

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

**Закономерности атомного строения, электрических и оптоэлектронных
свойств пленочных композитов на основе графена и углеродных
нанотрубок**

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД ОБ ОСНОВНЫХ РЕЗУЛЬТАТАХ ПОДГОТОВЛЕННОЙ
НАУЧНО-КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ (ДИССЕРТАЦИИ)

аспиранта 4 курса 401 группы
направления 03.06.01 «Физика и астрономия»
физического факультета

Митрофанова Вадима Валерьевича

Научный руководитель

Заведующий кафедрой радиотехники

и электродинамики, д.ф.-м.н., профессор _____ О.Е. Глухова

Саратов 2017

I. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время в материаловедении интенсивно развивается направление, ориентированное на разработку 2D полупроводниковых материалов, перспективных в качестве элементной базы многофункциональных устройств микро- и наноэлектроники. Импульс к развитию исследований в этом направлении дало открытие графена [Nature Materials 6, 183 - 191 (2007)] и его уникальных физических свойств. Созданные на основе графена 2D материалы получили неоспоримые преимущества перед возможными аналогами благодаря особенностям своего строения, а именно атомарной толщине и гексагональной решетке. Присущие 2D материалам на графеновой основе квантовые ограничения позволяют использовать их для создания энергоэффективных, малогабаритных наноэлектронных устройств, предназначенных для сенсорики и преобразования энергии [Nanoscale 7 (32) (2015) 13293-13312; Appl. Phys. Lett. 106 (8) (2015) 083507; Adv. Funct. Mater. 24 (44) (2014) 7025e7031; Nanoscale 7 (11) (2015) 4598e4810]. Также на основе 2D графеновых наноструктур конструируют гибкие экраны дисплеев, солнечные батареи, оптические модуляторы и фотодетекторы [Nanoscale 7, 4598–4810 (2015); Nature Photon. 4, 611–622 (2010); Nature Photon. 8, 899–907 (2014); Nature Photon. 10, 227-238 (2016)]. Одной из новых разновидностей 2D графеновых материалов является гибридный нанокompозит на основе двумерного графена (2D) и одномерных (1D) углеродных нанотрубок (УНТ) [ACS Nano, 2013, 7 (12), P. 10788–10798]. Начиная с 2013 года, в широкой печати появляются работы, в которых успешно демонстрируется экспериментальное получение гибридных углеродных пленок на основе графеновых слоев с горизонтальной ориентацией нанотрубок между ними [ACS Nano, 2013, 7 (12), P. 10788–10798; Adv Mater., 2014, 26(25), P. 4247–4252; Small 2015, 1(28), 3485-93; Adv Mater. 2015; 27(19):3053-9; ACS Nano, 2014; 8(5):4061-9]. Было показано, что горизонтальная упаковка углеродных нанотрубок между графеновыми листами позволяет избежать возникающих в процессе синтеза графеновых слоев различных структурных дефектов, в частности, линейных и поверхностных, на которых может происходить рассеяние носителей заряда. Изучение свойств этого гибридного материала началось всего несколько лет назад, однако, уже первые полученные результаты говорят о широких перспективах использования этих структур в различных технических приложениях. В частности, было установлено, что гибридный 2D-материал графен/УНТ преодолевает ограничения тока, вызванные рассеянием электронов на дефектах графеного листа [Carbon 102 (2016) 74-80]. Особая морфология пленок (гофрированность графена и упорядоченность в расположении трубок на графеновом листе) обуславливает их улучшенные по сравнению с индивидуальными трубками электромеханические свойства [Adv Mater. 2015, 27(19), P. 3053–3059]. Тем не менее, многие вопросы, касающиеся выявления топологических закономерностей расположения УНТ между графеновыми слоями и влияние топологии на электрические и оптоэлектронные свойства, пока не были рассмотрены. Следует также отметить, что в настоящее время в

научной литературе отсутствуют данные об атомистической модели 2D-композитов УНТ/графен, а также результаты численного эксперимента по прогнозированию их свойств.

