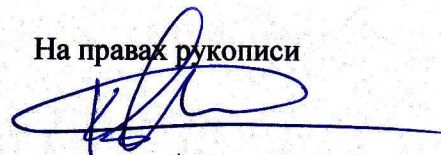


На правах рукописи



КВАШНИН ДМИТРИЙ ГЕННАДЬЕВИЧ

**ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ
ГРАФЕНА**

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

2015 – Москва

Работа выполнена в лаборатории акустической микроскопии отдела новых методов биохимической физики федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н. М. Эмануэля Российской академии наук.

Научный руководитель: **Чернозатонский Леонид Александрович**
доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Лебедев Николай Геннадьевич**
доктор физико-математических наук, профессор,
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Волгоградский государственный университет»
Осадчий Александр Валентинович
кандидат физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук, старший научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт спектроскопии Российской академии наук (ИСАН)

Защита состоится «24» декабря 2015 г. в 15⁰⁰ часов в аудитории 446 на заседании диссертационного совета Д 501.001.50 по химическим и физико-математическим наукам при Московском государственном университете имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова по адресу: Москва, Ломоносовский проспект, д. 27 и на сайте химического факультета: www.chem.msu.ru.

Автореферат разослан «10» ноября 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Матушкина Н. Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В настоящее время одним из важнейших направлений в области изучения наноматериалов является изучение углеродных наноструктур: фуллеренов, нанотрубок, графена и структур на их основе. Среди множества углеродных материалов особый интерес привлекает графен – отдельный моноатомный слой из атомов углерода. Долгое время графен не рассматривался в качестве материала для изучения, так как считалось, что он, как двумерный объект, будет нестабильным. Однако недавно А. К. Гейму, К. С. Новоселову и др. [1] с помощью метода клейкой ленты (“scotchtape” method) удалось отделить от графита отдельные моноатомные плоскости (графены). За пионерские исследования в данной области им была присуждена Нобелевская премия по физике в 2010 году.

Благодаря уникальному строению элементарной ячейки, графен демонстрирует уникальные механические, оптические и электронные свойства. На сегодняшний день графен рассматривается как один из основных кандидатов для применения в качестве элемента полупроводниковой наноэлектроники будущего. Так, графен может быть использован как основа для транзисторов [2,3], кантиливера для атомно-силового микроскопа [4], химического сенсора [5] и др.

Однако полуметаллический характер проводимости графена затрудняет его реальное применение в полупроводниковой электронике. В связи с этим научные группы по всему миру предпринимают попытки для «открытия» запрещенной зоны в графене. Так, наиболее перспективными попытками являются гидрирование графена и нарезание графена на отдельные тонкие ленты – графеновые наноленты (ГНЛ).

В 2009 г. под руководством А. К. Гейма было проведено гидрирование графена. Полученный новый материал был назван графаном. Удержание графена в водородной плазме привело к присоединению атомов водорода к атомам углерода по обеим сторонам графена, что привело к образованию нового двумерного СН-кристалла. В отличие от графена (хорошего проводника), графан является диэлектриком, что делает возможным его использование в полупроводниковой наноэлектронике. В результате, крайне важным является поиск новых полупроводниковых наноструктур на основе графена.

Таким образом, теоретическое предсказание и изучение изменений электронных свойств, с применением квантово-химических методов расчета, являются крайне перспективными и

полезными для понимания физическо-химических свойств и экспериментального получения новых полупроводниковых наноструктур на основе графена.

Цель и задачи исследования. Главной целью настоящей диссертационной работы является теоретическое исследование с помощью квантово-химических методов и предсказание особенностей электронных и транспортных свойств наноструктур на основе графена, таких как частично гидрированный графен, графеновые наноленты, графеновые нанохлопья, в зависимости от концентрации и геометрического расположения примесных адсорбированных атомов и дефектов на поверхности.

Основными задачами данной работы являются:

1. Провести моделирование атомной структуры частично гидрированного графена с различной концентрацией водорода (до 70%) на его поверхности и изучение 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 влияние различных типов дефектов и примесных атомов на транспортные и эмиссионные свойства графеновых нанолент и нанохлопьев.
4. Провести моделирование новых углеродных наноструктур на основе двухслойного графена с периодически расположенными дырками. Изучить процесс образования таких нанообъектов и их электронные свойства в зависимости от геометрических параметров.
5. Изучить новые ковалентные гетероструктуры на основе графена и MoS_2 , декорированного атомами молибдена. Исследовать особенности электронных свойств.

Научная новизна.

- Впервые было проведено исследование электронных свойств частично гидрированного графена с периодическим расположением атомов водорода. Показана сильная зависимость ширины запрещенной зоны от концентрации водорода и геометрического расположения гидрированных областей.

- Для случая малых концентраций был впервые показан общий характер изменения ширины запрещенной зоны в зависимости от геометрического расположения гидрированных, фторированных и областей графена, замещенных нитридом бора. Ширина запрещенной зоны зависит от расстояния между вышеописанными областями согласно закону $m=3p+2$, где m – расстояние между гидрированными областями, p – целое число. Если индекс m удовлетворяет данному соотношению, то структура является полупроводником, в обратном случае, запрещенная зона снижается до нуля.
- Детально изучен процесс формирования квантовых точек на поверхности графеновых нанолент. Показана сильная зависимость поведения образования квантовых точек от типа краев графеновых нанолент. Проведено исследование электронных свойств квантовых точек в зависимости от их формы и размера.
- Впервые было проведено исследование работы выхода с графеновых нанохлопьев в зависимости от их размера. Показано, что работа выхода уменьшается с увеличением размера хлопьев и стремится к работе выхода с графеновых нанолент.
- Впервые было исследовано влияние асимметрии в структуре графеновых нанолент на их транспортные свойства.
- Впервые были предложены наноструктуры на основе двухслойного графена с периодически расположенными гексагональными дырками. Проведено исследование процесса формирования и электронных свойств данных объектов в зависимости от геометрических параметров.
- Впервые была предложена атомная структура и метод получения ковалентных гетероструктур на основе графена и MoS_2 , декорированного сторонними атомами молибдена. Проведено детальное изучение процесса взаимодействия сторонних атомов молибдена с поверхностью MoS_2 .

Теоретическая и практическая значимость исследования.

