

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

**Закономерности протекания тока в модифицированном графене и
каркасном наноматериале из одностенных углеродных нанотрубок с
позиции микро- и наноэлектроники**

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

аспиранта 4 года обучения

направления 03.06.01 «Физика и астрономия»

физического факультета

Савостьянова Георгия Васильевича

Научный руководитель

заведующий кафедрой радиотехники и электродинамики

д.ф.-м.н., профессор

_____ Глухова О.Е.

Саратов 2017

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

В настоящее время перспективным является применение нанотехнологий в области физической электроники. Наиболее многообещающими являются компоненты на базе углеродных наноматериалов, таких как углеродные нанотрубки (УНТ), графен и графеновые наноленты.

Углеродные нанотрубки уже сейчас используются для создания сверхпрочных материалов, сенсорных устройств, устройств микро-, наноэлектроники и эмиссионной электроники. Практическое использование уникальных электронных свойств нанотрубок в проводящих материалах, подразумевает минимизацию величины сопротивления между ними в местах контактов. Для поиска способов улучшения характеристик этих материалов необходимо знать точную структуру соединений между нанотрубками, закономерности их электронной проводимости и зависимость проводимости наноструктурированного каркасного материала из нанотрубок от его геометрических и топологических параметров.

Другими перспективными материалами являются графен и графеновые наноленты. Одной из важных задач современной наноэлектроники является получение в материалах на базе графена запрещенной зоны с возможностью управления её величиной. Большой практический интерес имеет исследование влияния оксидирования на электронные свойства материалов на базе графена. Известно, что при получении графена из оксида графена происходит постепенное изменение типа проводимости от стадии диэлектрика до стадии проводника. Электронные свойства графена, содержащего осажденные атомы кислорода, значительно хуже, чем у беспримесного графена. Поэтому поиск способов управления величиной запрещенной зоны без существенного ухудшения проводимости оксидированного графена является актуальной задачей.

В исследовании свойств наноструктур важное место занимает компьютерное моделирование. Среди разнообразия методов моделирования свойств наноструктур и процессов, протекающих в них, наибольший практический интерес имеет использование полуэмпирических методов моделирования, основанных на численном решении уравнения Шредингера с использованием эмпирических параметров, а также чисто эмпирических методов. Это связано с тем, что при высоком уровне точности, методы данного класса имеют сравнительно низкую вычислительную сложность. Перспективным полуэмпирическим методом моделирования является метод теории функционала электронной плотности в приближении сильной связи

(DFTB). Этот метод обладает большой базой высокоточных параметризаций (dftb.org) и большими возможностями в усовершенствовании вычислительной схемы. Развитие многофункциональных программных пакетов, реализующих высокопроизводительные вычисления в рамках эмпирических и полуэмпирических методов, также является актуальным ввиду быстрого развития узкоспециализированных наборов параметров для полуэмпирических и эмпирических методов моделирования. Кроме того, для решения многих вычислительных задач необходимо использовать мультимасштабное моделирование, в котором задействуются методы различной точности.

Целью данной работы является установление закономерностей протекания электрического тока в модифицированном графене и каркасном материале из одностенных углеродных нанотрубок с позиции расширения сферы применения этих структур в микро- и наноэлектронике.

Основными задачами данной работы являются:

1. Разработка программных пакетов для исследования атомного строения, электронной структуры и электрофизических параметров наноструктур.
2. Выявление закономерностей протекания электрического тока в каркасном наноматериале из одностенных углеродных нанотрубок, содержащего ковалентные связи между нанотрубками и имеющего древообразную структуру.
3. Установление влияния оксидирования на электропроводность графеновых нанолент и гофрированного графена.

Объектом исследования являются модели оксидированных графеновых нанолент с зигзагообразным краем, оксидированного гофрированного графена и каркасного наноматериала из одностенных углеродных нанотрубок.

Предмет исследования:

- электронная проводимость T-образных соединений между одностенными углеродными нанотрубками;
- электронная проводимость каркасов из одностенных углеродных нанотрубок с T-образными соединениями;
- электронная проводимость оксидированных графеновых нанолент;
- электронная проводимость оксидированного гофрированного графена.

Методология и методы исследования.

В работе использовались полуэмпирический метод теории функционала электронной плотности в приближении сильной связи с самосогласованным вычислением заряда (SCC-DFTB), метод молекулярной динамики в рамках эмпирического реактивного потенциала порядка связи с учетом

межмолекулярного взаимодействия (AIREBO), метод неравновесных функций Грина-Келдыша в рамках метода SCC-DFTB, а также метод узловых потенциалов. Расчеты выполнялись в программах Mizar, Kvazar (nanokvazar.ru) и ngspice (ngspice.sourceforge.net).

Достоверность полученных результатов обеспечивается точностью используемых методов для описания рассматриваемого класса многоатомных систем, согласованностью характеристик рассматриваемых объектов с имеющимися теоретическими и экспериментальными результатами, опубликованными в ведущих отечественных и зарубежных изданиях, широкой апробацией результатов работы, обсуждением результатов работы на многочисленных международных конференциях.