Источником новых знаний, необходимых для дальнейшего развития указанных выше научных направлений и решения стратегически важных задач в рамках этих направлений, могут являться данные вычислительного эксперимента, полученные с помощью методов компьютерного моделирования. К числу хорошо зарекомендовавших себя методов теоретического прогнозирования относятся методы *ab initio*, метод функционала плотности DFT и его производная – метод теории функционала плотности в схеме сильной связи DFTB, полуэмпирические методы (метод сильной связи – TB), эмпирические методы (методы молекулярной механики на основе потенциалов Бреннера, REBO, AIREBO и др.), гибридные методы, объединяющие разные приближения полуэмпирических и эмпирических методов (метод, сочетающий подходы квантовой и классической механики - QM/MM), метод молекулярной динамики. Комбинируя вычислительные возможности квантовых и эмпирических моделей, а также молекулярной динамики, можно изучать в режиме реального времени широкий класс физических явлений в многоатомных графеновых гибридных системах с учетом влияния температуры, внешнего электрического поля, а также в условиях химического и физического взаимодействия с атомами и молекулами различного типа.

Акцент в научно-квалификационной работе сделан на изучение графеновых гибридных наноструктур – графен/углеродные нанотрубки (УНТ). Под структурой графен/УНТ понимались пленочные композиты на основе графена и УНТ, в которых трубки лежат между соседними графеновыми слоями и ковалентно соединены с ними.

Цель научно-квалификационной работы заключалась в выявлении закономерностей атомного строения и теоретическом прогнозировании новых физических явлений и свойств для пленочных композитов графен/УНТ с позиции перспектив их применения в качестве элементной базы устройств микро- и наноэлектроники.

Для достижения цели решались следующие задачи:

1) построение атомистических моделей моно- и бислойных 2D-пленок графен/УНТ, отвечающих данным натурального эксперимента, и выявление топологических закономерностей расположения УНТ между слоями графена;

2) поиск равновесных конфигураций моно- и бислойных 2D-пленок графен/УНТ;

3) исследование влияния топологии на электрические и оптоэлектронные свойства моно- и бислойных 2D-пленок графен/УНТ.

Методы исследования. Для решения сформулированных научных задач в работе использовались современные методы прогностического моделирования - самосогласованный метод теории функционала плотности в схеме сильной связи DFTB (Density-functional based tight binding), метод классической молекулярной динамики с применением адаптированного межмолекулярного реактивного эмпирического потенциала порядка связей

AIREBO (Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order potential), метод неравновесных функции Грина-Келдыша. Выбор методов исследования обусловлен их уже доказанной ранее высокой степенью достоверности, в том числе при изучении гибридных углеродных наносистем. В качестве инструментов исследования были использованы программные комплексы KVAZAR, MIZAR и DFTB+.

Научная новизна. Диссертационная работа содержит принципиально новые научные результаты в области исследования пленочных композитов графен/УНТ с горизонтальной ориентацией трубок. Впервые получены следующие результаты:

1. Предложена принципиально новая методика построения топологических моделей пленочных композитов графен/УНТ, отвечающих энергетически выгодной конфигурации структуры.

2. Установлен механизм энергетически выгодного ковалентного связывания трубок и графенового листа в составе моно- и бислойных 2D-пленок графен/УНТ.

3. Получена зонная структура моно- и бислойных 2D-пленок графен/УНТ и установлены закономерности изменения электрической проводимости материала в зависимости от его топологии.

4. Определена структура спектра оптической проводимости 2D-пленок графен/УНТ и выявлен вклад каждого из составляющих композит элементов.

5. Установлены закономерности электрической проводимости для моно- и бислойных композитов графен/УНТ с различными типами трубок и расстоянием между ними.

6. Выявлены закономерности протекания тока в моно- и бислойных пленках графен/УНТ в зависимости от типа проводимости нанотрубок и толщины пленки.

