K.M. Liechti, R. Huang Snap transitions of pressurized graphene blisters // Journal of Applied Mechanics. 2016. V. 83. P. 071002.

J.H. Lee, J.Y. Tan, C.T. Toh, S.P. Koenig, V.E. Fedorov, A.H. Castro Neto,
B. Özyilmaz Nanometer Thick Elastic Graphene Engine // Nano Lett. 2014.
V. 14(5). P. 2677–2680.

7. P. Liao, P. Xu Effect of initial tension on mechanics of adhered graphene blisters // Appl. Phys. A. 2015. V. 120. P. 1503–1509.

8. О.Е. Глухова, А.С. Колесникова, Г.В. Савостьянов, М.М. Слепченков ПО «KVAZAR» - платформа для прогностического моделирования в области нано- и биомедицинских технологий // Саратов: Изд-во «Саратовский источник», 2015. – 247 с.

9. J.M. Yuk, J. Park, P. Ercius, K. Kim, D.J. Hellebusch, M.F. Crommie, J.Y. Lee, A. Zettl, A. Paul Alivisatos High-Resolution EM of Colloidal Nanocrystal Growth Using Graphene Liquid Cells // Science. 2012. V. 336. I. 6077. P. 61-64.

10. X.-Y. Sun, R.N. Wu, R. Xia, Y.J. Xu Blister formation in graphene coating on the nanoparticle decorated copper surface // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 46646-46652.

11. О.Е. Глухова Метод сильной связи в моделировании приборов на квантовых эффектах: учебное пособие – Саратов: Изд-во «Саратовский источник», 2015. – 87 с.: ил.

12. О.Е. Глухова, П.В. Барков, М.М. Слепченков Молекулярное моделирование графеновых наноблистеров // Методы компьютерной диагностики в биологии и медицине –2016: материалы Всерос. школысеминара / под ред. проф. Д. А. Усанова. – Саратов: Изд-во Саратовский источник, 2016. С. 163-165.

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

14. O.E. Glukhova, A.S. Kolesnikova, M.M. Slepchenkov Stability of the thin partitioned carbon nanotubes // Journal of Molecular Modeling. 2013. V. 19. I. 10. P. 4369-4375.