Результаты, полученные в данном исследовании, открывают новые этапы развития теоретических исследований, направленных на предсказание и изучение полупроводниковых наноструктур на основе графена. Данные результаты открывают новые перспективы и направления использования и дальнейшего экспериментального изучения частично гидрированного графена, а также наноструктур на основе графена (графеновые наноленты,

двухслойный графен). Например, частичное гидрирование графена позволит в дальнейшем контролируемо создавать наноструктуры с заданными электронными свойствами (контролируемая ширина запрещенной зоны). Исследование свойств ковалентных гетероструктур на основе графена и MoS_2 открывает перспективы развития полупроводниковой электроники на основе гетероструктур посредством комбинирования моноатомных слоев различного состава между собой, а также комбинирования типа металлических атомов между слоями.

Методы исследования.

Основная часть результатов представленной диссертационной работы была выполнена с использованием теории функционала электронной плотности (DFT) и ряда различных приближений. Изучение свойства наноструктур, состоящих из большого количества атомов проводилось в приближении сильной связи.

Основные научные положения, выносимые на защиту.

1. Ширина запрещенной зоны частично гидрированного графена с периодическим расположением гидрированных областей находится в сильной зависимости от концентрации водорода на его поверхности, а также от взаимного расположения гидрированных участков на поверхности.
2. При малой концентрации водорода на поверхности графена ширина его запрещенной зоны зависит от расстояния между гидрированными областями вдоль направления типа зигзаг. Данная тенденция имеет общий характер и аналогична для графена с фторированными областями и областями, замещенными участками гексагонального нитрида бора ($h\text{-BN}$).
3. Процесс адсорбции водорода на поверхность графеновых нанолент находится в сильной зависимости от типа краев наноленты. При помощи контролируемой адсорбции атомов на поверхность графеновых нанолент возможно получение квантовых точек с уникальными электронными свойствами.
4. Наличие дефектов (моновакансии, дефект поворота Стоуна-Уэльса, гидрированный участок) и примесей сторонних атомов в структуре графеновых нанолент приводит к значительному изменению транспортных и эмиссионных характеристик.

5. Квантово-химическими методами показан спонтанный характер формирования новых наноструктур на основе двухслойного графена с периодически расположенными гексагональными дырками. Обнаружено изменение электронных свойств данных объектов в зависимости от геометрических параметров.
6. С помощью последовательного декорирования поверхности MoS_2 атомами молибдена показана возможность создания ковалентных гетероструктур на основе графена и MoS_2 . Получено, что наличие атомов молибдена между слоями приводит к значительному изменению электронных свойств.

Степень достоверности.

Достоверность основных положений и выводов диссертации обеспечивается тщательной обоснованностью построенных моделей, соблюдением пределов применимости используемых моделей и приближений, а также сравнением полученных рассчитанных данных с доступными результатами экспериментальных исследований и с теоретическими оценками, сделанными в других научных группах.

Апробация результатов работы.

Результаты работы были доложены на всероссийских и международных конференциях: X Юбилейная международная молодежная конференция ИБХФ РАН (Москва, 2010); 7-ая международная конференция Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедения и технологий. Структурные и функциональные материалы, включая наноматериалы (Суздаль, 2010); 12-ая Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, 2010, 2013); GRAPHENE Brazil 2010 (Бело-Горизонте, Бразилия); Международная конференция “Advanced Carbon Nanostructures” (Санкт-Петербург, 2011, 2013); 12-ая Международная конференция «Trends in Nanotechnology TNT2011» (Тенерифе-Канарские острова, Испания, 2011); 7-ая Международная конференция «Material Technologies and Modeling, ММТ-2012» (Ариэль, Израиль, 2012); Физический корабль 2013 "Атомная структура наносистем из первопринципных расчетов и микроскопических экспериментов" (Хельсинки (Финляндия) - Стокгольм (Швеция), 2013); Школа-семинар молодых ученых Центрального региона "участие молодых ученых в фундаментальных, поисковых и прикладных исследованиях по созданию новых углеродных и

наноуглеродных материалов" (Москва, Зеленоград, 2013); Международный симпозиум «Физика кристаллов 2013», посвященный 100-летию со дня рождения профессора М. П. Шаскольской (Москва, 2013); Complex study of novel nanostructures based on bilayered graphene, Theory for Accelerated Materials Design: New Tool for Materials Science (Москва, 2014); IMAGENANO 2015 (г. Бильбао, Испания, 2015); 12th International Conference Advanced Carbon NanoStructures (ACNS'15), (г. Санкт-Петербург, 2015).

Публикации.

Материалы диссертации опубликованы в 24 печатных работах: 8 научных статьях в научных журналах, рекомендованных ВАК России и 16 тезисах докладов. Основные положения диссертации полностью представлены в опубликованных работах.

Личный вклад автора.

Основные результаты диссертационного исследования получены лично автором. Обсуждение результатов проводилось совместно с научным руководителем. Основные положения диссертационной работы опубликованы в соавторстве с научным руководителем. Постановка задач, выбор методик расчета осуществлялось непосредственно автором и обсуждалось с научным руководителем. Автор принимал активное участие во всех стадиях выполнения работ – от постановки задачи до написания статей. В совместных работах вклад автора в результаты исследований является определяющим.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, семи глав, выводов и списка литературы из 162 наименований цитируемых работ отечественных и зарубежных авторов. Общий объем составляет 113 страниц, включая 28 рисунков.

Содержание работы.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель диссертационной работы, приведены формулировки основных положений, выносимых на защиту, даны ссылки на опубликованные работы и апробацию диссертации.

Глава 1. Наноструктуры на основе графена.

В первой главе приведен литературный обзор, посвященный исследованиям в области наноструктур на основе графена, в частности особое внимание уделено исследованию электронных свойств.

Глава 2. Методы расчета

Во второй главе приводится описание методик расчетов и приближений, которые были применены для решения поставленных задач. В первой части главы приведены общие положения и основы теории функционала электронной плотности, которая легла в основу диссертационной работы. Далее описывается методика расчета транспортных свойств (вольт-амперных характеристик) графеновых нанолент с применением формализма неравновесных Гриновских функций. В связи с тем, что в диссертационной работе было проведено исследование наноструктур, состоящих из большого количества атомов, был применен метод сильной связи (МСС), описание которого дано в последней части второй главы.

