

Казахский Национальный университет им. аль-Фараби

УДК 539.23; 548.571

На правах рукописи

ЦЫГАНОВ ИВАН АЛЕКСЕЕВИЧ

**Радиационная модификация физических свойств плёночных углеродных
наноструктур**

6D071000 – Материаловедение и технология новых материалов

Диссертация на соискание ученой степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты
д.ф.-м.н., профессор Ильин А.М.
доктор PhD, профессор Beall Gary

Республика Казахстан
Алматы, 2015

СОДЕРЖАНИЕ

	Обозначения и сокращения.....	3
	Введение.....	4
1	Методы получения и основные свойства плёночных углеродных наноструктур.....	8
1.1	Углеродные наноструктуры.....	8
1.2	Структурные модификации углерода	11
1.3	Разновидности некристаллического углерода.....	13
1.4	Технология получения углеродных плёнок методом магнетронного распыления.....	14
1.5	Методы получения графена.....	17
1.6	Свойства графена.....	20
2	Компьютерное моделирование углеродных наноструктур модифицированных дефектами.....	29
2.1	Методы компьютерного моделирования.....	29
2.2	Моделирование углеродных наноструктур и создание дефектов.....	46
2.3	Моделирование мостиковых дефектов в углеродных наноструктурах.....	49
2.4	Влияние дефектов структуры на физические свойства углеродных наноматериалов.....	55
2.5	Моделирование гидрогенизации графена, содержащего вакансии.....	61
2.6	Создание металл-графен композита после радиационного облучения.....	62
3	Эксперименты с радиационной модификацией углеродных наноструктур.....	67
3.1	Эксперименты с получением углеродных плёночных наноструктур на различных подложках.....	68
3.2	Компьютерное моделирование углеродных наноструктур на различных подложках.....	69
3.3	Эксперименты с радиационной модификацией углеродных наноструктур.....	71
3.4	Низкоэнергетическое облучение электронами.....	78
3.5	Результаты эксперимента высокоэнергетического облучения на ПЭМ.....	82
3.6	Наводораживание FLG.....	84
3.7	Компьютерное моделирование, получение и оптическая микроскопия графеновых наноструктур.....	89
	Заключение.....	93
	Список использованных источников.....	94

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

FLG – структура представляющая 2 и более слоёв графена;

КР – комбинационное рассеяния;

SEM – сканирующий электронный микроскоп;

TEM, ПЭМ – просвечивающий электронный микроскоп;

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

На сегодняшний день углеродные наноматериалы такие как фуллерены, нанотрубки, графен и графеноподобные материалы являются перспективными объектами для материаловедения, нанoeлектроники и водородной энергетики.

Целью диссертационной работы является разработка технологии формирования графена и графеноподобных структур (FLG) с заданными свойствами методами радиационной модификации.

Акцент исследований был поставлен на такие наноматериалы, как графен и малослойные гравфеновые структуры (FLG). В данной работе мы попытались методами компьютерного моделирования и в экспериментах отразить изменение физических свойств таких материалов посредством их радиационной модификации.

Поставленные задачи

1. Оработать методику получения 2- и 3-слойных графенов и графеноподобных наноматериалов (FLG).

2. Методами оптической и электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света исследовать физические свойства этих наноматериалов.

3. Разработать компьютерные модели мостиковых дефектов структуры в графене и графеноподобных наноматериалах которые позволили изменять и контролировать физические свойства этих наноматериалов.

4. Показать пути реализации изменения физических свойств углеродных наноматериалов путём радиационного воздействия.

Научная новизна и полученные научные результаты

1. Впервые разработаны компьютерные модели мостиковых дефектов структуры в FLG наноматериалах, которые изменяют их физические свойства.

2. Впервые показана возможность подпорогового образования структурных мостиковых дефектов посредством электронного облучения FLG наноструктур.

3. Впервые экспериментально получены графеноподобные наноструктуры методом электрогидрогенезации FLG. Исследованы характеристики раман спектров в зависимости от уровня гидрогенизации.

Практическая значимость данных представленных в диссертации заключается в применении радиационномодифицированных углеродных наноматериалов. Создание мостиковых дефектов структуры ведет к изменению физических свойств, после которого возрастает прочность на сдвиг между слоями FLG – приводит к применению данных материалов в качестве композиционных упрочнителей. Возникающие свободные ковалентные связи могут образовывать прочную химическую связь с некорбидообразующими элементами. Возникновение мостиковых дефектов также приводит к улучшению электропроводности и теплопроводности, так как появляется

поперечная проводимость между слоями – что расширяет область их применения в электронике и технике.

Положения выносимые на защиту

1. Создание структурных дефектов, которые приводят к изменению физических свойств углеродных наноматериалов.
2. В модифицированных углеродных наноматериалах происходит изменение химических свойств, что ведет к созданию композиционных материалов с не карбидообразующими веществами.
3. Углеродные материалы содержащие структурные дефекты увеличивают адсорбционные характеристики.

Апробация работы

По материалам диссертации опубликовано 16 печатных работ, в том числе 4 статьи в журналах, входящих в базу данных ThomsonReuters, 5 публикации (включая 1 патент) в изданиях, рекомендуемых ККСОН, 7 в материалах международных конференций.

Структура и содержание диссертации

Данная работа посвящена исследованию углеродных наноструктур и влиянию радиационных дефектов на физические свойства таких материалов, как графен, 2, 3 и более слоев графена (FLG) и углеродные нанотрубки. Показана возможность образования мостиковых дефектов, которые являются новыми, и ранее не были применены к данным материалам. Проводились теоретические расчеты энергии образования мостиковых дефектов, созданы расчетные компьютерные модели углеродных наноструктур и экспериментально описаны условия изменения физических свойств после радиационного воздействия.

Первый раздел диссертации является вводным и содержит литературный обзор, при этом по представленным источникам определяется перспективность исследуемого материала. Графен, углеродные нанотрубки (УНТ) и сходные с ними структуры уже несколько лет представляют огромный интерес для ученых мира. Ввиду уникальности физических свойств: высокой прочности и электропроводности они могут применяться в наноэлектронике, композитных материалах водородной энергетике и многих других областях науки и техники. Основной проблемой к расширенному применению этих материалов является их высокая стоимость и малость размеров. Поэтому нами были исследованы также родственные с ними структуры 2, 3 и более слоев графена (FLG) и многослойные УНТ.

Во втором разделе описывается теоретические моменты при выполнении диссертационной работы и расчетные компьютерные модели. Подробно описываются методы компьютерного моделирования и условия при каких параметрах были получены модели графена, УНТ и родственных с ними структур. Приведены и рассчитаны компьютерные модели дефектов структуры, энергия их образования, созданы модели мостиковых дефектов и рассчитаны условия, при которых они возникают. На примере компьютерных моделей описаны процессы влияния дефектов структуры на физические свойства

углеродных наноматериалов и создание гидрогенизированного графена, металл-графенового композита, что становится возможным при существовании мостиковых дефектов.

В третьем разделе приведены результаты, полученные в ходе выполнения экспериментальной части диссертационной работы. Описаны методики получения углеродных наноструктур и методы анализа. Представлены результаты по структурным особенностям углеродных наноструктур, а также результаты по их радиационной модификации и изменении физических свойств. Показаны результаты по созданию радиационных дефектов, которые не были описаны ранее в других работах и достаточно хорошо коррелируют с данными полученными нами в компьютерных моделях. Также приведены результаты по наводораживанию и анализу FLG до и после радиационной модификации.

1 МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОЧНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР.

1.1 Углеродные наноструктуры

Углеродные наноструктуры являются одним из наиболее перспективных и быстро развивающихся классов наноматериалов. За последние несколько лет не только обнаружены уникальные свойства фуллеренов, углеродных нанотрубок, графена, но и предсказаны и синтезированы совершенно новые углеродные наноструктуры.

Углерод является одним из наиболее привлекательных легких элементов для очень широкого поля технических применений вследствие широкого распространения, низкой стоимости и экологической безопасности. Кроме того, уникальные электронные свойства углерода делают его материалом почти универсального возможного технологического использования. Углерод существует в различных аллотропных формах, одновременно устойчивых при нормальных условиях и имеющих широкое применение. Издавна известны такие формы как графит, алмаз, которые до конца 80-х годов считались единственными формами существования компактного углерода (Рисунок 1). Фазовый переход углерода из формы графита в алмаз происходит при температурах около 2000 С и давлениях примерно 100 ГПа. После обнаружения в 1985 году многочисленных типов фуллереновых молекул [1, с.17] начались интенсивные поиски новых углеродных наноструктур, которые привели к открытию в 1991 углеродных нанотрубок.

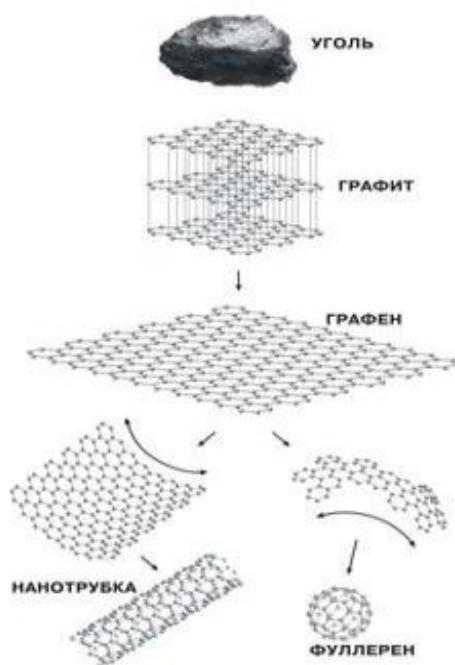


Рисунок 1 – Аллотропные формы углерода

Недавно открытый графен, одноатомный слой графита, привлек внимание ученых в качестве функционализированных покрытий и перспективного материала для электроники.

Помимо различных модификаций чистого углерода, в последнее время стало развиваться такое направление, как химическая функционализация углеродных наноструктур. Одним из основных предметов исследований этой области является графан. Этот углеводород, который представляет собой гидрогенизованный слой графена, был теоретически предсказан и недавно получен экспериментально, является на сегодняшний день источником неиссякаемого интереса исследователей во всем мире [2, с. 25].

Фуллерен – одна из четырех основных форм чистого углерода (три другие – графит, алмаз, карбин), представляет собой его аллотропную форму. Атомы углерода расположены в вершинах правильных шестиугольников или пятиугольников, регулярным образом покрывающих поверхность сферы или сфероида (в бакиболах, например, может быть 12 пятиугольников и несколько шестиугольников). Своим названием эти соединения обязаны инженеру и дизайнеру Р. Бакминстеру Фуллеру (США), чьи геодезические конструкции построены по этому принципу. Впервые фуллерены были синтезированы в 1985 году Х. Крото (Великобритания) и Р. Смоли (США), а в 1992 году их обнаружили в породах докембрийского периода. Фуллерены в значительном количестве содержатся в саже, легко образуются в дуговом разряде на угольных электродах. Наиболее полно изученный представитель семейства фуллеренов – фуллерен-60 (бакминстерфуллерен), в котором 60 атомов углерода, соединенных одинарными и двойными связями, образуют многогранник из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников. Фуллерены обладают необычными химическими и физическими свойствами, а также магнитными и сверхпроводящими свойствами. Применяются в медицине, фармакологии, МЭМС – и НЭМС– технологиях (Рисунок 2) [3, 35].

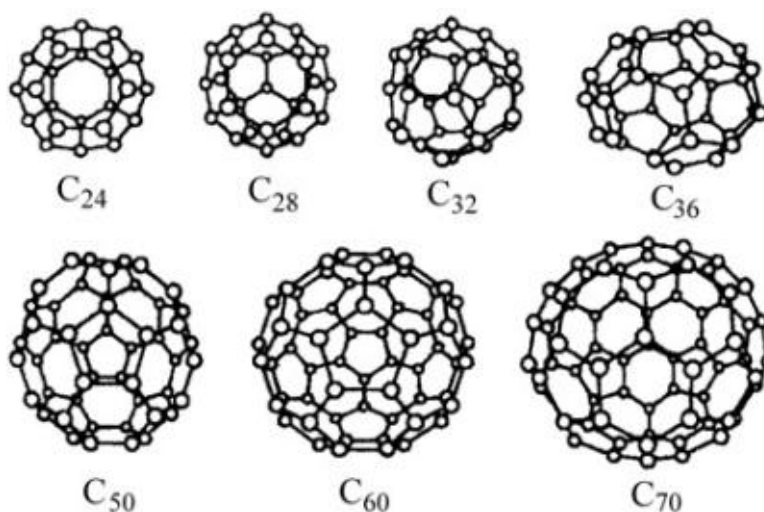


Рисунок 2 – Фуллерен

Нанотрубки - это протяжённые цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров (при этом существуют технологии, позволяющие сплести их в ни)], состоящие из одной или нескольких свёрнутых в трубку графеновых плоскостей и заканчивающиеся обычно полусферической головкой, которая может рассматриваться как половина молекулы фуллерена [3, 63].

В 1991 году японский исследователь Иджима занимался изучением осадка, образующегося на катоде при распылении графита в электрической дуге. Его внимание привлекла необычная структура осадка, состоящего из микроскопических нитей и волокон. Измерения, выполненные с помощью электронного микроскопа, показали, что диаметр таких нитей не превышает нескольких нанометров, а длина от одного до нескольких микрон. Сумев разрезать тонкую трубочку вдоль продольной оси, ученые обнаружили, что она состоит из одного или нескольких слоев, каждый из которых представляет собой гексагональную сетку графита, основу которой составляют шестиугольники с расположенными в вершинах углов атомами углерода. Во всех случаях расстояние между слоями равно 0,34 нм, то есть такое же, как и между слоями в кристаллическом графите. Как правило, верхние концы трубочек закрыты многослойными полусферическими крышечками, каждый слой которых составлен из шестиугольников и пятиугольников, напоминающих структуру половинки молекулы фуллерена (Рисунок 3) [4, 65].

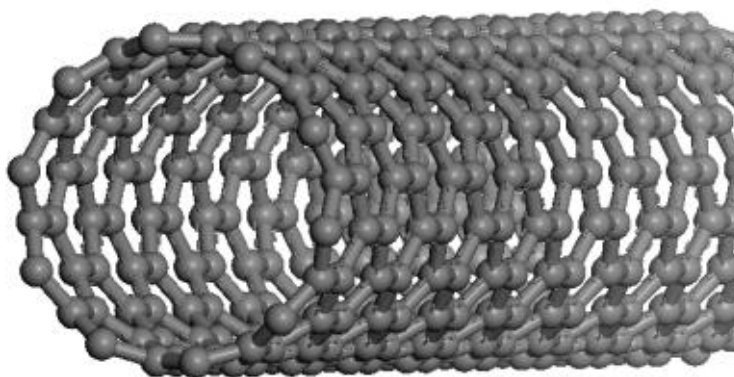


Рисунок 3 – Компьютерная модель нанотрубки типа zigzag, (10,0) $D = 7.8 \text{ \AA}$

Протяженные структуры, состоящие из свернутых гексагональных сеток с атомами углерода в узлах, получили название нанотрубок. Открытие нанотрубок вызвало большой интерес у исследователей, занимающихся созданием материалов и структур с необычными физико-химическими свойствами.

Графит - аллотропная модификация углерода, наиболее устойчивая при обычных условиях. Встречается обычно в виде отдельных чешуек, пластинок и скоплений, разных по величине и содержанию графита. Различают месторождения кристаллического графита, связанного с магматическими

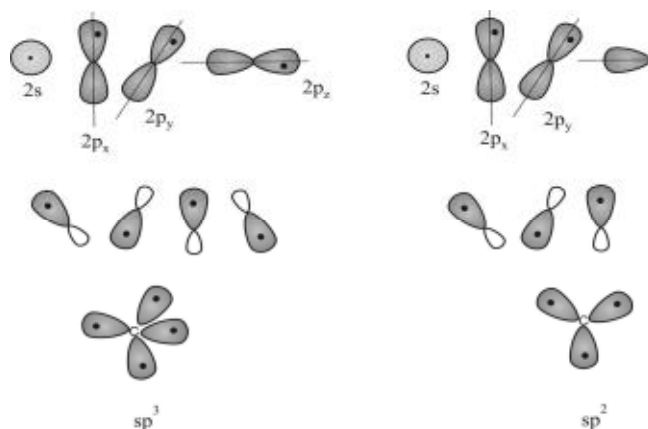


Рисунок 5 - Схематическая диаграмма гибридизации s и p атомных орбиталей углерода.

Углерод образует также соединения, в которых атомы связаны тройной связью, такие как ацетилен C_2H_2 и карбин $(C\equiv C)_n$, где атомы углерода имеют sp -гибридизацию [6, 142]. Углерод может образовывать ряд кристаллических и некристаллических твердых тел с разнообразными свойствами. Некоторые из них приведены в таблице 1.

Примечательно, что эти свойства могут регулироваться в широком интервале от полуметаллического графита (с шириной запрещенной зоны E_g порядка ~ 0 эВ) до изолирующего алмаза (с $E_g > 4$ эВ), что способствует применению углерода в полупроводниковой электронике [6]. Различные формы некристаллического углерода приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Некоторые механические и электронные параметры разных форм углерода [6, с.25]

Форма углерода	Плотность, г/см ³	Твердость, кг/мм ²	sp^3 %	ат.% Н	Ширина зоны, эВ
Алмаз	3,515	10000	100		5.5
Графит	2,267	Низкая	0		-0,04
Стеклообразный	1,3-1,55	800-1200	~ 0		0,01
а-С, распыленный	~ 2	20-50	< 5		0,4-0,7
а-С:Н, алмазоподобный углерод	1,6-2,0	5000	40- 70	10- 40	0,8-2,7
а-С:Н, полимер	1,2-1,6	Низкая		35- 60	1,7- 4
Полиэтилен	1,0	Низкая		67	6

1.3 Разновидности некристаллического углерода

Стеклообразный углерод. Это форма углерода, которая имеет дефектную графитную слоистую структуру. Корреляционная длина структурного порядка атомов вдоль слоев, известная как L_a , составляет 40 Å [6, 45].