Научная новизна работы:

1. Впервые показано, что величина контактного сопротивления T-образных соединений между одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТ) диаметром ~ 1.5 нм принимает значения в диапазоне от 20 до 100 кОм, что почти на два порядка ниже величины туннельного сопротивления между нанотрубками.
2. Впервые установлено, что шовные T-образные соединения ОУНТ, образующиеся в местах дефектов, при нормальных условиях могут иметь тот же порядок величины контактного сопротивления, что и бесшовные T-образные соединения, причем бесшовные соединения имеют большую величину сопротивления вдоль нанотрубки, содержащей контакт.
3. Впервые установлено, что осажденные в линию атомы кислорода перпендикулярно направлению токопереноса выполняют роль эффективного барьера в электронном транспорте, что приводит к анизотропной проводимости оксидированного гофрированного графена.
4. Впервые показано, что графеновые наноленты с зигзагообразным краем шириной 3.5 нм (15 гексагон), содержащие оксидированный участок длиной 50 нм, имеют участок нулевой проводимости шириной 0.05 эВ рядом с пиком проводимости на уровне Ферми.
5. Впервые показано, что графеновые наноленты с зигзагообразным краем шириной 3.5 нм (15 гексагон), содержащие оксидированный участок длиной 50 нм, имеют участок нулевой проводимости шириной 0.05 эВ рядом с пиком проводимости на уровне Ферми.
6. Впервые установлено, что для нанолент с зигзагообразным краем и шириной менее 2.6 нм (11 гексагон) наличие осажденных атомов кислорода приводит к эффекту "выключения" краевых состояний,

вследствие чего проводимость лент зависит от расположения присоединенных атомов кислорода, а не от их концентрации.

Теоретическая и практическая значимость исследования:

- Полученные в работе данные говорят об отсутствии преимуществ бесшовных Т-образных соединений, получение которых технологически сложно реализуемо, перед шовными Т-образными соединениями для обеспечения высокой удельной проводимости материала, по этой причине в соответствующих практических приложениях достаточно ограничиться получением шовных соединений между ОУНТ, при образовании которых, как было показано в работе, важную роль играет наличие дефектов.
- Наличие участка нулевой проводимости функции пропускания вблизи пика проводимости оксидированных нанолент с зигзагообразным краем на уровне Ферми может быть использован для реализации переключающего эффекта в цифровой электронике.
- Разработанные программные пакеты Kvazar, Mizar могут быть использованы для изучения и оптимизации характеристик наноструктурированных материалов, имеющих произвольный состав.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Шовные Т-образные соединения между одностенными углеродными нанотрубками в структуре древообразного каркаса при нормальных условиях обеспечивают тот же порядок величины удельной проводимости каркаса, что и бесшовные Т-образные соединения.
2. Вне зависимости от типа Т-образных соединений между одностенными углеродными нанотрубками (шовные или бесшовные) удельная проводимость древообразного каркаса из углеродных нанотрубок линейно растёт при увеличении их плотности на интервале плотностей от 6 до 60 кг/м³ Удельная проводимость древообразного каркаса растёт нелинейно с увеличением степени упорядоченности углеродных нанотрубок в нем. Относительный прирост удельной проводимости от

увеличения степени упорядоченности увеличивается с ростом плотности углеродных нанотрубок.

3. Для нанолент с зигзагообразным краем шириной менее 2.6 нм (11 гексагон) присутствие осажденных атомов кислорода приводит полному исчезновению пика проводимости на уровне Ферми, связанного с наличием краевых состояний.
4. Линейно упорядоченные примеси атомов кислорода выполняют роль эффективного барьера в электронном транспорте в графене и графеновых нанолентах. Оксидированный гофрированный графен может проводить электрический ток только в направлении вдоль гофра.

Научно-квалификационная работа состоит из введения, трех глав, и заключения. Первая глава посвящена описанию реализованных в программных пакетах Kvazar и Mizar методов моделирования наноструктур. Во второй главе исследуется электронная проводимость Т-образных соединений между нанотрубками и древообразного каркаса из одностенных углеродных нанотрубок, содержащего соединения данного типа. В третьей главе исследуется влияние оксидирования электронную проводимость графеновых нанолент и гофрированного графена. Полный объем работы составляет 125 страниц, включая 35 рисунков и 3 таблицы. Список литературы содержит 125 наименований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные выводы по данной работе заключаются в следующем:

1. Были исследованы структура и электропроводность древообразного каркаса из углеродных нанотрубок от атомного уровня до макрохарактеристик. Был разработан инструментарий для комплексного исследования каркасов из УНТ, имеющих древообразную структуру. В ходе исследования осуществлялось моделирование процессов образования термодинамически

устойчивых соединений, использовался метод неравновесных функций Грина-Келдыша для вычисления электронной проводимости соединений между ОУНТ, была создана методика построения крупнозернистой модели древообразного каркаса с использованием метода Монте-Карло, использовалась методика построения эквивалентной схемы крупнозернистой модели и вычислялась величины её удельного сопротивления. Было установлено, что шовные Т-образные соединения ОУНТ, образующиеся в местах дефектов, при нормальных условиях имеют тот же порядок величины контактного сопротивления, что и бесшовные Т-образные соединения. Моделирование в методе Монте-Карло показало, что вне зависимости от типа соединений зависимость удельной проводимости древообразного каркаса из ОУНТ от плотности имеет линейный характер. Было установлено, что электропроводность древообразного каркаса из ОУНТ при увеличении степени ориентированности ОУНТ растет нелинейно, причем степень максимального увеличения электропроводности растёт с ростом плотности ОУНТ.