Глава 3. Сверхрешетки на основе графена и графана

Третья глава посвящена исследованию изменения электронных свойств частично гидрированного графена в зависимости от концентрации водорода на поверхности (до 70%) и его относительного расположения. Для рассмотрения было выбрано периодическое гидрирование поверхности графена. В первой части исследования был рассмотрен частично гидрированный графен с малой концентрацией водорода на поверхности (~6 %). Получено, что даже при такой малой концентрации водорода на поверхности электронные свойства сильно зависят от взаимного расположения атомов водорода. Как можно видеть из Рис. 1 изменение положения лишь нескольких атомов водорода может значительно изменить электронные свойства всей структуры. Разрушение симметрии «ароматических колец» (Рис. 1 а и б) ведет к резкому снижению ширины запрещенной зоны от 0.43 эВ (Рис. 1 а) до 0 эВ (Рис. 1 б).

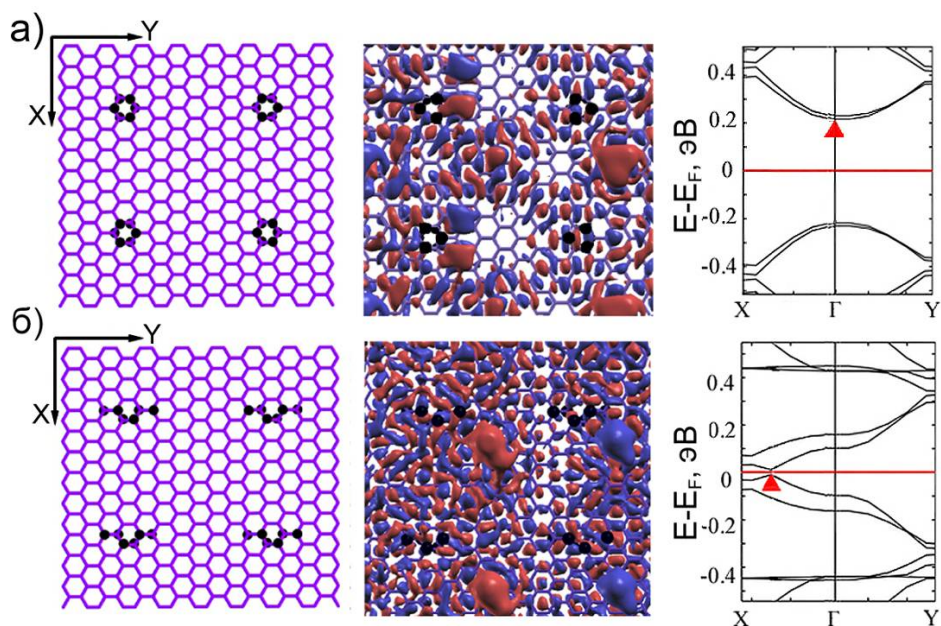


Рис. 1 Электронные свойства частично гидрированного графена в зависимости от взаимного расположения атомов водорода на поверхности (концентрация $\sim 6\%$); Атомная структура (слева), распределение плотности волновых функций (центр), зонная структура (справа).

Наглядным подтверждением резкого уменьшения ширины запрещенной зоны могут служить результаты расчета распределения плотности электронных волновых функций на дне зоны проводимости (Рис. 1а, б). Из рисунка можно видеть, что в случае шестиугольного расположения атомов водорода электронная плотность сконцентрирована вокруг СН шестиугольников. Это свидетельствует об образовании стоячих волн и формировании запрещенных электронных состояний, в то время как, в случае линейного расположения атомов водорода, плотность волновой функции равномерно распределена по поверхности графена (Рис. 1 б).

Важно отметить, что данный эффект также наблюдается и в случае больших значений концентрации водорода. Получено, что при одинаковом значении концентрации атомов водорода, рассматриваемые структуры могут проявлять различные электронные свойства. На Рис. 2 представлена зависимость ширины запрещенной зоны графеновых сверхрешеток от концентрации водорода на поверхности (или от размера островка).

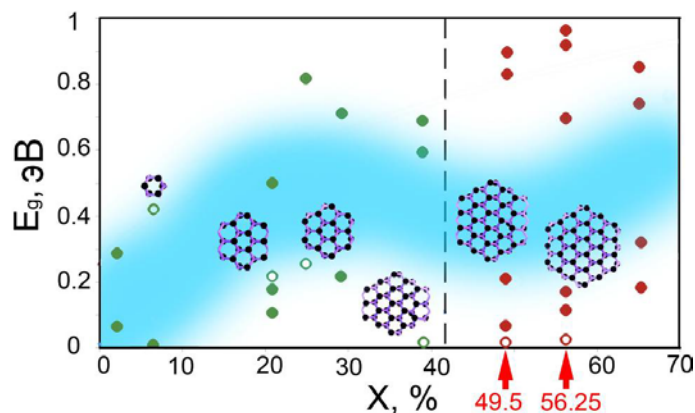


Рис. 2 Зависимость ширины запрещенной зоны графеновых сверхрешеток от концентрации водорода на поверхности.

Полученные данные могут быть разбиты на две области со значительно отличающимися электронными свойствами. Таким образом, при контролируемом гидрировании графена становится возможным получение наноструктур с определенным набором электронных свойств. Результаты, полученные в ходе данного исследования, были опубликованы в журнале *The Journal of Physical Chemistry C* в 2012 году (*J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 20035).

Во второй части **третьей главы** было уделено внимание детальному исследованию изменения электронных свойств частично функционализированного графена с малой концентрацией адсорбированных атомов на поверхности в зависимости от расстояния между функционализированными областями. Функционализация графена была выполнена посредством частичного гидрирования, частичного фторирования, а также посредством частичного замещения графенового участка областью гексагонального нитрида бора. Тот факт, что параметры ячейки графена и нитрида бора схожи, дает возможность создания такого композита. Концентрация примесей в структуре графена не превышала 6%. На Рис. 3 а представлена атомная структура рассматриваемых сверхрешеток. Красные области обозначают атомы, на которых была проведена адсорбция атомов водорода или фтора, а также которые были замещены областями нитрида бора. Получено, что для периодических сверхрешеток с гидрированными областями ширина запрещенной зоны находится в сильной зависимости от расстояния между ними вдоль границы типа зигзаг (вдоль оси Y на Рис. 3 а). Данная зависимость подчиняется правилу $m = 3p + 2$, где m – это расстояние между гидрированными областями вдоль границы типа зигзаг (в единицах элементарных ячеек графена), p – целое число. Если индекс m удовлетворяет данному правилу ($m = 11, 17, 23, \dots$), то структура является

полупроводником, в обратном случае, запрещенная зона снижается до нуля (Рис. 3 б), т.е. структура является металлом.