Стеклообразный углерод может быть получен путем карбонизации фенол-формальдегидной резины при 1200 °С и ее ступенчатой тепловой обработки в инертной атмосфере при 1500, 2000, 2500, 2700 и 3000 °С в течение часа [7, с. 36]. На основании результатов исследования рентгеновской дифракции, диамагнитной восприимчивости, термо-эдс и электронной эмиссии, авторами [7, с.38] предложена новая модель стеклообразной структуры углерода и ее модификации путем тепловой обработки. Кроме того, экспериментально было установлено, что в начальной стадии пиролиза множество узких графитоподобных углеродных слоев оказываются окруженными цепочечно-слоистой матрицей. Это является основным фактором, определяющим поведение системы при тепловой обработке. Наиболее важной особенностью модели, предложенной в [7, с.40], является деструкция цепочечно-слоистых фрагментов с одновременным образованием внедрений при температурах выше 2000 °С.

Аморфный углерод. Аморфный углерод (а-С) может быть приготовлен распылением графита или его испарением электронным лучом. Его структура исследована методами электронной и рентгеновской дифракции и промоделирована, исходя из представлений о непрерывной беспорядочной среде, содержащей разные соотношения sp^2 и sp^3 координированных связей [8, 125]. Модель предполагает, что максимальная концентрация sp^3 связей в а-С составляет 5%. Спектр комбинационного рассеяния света а-С имеет две особенности: широкий основной пик при 1550 см⁻¹ и дополнительный пик при 1350 см⁻¹. Эти особенности аналогичны наблюдаемым в спектрах КРС микрокристаллического графита, где они объясняются существованием трехкоординированной решетки и наличием изолированных островков графита. Предполагается, что а-С состоит, главным образом, из разупорядоченных слоистых кластеров графита [8, 128].

Аморфные пленки углерода могут быть получены при комнатной температуре простым ионно-лучевым распылением мишени из естественного углерода на подложки из кварца и монокристалла кремния [8, 143]. Исследованиями спектров КРС установлено, что после тепловой обработки в образцах происходит постепенное образование кристаллитов, и обнаруживается корреляция между изменениями структуры, оптической ширины запрещенной зоны и состояний атомов углерода с sp^3 связями.

Алмазоподобный углерод. Алмазоподобный углерод (а-С) с большой долей sp^3 связей характеризуется высокой твердостью, химической инертностью и оптической прозрачностью и высоким удельным сопротивлением. Типичные пленки а-С, приготовленные методами CVD (chemical vapour deposition), распыления и испарения импульсным лазером, имеют коэффициент преломления 1,8-2,2, оптическую ширину запрещенной

зоны 1-2 эВ и удельное сопротивление 10^4 - 10^8 Ом·см [9, 245]. Спектр КРС а-С состоит из основной полосы вблизи 1530 см^{-1} с большой интенсивностью и дополнительной полосы слабой интенсивности около 1400 см^{-1} [9, с.253]. Для описания пленок аморфного углерода с большим содержанием sp^3 связей (до 87%) используется термин «тетраэдрический», и вводится соответствующее обозначение ta-C.

Тетраэдрический аморфный углерод можно получить, используя магнетронную распылительную систему с магнитным фильтром [10, с. 156]. Установлено, что образование пленок с большой долей sp^3 связей происходит при смещении на подложке от 10 до 50 В. Оптическая ширина запрещенной зоны получаемых пленок составляет около 3 эВ. Изображения рельефа поверхности, полученные методом атомной силовой микроскопии, показали, что пленки являются гладкими и однородными.

Исследования спектров КРС тетраэдрического аморфного углерода с использованием для возбуждения колебательных мод ультрафиолетового лазера с длиной волны 244 нм показали, что спектр ta-C содержит две полосы вблизи 1100 см^{-1} и 1600 см^{-1} , которые соответствуют sp^2 и sp^3 состояниям [10, 158]. Главным недостатком пленок ta-C является нестабильность их структуры, и поэтому, несмотря на свои уникальные свойства, этот материал не имеет перспективы широкого практического применения.

Аморфный углерод, содержащий фтор (а-С:F). а-С:F классифицируется как аморфный материал с шириной запрещенной зоны от 0,5 до 2,0 эВ, в которой имеются локализованные состояния. Матрица материала сформирована sp^3 связями и малой концентрацией sp^2 и sp связей. Твердость и химическая стабильность а-С:F возрастают по мере увеличения sp^3 связей. Теплопроводность а-С:F составляет 4-10 мВт/см·К, что превышает теплопроводность кремния (1,5 мВт/см·К). По этой причине он не подходит в качестве покрытия на кремний. Однако, возможно использование а-С:F для защиты поверхности [11, с.58].

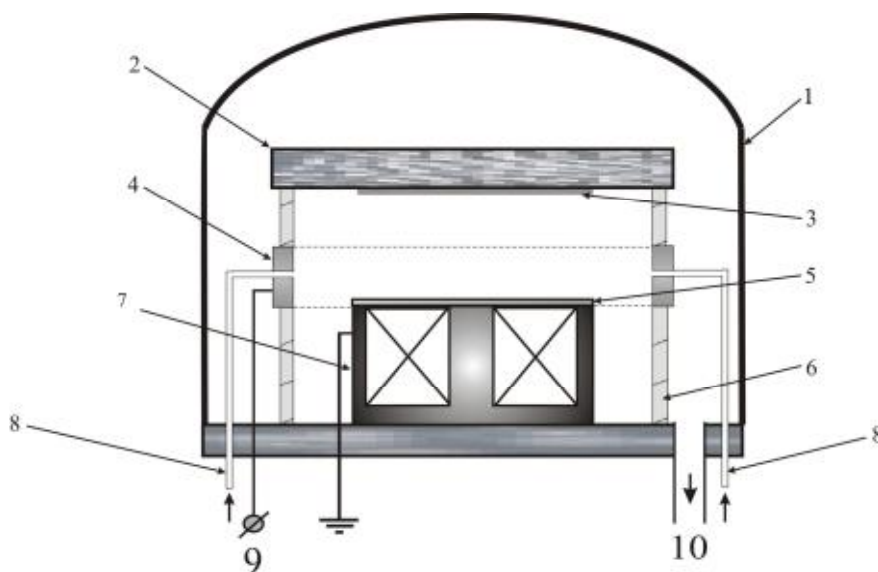
Пленки а-С:F обычно получают высокочастотным CVD методом на монокристаллических кремниевых пластинах с ориентацией 100 и удельным сопротивлением 1-10 Ом·см [11, с.105]. Установлено, что свойства пленок стабильны вплоть до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ при нагреве в течение 30 минут [11, с.126]. Спектрометрия обратного Резерфордского рассеяния и измерения контактного угла (угол смачивания) показали, что при таких условиях термического воздействия эффузия фтора из пленок отсутствует.

1.4 Технология получения углеродных плёнок методом магнетронного распыления

Процесс распыления является процессом, при котором атомы покидают поверхность материала мишени в результате ее бомбардировки ионами достаточно высоких энергий. Кроме того, исходя из этого определения, распыление может рассматриваться как процесс травления и используется для очистки поверхности и ее профилирования. Поскольку при распылении

происходит удаление и транспортировка материала мишени, этот метод используется также в качестве метода получения тонких пленок. В настоящее время этот метод становится преобладающим при получении пленок из различных материалов.

На рисунке 6 приведена схема магнетронной распылительной системы на постоянном токе, встроенная в вакуумную камеру вакуумной установки ВУП-5. В установке осуществлялось предварительное откачивание вакуумной камеры форвакуумным и диффузионным насосами до давления $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ Па, затем камера наполнялась рабочим газом $\text{Ar} + \text{H}_2$.



1 - камера для распыления, 2 - держатель подложки, 3 - подложка, 4 - анод, 5 - мишень (катод), 6 - тefлоновый держатель для анода, 7 - магнит, 8 - вход для напуска газа, 9 – источник постоянного тока, 10 – линия откачки

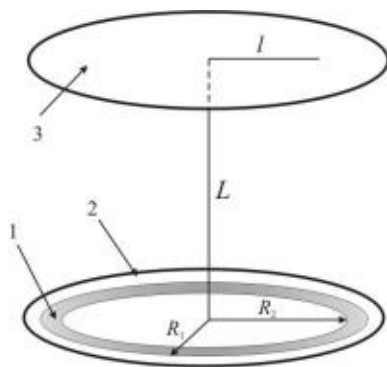
Рисунок 6 – Схема магнетронной распылительной системы на постоянном токе

Мишень монтировалась на постоянном магните и состояла из пиролитического поликристаллического графита толщиной 1 мм и диаметром 4 см. Для получения пленок использовался графит чистотой 99,99 %. Анод был изготовлен из нержавеющей стали, имел цилиндрическую форму и был подключен к источнику постоянного напряжения. Держатель подложек изготавливался также из нержавеющей стали и заземлялся. Конструкция держателя подложек позволяла поддерживать и изменять температуру подложек в интервале от 50 до 300 °С. Распыление осуществлялось при постоянном положительном напряжении на аноде.

В качестве подложек использовались кварц, полированные стёкла, поликристаллическая медь и кремний. Температура подложки контролировалась медь-константановой термопарой, вмонтированной в держатель подложки. Время осаждения пленок составляло 60 минут и

поддерживалось постоянным в технологических процессах получения образцов. Свойства получаемых пленок а-С:N задавались составом рабочего газа, током распыления I , приложенным напряжением U , расстоянием от мишени до подложки и температурой подложки.

При подаче отрицательного потенциала на катод в прикатодной области образуется зона скрещенных магнитного и электрического полей. Находящиеся там электроны под действием этих полей совершают сложные движения, ионизируя газ. В результате возникает разряд и над поверхностью катода образуется кольцеобразная (горообразная) зона плазмы светящийся положительный столб. При этом положительные ионы ускоряются в направлении катода, бомбардируя и распыляя его поверхность в зоне 1, называемой зоной эрозии. Частицы материала, покидающие мишень, осаждаются в виде пленки на подложке 3, а также частично рассеиваются молекулами остаточных газов и осаждаются на стенках рабочей камеры.



1 – область активного распыления, 2 – мишень, 3 – подложка

Рисунок 7 – Геометрия графитовой мишени и держателя подложки

На рисунке 8 приведены экспериментально измеренная и теоретически рассчитанная зависимости толщины пленок алмазоподобного углерода от расстояния от центра держателя подложек. Вблизи центра держателя подложек пленки имеют сравнительно хорошую однородность по толщине. Кроме того, расчетные значения толщины пленок достаточно хорошо согласуются с экспериментом.

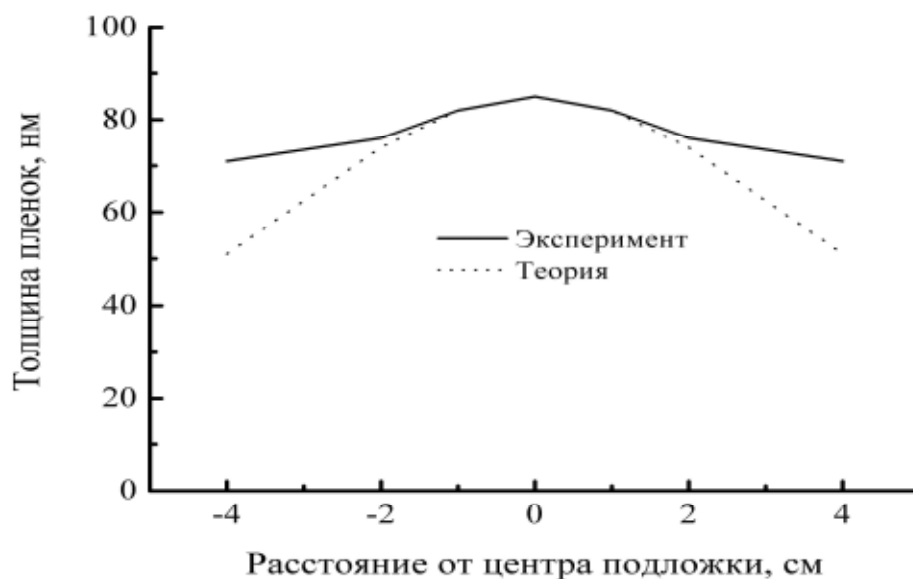


Рисунок 8 – Зависимость толщины пленки от расстояния от центра держателя подложки

1.5 Методы получения графена

Исследование свойств графена и его практическое использование сдерживается отсутствием технологии получения этого материала в виде слоев или пленок значительной (более 100 X 100 мкм) площади. Поэтому одной из наиболее актуальных задач, стоящих перед современным материаловедением, является разработка технологии промышленного производства графена. Существует несколько способов получения графена, которые можно разделить на три большие группы.

К первой группе относятся механические методы получения графена, основной из которых механическое отшелушивание, который на настоящий момент является наиболее распространённым методом для производства больших образцов с размером $\sim 10 \text{ мкм}^2$ пригодных для транспортных и оптических измерений.

Ко второй группе методов относят химические методы, которые отличаются большим процентом выхода материала, но малыми размерами плёнок $\sim 10\text{-}100 \text{ нм}$.

К последней группе относятся эпитаксиальные методы и метод термического разложения SiC подложки благодаря которым можно выращивать плёнки графена достаточно больших размеров [12, с.114].

Метод механического отщепления. При механическом воздействии на высокоориентированный пиролитический графит или киш-графит можно получить плёнки графена вплоть до $\sim 100 \text{ мкм}$. Сначала тонкие слои графита помещают между липкими лентами и отщепляют раз за разом тонкие плёнки графита, пока не будет получен достаточно тонкий слой. После отшелушивания скотч с тонкими плёнками графита и графена прижимают к подложке окисленного кремния.

При этом трудно получить плёнку определённого размера и формы в фиксированных частях подложки (горизонтальные размеры плёнок составляют обычно около 10 мкм). Найденные с помощью оптического микроскопа (они слабо видны при толщине диэлектрика 300 нм) плёнки подготавливают для измерений. С помощью атомно-силового микроскопа определяют реальную толщину плёнки графита (она может варьироваться в пределах 1 нм для графена). Графен можно также определить при помощи рамановского рассеяния света или измерением квантового эффекта Холла. [13, с.1101]

Существует альтернативный метод, он заключается в том, что окисленную подложку кремния покрывают эпоксидным клеем (в работе использовался слой толщиной ~10 мкм) и тонкую пластинку графита прижимают к клею при помощи пресса. После удаления графитовой пластинки с помощью липкой ленты на поверхности клея остаются области с графеном и графитом. Толщину графита определяли с помощью комбинационного рассеяния света и атомно-силовым микроскопом измеряли шероховатость графена, которая оказалась равной всего 0.16 нм (в два раза меньше шероховатости графена на подложке кремния).

Химический метод. Метод химического расслоения хорошо известен и используется в технологии промышленного производства терморасширенного графита достаточно давно [14, с.199]. Основным его преимуществом перед механическим, заключается в его высокой мощности масштабируемости. Увеличение межслойных расстояний и ослабление связей межслойных расстояний и ослабление связей между соседним слоями, образующим кристалл графита достигается путем проникновения между ними молекул вещества – интеркалянта. Дальнейшее разделение интеркалированного графита на графеновые слои может осуществляться как механически, так и за счет интенсивного перевода вещества, располагающегося между слоями в газовую фазу, например, в процессе быстрого нагревания. Главным недостатком данного метода является наличие существенных изменений в кристаллической решетке графена, что приводит к значительным ухудшениям его электрических свойств. [15, с.18]

Эпитаксиальный метод. Эпитаксия - закономерное нарастание одного кристаллического материала на другой, т.е. ориентированный рост одного кристалла на поверхности другого (подложки). Данный метод можно использовать для получения графитовых пленок большой площади (до 50 мм²). Графитовая плёнка формируется при термическом разложении поверхности подложки карбида кремния SiC (этот метод получения графена гораздо ближе к промышленному производству), причём качество выращенной плёнки зависит от того, какая стабилизация у кристалла: C-стабилизированная или Si-стабилизированная поверхность — в первом случае качество плёнок выше. Несмотря на то, что толщина слоя графита составляет больше одного монослоя, в проводимости участвует только один слой в непосредственной близости от подложки, поскольку на границе SiC-C из-за разности работ выхода двух

материалов образуется нескомпенсированный заряд. Свойства такой плёнки оказались эквивалентны свойствам графена [16, с.66].

Другие методы получения:

1. Если кристалл пиролитического графита и подложку поместить между электродами, то, как показано в работе [17, с.103], можно добиться того, что кусочки графита с поверхности, среди которых могут оказаться плёнки атомарной толщины, под действием электрического поля могут перемещаться на подложку окисленного кремния. Для предотвращения пробоя (между электродами прикладывали напряжение от 1 до 13 кВ) между электродами также помещали тонкую пластину слюды.

2. Некоторая комбинация механического метода (графитовым стержнем пишут по поверхности подложки кремния, оставляя плёнки при разрушении) и последующего высокотемпературного отжига (~1100 К) использована для получения тонких слоёв графита вплоть до однослойных плёнок [18, с.66].

3. Группа исследователей из Кореи и Японии объявила, что нашла простой способ производства в промышленных масштабах двумерной графеновой плёнки.

Оказывается, графен можно стабилизировать с помощью стандартной роликовой технологии, используемой, например, в печати газет и журналов (рисунок 9). В этом процессе углеводородное сырьё осаждается на гладкую пластину из меди методом реакционного химического осаждения. Сверху наносят покрытие из клейкого полимера. Затем медная подложка вытравливается, а графен переклеивают на листы пластика (PET) или другую поверхность [19, с.495].

4. Учёные из университета Райса показали, что высококачественный графен с контролируемой толщиной может быть легко и просто получен из твёрдых углеродных материалов, например, полимеров (рисунок 10).