7. Дана численная оценка пропускной и поглощательной способностей пленок графен/УНТ. Установлена зависимость прозрачности пленок от величины их поверхностного сопротивления.

Достоверность полученных результатов исследования обусловлена строгостью, точностью и устойчивостью используемых математических моделей, корректностью сделанных упрощающих допущений, сходимостью вычислительных процессов к искомому решению, широкой апробацией применяемых программных продуктов в России и за рубежом.

Научная и практическая значимость работы. Объекты исследования представляют собой модели реальных гибридных графеновых наносистем, что делает возможным применение полученных результатов в высокотехнологичных отраслях экономики. В частности, полученные результаты по определению равновесных конфигураций пленочных композитов с ковалентной связью графен-УНТ могут быть использованы технологами при синтезировании 2D-пленок графен/УНТ различной толщины. Результаты исследования электрических и оптоэлектронных свойств пленочных композитов графен/УНТ также вносят существенный вклад в развитие

современной нано- и оптоэлектроники как с фундаментальной, так и практической точек зрения. Выявленные закономерности протекания тока в композитах графен/УНТ и их пропускной способности могут быть использованы при разработке устройств растяжимой и прозрачной электроники, в частности, дисплеев устройств персональной электроники, а также оптоэлектронных устройств регистрации электромагнитного излучения.

Апробация работы.

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научно-технических конференциях: Международная выставка и конференция по фотонике, лазерам, биомедицинской оптике (SPIE), (Сан-Франциско, США, 2015), Всероссийская конференция молодых ученых «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика» (Саратов, 2016), Всероссийская научная школа-семинар «Взаимодействие сверхвысокочастотного, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и наноструктурами, метаматериалами и биообъектами» (Саратов, 2015, 2016, 2017), II Всероссийская научная молодежная конференция «Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники» (Уфа, 2014, 2016), Saratov Fall Meeting – симпозиум международных научных конференций «Оптика и биофотоника IV» (Саратов, 2014, 2015, 2016, 2017), Всероссийская молодежная конференция "Методы компьютерной диагностики в биологии и медицине" (Саратов, 2015), 25-я Международная Крымская конференция СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии (Севастополь, 2015).

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка используемой литературы. Общий объем диссертации составляет 120 страниц, включая 25 рисунков, 2 таблиц, список литературы из 104 наименований.

II. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ

1. Равновесные конфигурации монослойных пленочных композитов с ковалентной связью ОУНТ (однослойные углеродные нанотрубки)–графен существуют на базе нанотрубок типа zigzag (n,0) с четным числом $10 \leq n \leq 20$ и межтрубным расстоянием $8 \div 14$ гексагонов (с шагом «1»). Равновесные конфигурации бислойных пленочных композитов с ковалентной связью ОУНТ-графен существуют на базе нанотрубок типа zigzag (10,0)/(12,0) при расстоянии между трубками, равном четному числу гексагонов из интервала $8 \div 16$.

2. Электронная структура монослойных пленочных композитов графен/УНТ определяются типом проводимости углеродных нанотрубок: композиты с трубками металлического типа проводимости характеризуются шириной запрещенной зоны в несколько сотых электронвольта, композиты с трубками полупроводникового типа характеризуются шириной запрещенной зоны в несколько десятых электронвольта. У бислойных композитных структур графен/УНТ независимо от типа проводимости трубок запрещенная зона отсутствует.

3. Сопротивление моно- и бислойных пленочных композитов графен/УНТ определяется типом проводимости нанотрубок и не демонстрирует явной зависимости от количества слоев.

III. ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ.

По результатам выполненной научно-квалификационной работы были сделаны следующие выводы:

1. Разработана методика построения топологических моделей пленочных композитов графен/УНТ, отвечающих равновесной конфигурации структуры. Методика заключается в получении уточненной топологии элементарной ячейки исследуемого композита с равновесными геометрическими параметрами путем последовательного приближения центрального фрагмента структуры и нахождения её энергетически выгодной конфигурации на каждом шаге приближения.