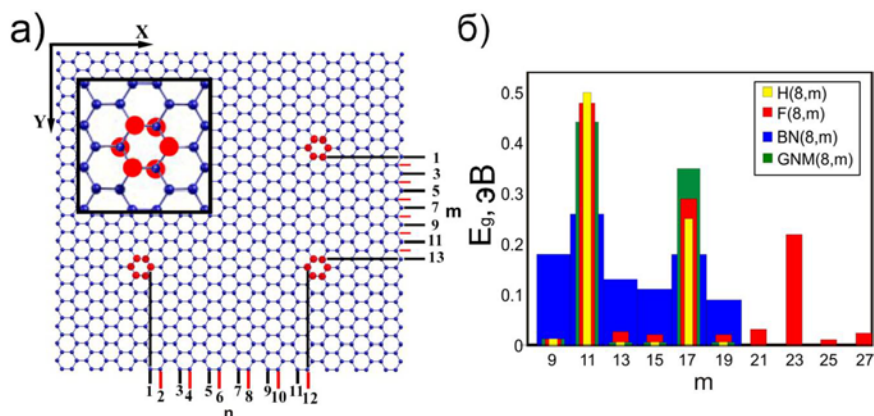


Рис. 3 а) Модель атомной структуры исследуемых сверхрешеток; б) зависимость ширины запрещенной зоны от расстояния между гидрированными областями (желтый), фторированными областями (красный), областями, замещенными нитридом бора (синий) и областями с отсутствующими атомами в графене (зеленый).

Важно отметить, что подобное поведение не наблюдается для случая изменения расстояния между функционализированными областями вдоль направления типа кресло (вдоль оси X на Рис. 3 а). В этом случае ширина запрещенной зоны монотонно убывает с увеличением расстояния.

В результате данных исследований **впервые** был получен общий эффект изменения ширины запрещенной зоны наноструктур на основе графена с периодически расположенными дефектными областями. Стоит отметить, что подобная закономерность также наблюдалась в случае графена с периодически расположенными дырками, предложенными и изученными в работе [6]. Значения, полученные в данной работе, также отражены на Рис. 3 б зелеными столбиками.

Результаты, полученные в ходе данного исследования, опубликованы в журнале The Journal of Physical Chemistry C в 2014 году (J. Phys. Chem. C 2014, 118, 1318).

Глава 4. Квантовые точки на графеновых нанолентах

Помимо графена, большой интерес привлекают структуры – производные графена, например графеновые наноленты – узкие полосы графена нанометровой ширины. Интерес к данным структурам, прежде всего, вызван их малыми размерами и интересными электронными и механическими свойствами.

В **четвертой главе** диссертационной работы приведены результаты исследования процесса создания графеновых квантовых точек (ГКТ) в ходе адсорбции водорода на их поверхность. Выполнено теоретическое моделирование изменения электронной структуры таких объектов в зависимости от размера гидрированного участка. Квантовые эффекты в этих объектах приводят к преобразованию непрерывного электронного спектра графеновой наноленты в систему из многих стационарных уровней. Интерес к данным объектам вызван не только особенностями электронного спектра, но и широким полем применения.

Для структуры, состоящей из 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.

В первой части **четвертой главы** проведено исследование узкой наноленты с краями типа зигзаг (4ZGNR). На Рис. 4 представлена зависимость энергии связывания, нормированная на один атом водорода, от концентрации атомов водорода на поверхности.

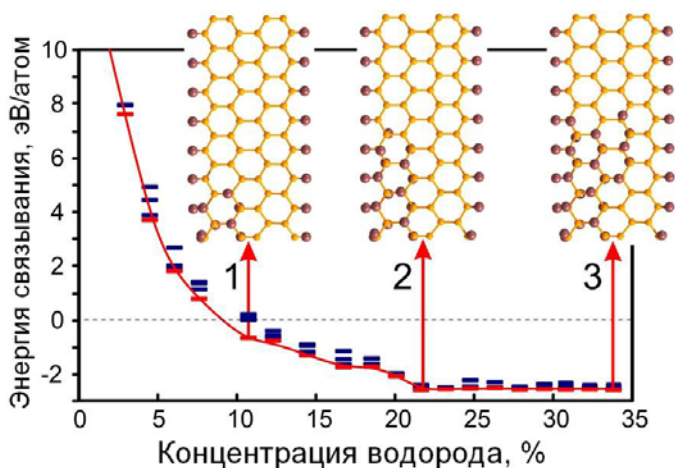


Рис. 4 Зависимость энергии связывания атома водорода от концентрации. Красными штрихами обозначены энергетически выгодные конфигурации. За ноль взята энергия, соответствующая энергии изолированного атома водорода. Во вставках изображены структуры нанолент с концентрациями водорода на поверхности 11%, 21.8% и 34%.

Было получено, что процесс гидрирования ГНЛ с краями типа зигзаг имеет нуклеативный характер. Первый атом водорода соединяется с атомом углерода, находящимся на краю ленты, и имеющим оборванные связи (Рис. 4). После того, как половина ГНЛ была заполнена, процесс адсорбции продолжился вдоль направления типа зигзаг к противоположному краю ленты (Рис. 4, вставка 3).

Важно, отметить, что абсолютно противоположная ситуация наблюдалась при последовательном гидрировании наноленты с краями типа кресло. В данном случае, для узких нанолент процесс гидрирования имеет линейный характер (выстраивается цепочка атомов водорода в поперечном направлении ленты), в то время как при увеличении ширины ленты (от 4 нм) процесс гидрирования сменяет характер на нуклеативный, характерный процессу гидрирования поверхности графена.

Следующим этапом работы являлось теоретическое исследование электронных свойств гидрированных нанолент. Показано, что частичное гидрирование графеновой наноленты приводит к блокировке баллистического транспорта в наноленте и приводит к увеличению ширины запрещенной зоны. Было проведено исследование электронных свойств гидрированных ГНЛ в зависимости от ширины водородного участка, чтобы найти минимально необходимую ширину, при которой ГНЛ демонстрируют свойства квантовых точек. Также было проведено исследование электронных свойств квантовых точек в зависимости от концентрации водорода. Показано, увеличение концентрации водорода на поверхности ГНЛ приводит к увеличению ширины запрещенной зоны.

Работа, содержащая результаты данного исследования, была опубликована в журнале Письма в ЖЭТФ в 2012 году (ПЖЭТФ 2012, 95, 290) и Nanotechnology в 2015 году (Nanotechnology 2015, 26, 175704).