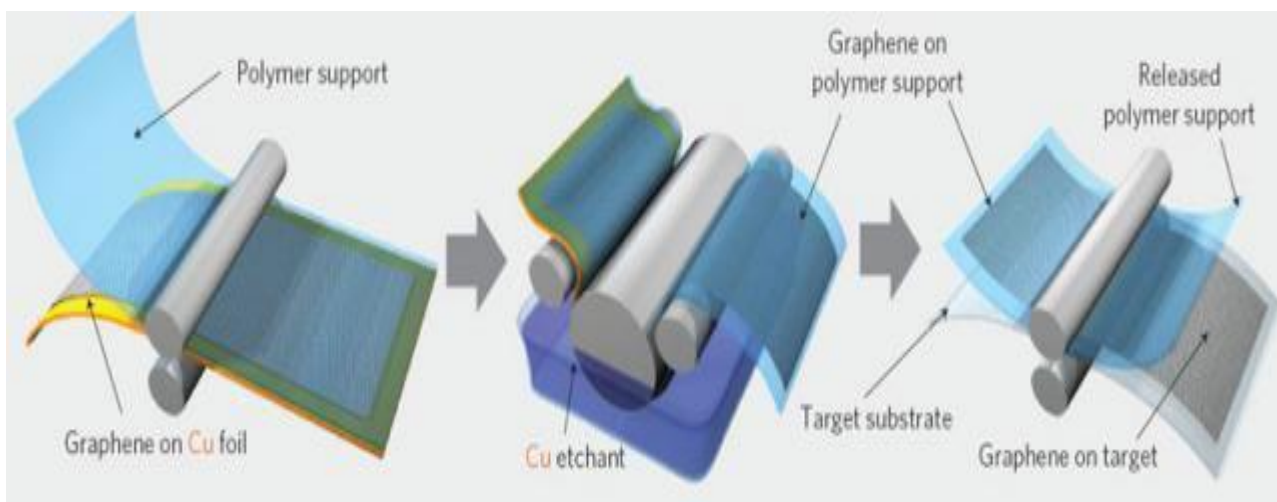


Рисунок 9 - Основные этапы изготовления графеновой пленки

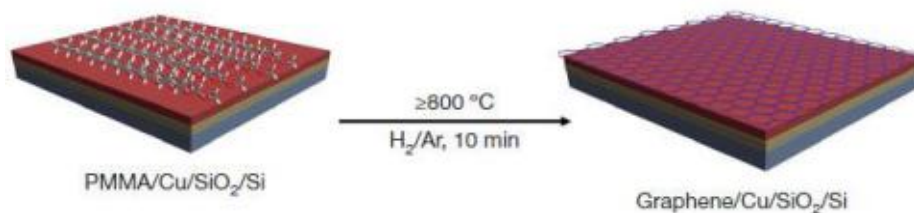


Рисунок 10 - Процесс производства графена

На медную поверхность, выступающую в дальнейшем в роли катализатора, методом распыления наносят 100 нм слой полиметилметакрилата. Всё это помещают в печь и выдерживают при температуре 800°C в течение 10 минут. Там при низком давлении в токе смеси H_2/Ar и образуется однородный графеновый слой, который можно легко перенести на различные подложки и, например, изготавливать транзисторы или прозрачные электроды для дисплеев.

5. В работе [20, с. 797] предложен альтернативный способ синтеза монослойного графена с помощью вакуумной фильтрации. Его простота и воспроизводимость гарантируют получение тонких пленок (от одного до пяти слоев) на большой площади. В качестве прекурсора использовался раствор оксида графена с концентрацией 0,33 мг в литре, который пропусклся через целлюлозную мембрану с диаметром пор порядка 25 нм. В результате оксид графена задерживался на мембране, образуя слоистую структуру. Толщина пленки регулируется концентрацией раствора (рисунок 11).



а-стеклянная, б- пластиковая подложка

Рисунок 11 - Фотографии тонких пленок оксида графена

1.6 Свойства графена

Механические свойства графена. Уникальные механические свойства графена открывают большие перспективы его практического применения в различных областях науки и техники. В частности, графен уже сейчас используется для разработки и создания нанорезонаторов. В такой ситуации особую актуальность приобретает разработка моделей, позволяющих

описывать механические свойства графена и других углеродных наноструктур при различных видах нагружения. На практике для моделирования механического поведения углеродных структур часто применяются дискретно-континуальные модели. Явно учесть тепловое движение позволяет метод молекулярной динамики, основанный на интегрировании классических уравнений движения взаимодействующих частиц [21, с. 596]. При моделировании методом молекулярной динамики ключевую роль играют зоны взаимодействия между частицами (потенциалы взаимодействия). В случае графена задача построения таких потенциалов усложняется тем, что связи между атомами являются направленными. Для решения данной проблемы часто применяются многочастичные потенциалы, зависящие от положения большого числа частиц. Указанные потенциалы с высокой точностью описывают физико-химические свойства графена. Однако при этом механические свойства, как правило, воспроизводятся с большой погрешностью. Абсолютное большинство известных многочастичных потенциалов неправильно описывают упругие модули графена (в частности, коэффициент Пуассона). Среди многочастичных потенциалов наиболее точно механические свойства графена описывает потенциал AIREBO (adaptive intermolecular reactive empirical bond-order) - адаптивные межмолекулярные связи эмпирического реактивного порядка.

Приведены основные соотношения, описывающие взаимодействия частиц с вращательными степенями свободы. Данные соотношения применяются для построения потенциала для углерода в состоянии sp^2 -гибридизации.

Таблица 2 - Механические характеристики графена. Экспериментальные данные и результаты молекулярно-динамического моделирования

Параметр	Потенциал	Потенциал AIREBO	Эксперимент
Е, Н/м	346.5	338	350
н	0.171	0.21	0.17
y_{cr} (зигзаг), Н/м	45.8	43	42
y_{cr} (кресло), Н/м	42.5	34	42
e_{cr} (зигзаг)	0.196	0.20	0.25
e_{cr} (кресло)	0.186	0.13	0.25
K_B , нН*нм	0.225	0.225	-
Погрешность	$\leq 1\%$	$\leq 5\%$	$\leq 20\%$

Наряду с этим, графен показывает высокие прочностные характеристики. Например, исследователи в Австралии создали бумагу из множества слоёв графена. Она показала удивительные механические свойства, сохраняя хорошую гибкость и высокую упругость. Специалисты из технологического университета Сиднея использовали комбинацию химической и тепловой обработки, чтобы аккуратно отделить от графита одноатомные слои, очистить их и выложить как бутерброд в идеально выровненную структуру из гексагональных решёток атомов углерода — графеновую бумагу (graphene

paper — GP). Плотность GP — в пять-шесть раз ниже, чем у стали. При этом испытания показали, что новый материал в два раза твёрже и в десять раз прочнее при растяжении, нежели углеродистая сталь. А модуль упругости при изгибе оказался выше в 13 раз.

Электрические свойства. Графен по своим свойствам является полуметаллом с малым перекрытием зоны проводимости и валентной зоны. Носители заряда обладают высокой подвижностью, при комнатной температуре она достигает 10^4 см²/Вс, что значительно превышает подвижность носителей заряда основного материала современной электроники — кремния. Это объясняется особой электронной энергетической структурой вблизи уровня Ферми. Дисперсия валентных состояний электронов здесь носит линейный характер, вследствие чего носители заряда обладают практически нулевой эффективной массой и аномально высокой подвижностью. Вследствие чего графен является лучшим проводником электрического тока, по сравнению с любой другой плёнкой такой толщины [22, с.3815].

Графен является полуметаллом, поэтому при комнатной температуре он непригоден для создания полевых транзисторов, поскольку при приложении затворного напряжения всегда будет существовать ток утечки. Для решения этой проблемы необходимо миниатюризировать полоски графена, чтобы квантово-размерные эффекты привели к образованию запрещенной зоны.

Многочисленные теоретические и экспериментальные работы показали, что графеновые «наноленты» шириной не более 100 нм эффективно ограничивают движение носителей заряда в одном измерении, (это напоминает процесс, имеющий место в углеродной нанотрубке). Ленты правильной ширины и кристаллической структуры, обладают полупроводниковыми свойствами и демонстрируют поведение, присущее квантам, в относительно существенном масштабе.

В зависимости от краевой структуры, наноленты из графена проявляют металлические свойства (в случае границы типа «зигзаг»), так как в этом случае существуют краевые состояния без дисперсии, локализованные в непосредственной близости от края, либо полупроводника, имеют запрещенную зону, ширина которой определяется поперечным размером ленты (в случае границы типа «кресло»).

Измерения проводимости таких лент при различных температурах показали, что при комнатной температуре электропроводность постепенно увеличивается вместе с напряжением и значительно уменьшается с уменьшением ширины ленты, это связано с тем, что энергетическая ширина запрещенной зоны обратно пропорциональна ширине ленты и не зависит от выбора направления [23, с.1996].

Ценность графена определяется высочайшими значениями подвижности носителей заряда (при комнатной температуре он опережает кремний по этому показателю более чем в сто раз). Объяснение таким характеристикам физики видят в том, что электроны и дырки в графене обладают нулевой эффективной

массой (другими словами, их скорость не связана с энергией) и «ведут себя» подобно фотонам.

С этим же свойством принято ассоциировать другую «странность» нового материала. Известно, что при внесении проводника в магнитное поле его электроны начинают совершать круговые движения (прецессировать). Движение по окружности — периодический процесс, который можно рассматривать как квантовый осциллятор, а энергия квантового осциллятора может принимать лишь дискретный ряд значений. Эти значения — для обычного проводника — эквидистанты; в графене же расстояния между энергетическими уровнями оказываются различными.

Графен легко адсорбирует на своей поверхности различные примеси, и учет взаимодействия электронной системы представляет сложную задачу. В частности, учет взаимодействия электронов графена и электронов примеси может привести к качественному изменению энергетического спектра (например, образованию щели в спектре) и, следовательно, к возможности распространения оптических импульсов. При этом энергетический спектр электронов становится непараболическим, приводит к существенной нелинейности электронных свойств углеродной наночастицы. На основе периодической модели Андерсона, которая предлагается для описания электронной подсистемы в углеродных нанотрубках и графене с примесями, методом функций Грина авторами работы получен закон дисперсии для электронов. В низкотемпературном пределе рассмотрена совместная динамика электронов и электромагнитного поля и получено эффективное уравнение, которое описывает распространение предельно коротких оптических импульсов, а также приведены решения данного уравнения в зависимости от параметров задачи.

Уникальные электрические свойства делают графен одним из самых перспективных материалов в области наноэлектроники и приборов спинтроники. В частности, рассматривается возможность создания на основе графена быстродействующего транзистора с узким каналом, а также электронных устройств, основанных на управлении спином электронов.

Теплопроводность. Графен обладает уникальными свойствами, к которым относится весьма высокий коэффициент теплопроводности. В сочетании с хорошими электрическими и механическими характеристиками, а также с химической и термической стабильностью это делает графен перспективным материалом для будущих наноэлектронных устройств высокой информационной емкости и скорости обработки информации, для которых одно из основных ограничений связано с необходимостью эффективного теплоотвода. Согласно результатам некоторых экспериментов и модельных расчетов, теплопроводность графена при комнатной температуре достигает $\sim 5000 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ – рекордной для всех известных материалов величины.

Однако технические трудности, возникающие при измерении теплопроводности объекта атомной толщины, каким является графен, приводят к значительной неопределенности измеряемых величин коэффициента

теплопроводности. Результаты измерений, выполненных различными авторами, варьируются в диапазоне от 500 до 5300 Вт/м·К. Наряду с естественными источниками такой неопределенности, обусловленными возможными структурными дефектами графена и присоединенными функциональными группами, имеется фактор, присущий объектам толщины порядка атомного размера. Дело в том, что при обработке результатов измерения теплового потока с целью определения коэффициента теплопроводности необходимо знать толщину объекта, которая в случае объекта атомных поперечных размеров строго не определена. Произвол в определении этого параметра отражается на точности результатов измерений. Поэтому вопрос о теплопроводности отнюдь нельзя считать закрытым, и каждое новое измерение этого параметра представляет самостоятельную ценность. Одно из подобных измерений выполнено недавно группой исследователей из Sogang Univ. и Konkuk Univ. (Корея) [24, с. 696], которые измеряли теплопроводность графена, подвешенного над отверстием в подложке. Схема эксперимента показана на рисунке 12. Лист графена размером $36 \times 60 \text{ мкм}^2$, полученный стандартным методом расслоения многослойных графитовых хлопьев, накладывали на Si/SiO₂ подложку (толщина оксидной пленки 300 нм) так, чтобы накрыть отверстия в подложке глубиной 1.7 мкм и диаметром 2.6, 3.6, 4.6 или 6.6 мкм. С целью получения спектра комбинационного рассеяния (КР) луч Ar лазера ($\lambda = 514.5 \text{ нм}$) с помощью линзы фокусировали на образец в пятно диаметром 0.29 мкм. Коэффициент теплопроводности графена при 325 К оказался равным примерно 1800 Вт/м·К (рисунок 13).

Интересно, что авторы не обнаружили существенной зависимости теплопроводности графена от диаметра отверстия, хотя теория предсказывает ее возрастающий характер. Таким образом, данная работа, как и предшествующие публикации, отнюдь не закрывает вопрос о теплопроводности графена и ее зависимости от параметров системы [27, с.577].

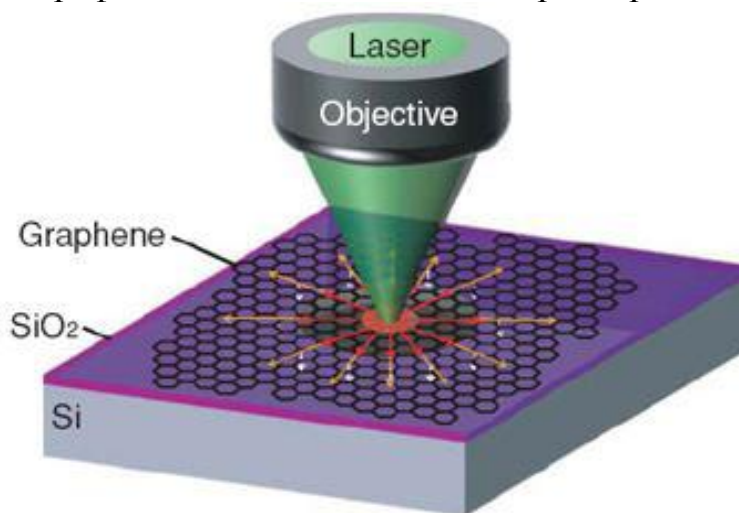


Рисунок 12 - Схема эксперимента по измерению теплопроводности графена [25, с.815]

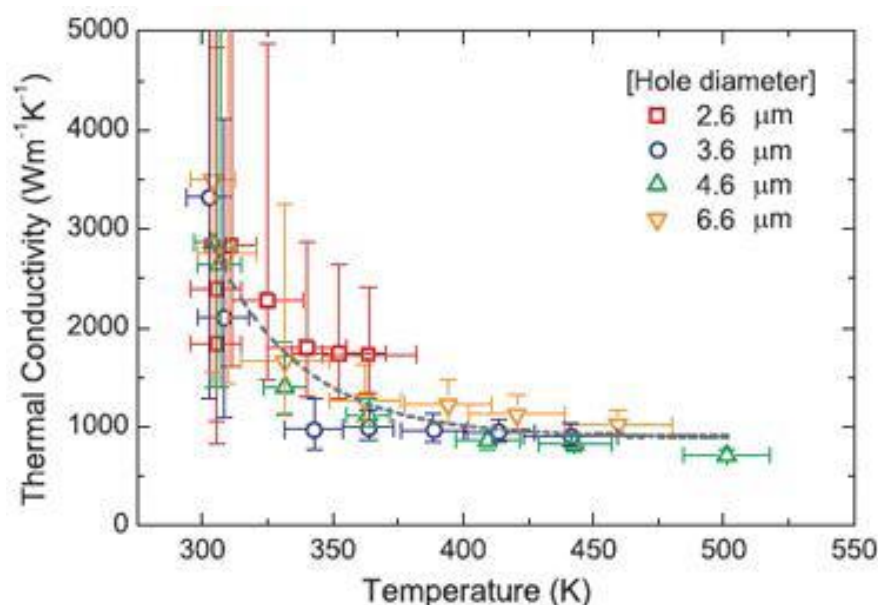


Рисунок 13 - Температурная зависимость коэффициента теплопроводности графена, подвешенного над отверстиями различного диаметра [26, с.896]

Оптические свойства. Несмотря на то, что графен моноатомный слой, он не совсем прозрачный, что и дает возможность видеть его (рисунок 14). Способность графена поглощать свет в оптическом диапазоне не зависит от длины волны и равна $\approx 2,3\%$, где α - постоянная тонкой структуры, фундаментальная константа, что имеет важное значение в квантовой электродинамике. Необычные оптические свойства графена объясняются его зонной структурой - ширина запрещенной зоны равна нулю и зона проводимости, и валентная зона не параболические, как для электронов в большинстве твердотельных материалов, а конические.

Новое исследование, проведенное, в Школе инженерных и прикладных наук Колумбийского университета раскрывает замечательные оптические нелинейные свойства графена, которые можно будет использовать в различных оптических телекоммуникационных сетях и фотонных интегрированных системах с низким энергопотреблением. При помощи небольшой пластины графена толщиной всего в один атом углерода ученые трансформировали изначально пассивное устройство в активное, которое оказалось способным генерировать микроволновые фотонные сигналы и производить параметрические преобразования телекоммуникационных волн сверхмалой длины [28, с. 621]. Команда исследователей из Школы инженерных и прикладных наук, а также из Института микроэлектроники в Сингапуре занимается изысканиями в области оптической физики, материаловедения и физики устройств с целью развития оптоэлектронных технологий нового поколения.

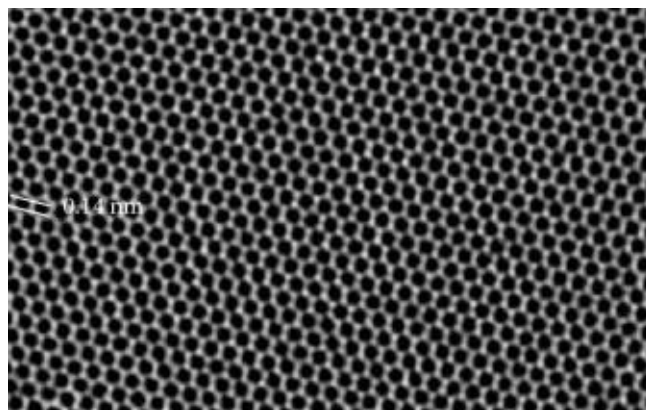


Рис. 14 - Изображение графена, полученное методом электронной микроскопии [28, с.621]

Ученые из этой международной группы сконструировали графено-кремниевое устройство, оптическая нелинейность которого позволяет системным параметрам (вроде коэффициента пропускания и преобразования длины волны) меняться вместе с уровнем входящего сигнала. Исследователи также установили, что, инициируя оптически электронный и термический отклик в кремниевом чипе, можно интегрировать несущую радиочастоту в передаваемый лазерный луч и контролировать процесс модуляции (изменения несущего волнового сигнала), корректируя интенсивность лазерного излучения или его цвета (рисунок 15).