2. Рассматривалось влияние осажденных атомов кислорода на электропроводность графеновых нанолент, для чего методика вычисления неравновесных функций Грина была адаптирована для исследования электропроводности протяженных структур, содержащих нерегулярные включения. Было показано, что для нанолент, ширина которых составляет менее 11 гексагон, наличие эпоксидных групп приводит к эффекту "выключения" краевых состояний, вследствие чего их проводимость зависит от расположения эпоксидных групп, а не от их концентрации. Наноленты большей ширины обладают монотонной зависимостью величины проводимости от концентрации эпоксидных групп. Было обнаружено, что графеновые наноленты с зигзагообразным краем

шириной 15 гексагон, содержащие оксидированный участок длиной 50 нм, имеют участок нулевой проводимости шириной 0.05 эВ вблизи пика проводимости на уровне Ферми. В процессе оценки влияния топологии на проводимость графеновых нанолент было выявлено, что линейно упорядоченные эпоксидные группы выполняют роль барьера в электронном транспорте в графене, что приводит к анизотропной проводимости оксидированного гофрированного графена.

3. Для выполнения поставленных задач были созданы программные пакеты для исследования электронной структуры, электронной проводимости и энергетических характеристик наноструктур на базе графена. Реализованные программные пакеты могут применяться для решения широкого класса задач современной наноэлектроники и физической электроники.

Апробация работы.

Основные результаты работы докладывались на **конференциях**:

- Третьей международной конференции по обработке и характеристике материалов (ICMPC),(Хайдарабад, Индия, 2014).
- Международной школе для студентов и молодых ученых по оптике, лазерной физике и биофизике Saratov Fall Meeting (г. Саратов, 2014, 2015, 2016 гг.).
- Всероссийской конференции молодых ученых «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика» (Саратов, 2013, 2014, 2015, 2016 гг.).
- Всероссийской научной молодежной конференции «Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники» (Уфа, 2014-2016 гг.).

Публикации автора по теме диссертации в журналах, включенных в перечень ВАК:

1. Глухова О. Е., Савостьянов Г. В. Транспортные свойства оксидированных графеновых нанолент с зигзагообразным краем :

влияние эпоксидных групп // Нано- и микросистемная техника. — 2017. — Т. 19, No 7. — С. 387—394.

2. Глухова О. Е., Савостьянов Г. В., Слепченков М. М. Перспективный композитный материал на основе нанотрубок и графена для эмиссионной электроники // Радиотехника. — 2015. — No 7. — С. 64—69.

3. Giga- and terahertz-range nanoemitter based on peapod structure / O. E. Glukhova, M. M. Slepchenkov, A. S. Kolesnikova, I. Nefedov, I. V. Anoshkin, A. G. Nasibulin, G. V. Savostyanov // Nano Research. —2015. — Vol. 8. — P. 2595–2602.

4. Прогнозирование стабильности и электронных свойств углеродных наноторов, синтезируемых при высоковольтном импульсном разряде в парах этанола / О. Е. Глухова, В. А. Кондрашов, В. К. Неволин, И. И. Бобринецкий, Г. В. Савостьянов, М. М. Слепченков // Физика и техника полупроводников. — 2016. — Т. 50, No 4. — С. 509—514.

5. Новые графеновые нанотехнологии манипулирования молекулярными объектами / О. Е. Глухова, Г. В. Савостьянов, М. М. Слепченков, В. В. Шунаев // Письма в ЖТФ. — 2016. — Т. 42, No 11. — С. 56—63.

6. Синтез тороидальных наноструктур в парах углеродсодержащего газа и прогнозирование их стабильности / О. Е. Глухова, Г. В. Савостьянов, В. А. Кондрашов, В. К. Неволин, И. Бобринецкий, М. М. Слепченков // Нано- и микросистемная техника. — 2015. — Т. 3, No 176. — С. 42—51.

7. Углеродная нанотрубка как излучающий элемент терагерцевой антенны: математическое моделирование / Г. В. Савостьянов, О. Е. Глухова, И. С. Нефедов, А. С. Колесникова, И. Н. Салий // Антенны. — 2013. — No 7. — С. 66—70.

8. Simulation of the formation for molecular compounds of nanotubes with different chirality indexes to create new molecular devices on their basis / O. E. Glukhova, M. M. Slepchenkov, A. S. Kolesnikova, G. V. Savostyanov // Proceedings SPIE. — 2015. — Vol. 9339. — P. 933910.