Глава 5. Транспортные и эмиссионные свойства графеновых нанолент и нанохлопьев

Большой интерес вызывают исследования, связанные с изменением электронных свойств графена с помощью внесения в его структуру дефектов, таких как вакансии и др., которые превращают его в полупроводник.

В первой части **пятой главы** проведено исследование транспортных свойств графеновых нанолент типа кресло (шириной около 2 нм) и влияние точечных дефектов различного типа на их вольт-амперные характеристики. Для рассмотрения были выбраны точечные дефекты, наиболее встречающиеся в графене и графеновых нанолентах, такие как: моновакансии, дефект Стоуна-Уэльса, и области с адсорбированными атомами водорода. Показано, что внесение дефектов в атомную структуру в значительной степени изменяет электронные и транспортные свойства.

Наличие моновакансии приводит к нарушению симметрии наноленты и увеличению рассеяния носителей заряда при приложении электрического напряжения (Рис.). Для случая вакансии были рассмотрены наноленты типа кресло шириной около 2 и 3 нм (9AGNR и 13AGNR, соответственно).

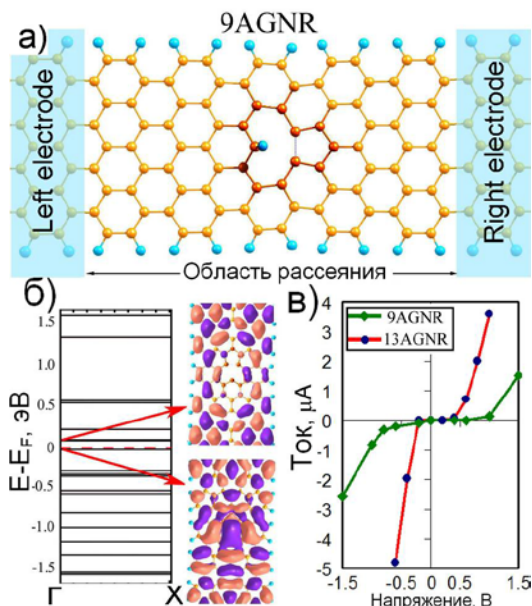


Рис. 5 а) Атомная структура 9AGNR с точечным дефектом и схема расположения электродов; (б) электронная структура и распределение плотности волновых функций на НОМО и ЛУМО уровнях. Правый электрод расположен сверху; (в) вольт-амперные характеристики.

Отсутствие одного атома на поверхности приводит к появлению нескомпенсированных электронных пар, что вызывает более резкое увеличение тока по сравнению с нанолентой без дефектов или с дефектами поворота Стоуна-Уэльса. Для наноленты с дефектом Стоуна-Уэльса было проведено исследование транспортных свойств в зависимости от ориентации дефекта. Показано смещение области нулевого значения тока в положительную область при несимметричной ориентации дефекта. Полученные значения токов в 3 раза выше, чем значения токов для бездефектной графеновой наноленты (9AGNR) при равных значениях прикладываемого напряжения.

Помимо структурных дефектов в данной диссертационной работе были рассмотрены наноленты, полученные в результате частичного гидрирования. Показано, что наличие гидрированной области создает высокий энергетический барьер, который блокирует распространение носителей заряда вдоль наноленты, что в три раза снижает значение тока, по сравнению с ранее рассмотренными дефектами в наноленте.

Работа, содержащая данные результаты опубликована в журнале Applied Physics Letters в 2014 году (Applied Physics Letters 2014, 105, 083115).

Во второй части **пятой главы** диссертационной работы представлено исследование эмиссионных свойств графеновых нанолент и графеновых нанохлопьев в зависимости от типа пассивации краев, а так же от типов примесных атомов. Проведено исследование влияния краев и примесей на изменение работы выхода с графеновых нанолент и графеновых нанохлопьев с помощью теории функционала электронной плотности. Получено, что пассивация краев графеновых нанолент снижает работу выхода на 0.5 эВ (с 4.5 эВ до 4 эВ). Важно отметить, что снижение работы выхода на 1 эВ ведет к увеличению значения плотности эмиссионного тока на два порядка. Далее были рассмотрены наноленты с краями, пассивированными атомами водорода. Показано, что наличие примесей атомов бора в графеновой наноленте приводит к увеличению работы выхода на 0.5 эВ, в то время как наименьшее значение работы выхода демонстрируют структуры с примесными атомами азота и фосфора (снижение работы выхода до 3.7 эВ). Исследования работы выхода с графеновых нанолент с чистой поверхностью показали отсутствие зависимости от ширины ленты (значение работы выхода колеблется около 4 эВ). Данный факт говорит о том, что основной вклад в изменение работы выхода вносит наличие краев. В связи с этим, для изучения были предложены графеновые нанохлопья (небольшие кусочки графена периметром до 10 нм), с чистой поверхностью и с наличием примесей. На Рис. 6 показана зависимость работы выхода с графеновых нанохлопьев от периметра. Показано, что нанохлопья с периметром более 3 нм демонстрируют значения работы выхода, осциллирующие вблизи 4 эВ (Рис. 6).

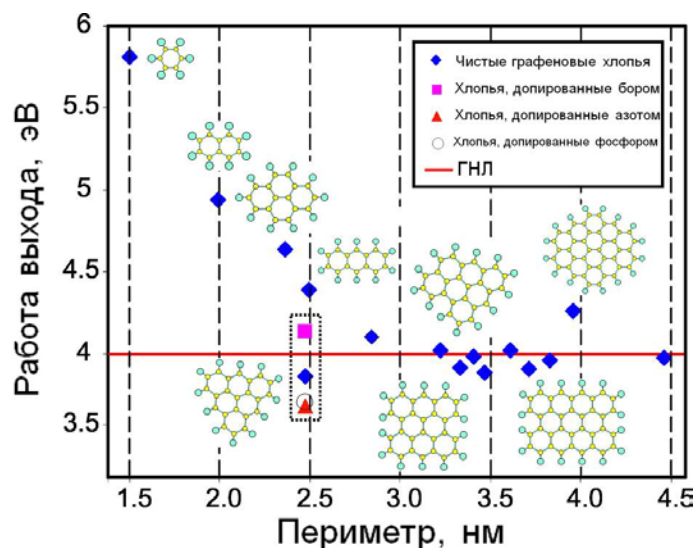


Рис. 6 Зависимость работы выхода с графеновых нанохлопьев от периметра.