Чередую разные оптические частоты для подстройки радиочастоты, ученые выяснили, что новый гибридный чип осуществляет радиочастотную генерацию при резонансном факторе (resonant quality factor) в 50 раз меньше по сравнению с тем, которого на момент новых исследований смогли достичь другие ученые, работавшие с кремнием.

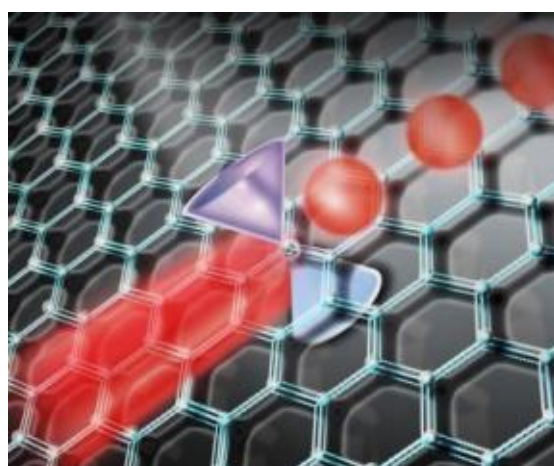


Рисунок 15 - Системы оптической обработки информации со сверхнизким потреблением энергии будут основаны на графеновых структурах, размещенных на кремниевых фотонных кристаллических наномембранах [29, с.8]

До недавнего времени ученые могли работать только с отдельными микроскопическими кристаллами графена, что заметно ограничивало направления исследований. Графен, существовавший до 2004 г. как модельный объект, обладает уникальными электронными свойствами с фундаментальной точки зрения.

Электроны в графене обладают линейным законом дисперсии, а энергетическая щель между валентной зоной и зоной проводимости отсутствует, так что квазичастицы в графене подобно релятивистским частицам описываются двумерным уравнением Дирака для безмассовых частиц, а не традиционным для физики твердого тела уравнением Шредингера [29]. На примере этой системы можно изучать фактически новый вид частиц – заряженные безмассовые Дираковские фермионы, нигде больше не существующие в природе. Такие свойства этих частиц, как двумерность, хиральность, нулевая масса и отсутствие щели в спектре, приводят к ряду новых электронных явлений (рисунок 16).



Рисунок 16 - Сверхбыстрые оптоэлектронные сети будущего поколения откроют новую эру в сфере телекоммуникаций [29, с.12]

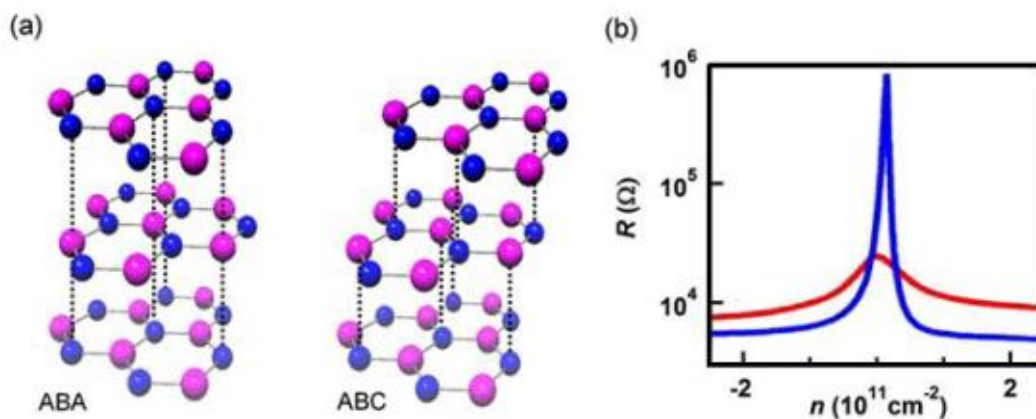
Подвижность носителей заряда в графене достигает рекордных значений и почти не зависит от их концентрации. Это делает возможным реализацию в реальных приборах баллистического транспорта даже при комнатной температуре, что перспективно для высокочастотных и маломощных элементов микроэлектроники. Почти полная прозрачность, высокая проводимость, химическая инертность, а также возможность управления запрещенной зоной двухслойного графена делают его перспективным для оптоэлектронных приложений. Из «неэлектронных» приложений упомянем только такие, как газовые сенсоры, наномеханические резонаторы, элементы хранения водорода – и этот список можно продолжать [30, с.2490].

Уникальная зонная структура и необычные свойства графена делают его исследование актуальным как с фундаментальной точки зрения, так и с целью его практического применения.

Высокая подвижность носителей заряда в графитовых структурах не только при низкой, но и при комнатной температуре делают возможным их

движение без рассеяния (баллистическим) на субмикронных расстояниях даже при комнатной температуре. На сегодняшний день подвижность электронов достигает величины $20\,000\text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Эксперименты показали, что оценка верхнего предела подвижности носителей в графене ограничена значением $200\,000\text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, если исключить сторонний беспорядок. Это делает графен перспективным материалом для высокочастотных и малошумящих приборов микроэлектроники.

Графен обладает высокой оптической прозрачностью ($\sim 98\%$), низким удельным сопротивлением и высокой химической стабильностью. Это делает его реальным кандидатом для использования в различных оптоэлектронных устройствах. Начальный порыв активности был практически полностью направлен на изучение однослойного графена. Его несколько-слойные (few-layer graphene – FLG) модификации в основном игнорировались, поскольку считалось, что они обладают свойствами схожими с графитом, хорошо изученным материалом. Однако недавно ученые обнаружили, что FLG графен обладает восхитительными физическими свойствами и потенциальными применениями [30]. Например, его зонная структура более подходящая к управлению шириной запрещенной зоны и применению в цифровой электронике. Кроме этого, удивительна зависимость его свойств от способа взаимного расположения слоев графена (Рисунок 17). Большинство FLG и графит ориентированы по Bernal. Другими словами, угол гексагона верхнего слоя расположен над центром гексагона нижнего слоя. Таким образом, порядок расположения обеспечивает важную и еще малоизученную степень свободы управления электронными свойствами FLG.



а) схема АВА (Bernal) и ABC (ромбоэдрическое) расположения трехслойного графена соответственно; б) зависимость сопротивления (R) от концентрации носителей заряда для АВА (красным) и для ABC (синий)

Рисунок 17 – Зависимость свойств FLG от способа взаимного расположения слоев графена

2 КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДЕФЕКТАМИ

2.1 Методы компьютерного моделирования

Метод молекулярной механики. Молекулярная механика представляет собой совокупность методов априорного определения геометрического строения и энергии молекул на основе модели, в которой (в отличие от методов квантовой химии) электроны системы явно не рассматриваются [31, с. 341]. Поверхность потенциальной энергии, которая в квантово-химических моделях подлежит прямому расчету, здесь аппроксимируется определенными эмпирическими функциями разной степени сложности, представляющими собой, например, суммы парных потенциалов взаимодействия атомов. Эти потенциальные функции, определяющие так называемое силовое поле молекулы, содержат некоторые параметры, численное значение которых выбирается оптимальным образом так, чтобы получить согласие рассчитанных и экспериментальных характеристик молекулы. В простейшем случае параметрами являются равновесные межъядерные расстояния (длины связей) и валентные углы, а также силовые постоянные, то есть коэффициенты жесткости упругих сил, связывающих пары атомов. Метод основан на допущении возможности переноса этих параметров из одной молекулы в другую, так что численные значения параметров, подобранные для некоторых простых молекул, используются далее при прогнозировании свойств других более сложных соединений.

Простейшие модели молекулярной механики учитывают растяжения связей, деформацию валентных и двугранных (торсионных) углов, взаимодействие валентно несвязанных атомов, называемое также ван-дер-ваальсовым взаимодействием, электростатические вклады и т.д.:

$$U = \sum U_{\text{раст}} + \sum U_{\text{деф}} + \sum U_{\text{торс}} + \sum U_{\text{вдв}} + \sum U_{\text{эл-стат}} \quad (1)$$

Для каждого слагаемого записывается определенное аналитическое выражение (например, энергия электростатического вклада $U_{\text{эл-стат}}$, описывается кулоновской функцией, но, быть может, с нецелыми зарядами в качестве параметров) и параметры соответствующих функций подгоняются по каким-либо свойствам базовых молекул. Например, для описания потенциальной функции предельных углеводородов при не очень высоких требованиях к точности расчета достаточно около десяти параметров.

Сумма всех перечисленных вкладов определяет энергию U молекулы как функцию геометрической конфигурации ядер, и для нахождения равновесной геометрической конфигурации исследуемой молекулы необходимо определить минимум U с помощью компьютерной программы поиска стационарных точек на многомерных потенциальных поверхностях. Таким образом, практические действия исследователя чаще всего сводятся только лишь к заданию стартовой геометрии и вызову программы оптимизации геометрических параметров из

условия минимума энергии. На выдаче просматривается полученная структура и, если необходимо, анализируются энергия и ее составляющие.

Трудно переоценить роль молекулярной механики в современной научной практике. Поскольку все вычислительные проблемы относятся лишь к хорошо разработанным процедурам минимизации, даже на маломощных персональных компьютерах можно анализировать строение больших многоатомных молекул за разумное время. Возможность увидеть структуру молекулы на экране компьютера, рассмотреть ее с разных сторон, проверить возникающие предположения о стерических затруднениях и т.д. оказывает неоценимую помощь в работе. Молекулярная механика играет роль молекулярного конструктора: для первичной оценки строения интересующей нас молекулы зачастую проще собрать молекулу на компьютере, чем тратить время на поиск необходимой информации в справочной литературе. При расчетах молекулярной структуры на более высоком уровне методами квантовой химии полезно использовать координаты ядер молекулы, найденные с помощью молекулярной механики, в качестве начального приближения. Для многих задач, например для конформационного анализа, уровень моделирования методами молекулярной механики оказывается вполне достаточным для качественных и даже количественных заключений.

Тем не менее, простота получения результатов иногда приводит к соблазну использовать эту методику и тогда, когда она неприемлема. Особенно осторожно следует относиться к оценкам энергий, хотя и для геометрических конфигураций возможны грубые ошибки [31, с. 345].

Метод молекулярной динамики. При моделировании методами молекулярной динамики или Монте-Карло (Метод Монте-Карло – это метод решения математических задач путем моделирования случайных величин и построения статистических оценок) интересующее нас свойство системы большого числа молекул вычисляется через статистические средние по положениям и движениям молекул. Как и в методах молекулярной механики, здесь также необходимо перечислить все частицы системы и задать потенциалы межчастичных взаимодействий. Однако в отличие от молекулярной механики в данных подходах области задания межчастичных потенциалов взаимодействия должны быть достаточно протяженными, и они не должны ограничиваться малыми смещениями от положений равновесия. Это накладывает существенно более высокие требования на способы расчета потенциалов.

Практически всегда уравнения, связывающие молекулярные параметры и свойства вещества, то есть макроскопические свойства, решаются численно, а эффективность решения существенно зависит от мощности используемых компьютеров. В таблице 3 показаны схемы двух методик: Монте-Карло и молекулярной динамики, применяемых в компьютерных экспериментах. В обоих случаях задаются число молекул N , объем V ; доступный для движения молекул, накладываются те или иные граничные условия, предписывается потенциал межмолекулярного взаимодействия U . В методе Монте-Карло обычно независимыми переменными, сохраняющими постоянные значения при

моделировании, выбираются N, V и температура T . Молекулы двигаются случайным образом в соответствии с предписаниями генератора случайных чисел, и каждое новое расположение либо принимается, либо отбрасывается с вероятностью, определенной по закону $P \propto e^{-u/kT}$ где k – константа Больцмана. После достаточно большого числа шагов и последующего усреднения можно получить оценки равновесных свойств системы. При моделировании в рамках молекулярной динамики положения $r(t)$ и скорости $v(t)$ каждой частицы в момент времени t определяются как решения системы уравнений классической механики (уравнений Ньютона) либо уравнений, в которых к силам F , задаваемым потенциалом U , добавляются так называемые случайные силы. Макроскопические свойства рассчитываются при усреднении по положениям и скоростям молекул.

Таблица 3 - Схема расчетов методами Монте-Карло и молекулярной динамики

$N, V, U (r_1, r_2, \dots, r_n)$	
Монте-Карло N, V, T	Молекулярная динамика
↓	↓
Генератор случайных движений	Решение уравнений динамики $F=ma$
↓	↓
Отбор вероятностями $P \propto e^{-u/kT}$	Траектории $r(t), v(t)$
↓	↓
Усреднение	Усреднение
↓	↓
Равновесные свойства	Равновесные и неравновесные свойства

Как уже упоминалось, число частиц при моделировании методами Монте-Карло и молекулярной динамики с помощью современных суперкомпьютеров может достигать колоссальных величин. Даже без суперкомпьютеров достаточно типичны численные эксперименты для значений N порядка десятков и сотен тысяч [31, с.344].

Физические основы метода молекулярной динамики. В основе методов молекулярной динамики лежит модельное представление о многоатомной молекулярной системе, в которой все атомы представляют собой материальные точки [32, с.377]. Причём, поведение отдельного атома описывается классическими уравнениями движения и имеет вид:

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2} = \vec{F}_i \quad (2)$$

i – номер атома ($1 \leq i \leq n$), n – полное число атомов в системе, m_i – масса атома, \vec{r}_i – радиус-вектор атома, \vec{F}_i – равнодействующая сил, действующих на атом.

Равнодействующая сила складывается из двух составляющих:

$$\vec{F}_i = -\frac{\partial U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)}{\partial \vec{r}_i} + \vec{F}_i^{ex}, \quad (3)$$

U – потенциальная энергия системы, \vec{F}_i^{ex} – сила, определяемая взаимодействиями с молекулами среды.

Первая составляющая – сила, действующая на данный атом со стороны всех остальных атомов. Взаимодействие между атомами является потенциальным, и поэтому первая сила записана как градиент потенциальной энергии системы. Потенциальную энергию системы можно представить в виде суммы вкладов от различных типов взаимодействий между атомами :

$$U = U_b + U_v + U_\phi + U_f + U_{qq} + U_{vw} + U_{Hb}, \quad (4)$$

U_b – потенциальная энергия валентных связей (5), U_v – валентных углов (5), U_ϕ – торсионных углов, U_f – плоских групп и псевдоторсионных углов (7), U_{qq} – кулоновских сил (8), U_{vw} – взаимодействий Ван-дер-Ваальса (9), U_{Hb} – водородных связей (10) [33, с. 145].

Для каждого типа взаимодействий вводится свой феноменологический закон.

Энергия валентных взаимодействий и энергия колебаний валентных углов описывается параболическими потенциалами (5), (6).

$$U_b(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_b} K_{b,i} (r_i - r_{o,i})^2, \quad (5)$$

$K_{b,i}$ – эффективная жёсткость валентной связи, i – номер связи в молекуле, N_b – полное число валентных связей, r_i – длина связи, $r_{o,i}$ – равновесная длина связи.

Параболическое представление потенциала делает возможным вести расчёт при высоких температурах без разрыва связи

$$U_v(\alpha) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_v} K_{v,i} (\alpha_i - \alpha_{o,i})^2 \quad (6)$$

$K_{v,i}$ – эффективная упругость валентного угла, i – номер валентного угла, N_v – полное число валентных углов, α_i – значение валентного угла, $\alpha_{o,i}$ – его равновесное значение.

Замена реального потенциала, описывающего валентные взаимодействия, на параболический (Рисунок 18) оправдана тем, что при комнатных температурах колебания валентных связей малы. В то же время, в ряде задач необходимо проводить модельные расчёты при высоких температурах, и тогда использование параболического потенциала не приводит к разрыву валентных связей.

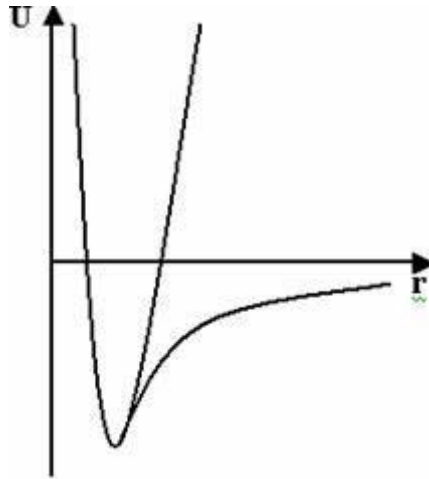


Рисунок 18 - Сравнение параболического и реального потенциалов для валентной связи

Потенциальная энергия для торсионных углов, плоских групп и псевдоторсионных углов задается общим выражением (6), представляющим собой ряд Фурье. Было установлено, что во всех случаях достаточно оставлять не более четырех членов ряда (включая нулевой).

$$U_{\varphi}(\alpha) = \frac{1}{2} \sum_{\varphi=1}^{\Phi} \sum_{l=1}^L K_{\varphi,l} [1 + g_{\varphi,l} \cos(n_{\varphi,l} \alpha_{\varphi})] , \quad (7)$$

$K_{\varphi,l}$ – константа, φ – номер торсионного угла, l – номер гармоники, $g_{\varphi,l}$ – вклад гармоники в потенциал торсионного угла ($-1 < g_{\varphi,l} < 1$), $n_{\varphi,l}$ – кратность гармоники. Потенциалы U_f и U_{φ} отличаются константами.

Потенциальная энергия взаимодействия заряженных атомов характеризуется электростатическим потенциалом:

$$U_{qq}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{i,j}} \quad (8)$$

\vec{r}_i, \vec{r}_j – координаты взаимодействующих атомов, q_i, q_j – их парциальные заряды, ε – диэлектрическая проницаемость среды (для вакуума $\varepsilon = 1$), $r_{i,j} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$.