2. Наиболее энергетически устойчивыми топологическими моделями монослойных пленок являются композиты с трубками (10,0), (12,0), (14,0), (16,0) и (18,0) при периодичности 9-13 гексагонов. Среди рассматриваемых бислойных пленок наибольшую энергетическую устойчивость демонстрируют модели с трубками (10,0)/(12,0) при расстояниях 10/12 гексагонов.

3. Монослойные пленки графен/УНТ следует отнести к полуметаллам по типу проводимости, поскольку большинство рассмотренных топологических моделей показывают ширину запрещенной зоны менее 0.06 эВ. Единственным узкозонным полупроводником с энергетической щелью ~0.08-0.1 эВ является композит с трубками (10,0) и периодичностью 10 гексагонов и более. Для всех рассмотренных топологических моделей бислойных пленок характерно отсутствие щели между валентной зоной и зоной проводимости.

4. При распространении электромагнитной волны вдоль трубки спектр проводимости композита графен/УНТ содержит большое количество пиков высокой интенсивности, свидетельствующих об определяющем вкладе нанотрубок в оптоэлектронные свойства материала в этом направлении. При распространении волны в направлении, перпендикулярном трубкам, спектр проводимости композита во многом повторяет картину изменения спектра графена.

5. Для трубок полупроводниковой проводимости величина межтрубного расстояния не оказывают влияния на электрическую проводимость монослоя графен/УНТ. У монослойных композитов с трубками металлической проводимости максимальная электрическая проводимость наблюдается при межтрубном расстоянии, кратном трем. По сравнению с монослойным композитом бислои графен/УНТ характеризуются проводимостью почти в 2 раза выше ввиду большей плотности упаковки трубок. В целом, характеристики проводимости моно- и бислойных пленок качественно повторяют друг друга.

6. Ключевым фактором, определяющим величину поверхностного и объемного удельного сопротивлений пленок, является тип проводимости нанотрубок. Для композитов с трубками полупроводникового типа

проводимости значения сопротивлений в десятки раз превышают сопротивления композитов с трубками металлического типа проводимости. Толщина пленки не оказывает явного влияния на величину обоих электрических параметров.

7. Отличительной особенностью пленок графен/УНТ по сравнению с графеном является их большая прозрачность (90–100%) для всех длин Е-волн УФ-, ИК и видимого диапазонов независимо от количества слоев. Показано, что для Е- и Н-волн характерно увеличение прозрачности пленок с ростом их удельного сопротивления до 30 кОм и последующим насыщением при величине сопротивления 110-120 кОм. Установлено, что величина поглощения композитом Е-волн в УФ-, ИК и видимом диапазонах составляет не более 2%.

IV. ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ НАУЧНО-КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ (ДИССЕРТАЦИИ) И АПРОБАЦИЮ РАБОТЫ.