Как и для случая с графеновыми нанолентами, наличие примесей азота приводит к снижению работы выхода, а наличие примесей бора приводит к увеличению работы выхода. Таким образом, принимая во внимание слабую зависимость работы выхода с графеновых нанохлопьев от их размера и формы, можно сделать вывод, что применение технологий по нарезанию графенового листа на небольшие кусочки (больше 3 нм) может привести к масштабному созданию углеродных наноструктур с однородными эмиссионными характеристиками.

Работа, содержащая данные результаты, опубликована в журнале Applied Physics Letters в 2013 году (Appl. Phys. Lett. 2013, 102, 183112).

Глава 6. Электронные свойства наноструктур на основе двухслойного графена

Как уже было сказано выше, большой интерес вызывают исследования изменения электронных свойств графена при помощи внесения в его структуру дефектов, которые могут быть получены, как в процессе синтеза, так и намеренно, с помощью метода электронной литографии или метода химического травления в инертной атмосфере [7-9]. Однако стоит отметить, что дефекты на поверхности создают дополнительные области рассеяния, снижающие подвижность носителей заряда. В связи с этим, **шестая глава** диссертационной работы посвящена комплексному исследованию наноструктур на основе двухслойного графена с периодически расположенными гексагональными дырками. Получено, что после формирования дырок в обоих слоях двухслойного графена происходит образование границ с оборванными связями. Химически активные атомы на границах дырок, стремятся соединиться с атомами на границе противоположного слоя. Таким образом, образуется полая замкнутая структура. Важно отметить, что формирование таких объектов наблюдалось экспериментально в [10,11]. Благодаря тому, что слои соединены между собой, исключается возможность формирования центров рассеяния носителей заряда. Основываясь на методе DFT, реализованном в программном пакете SIESTA [12], показано, что формирование полой структуры происходит спонтанно (без активационного барьера).

Во второй части **шестой главы** было проведено исследование электронных свойств данных объектов в зависимости от расстояния между дырками и размера дырки. Получено, что ширина запрещенной зоны обратно пропорционально зависит от геометрических параметров. На Рис. 7 приведены полученные зависимости ширины запрещенной зоны от геометрических

параметров системы – расстояния между дырками (Рис. 7 а, б) и размера дырки (Рис. 7 в). Электронные свойства данных объектов были рассчитаны с помощью приближения DFTB [13]. Данный метод позволяет эффективно проводить расчеты углеродных наноструктур, содержащих большое количество атомов в своей элементарной ячейке (~1500).

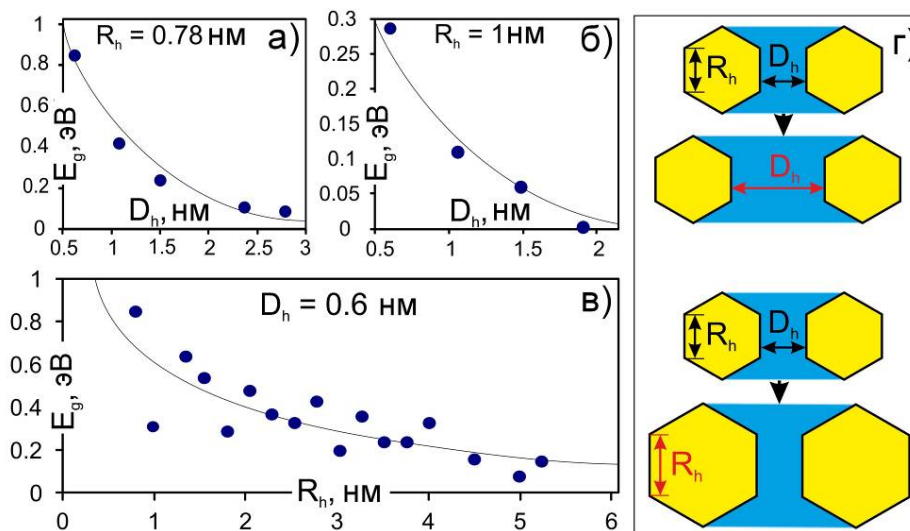


Рис. 7 Зависимость ширины запрещенной зоны от геометрических параметров: (а-б) от расстояния между дырками и (в) размера дырки; (г) схема изменения параметров.

Результаты данной работы были опубликованы в журнале Nano Research в 2015 году (Nano Res. 2015, 8, 1250).

Глава 7. Новые ковалентные гетероструктуры на основе Графена и дисульфида молибдена

Слоистые наноструктуры могут стать основой для создания гетероструктур путем последовательного чередования отдельных слоев различного состава. С помощью данной методики становится возможным получение наноструктур с заранее заданными электронными свойствами. Стоит отметить, что слои в гетероструктурах связаны слабой Ван дер Ваальсовой связью, что обеспечивает их простое отделение друг от друга. Так, в **седьмой главе** диссертационной работы проведено исследование атомной структуры и процесса формирования новых гетероструктур на основе графена и MoS_2 , слои в которой связаны ковалентно посредством атомов молибдена, находящихся между слоями. В первой части **седьмой главы** был проведен выбор метода расчета, проведены исследования двух различных псевдопотенциалов, описывающих взаимодействие между атомами молибдена и поверхностью

MoS₂. Все расчеты в данной главе были выполнены с помощью первопринципного метода, основанного на теории функционала электронной плотности с использованием метода расширенных плоских волн (PAW), реализованного в программном пакете VASP. Для сравнения были выбраны параметры псевдопотенциалов, описывающих электронные конфигурации атомов молибдена 4d⁵5s¹ и 4p⁶4d⁵5s¹. Получено, что энергия основного состояния, полученная при помощи приближения обобщенного градиента (GGA) с использованием псевдопотенциала, описывающего электронную конфигурацию 4p⁶4d⁵5s¹ на 1.5 эВ ниже, чем для случая псевдопотенциала, описывающего только валентные электроны (4d⁵5s¹). Немаловажный факт, что ранее такое сравнение псевдопотенциалов проведено не было. Все дальнейшие исследования были выполнены с выбором данных параметров (GGA, 4p⁶4d⁵5s¹).

Вторая часть **седьмой главы** посвящена детальному исследованию процесса декорирования поверхности MoS₂ атомами молибдена. Было получено, что процесс декорирования поверхности MoS₂ является энергетически выгодным. Проведены расчеты по оценке барьера адсорбции атомов молибдена на поверхность и барьера перемещения по поверхности. Получено, что атомы молибдена могут свободно перемещаться по поверхности MoS₂.