Взаимодействие между атомами, не связанными валентной связью, описываются с помощью потенциала Леннард-Джонса (9) или потенциала для водородной связи (10).

$$U_{vw}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{i \neq j} \left[\frac{A}{r_{i,j}^{12}} - \frac{B}{r_{i,j}^6} \right], \quad (9)$$

$$U_{hb}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{i \neq j} \left[\frac{A'}{r_{i,j}^{12}} - \frac{B'}{r_{i,j}^{10}} \right], \quad (10)$$

B и A , A' и B' – константы, определяющие глубину потенциальной ямы и расположение её минимума, $r_{i,j} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$, где \vec{r}_i, \vec{r}_j – координаты взаимодействующих атомов.

Отталкивание в этих формулах аппроксимируется членом $\sim 1/r_{i,j}^{12}$, выбор степени 12 обусловлен математическими удобствами [33, с. 150].

Водородная связь относится к специальному типу связи и обусловлена тем, что радиус иона H^+ на порядок меньше, чем у других ионов. В формулах (9) и (10) имеется различие во вкладах, описывающих притяжение. Зависимость

$B/r_{i,j}^6$ в (9) соответствует дисперсионному диполь-дипольному взаимодействию,

а $B'/r_{i,j}^{10}$ в (10) вводится исходя из феноменологических соображений (Рисунок 10). Отметим, что в ряде современных редакций силовых полей (например, AMBER, начиная с версии 96) потенциал водородных связей в форме (10) не используются, а эффективно учитывается комбинацией потенциалов Леннард-Джонса и кулоновских взаимодействий близлежащих атомов.

Потенциал Терсоффа. Внутримолекулярное взаимодействие, т.е. между атомами, составляющими каждую подсистему, описывается с помощью потенциала, разработанного Бреннером для изучения углеродных и углеводородных систем. Эта модель использует потенциал типа Терсоффа для описания ковалентных связей между атомами углерода.

Техника молекулярной динамики это компьютерное вычисление, которое решает численно механику многих тел. Исходя из начального положения и скорости атомов, а также сил взаимодействия между ними, микроскопическое поведение системы может быть вычислено решением дифференциальных уравнений движения. Применяемая здесь техника молекулярной динамики

является детерминированным процессом (в пределах возможностей компьютера), поскольку не включает в себя случайных факторов [33, с.152].

Основное предположение, сделанное в настоящем расчете, заключается в том, что динамика может рассматриваться классически, атомы сферические и химически инертные. Многие математические модели предлагались для имитирования межатомной потенциальной энергии, а из нее, сил взаимодействия. Общий признак этих моделей – это схожесть в разложении энергии в ряд Тейлора как функции положения атома:

$$E = \sum_i V_1(r_i) + \sum_{i<j} V_2(r_i, r_j) + \sum_{i<j<k} V_3(r_i, r_j, r_k) + \dots, \quad (11)$$

V_1, V_2, V_3 - потенциалы одного, двух и трех тел, которые зависят от координат каждого атома. Первая составляющая ряда связана с внешней силой и, следовательно, исчезает, если мы рассматриваем только межатомные силы. Парный потенциал (V_2) один может быть уместен для довольно плотно упакованных структур (сжиженные инертные газы *Ar*, *Kr*, *Xe* типичны для подобных систем), но он не пригоден для описания сильно ковалентных систем с более открытой структурой. Для этой цели должна быть учтена следующая составляющая в разложении (потенциал трех тел V_3). В дополнении к составляющей двух тел, он может дать существенно точное описание реальных физических систем [34, с.13824].

Характерная форма составляющей V_2 (в действительности только V_2 и V_3 существенны, потому что никакие внешние силы обычно не учитываются и добавление дополнительных составляющих в разложении сделает вычисления неосуществимыми) изменяется от взаимодействия $1/r^n$ (потенциал Леннарда-Джонса), до взаимодействия e^{-ar} (потенциал Морса), или их комбинации. В этих случаях урезанная функция вводится для того, чтобы ограничить область потенциала и допустить спад за время расчета.

Терсофф [35, с.231] отказался от использования формы потенциала N-тел и предложил новый подход эффективного соединения двух тел и более высокой мультиатомной корреляции в модели. Основная идея заключается в том, что в реальных системах, сила каждой связи зависит от локальных условий, т.е. атом с большим количеством соседей формирует более слабые связи, чем атом с несколькими соседями. Далее, Терсофф разработал парный потенциал, сила которого зависит от условий. Сначала он был проверен на кремнии [35, с.234] и позже на углероде [36, с.6742]. Как и для потенциала Бисмаса и Хаманна [37, с.850], была принята форма Морса, связанная с экспоненциальным спадом зависимости электронной плотности. Это записано в следующей форме:

$$E = \sum_i E_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}, \quad V_{ij} = f_C(r_{ij}) [f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})] \quad (12)$$

где потенциальная энергия разлагается на энергию положения E_i и энергию связи V_{ij} , r_{ij} расстояние между атомами i и j , f_A и f_R парные потенциалы притяжения и отталкивания соответственно, и f_C - плавная функция обрезания.

$$f_R(r) = Ae^{(-\lambda_1 r)} \quad (13)$$

$$f_A(r) = -Be^{(-\lambda_2 r)} \quad (14)$$

$$f_C(r) = \begin{cases} 1, & r < R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\left[\frac{\pi}{2}(r - R)/D\right], & R - D < r < R + D \\ 0, & r > R + D \end{cases} \quad (15)$$

Необходимо отметить, что параметры R и D не оптимизированы систематически, но выбраны таким образом, чтобы включить первую оболочку соседей только для нескольких выбранных объемных структур кремния с высокой симметрией, а именно Si_2 , графита, алмаза, элементарной кубической и кубической гранецентрированной структур. Таким образом, функция f_C убывает от 1 до 0 в интервале $R - D < r < R + D$. Главная черта этого потенциала это наличие составляющей b_{ij} . Как говорилось ранее, основная идея состоит в том, что сила каждой связи зависит от локальных условий и уменьшается, когда число соседей сравнительно велико. Эта зависимость выражается b_{ij} , которая может акцентировать или сокращать силу притяжения относительно силы отталкивания, согласно условиям:

$$b_{ij} = \frac{1}{\left(1 + \beta^n \zeta_{ij}^n\right)^{\frac{1}{2n}}} \quad (16)$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j}^n f_C(r_{ij}) g(\theta_{ijk}) e^{\left[\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3\right]}, \quad (17)$$

$$g(\theta) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{[d^2 + (h - \cos \theta)^2]}. \quad (18)$$

Составляющая ζ_{ij} определяет эффективное координационное число атома i , т.е. число ближайших соседей, учтенная относительная дальность двух соседей

$r_{ij} - r_{ik}$ и угол связи θ . Функция $g(\theta)$ имеет минимум при $h = \cos(\theta)$, параметр d определяет насколько резко зависимость от угла, а c выражает силу углового эффекта.

Этот потенциал и параметры были выбраны для согласования теоретических и экспериментальных данных полученных для реальных и гипотетических конфигураций кремния, а именно энергия связи некоторых объемных структур с высокой симметрией, указанных выше, постоянная решетки и модуль объемной деформации кремниевой решетки в алмазной конфигурации. Потенциал был позже калиброван для углеродных атомов Терсоффом таким же образом, ограничивая энергию образования вакансии в алмазе до 4 эв, близко к значению найденному Бернгольцем и др.[38, с.397]. Следующие параметры (таблица 4) представленные в работе [39, с.731], которая показывает модель межатомных потенциалов для многокомпонентных систем, беря $\lambda_3 = 0$.

Таблица 4 - Параметры потенциала Терсоффа, для атомов углерода и кремния [39, с.732]

	C	Si
A (eV)	1393,6	1830,8
B (eV)	346,7	471,18
λ (\AA^{-1})	3,4879	2,4799
μ (\AA^{-1})	2,2119	1,7322
β	$1,5724 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-6}$
N	0,72751	0,78734
c	$3,8049 \times 10^4$	$1,0039 \times 10^5$
D	4,384	16,217
H	-0,57058	-0,59825
$R(\text{\AA})$	1,8	2,7
$S(\text{\AA})$	2,1	3,0

Потенциал именно для углеродных атомов [40, с.1890] был проверен вычислением энергии связи и структуры для различных углеродных модификаций, постоянные упругости и фононные частоты, энергии дефектов в алмазе и графите (энергия необходимая для миграции вакансий и междоузельных атомов). Результаты, полученные с учетом параметров представленных в таблице, в хорошем согласии с экспериментом. Расстояние до первых ближайших соседей для графита, рассчитанное с помощью этого потенциала, равно $1,46 \text{ \AA}$, что довольно близко к теоретическому значению – $1,42 \text{ \AA}$ [40, 1907], учитывая, что для калибровки было использовано только значение постоянной решетки алмаза. Рассчитанная энергия связи составляет -

7,37 эв/атом для алмаза и -7,39 эв/атом для графита, разница в 0,02 эв/атом та же, что и обнаруженная другими учеными. Эта способность описать малую разницу энергий между алмазом и графитом является одной из привлекательных особенностей этого потенциала, и показывает, что существует возможность различать различные углеродные среды, четверную sp^3 и тройную sp^2 связи [41, с.183].

Метод молекулярных орбиталей Хюккеля. Самостоятельную область квантовой химии представляет теория электронного строения соединений с кратными связями (ненасыщенные системы). При расчете ненасыщенных систем обычно используют σ , π -приближение. Напомним, что σ -электронами (или σ -связью) называется химическая связь между двумя атомами, электронная волновая функция которой полностью симметрична относительно оси, соединяющей эти атомы. π -связь, по аналогии с p -электронами, имеет симметрию $\sim e^{i\varphi}$ относительно той же оси [42, с.220].

π -Электронное приближение основано на предположении, что при квантово-механических расчетах ненасыщенных и ароматических соединений явно учитывается лишь система π -электронов. Остальные электроны молекулы, к которым принадлежат и валентные σ -электроны, рассматриваются как жесткий скелет, в электростатическом поле которого движутся π -электроны, и предполагаются не зависящими от изменений в π -электронной системе. В полуэмпирических методах влияние этих электронов учитывается либо подбором параметров, либо формой потенциала. Эта идея была предложена Е. Хюккелем (Huckel) в 1931 г.

Строго говоря, с учетом неразличимости электронов следовало бы говорить не о π - или σ -электронах, а о π - и σ -состояниях, описываемых волновыми функциями соответствующей симметрии. Однако такие понятия, как « π -электроны», стали настолько привычными, что их можно рассматривать как устоявшиеся квантово-химические термины.

Более общее определение симметрии σ - и π -состояний, справедливое для многоатомных молекул, основано на том, что в плоских многоатомных молекулах можно разделить атомные орбитали, образующие базис для представления молекулярных орбиталей, на две резко отличающиеся группы. К одной из них следует отнести π -орбитали, которые антисимметричны относительно отражения в плоскости молекулы, а ко второй σ -орбитали, симметричные по отношению к этому отражению. Например, в молекуле этилена, атомы которой лежат в плоскости xz , в минимальном базисе атомных орбиталей можно выделить орбитали $(2p_z)_1$ и $(2p_z)_2$, локализованные на атомах углерода молекулы, и эти орбитали обладают симметрией π -типа. Остальные орбитали из указанного базиса обладают симметрией σ -типа. Атомные π -орбитали образуют базис для построения молекулярных π -орбиталей, которые используются для описания π -связей. В молекуле этилена имеются два π -электрона (одна двойная связь), бензол имеет шесть π -электронов и т. д.

В приближении Хартри - Фока оператор Фока \hat{F} для невырожденных электронных состояний полносимметричен. Это означает, что матричные

элементы оператора \hat{F} на орбиталях разного типа симметрии, согласно теореме Вигнера - Экарта, должны быть равны нулю. Если базис, в котором представлены молекулярные орбитали, разбит на два базисных набора (или может быть сведен к таким наборам) симметричных и антисимметричных функций, то матричные элементы оператора Фока $(\chi_\mu | F | \chi_\nu)$ будут равны нулю, если χ_μ и χ_ν разного типа симметрии, и будут отличны от нуля в противном случае. Это означает, что матрица оператора Фока, как и матрица интегралов перекрывания, имеет блочно-диагональный вид

$$F = \begin{bmatrix} F_\sigma & 0 \\ 0 & F_\pi \end{bmatrix}. \quad (22)$$

И хотя матричные элементы в каждом блоке за счет двухэлектронных интегралов зависят от всего набора орбиталей и σ , и π , тем не менее, задачу можно решать итерациями, сначала определяя σ -орбитали, затем - π -орбитали, затем вновь возвращаясь к определению σ -орбиталей и т. п. Если же считать σ -орбитали приближенно известными на основе модельных представлений, то можно в конечном итоге ограничиться рассмотрением лишь π -блока.

π -электроны отличаются от σ -электронов не только свойствами симметрии. Прежде всего, каждая группа электронов движется в различных частях молекулы. π -электроны имеют равную нулю вероятность нахождения в плоскости молекулы, в то время как σ -электроны имеют максимальную вероятность нахождения в этой плоскости. π -электроны обычно связаны с молекулой слабее, чем σ -электроны, так что они более поляризованы, легче ионизируются и обладают большей реакционной способностью, а поэтому в большей мере ответственны за химические и физические свойства π -электронных соединений (электронные спектры, потенциалы ионизации и т. д.). Кроме этого, состояния σ -электронов можно локализовать в пространстве, и поэтому их можно отнести к связям между парами соседних атомов либо к «неподеленным» электронным парам на отдельных атомах, в то время как π -электроны образуют делокализованную систему в области сопряженного скелета молекулы.

В методе молекулярных орбиталей Хюккеля (МОХ) полностью пренебрегают интегралами межэлектронного отталкивания. При этом условии матричные элементы оператора Фока совпадают с матричными элементами остова:

$$\hat{F} \equiv \hat{h} = -\frac{1}{2}\Delta + \frac{Z}{r}, \text{ при условии, что } J_{\nu\mu} = 0 \quad (23)$$

В то же время остовые интегралы параметризуются:

$$h_{aa} = \begin{cases} \alpha, & \text{если } a - \text{атом углерода;} \\ \alpha_a = \alpha + \lambda_a \beta, & \text{если } a - \text{гетероатом;} \end{cases} \quad (24)$$

$$h_{ab} = \begin{cases} \beta, & \text{если } a \text{ и } b - \text{два соседних атома углерода;} \\ \beta_{ab} = k_{ab} \beta, & \text{если } a \text{ и } b - \text{соседние атомы, } a - \text{атом углерода, } b - \text{гетероатом;} \\ \beta_{ab}, & \text{если } a \text{ и } b - \text{гетероатомы;} \end{cases} \quad (25)$$

$h_{ab} = 0$, если центры a и b не являются соседними.

Величины параметров (α , β , λ и др.) определяются из эксперимента. Если требуется провести расчет каких-то конкретных характеристик, например дипольных моментов группы соединений, включающих, допустим, sp^2 - гибридный азот в системе сопряженных связей, проводят расчеты нескольких стандартных соединений, варьируя параметры, и выбирают затем те из них, которые лучше воспроизводят экспериментальные значения. С этими параметрами рассчитывают затем остальные соединения.

Такой способ оценки неизбежно приводит к большому числу разных параметров, которые могут зависеть от характеристики, используемой для их выбора. Однако для стандартизации можно воспользоваться обоснованными общими соображениями об относительных значениях параметров:

α - кулоновский интеграл sp^2 - углеродного атома, достаточно хорошей оценкой которого является потенциал ионизации электрона, находящегося на атомной орбитали изолированного атома;

β - резонансный интеграл стандартной связи C-C, величина которого обычно принимается равной 2,318 эВ;

β_{ab} - резонансный интеграл связи двух атомов (в одном случае первый - атом углерода, а второй - гетероатом, в другом случае оба атома относятся к разным элементам). Для его определения в простейшем случае необходимо знать k_{ab} (безразмерная величина), хотя, вообще говоря, следует рассматривать зависимость интегралов от длины связей. Для этого предложено несколько эмпирических формул (таблица 4). Эти формулы не имеют строго обоснованного вывода. Они были подобраны эмпирическим путем, так как давали результаты, сравнимые с экспериментальными данными;

λ_a - безразмерная величина, для связи C - X (C - атом углерода, X - гетероатом) в простейшем случае равная разности электроотрицательностей по Полингу этих двух элементов:

$$\lambda_x = \chi_x - \chi_c \quad (26)$$

где χ - электроотрицательность элемента.

Таблица 4 - Эмпирические формулы для расчета резонансных интегралов

	$\beta_{ab} = \beta \exp(a(1,397 - r_{ab})), a = 4,5988$
	$\beta_{ab} = \frac{k}{r_{ab}^6}, k_{C-C} = -17,464, k_{C-N} = -13,983, k_{C-O} = -8,8086$
	$\beta_{ab} = -6442 \cdot \exp(-cr_{ab}), c = 5,6864$
	$\beta_{ab} = -2524 \exp \left(-5,047 \left(\frac{\xi_{\mu} - \xi_{\nu}}{\xi_c} - 2 \right)^2 - 5r_{ab} \right)$ <p>ξ - Эффективный ядерный заряд для соответствующих орбиталей</p>
	Соотношение Малликена: $\beta_{ab} = \beta \frac{S_{ab}}{S}$

Интегралы перекрывания в уравнении

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z}{r_1} + \sum_{\nu} (\hat{J}_{\mu\nu} - \hat{K}_{\mu\nu}) \right) \psi_{\mu}(\zeta_1) = -\lambda_{\mu\mu} \psi_{\mu}(\zeta_1), \quad (27)$$

заменяются символом Кронекера:

$$S_{pq} = \int \chi_p \chi_q dr = \delta_{pq}. \quad (28)$$

Молекулярные орбитали формируются только $2p_z$ -атомными орбиталями:

$$\psi_q = \sum_p C_{pq} \chi_p, \quad (29)$$

где χ_p - $2p_z$ - орбиталь p -го атома.

В методе молекулярных орбиталей Хюккеля не учитывается отталкивание между электронами на различных МО, поэтому полную энергию молекулы можно представить в виде суммы энергий отдельных электронов:

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i, \quad (30)$$

где n_i - число электронов на i -й молекулярной орбитали.