1. V.V. Mitrofanov, M.M. Slepchenkov, G. Zhang, O.E. Glukhova Hybrid carbon nanotube-graphene monolayer films: Regularities of structure, electronic and optical properties // Carbon 2017. Vol. 115. P. 803–810.
2. О.Е. Глухова, В.В. Митрофанов, И.Н. Салий, М.М. Слепченков, В.В. Шунаев Прогнозирование механизмов управления электронной структурой гофрированных графеновых нанолент // Радиотехника. 2016. №10. С. 230-234.
3. О.Е. Глухова, В.В. Митрофанов Нанодетектор на базе нового графенового 1D-композита // Электромагнитные волны и электронные системы. 2016. № 6. С. 55-59.
4. О.Е. Glukhova, V.V. Mitrofanov, M.M. Slepchenkov, V.V. Shunaev Manipulation of fullerene molecules on graphene // Proceedings of SPIE. 2015. Vol. 9339. Reporters, Markers, Dyes, Nanoparticles, and Molecular Probes for Biomedical Applications VII. № 933910. P. 933910-1-933910-7.
5. В.В. Митрофанов, М.М. Слепченков, О.Е. Глухова Оптические свойства нового 2D-композитного материала углеродные нанотрубки/графен // Взаимодействие сверхвысокочастотного, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и наноструктурами, метаматериалами и биообъектами: Материалы четвертой Всероссийской научной школы-семинара / под ред. проф. Д. А. Усанова.– Саратов: Изд-во «Саратовский источник», 2017. – 111 с. С. 40-42.
6. О.Е. Глухова, В.В. Митрофанов, М.М. Слепченков Закономерности атомного строения, электронных и оптических свойств 2D-композитных структур на основе графена и нанотрубок // Актуальные проблемы микро- и наноэлектроники: сборник тезисов докладов IV Всероссийской научной молодежной конференции с международным участием / отв. ред. Бахтизин Р.З. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2016. – 272 с. С. 186-187.

7. О.Е. Глухова, В.В. Митрофанов, М.М. Слепченков Перспективы использования графен-фуллеренового гибридного материала в электронике // Взаимодействие сверхвысокочастотного, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и наноструктурами, метаматериалами и биообъектами: материалы Всерос. научной школы-семинара/под ред. проф. Д. А. Усанова.– Саратов: Изд-во «Саратовский источник», 2016. – 152 с.: ил. С. 48-50.
8. В.В. Митрофанов, О.Е. Глухова, М.М. Слепченков, В.В. Шунаев Влияние топологии графена на электронную структуру и оптические свойства графен-фуллеренового комплекса // Тезисы докладов XI Всерос. конф. молодых ученых «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика»: – Саратов: Изд-во “Техно- Декор”, 2016. С. 134-135.
9. О.Е. Glukhova, A.S. Kolesnikova, M.M. Slepchenkov, V.V. Shunaev, V.V. Mitrofanov New nanoelectronic devices based on a graphene-fullerene complex // Proceedings 25th International Crimean Conference Microwave and Telecommunication Technology, 6-12 September 2015. Sevastopol, Russia. P. 726-725. ISBN 978-1-4673-9414-7.
10. О.Е. Глухова, В.В. Митрофанов, М.М. Слепченков Условие возникновения кругового тока на графене при движении заряженного фуллерена // Методы компьютерной диагностики в биологии и медицине–2015: материалы Всерос. молодеж. конф. ISBN 978-5-91879-541. С.241-243.
11. О.Е. Глухова, В.В. Митрофанов, М.М. Слепченков Источник магнитного поля на базе графен-фуллеренового комплекса // материалы Всерос. научной школы-семинара "Взаимодействие сверхвысокочастотного, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и наноструктурами, метаматериалами и биообъектами" / под ред. проф. Д. А. Усанова. – Саратов: изд-во Саратовский источник , 2015. – 192 с.: ил. ISBN 978-5-91879-501-9. С. 44.
12. В.В. Митрофанов, М.М. Слепченков, О.Е. Глухова. Молекулярно-динамическое моделирование движения молекулы C₆₀ по дефектному графеновому листу // Сборник тезисов докладов II Всероссийской научной молодежной конференции «Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники» / отв. ред. Е.Г. Екомасов. Уфа:РИЦ БашГУ, 2014. - 212 с. ISBN 978-5-7477-3706-8. стр. 128.
13. О.Е. Глухова, В.В. Митрофанов, М.М. Слепченков. Манипулирование молекулами на графене путем модификации его атомного строения // Методы компьютерной диагностики в биологии и медицине – 2014: материалы Всерос. школы-семинара. / под ред. проф. Д. А. Усанова. – Саратов: Изд-во Саратовский источник, 2014. – 300 с.: ил. ISBN 978-5-91879-455-5. – С. 215-217.