Помимо изменения энергии связывания, дополнительные атомы молибдена в значительной степени влияют на электронные свойства поверхности MoS₂. В данной работе было проведено детальное исследование эволюции электронных свойств при последовательном добавлении атомов молибдена на поверхность MoS₂. Важно заметить, что адсорбция только одного атома молибдена приводит к значительному уменьшению ширины запрещенной зоны (от 1.8 эВ до 0.8 эВ) в результате формирования дополнительных примесных уровней в валентной зоне.

После детального изучения процесса декорирования поверхности MoS₂ было проведено изучение электронных свойств слоистых наноструктур на основе графена и декорированного MoS₂. Наличие дополнительных атомов молибдена между слоями приводит к формированию дополнительных энергетических уровней вблизи энергии Ферми. На Рис. 8 представлены результаты по исследованию электронных свойств ковалентной гетероструктуры на основе графена и MoS₂.

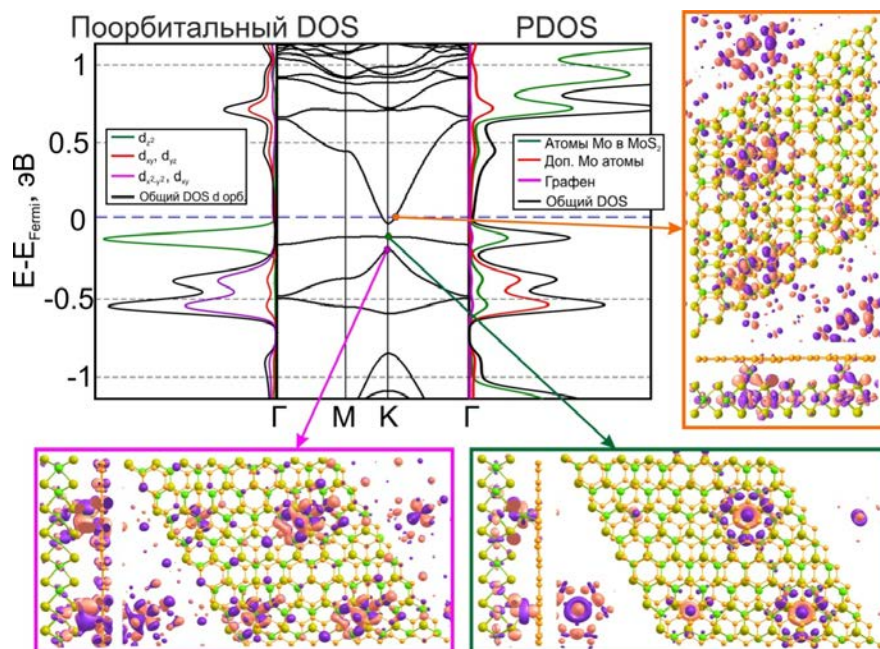


Рис. 8 Зонная структура гетероструктуры на основе графена и MoS₂ (центр); поорбитальная плотность электронных состояний дополнительных атомов молибдена между слоями (слева); парциальная плотность электронных состояний по слоям (справа); во вставках представлены распределения плотности волновых функций на энергетических уровнях, обозначенных стрелками.

Получено, что в этом случае дополнительные атомы молибдена играют 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, что также отчетливо видно из распределения плотности волновых функций. Данная орбиталь также играет основную роль в изменении электронных свойств (создание проводящего канала между графеном и слоем MoS₂). Данное исследование было проведено в рамках научной стажировки в Дрезденском технологическом институте в г. Дрезден с 07.09.2014 по 9.11.2014. Результаты данной работы приняты в печать в журнале Physical Chemistry Chemical Physics в 2015 году.

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 краев (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 краями типа зигзаг 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 постоянному 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 MoS₂ атомами молибдена показана возможность создание ковалентных гетероструктур на основе графена и MoS₂. Получено, что наличие атомов молибдена между слоями приводит к формированию проводящего канала между графеном и MoS₂.

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. Schwierz F. Graphene Transistors // Nat. Nanotechnol. 2010. Vol. 5, P. 487-496.
3. 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.
4. Rasuli R., Irajzi zad A., Ahadian M.M. Mechanical Properties of Graphene Cantilever from Atomic Force Microscopy and Density Functional Theory // Nanotechnology. 2010. Vol. 21, P. 185503-185508.
5. Schedin F., Geim A.K., Morozov S.V., Hill E.W., Blake P., Katsnelson M.I., Novoselov K.S. Detection of Individual Gas Molecules Adsorbed on Graphene // Nat. Mater. 2007. Vol. 6, No. 9. P. 652-655.
6. Oswald W., Wu Z. Energy Gaps in Graphene Nanomeshes // Phys. Rev. B. 2012. Vol. 85, P. 115431–115435.
7. Nemes-Incze P., Magda G., Kamarás K., Biró L.P. Crystallographically Selective Nanopatterning of Graphene on SiO₂ // Nano Res. 2010. Vol. 3, P. 110-116.
8. 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.
9. Bieri M., Treier M., Cai J., Aït-Mansour K., Ruffieux P., Gröning O., Gröning P., Kastler M., Rieger R., Feng X. et al. Porous Graphenes: Two-dimensional Polymer Synthesis with Atomic Precision // Chem. Commun. 2009. No. 45. P. 6919.
10. 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.

11. 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.
12. 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.
13. Porezag D., Frauenheim T., Köhler T., Seifert G., Kaschner R. Construction of Tight-binding-like Potentials on the Basis of Density-functional Theory: Application to Carbon // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 51, P. 12947-12957.

Основной список работ, опубликованных по теме диссертации.

Научные статьи:

1. 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.
2. Квашнин Д.Г., Сорокин П.Б., Квашнина О.П., Сорокина Т.П., Чернозатонский Л.А. Исследование Новых Углеродных Наноструктур На Основе Двухслойного Графена С Периодически Расположенными Дырками // Изв. вузов: химия и хим. технология. 2014. Т. 57, С. 77-79.
3. Chernozatonskii L.A., Kvashnin D.G., Sorokin P.B., Kvashnin A.G., Brüning J.W. Strong Influence of Graphane Island Configurations on the Electronic Properties of a Mixed Graphene/graphane Superlattice // J. Phys. Chem. C. 2012. Vol. 116, No. 37. P. 20035-20039.
4. Kvashnin D.G., Sorokin P.B., Brüning J.W., Chernozatonskii L.A. The Impact of Edges and Dopants on the Work Function of Graphene Nanostructures: the Way to High Electronic Emission from Pure Carbon Medium // Appl. Phys. Lett. 2013. Vol. 102, No. 18. P. 183112-183112.
5. Chernozatonskii L.A., Kvashnin D.G., Kвашнина О.П., 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.
6. Kvashnin D.G., Vancsó P., Antipina L.Y., Márk G.I., Biró L.P., Sorokin P.B., Chernozatonskii L.A. Bilayered Semiconductor Graphene Nanostructures with Periodically Arranged Hexagonal Holes // Nano Res. 2015. Vol. 8, No. 4. P. 1250-1258.