Метод DFT (Теория функционала плотности). «Традиционные» методы квантовой химии, основанные на методе Хартри-Фока в качестве отправной точки и использующие представление о волновой функции как характеристики состоянию квантовой системы, в принципе могут дать точный ответ о строении, энергии и химических свойствах исследуемого соединения. Для этого необходим полный учет энергии коррелированного движения электронов и представление АО, не содержащее погрешности базисного набора. В настоящий момент такие расчеты возможны только для самых простых

молекул. Даже наиболее удачные приближения к Full CI, такие как CC или MCSCF, применимы к молекулярным системам, содержащим порядка 10 тяжелых атомов [43, с. 610].

Очень привлекательной альтернативой этим методам является подход, основанный на использовании теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT). Оказалось, что DFT методы, несмотря на подчас очень грубые приближения, во многих случаях и для многих систем дают результаты на уровне или даже превышающие по точности таковые, полученные методами объединенных кластеров или квадратичного КВ. И это при затратах времени и компьютерных ресурсов таких же, как и в методе Хартри-Фока. Неудивительно, что лучшие DFT методы сейчас сильно потеснили HF методы. Кратко рассмотрим основные понятия и представления теории функционала плотности.

Общие положения. Функция – это соответствие одного числового ряда другому, т.е. функция «берет» число и «возвращает» сопоставленное ему число: $y = f(x)$. Функционал же ставит в соответствие число и функцию, которая, в свою очередь, сопоставлена другому числу, т.е. $y = F[f(x)]$ или просто $y = F[f]$. С функционалом можно проводить те же операции, что и с функцией (например, дифференцировать):

$$\delta F[f] = F[f + \delta f] - F[f] = \int \frac{\delta F}{\delta f(x)} \delta f(x) dx \quad (31)$$

$$\frac{\delta}{\delta f(x)} (F_1 F_2) = \frac{\delta F_1}{\delta f(x)} (F_2) + \frac{\delta F_2}{\delta f(x)} (F_1)$$

В методах DFT ключевой физической величиной является электронная плотность ρ , которая суть функция координат всех составляющих систему электронов. Для одного электрона в методе Хартри-Фока $\rho_i(r) = |\varphi_i(r)|^2$, а электронная плотность, создаваемая всеми электронами молекулы равна

$$\rho_{total}(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (32)$$

В течение многих лет использование электронной плотности для описания квантовой системы было скорее интуитивным, чем строго обоснованным. Электронная плотность гораздо более привлекательна, чем волновая функция. Во-первых, она физически определена и, в принципе, измеряема в отличие от волновой функции, не имеющей физического смысла. Во-вторых, волновая функция N-электронной системы зависит от 3N координат электронов (или даже 4N, если принимать во внимание спин), тогда как электронная плотность всегда есть функция от трех координат независимо от числа электронов в молекуле. Проблема заключается в том, что было неизвестно, существует ли

взаимозависимость между электронной плотностью и энергией, и если она существует, каков ее конкретный вид.

Метод Кона-Шама. Начало использованию DFT методов в вычислительной химии положило внедрение в расчетную схему орбиталей, предложенное Коном и Шамо. Основная идея теории Кона-Шама состоит в разделении функционала кинетической энергии на две части, первая вычисляется точно с использованием формально построенных орбиталей, отвечающих системе невзаимодействующих электронов T_S , вторая представляет собой поправочный член – коррекцию (correction), T_C :

$$T[\rho] = T_S[\rho] + T_C[\rho], \quad (33)$$

$$T_S[\rho] = \sum_i^M \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \phi_i \right\rangle.$$

Несомненным достоинством предложенного подхода является то, что описание молекулярной системы практически полностью аналогично хартри-фоковскому, а именно:

- а) для построения орбиталей используется метод ЛКАО;
- б) описание атомных орбиталей осуществляется теми же базисными наборами;
- в) орбитали и их энергии находятся итерационным путем с помощью процедуры самосогласования. Аналогами уравнений Хартри-Фока-Рутаана в теории функционала плотности являются уравнения Кона-Шама:

$$\sum_{v=1}^N (K_{\mu v} - \varepsilon_i S_{\mu v}) c_{iv} = 0, \quad \mu = 1, 2, \dots, N. \quad (34)$$

Матрица $K_{\mu v}$ в DFT приближениях аналогична матрице Фока. Энергии орбиталей Кона-Шама находят из векового уравнения:

$$|K_{\mu v} - \varepsilon_i S_{\mu v}| = 0. \quad (35)$$

Несколько слов о недостатках метода Кона-Шама. Орбитали Кона-Шама и их энергии не имеют такого значения, как хартри-фоковские орбитали и ε_i , равные в рамках теоремы Купманса потенциалу ионизации с противоположным знаком, $-IP$. Данные орбитали сконструированы лишь так, чтобы давать наилучшее описание электронной плотности ρ , а энергии орбиталей Кона-Шама позволяют вычислить E_{total} как функционал электронной плотности.

Тем не менее, практика использования DFT методов показала, что орбитали Кона-Шама во многих случаях очень близки к хартри-фоковским орбиталям, что оправдывает их использование в качестве пробной волновой функции даже в таких проблемных методах как CASSCF.

Коррекция к кинетической энергии TS в методе Кона-Шама просто включается в обменный член K и, таким образом, полная электронная энергия в теории функционала плотности вычисляется в виде:

$$EDFT[\rho] = TS[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + EXC[\rho], \quad (36)$$

T_S – кинетическая энергия, рассчитываемая с помощью детерминанта Слэтера (S), составленного из орбиталей Кона-Шама; EXC – корреляционно-обменный функционал, причем обменный член дает больший вклад (например, для атома Ne $EX = -12.11$ а.е., $EC = -0.39$ а.е.).

Вычислительные особенности DFT методов. Орбитали Кона-Шама ищут в виде линейной комбинации

$$\varphi_i = \sum_{\alpha}^N c_{\alpha i} \cdot \chi_{\alpha} \quad (37)$$

Коэффициенты разложения $c_{\alpha i}$ определяют по уравнениям, аналогичным уравнениям Хартри-Фока-Рутаана, при этом матрица Фока заменяется на матрицу Кона-Шама:

$$H_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ne} + J + V_{XC} \quad (38)$$

Элемент матрицы

$$H_{\alpha\beta} = \int \chi_{\alpha} H_{KS} \chi_{\beta} dr \quad (39)$$

Все вычисления аналогичны методу Хартри-Фока за исключением обменно-корреляционной части

$$E_{XC} = \int \chi_{\alpha} V_{XC} \chi_{\beta} dr = \int \chi_{\alpha} V_{XC} [\rho(r), \nabla \rho(r)] \chi_{\beta} dr \quad (40)$$

Так как сам функционал V_{XC} сложным образом зависит от переменной интегрирования (через электронную плотность), найти этот интеграл можно только численно. Для этого выбирается *пространственная сетка интегрирования*. Обычно выбирают 1000 – 30000 точек интегрирования на каждый атом.

Очевидно, чем больше сетка, т.е. меньше шаг интегрирования, тем точнее результат численного интегрирования. Поэтому энергия молекулы в методах DFT в принципе зависит от выбора сетки, и сравнивать энергии различных систем можно только при идентичных сетках. Сетка для EXC играет такую же роль, как базис для остальных вкладов энергии в E_{total} . Более того, несовершенство сетки может приводить к ошибкам суперпозиции сеток (grid

superposition error) аналогично ошибкам суперпозиции базисных наборов для несовершенных базисов.

Качество расчета методов функционала плотности. Как уже отмечалось выше, качество лучших DFT методов сравнимо с качеством расчетов самыми сложными пост-хартри-фоковскими приближениями. В таблице 5 приведены средняя ошибка $\Delta_{\text{ср}}$ и максимальное отклонение Δ_{max} (в ккал/моль) результатов расчета энтальпий образования, потенциалов ионизации и некоторых других энергетических характеристик тестового G2-набора химических соединений. Видно, что метод Хартри-Фока характеризуется неудовлетворительно большими погрешностями, причем ситуацию не исправляет улучшение базисного набора. Локальный DFT метод SVWN значительно улучшает соответствие расчета эксперименту, однако, погрешность расчета остается достаточно высокой. Лучшие результаты показывает метод теории возмущений MP2. Использование гибридного функционала даже со сравнительно простым базисным набором 6-31G(d) дает результаты не хуже результатов MP2 расчетов со сложным базисом. А улучшение базисного набора позволяет еще заметно снизить погрешность расчета, доведя ее всего до 3.1 ккал/моль.

Таблица 5 - Средняя ошибка $\Delta_{\text{ср}}$ и максимальное отклонение Δ_{max} (в ккал/моль) результатов расчета энтальпий образования [34, с.13824]

Метод	$\Delta_{\text{ср}}$	Δ_{max}
HF/6-31G(d)	51.0	184.2
HF/6-311+G(2d, p)//HF/6-31G(d)	46.1	173.8
SVWN/6-311+G(2d, p)	18.1	81.0
MP2/6-311+G(d, p)	11.4	44.0
MP2/6-311+G(2d, p)	8.9	39.2
B3LYP/6-31 G(d)	7.9	54.2
B3LYP/6-31 + G(d, p)	3.9	33.8
B3LYP/6-311 + G(2d, p)	3.1	19.7

Лучшие DFT методы хорошо воспроизводят распределение электронной плотности по молекуле.

DFT методы характеризуются исключительно высокой точностью, совершенно недоступной даже для лучших полуэмпирических методов (MNDO, AM1, PM3) и сопоставимой с точностью весьма сложных *ab initio* методов, основанных на использовании теории возмущений и конфигурационного взаимодействия.

2.2 Моделирование углеродных наноструктур и создание дефектов

В основе методов математического описания и компьютерного моделирования лежат модельные представления о многоатомной молекулярной системе, в которой все атомы представляют собой материальные точки.

Для начала мы создадим модель графенового листа (рисунок 19), где оборванные краевые связи будут заняты атомами водорода. Это необходимо для того, чтобы избежать влияния краевых дефектов на результаты моделирования.

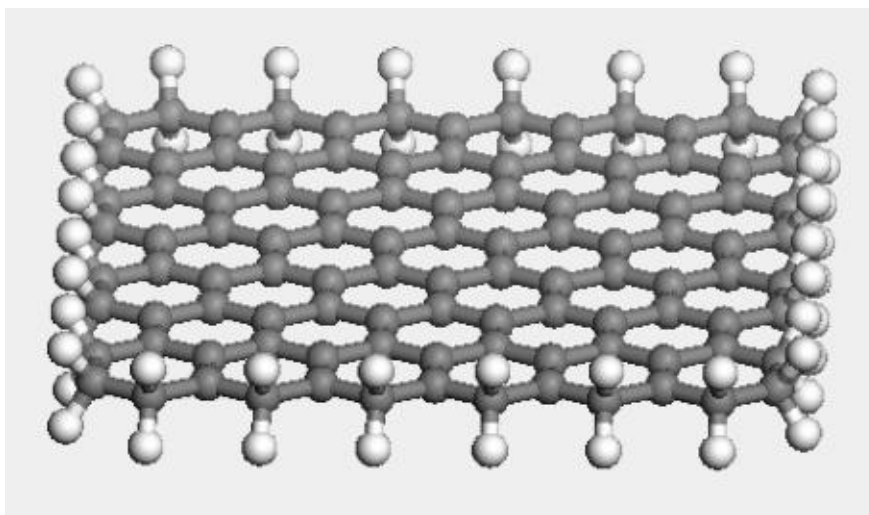


Рисунок 19 – модель графенового листа с забитыми краями
(HOMO - LUMO = 0.06 эВ.)

Значения приведенные в таблице 6 показывают значения ширины запрещенной зоны в начальном состоянии и с наличием вакансий после релаксации системы.

Таблица 6 – Значение ширины запрещенной зоны

	Eg, эВ
заданное состояние	0.06
состояние с вакансиями, после релаксации	0.3

В первом случае значение ширины зоны не нулевое, из-за влияния ограниченного размера графенового фрагмента и ошибок расчета. Ширина запрещенной зоны 0.06 эВ.

Промоделируем радиационные дефекты типа вакансий в графеновом слое большого размера. При моделировании графенового слоя больших размеров влияние краевых эффектов минимизируется и основное воздействие на свободный графеновый слой оказывают, созданные нами вакансии (рисунок 20).

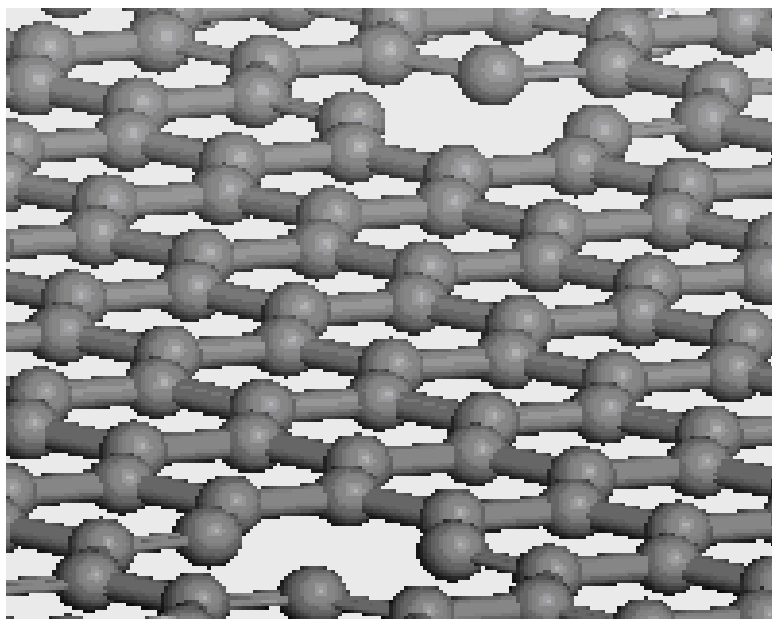


Рисунок 20 - компьютерная модель графена большого размера с двумя индивидуальными вакансиями.

При моделировании и расчете разорванных ковалентных связей в следствии удаления нескольких атомов углерода из графенового листа происходит изменение его электронных состояний. Наличие вакансий может незначительно изменять плотность электронных состояний.

При моделировании графенового листа для того чтобы избежать влияния краевых эффектов в расчетах, свободные краевые связи атомов углерода были забиты атомами водорода. После этого, необходимо принять во внимание возможное влияние большего размера реального листа графена, который может ограничиваться соседними атомами в вакансии, все атомы на краях графена были зафиксированы на своих исходных позициях. Затем мы промоделировали и рассчитали одной, двух и трех конфигураций вакансий с использованием во всех случаях процедуру минимизации энергии. Было обнаружено, что во всех случаях, после оптимизации энергии увеличилась зона вакансии так, что все три два-координированных атома, внутри вакансии, были сдвинуты почти симметрично относительно соседних: все три расстояния между окружающими атомами 1-2, 2-3, 3-1 (рисунок 21) увеличиваются до $2,76 \text{ \AA}$ вместо $2,46 \text{ \AA}$ как в начальном состоянии [45, с. 307]. В этом случае ширина запрещенной зоны составила 0.1 эв. Расчеты энергии релаксации вакансии дали значение 1,6 эв. При оптимизации вакансионные зоны расползались с увеличением базового параметра от 2.46 \AA до 2.72 \AA (рисунок 22).

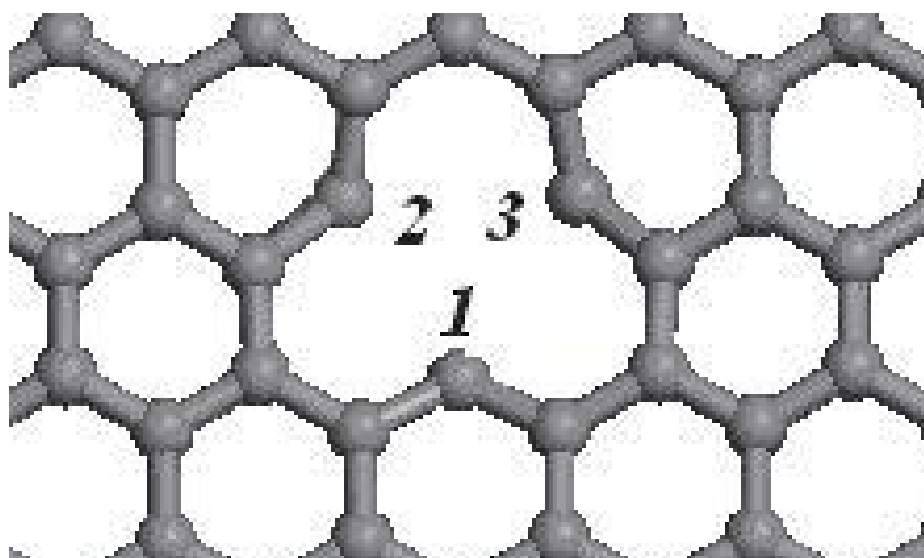


Рисунок 21 - зона вакансии в графеновом листе после оптимизации

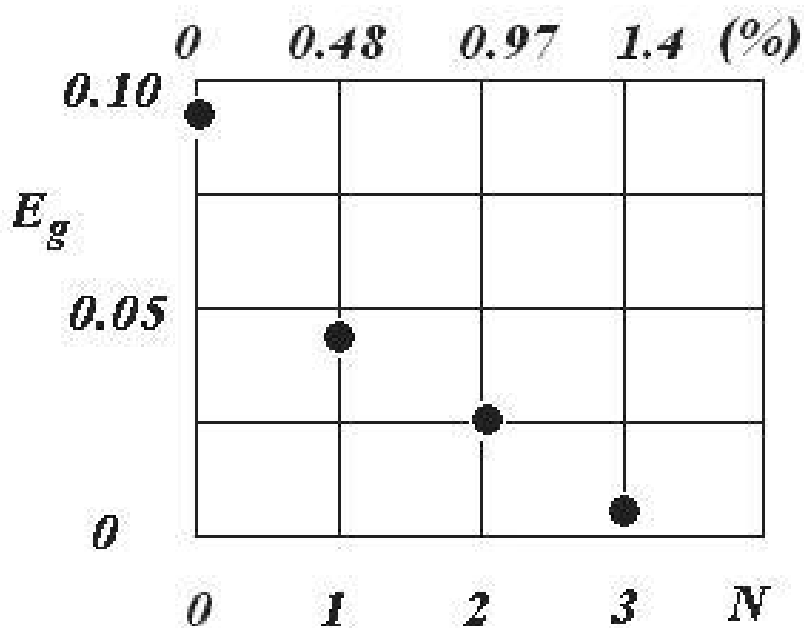


Рисунок 22 – зависимость ширины запрещённой зоны от количества вакансий в графене.

Размер графенового листа оказывает существенное влияние на процессы распространения и распределения энергии и плотность электронных состояний. Полученные нами результаты доказывают это и приведенный пример с вакансией в графеновом листе хорошо отражает зависимость ширины запрещенной зоны от количества имеющихся в нем вакансий.

2.3 Моделирование мостиковых дефектов в углеродных наноструктурах

Одной из первых рассматриваемых в данной работе моделей была простая конфигурация, которая состоит из листа графена и адсорбированного на его поверхности атома углерода. Предполагается, что в данном случае не возникает никаких химических связей между графеном и С атомом. Этот вид взаимодействия известен описывается силой Ван-дер-Ваальсового взаимодействия. Такие взаимодействия не учитываются большинством наиболее распространенных компьютерных методов, таких как линейная комбинация атомных орбиталей (МО ЛКАО) или теория функционала плотности (DFT). Поэтому в данной задаче был выбран метод молекулярной динамики, который считается эффективным методом изучения подобных систем. Для моделирования одного и двух атомных дефектов методом молекулярной динамики был построен лист графена состоящий из 78 атомов. Взаимодействие Ван-дер-Ваальса между адсорбированным атомом и графеном описывается хорошо известным потенциалом Леннарда-Джонса в традиционной форме. На рисунке 23 представлена одна из исследуемых дефектных конфигураций, которая чаще всего представляет собой один углеродный атом, адсорбированный на поверхности бездефектного листа графена. Максимальное значение энергии связи для одного адсорбированного атома составляет $E = -0,18$ эВ на расстоянии $Z = 0,25$ нм от плоскости графена. Важной характеристикой является также энергия углеродного атома в центральной точке графенового гексагона ($Z = 0$). Это положение является наиболее нестабильным с положительной энергией $E_0 = 11,4$ эВ.

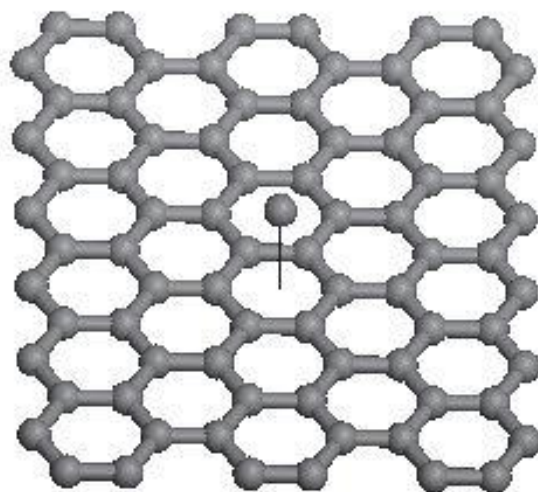


Рисунок 23 - модель дефекта состоящего из одиночного адсорбированного атома на поверхности графенового фрагмента

Показанный дефект важен в том отношении, что он может служить зародышевым элементом для последующего формирования кластера С-С, металл, другой элемент[46, с. 47]. На рисунке 24 представлена модель дефекта гантель - это конфигурация двух атомов углерода $d1$ и $d2$ симметрично расположенных над центром гексагона относительно графенового листа. Расчеты были сделаны методом молекулярной динамики с использованием потенциала Леннарда-Джонса. В начальном состоянии минимум энергии соответствует симметрично адсорбированным атомам по оси Z . Далее мы провели расчеты для смещенных относительно оси Z атомов. Результаты расчетов энергий связи для этих дефектов в зависимости от расстояния Z над центром шестиугольника представлены на рисунке 3.

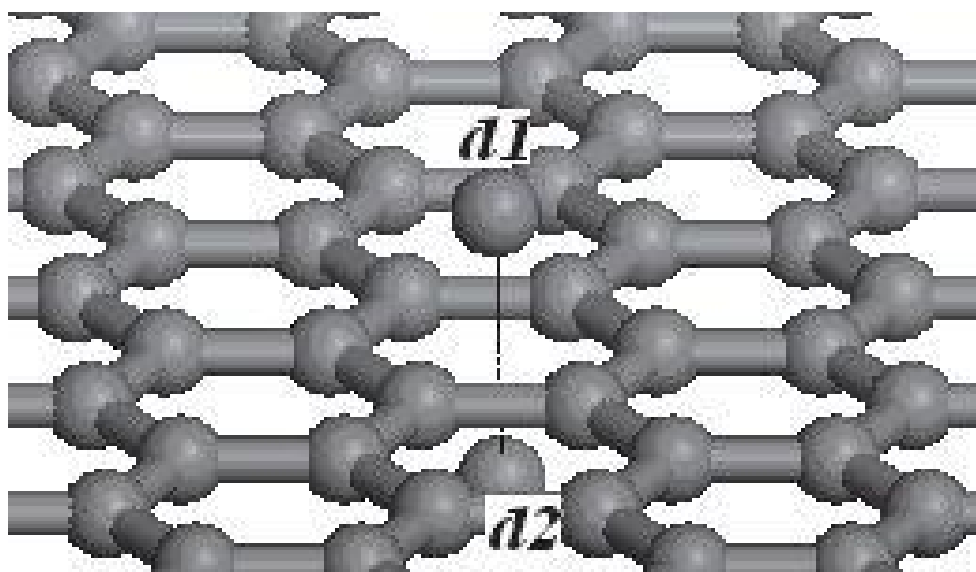


Рисунок 24 - модель дефекта типа гантель расположенного относительно графенового листа

Можно заметить, что существует интервал между примерно 2 и 3 ангстрем, который представляет минимум отрицательной энергии, что свидетельствует о существовании стабильно связанных состояний. Низкие значения энергии связи свидетельствуют о характере взаимодействия Ван -дер -Ваальса (рисунок 25).

Следующим шагом мы промоделировали и рассчитали энергетические и структурные характеристики 3D конфигурации дефекта представленного на рисунке 26. Этот сложный дефект включает в себя два атома углерода, как и в конфигурации гантель представленной на рисунке 23, расположенных симметрично относительно вакансии.

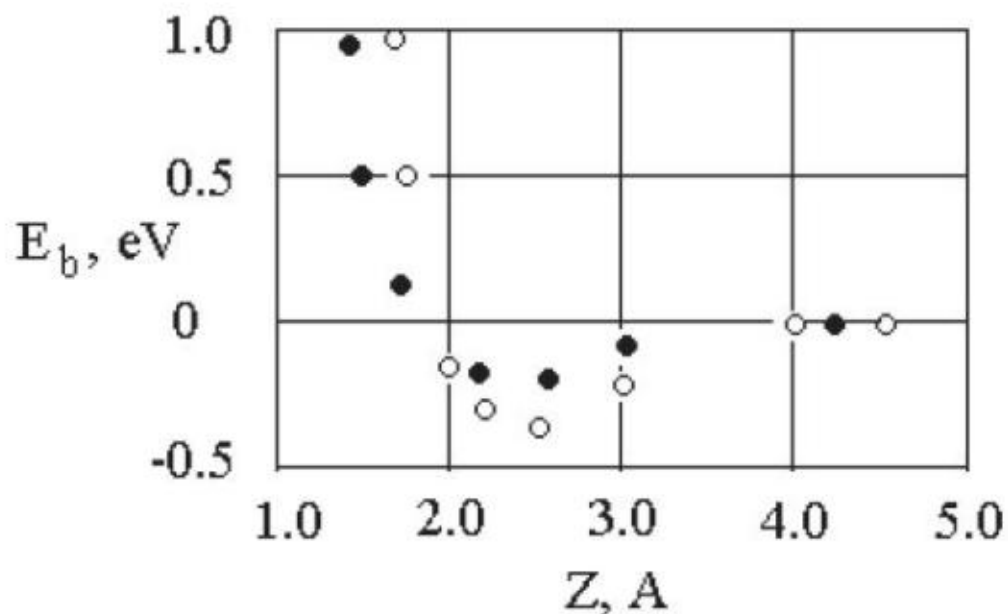


Рисунок 25 - Энергии для одного атома и дефект гантели как функция расстояния Z над центром гексагона. (Черные метки - одна конфигурация атома (см. рисунок 24), светлые метки - конфигурации гантели (см. рисунок 23))

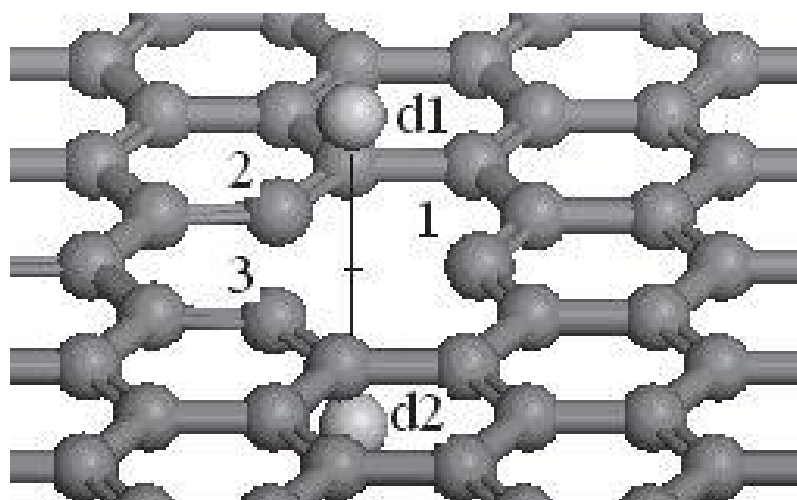


Рисунок 26 - Комплекс радиационных дефектов, включая вакансии и конфигурации гантели.

Но в данном случае два атома углерода ($d1$, $d2$) гантели химически связаны с свободными связям соседних с вакансией атомов. Как видно из графика на рисунке 27, существует прочная связь между ними [47, с.2011].

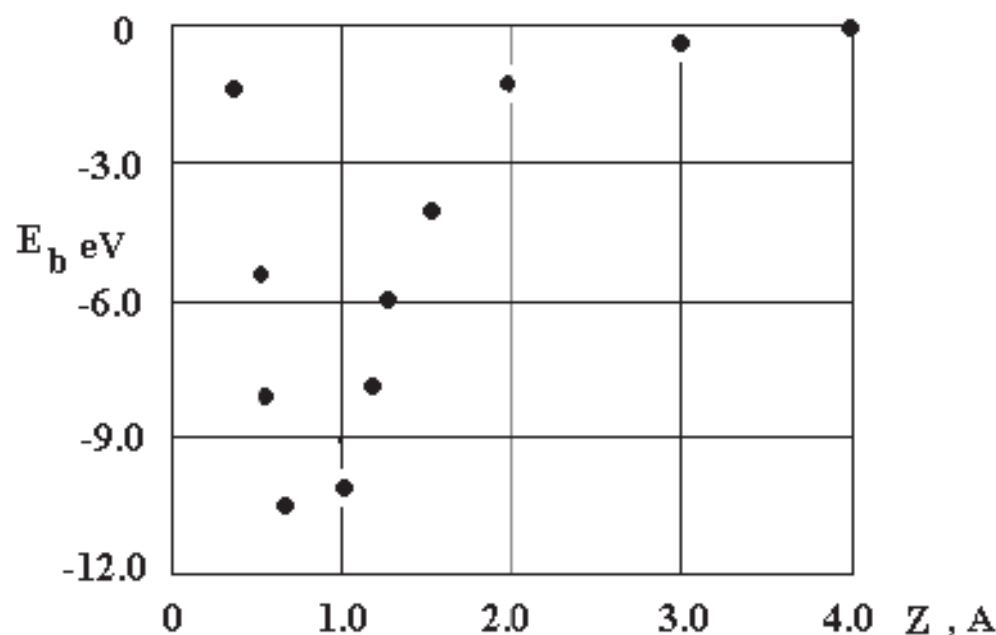


Рисунок 27 - Энергия связи для гантели, расположенной над вакансией в зависимости от расстояния Z от графена

Очевидно, что упругие свойства композиционных материалов и их однородность, имеют большое значение при их производстве. Значение E_b зависимости кривой от Z на рисунке 27 может быть использовано для оценки упругих характеристик дефектов С - С гантели вдоль графенового листа (при определенном напряжении сдвига). Можно заметить, что максимальная крутизна кривой вблизи точки $Z = 1,3 \text{ \AA}$. Численная оценка с помощью $\Delta E / \Delta Z$ в этой точке с малых сегментов дает значение 0,5 ТПа. Максимальная энергия связи гантели над релаксирующей вакансией имела значение больше -10,0 эВ и соответствующее расстояние между графеновой плоскостью и атомом гантели составило 0,7 \AA .

Хорошо известно, что двухслойный графен является одним из основных компонентов при производстве графеновых материалов в различных технологиях. Следовательно, это может играть важную роль в некоторых областях применения. В частности, двухслойные графеновые фрагменты могут быть использованы в производстве легких композитных материалов с высокой жесткостью и прочностью. Поэтому в работе были произведены расчеты для двухслойного графена (рисунок 28).

Для расчетов была создана АВ графитовая конфигурация. На рисунке 29 показано, что взаимодействие между неповрежденными графеновыми слоями имеет Ванн-дер-Ваальсовскую природу, без каких-либо признаков перекрытия электронных зарядов.

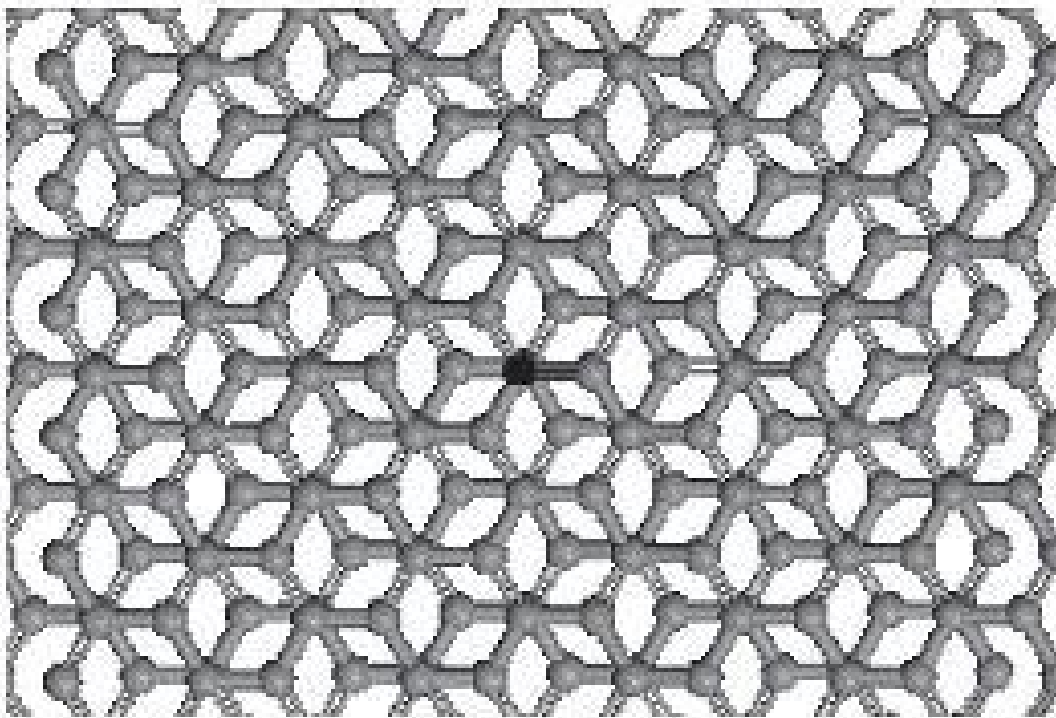


Рисунок 29 – АВ двухслойный графен используемый для построения сложных внутренних дефектов

Далее показаны и проанализированы результаты компьютерного моделирования и исследования мостиковых дефектов примененных к нанотрубкам. Созданные компьютерные модели устойчивых конфигурации мостиковых дефектов связывающие прочно между собой многостенные нанотрубки позволяют расширить их применения для композиционных материалов (Рисунок 30).

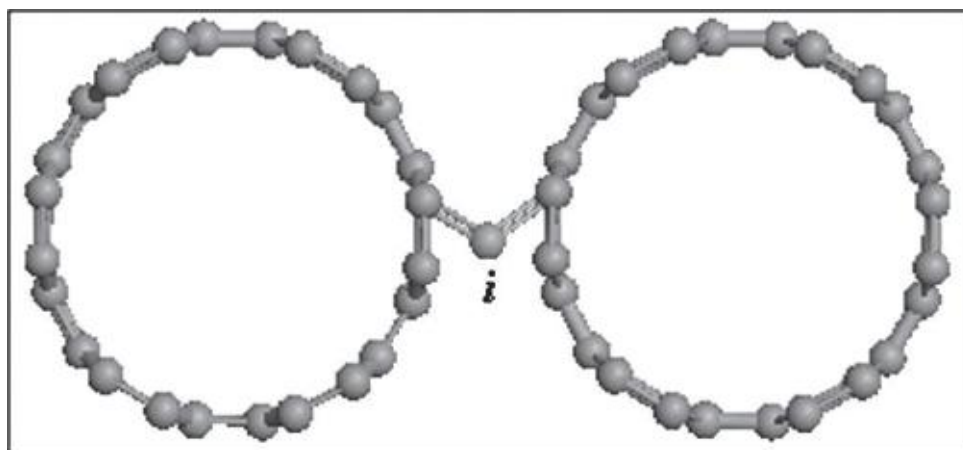


Рисунок 30 - Атомная конфигурация мостикового дефекта соединяющая две углеродные нанотрубки

Представленный пример на рисунке 31 показывает возможность создания мостиковых дефектов в двустенных нанотрубках посредством их радиационного облучения. Диаметры нанотрубок - (5, 0) для внутренней и (14, 0) для внешней. После образования мостикового дефекта между двумя стенками нанотрубки расстояние стало равным 3.5, что близко к расстоянию между слоями в графите.