7. Kvashnin D.G., Chernozatonskii L.A. Impact of Symmetry in Transport Properties of Graphene Nanoribbons with Defects // *Appl. Phys. Lett.* 2014. Vol. 105, P. 083115-083118.
8. Kvashnin A.G., Kvashnina O.P., Kvashnin D.G. Hydrogen Adsorption Study. Formation of Quantum Dots on Graphene Nanoribbons Within Tight-binding Approach // *Nanotechnology.* 2015. Vol. 26, P. 175704-175707.

Тезисы конференций:

1. Graphene-Graphane mixing nanostructures: hydrogen functionalization of graphene, properties and applications / L. A. Chernozatonskii, D. G. Kvashnin, A. G. Kvashnin, P. B. Sorokin // *Molecular simulation in material and biological sciences*, Дубна-Москва, Россия, 26-29 сентября 2009. С. 61.
2. Сверхрешетки на основе графена и графана. Теоретическое исследование эволюции электронных свойств / Д. Г. Квашнин, Л. А. Чернозатонский // 12 Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике, Санкт-Петербург, Россия, 25-29 октября 2010. С. 45.
3. Теоретическое исследование эволюции электронных свойств сверхрешеток на основе графена и графана / Д. Г. Квашнин, А. Г. Квашнин, П. Б. Сорокин, Л. А. Чернозатонский // Седьмая международная конференция Углерод: Фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология. Структурные и функциональные материалы (включая наноматериалы), и их технологии производства. Суздаль, Россия 17-19 ноября 2010. С. 170-171.
4. Mixing structures based on graphene and graphane: the theoretical study / L. A. Chernozatonskii, D. G. Kvashnin, P. B. Sorokin, A. G. Kvashnin // *Graphene Brazil 2010*, Бело-Горизонте, Бразилия, 14-17 декабря 2010. С. 124.
5. Quantum dots based on graphene and graphane ribbons: structure and properties / L. A. Chernozatonskii, D. G. Kvashnin, A. I. Eliseev // Международная конференция “Advanced Carbon Nanostructures”, Санкт-Петербург, Россия, 4 – 8 июля 2011. С. 86.
6. Theoretical study of atomic structure and I-V characteristics of nanostructures based on graphene / D. G. Kvashnin, L. A. Chernozatonskii // 6-ая международная конференция NANOSMAT, Краков, Польша, 17-20 октября 2011. С. 65.
7. The strong influence of configurations of graphane islands to electronic properties of graphene/graphane mixing structure / D. G. Kvashnin, P. B. Sorokin, L. A. Chernozatonskii // 12-

- ая международная конференция «Trends in Nanotechnology TNT 2011», Генерифе, Канарские острова, Испания, 20-26 ноября 2011. С. 71.
8. Theoretical study of changes of the work function of graphene nanostructures. The way to high electronic emission from pure carbon medium / D. G. Kvashnin, P. B. Sorokin, L. A. Chernozatonskii // Международная конференция Physics Boat 2013 "Atomic structure of nanosystems from first-principles simulations and microscopy experiments", Хельсинки (Финляндия) – Стокгольм (Швеция), 4-6 Июня 2013. С. 62.
 9. Investigation of the strong influence of the edges and dopants to the work function of graphene-based nanostructures / D. G. Kvashnin, P. B. Sorokin, L. A. Chernozatonskii // Международная конференция "Advanced Carbon Nanostructures" (ACNS'2013), Санкт-Петербург, Россия, 1-5 июля 2013. С. 80.
 10. Connected carbon nanotube structures from bi-layered graphene: geometries, formation mechanisms, electronic and mechanic properties, applications / L. A. Chernozatonskii, A. A. Arthukh, V. A. Demin, D. G. Kvashnin, P. B. Sorokin, P. Vancso // International workshop on nanoscience and nanotechnology, Фраскати, Италия, 30 сентября - 4 октября 2013. С. 32.
 11. Исследование новых углеродных наноструктур на основе двухслойного графена с периодически расположенными дырками / Д. Г. Квашнин, П. Б. Сорокин, P. Vancsó, G. I. Márk, О. П. Квашнина, Л. А. Чернозатонский // Школа молодых ученых "Участие молодых ученых в фундаментальных исследованиях по производству новых углеродных и наноуглеродных наноматериалов", Москва, Зеленоград, 2-3 октября 2013. С. 61-63.
 12. Новые углеродные сверхрешетки на основе двухслойного графена / Д. Г. Квашнин, П. Б. Сорокин, P. Vancsó, G. I. Márk, О. П. Квашнина, Л. А. Чернозатонский // Международный симпозиум "Физика кристаллов 2013", Москва, 28 октября- 2 ноября 2013. С. 98.
 13. The possible ways for decreasing of the work function from the graphene based nanostructures. Quantum-chemistry investigations / D. G. Kvashnin, L. A. Chernozatonskii // Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике, Санкт-Петербург, Россия, 25-29 ноября 2013. С. 53.
 14. MoS₂ decoration study. Origin of strong binding and inertness / D. G. Kvashnin, G. Seifert, L. A. Chernozatonskii // IMAGENANO2015, Бильбао, Испания, 9-13 марта 2015. С. 86.

15. Covalently-bonded heterostructures based on graphene related 2D materials (MoS_2) / D. G. Kvashnin, G. Seifert, L. A. Chernozatonskii // 12-ая Международная конференция "Advanced Carbon Nanostructures" (ACNS'2015), Санкт-Петербург, Россия 29 июня - 3 июля 2015. С. 35.
16. Covalent heterostructures based on MoS_2 and graphene / D. G. Kvashnin, G. Seifert, L. A. Chernozatonskii // Trends in Nanotechnology (TNT'15), Тулуза, Франция, 6-11 сентября 2015. С. 89.