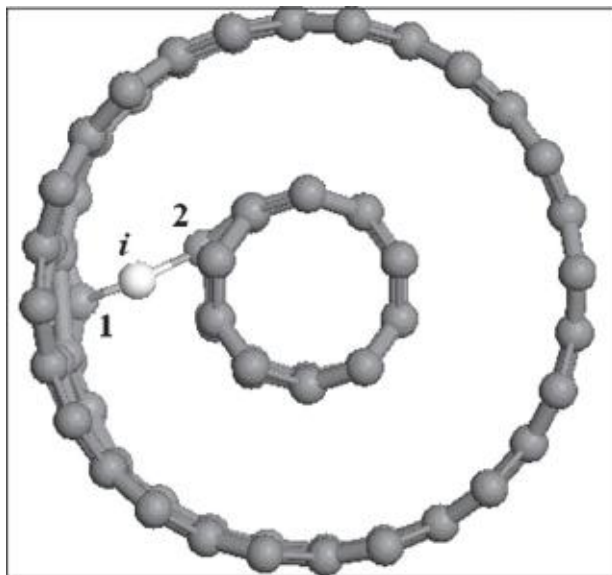


Рисунок 31 - Атомная конфигурация мостикового дефекта связывающего две стенки двухслойной нанотрубки.

Далее мы рассматриваем значительно более сложные типы стабильных радиационных дефектов. Они состоят из комплексов дефектов включающих в себя вакансии в графеновой структуре и внедрённые атомы углерода и других элементов. На ниже показанном рисунке представлена одна из типичных конфигураций, состоящая из двух вакансий, расположенных в графеновых слоях и внедрённого атома углерода между ними (рисунок 32).

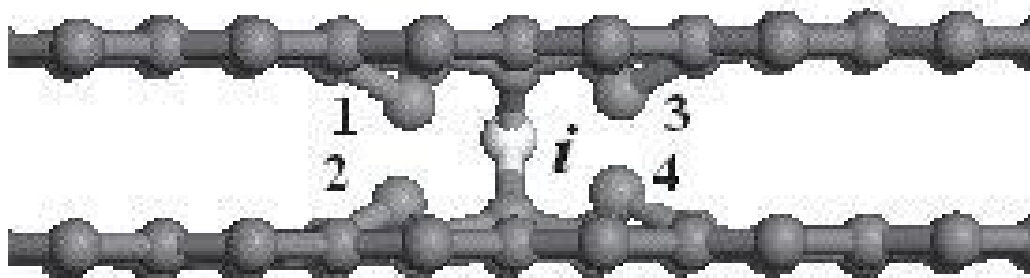


Рисунок 32- Комплексный мостиковый радиационный дефект соединяющий вместе графеновые слои.

Связанная атомная пара, которая была удалена путем создания парной вакансии, отмечена черным. Внедренный С-атом, вытесненный из структуры был помещен между листами графена. После процедуры релаксации был достигнут минимум полной энергии объемного дефекта. Важная особенность такого типа дефекта связана с тем, что он во первых жёстко связывает прочной ковалентной связью 2 графеновых листа, придавая им механическую жесткость, лишает их подвижности относительно друг друга, как это возможно в обычной графитовой структуре; во вторых, возникновение поперечных электронных мостиков, создает возможность поперечной электрической и тепловой проводимости, которая будет определяться концентрацией дефектов. Таким образом возникает тенденция к увеличению изотропности в тепловых и электронных свойствах слоистых плёночных углеродных наноструктур [48, с.111].

2.4 Влияние дефектов структуры на физические свойства углеродных наноматериалов

Облучение электронных устройств, основанных на графене, быстрыми электронами или ионами всегда сопровождается формированием атомных вакансий. Поэтому необходимо знать об изменениях электронных свойств графеновых фрагментов, которые будут подвержены облучению и о том, как они зависят от концентрации дефектов. Для таких оценок мы взяли достаточно большой фрагмент графена ($N=208$). Для предотвращения краевых эффектов при расчетах, свободных краевые связи углеродных атомов были связаны с атомами водорода (рисунок 33).

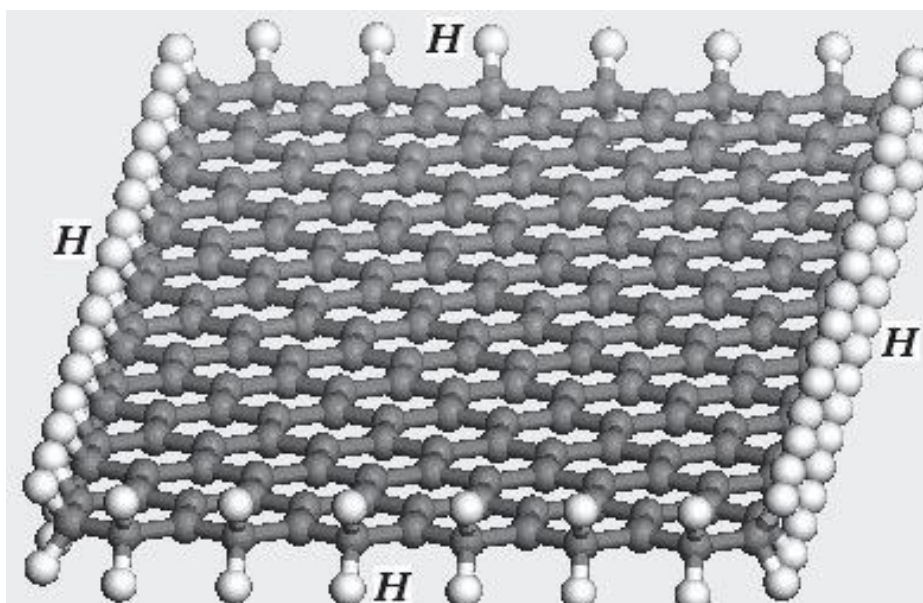


Рисунок 33 - Графен с ректификацией атомами водорода на границах

На рисунке 34 представлено распределение электронного заряда для конфигурации графена с 3 единичными вакансиями. Очевидно, что данные для E_g представленные на рисунке 35, отражают эффект ограниченного размера графенового фрагмента (так называемый размерный эффект), поскольку бесконечный графен (начальное состояние $N=0$) представляет собой собственный полуметалл с $E_g=0$ [49, с.1265].

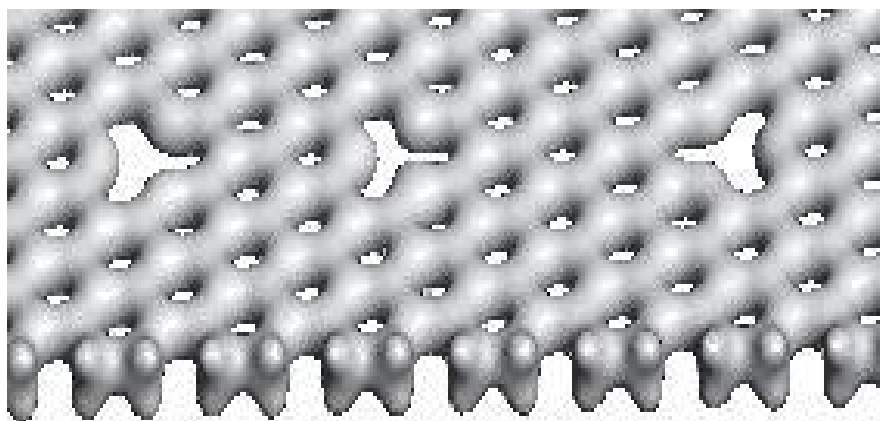


Рисунок 34– Графен с 3 единичными отдельными вакансиями в структуре

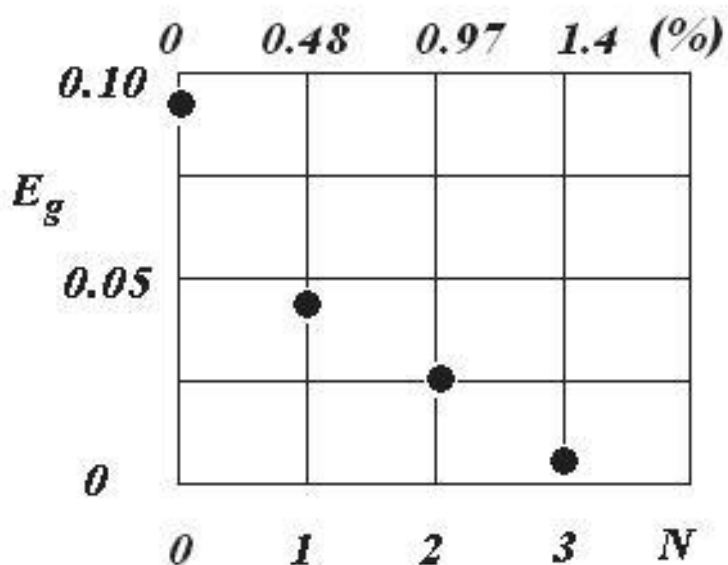


Рисунок 35 – Значение $E_g = \text{HOMO} - \text{LUMO}$ как функция концентрации вакансий в графеновом фрагменте

Графен является практически идеальным проводником электрического тока, что создает препятствие для его использования при создании электронных наноустройств и полупроводниковых нанозаполнителей. Очевидно является необходимым создание в нём контролируемой запрещённой зоны. Эта задача является в настоящее время первостепенной для исследователей и технологов во многих ведущих лабораториях мира. Эта, так называемая, функционализация графена может быть реализована различными методами. Например: радиационным воздействием, что не всегда практически выполнимо при контролируемых условиях, или деформацией, что также не всегда приводит к нужному результату. В работе Sofe [42, с. 220], было предсказано существование стабильного соединения графена с водородом и было показано, что возникающая в этом соединении запрещённая зона характерна для диэлектрического материала. Важным моментом этой работы было то, что ширина запрещённой зоны должна была зависеть от уровня гидрогенизации. Первое экспериментальное подтверждение было получено в 2009 году (Элиас и др.). В настоящее время известно возможность функционализации графина различными методами, но использование технологии гидрогенизации представляется по многим характеристикам наиболее удобным технически.

Добавление атомов водорода к графену позволит получать на нем регионы графана. Подобными регионами диэлектрика можно, например, разделить лист исходного материала на множество проводящих полос. На рисунке 36 приведена модель фрагмент графана chair: идеальная конфигурация. В данной модели все граничные связи закрыты водородом чтобы избежать влияния краев на расчет электронных свойств.

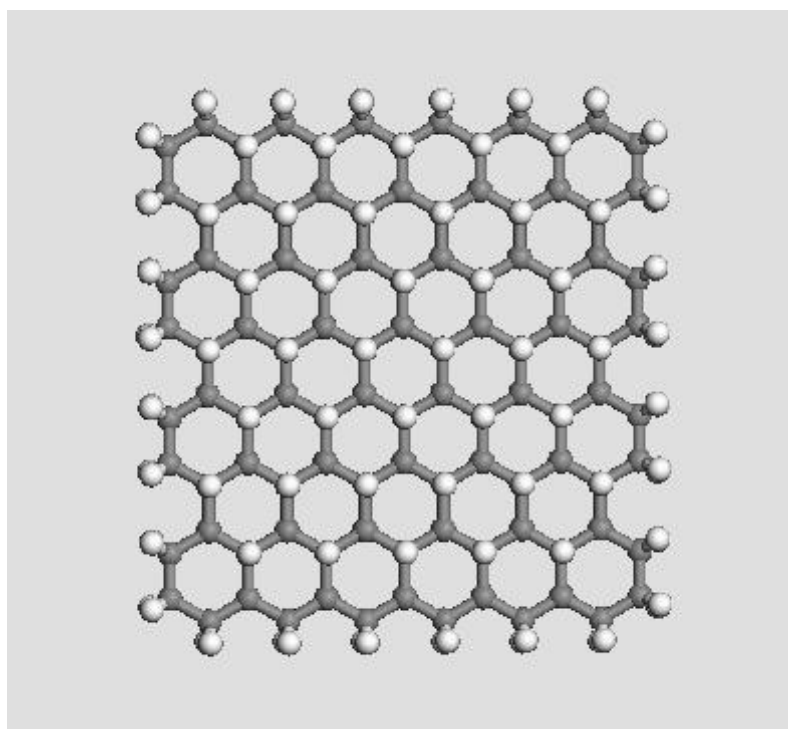


Рисунок 36 – модель наводороженного графена (модель графана)

Далее на рисунке 37 показана модель распределения электронного заряда. Способности вакансий графена, чтобы связать атомы других элементов химическим способом впервые были проверены путем моделирования и расчета дефекта вакансии с занятыми свободными связями атомами водорода, которая была выполнена для гидрированного графена («cheir» - Графан) структуры (рис 2.20). Наши расчеты показали, что зона вакансии может служить в качестве места с высокой концентрацией водорода. В этом случае зона вакансии показала несимметричный режим деформации: расстояния между атомами: $C1-C2 = C2-C3 = 2,72 \text{ \AA}$, $C1-C3 = 2,55 \text{ \AA}$ Результаты расчетов энергии связи атомов H, склеивание на вакансии представлены на рисунке 2.22. Эти данные свидетельствуют, что значение энергии связи зависит от общего числа атомов водорода, расположенных на вакансии. Можно заметить, что энергия имеет четко определенные минимум при значении $N = 3$.

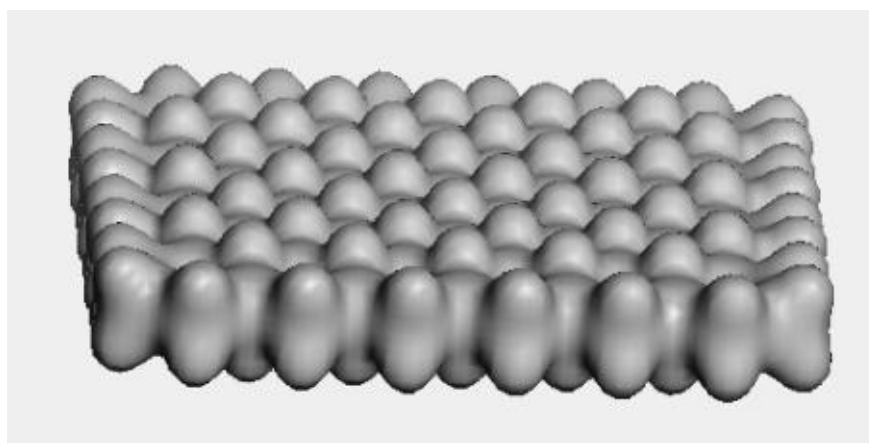


Рисунок 37 - Распределение электронного заряда на графене при плотности $0.2 \text{ эл} / \text{\AA}^3$

Рассмотрим вариант построения модели гидрогенизации структуры с вакансией. На рисунке 38 отмечены расстояния между соседними атомами в вакансии.

После оптимизации по энергии вакансия увеличивается в размерах, что видно из приведенного рисунка. После оптимизации по энергии графан несколько деформировался – центральная часть с вакансией выдувается. Зона вакансии расползается (рисунок 39). Параметр исходного гексагона 2.46 \AA увеличился до 2.7 \AA . Энергия образования вакансии 6.2 эВ . Как можно заметить при образовании такого типа вакансии на неё может прикрепиться большее количество атомов водорода. Это свидетельствует о том, что вакансионный дефект увеличивает ёмкость графена по отношению к водороду, соответственно увеличиваются адсорбционные свойства графена (рисунок 40).

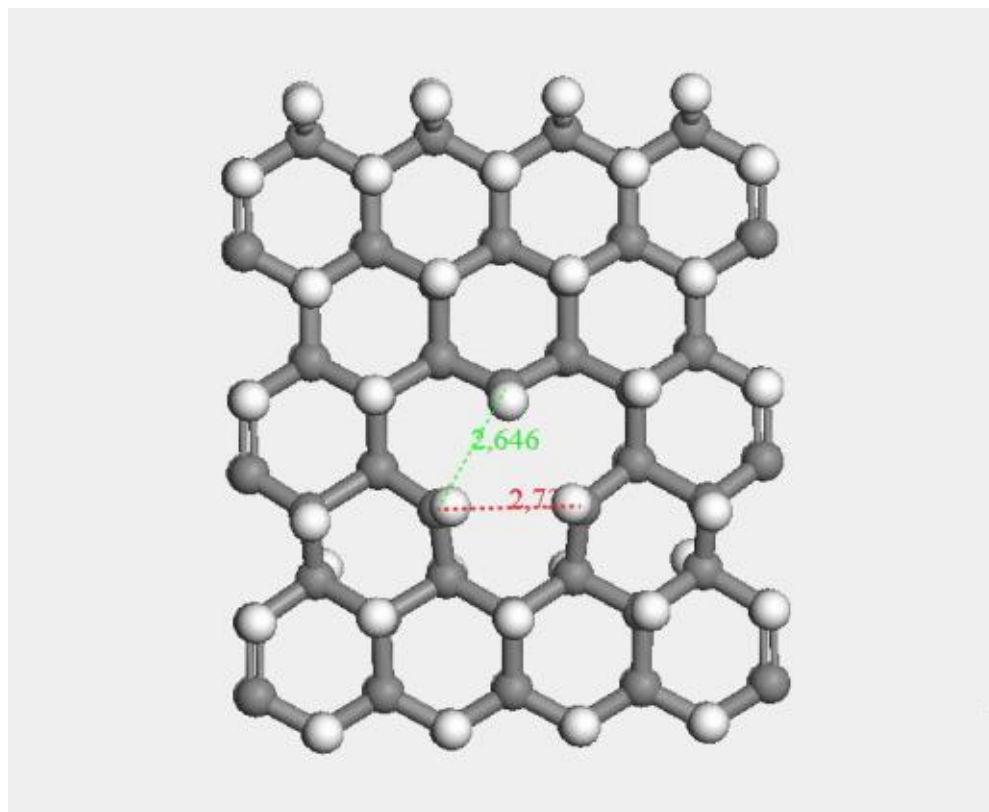


Рисунок 38 – вакансии в графене, где свободные углеродные связи заняты атомами водорода

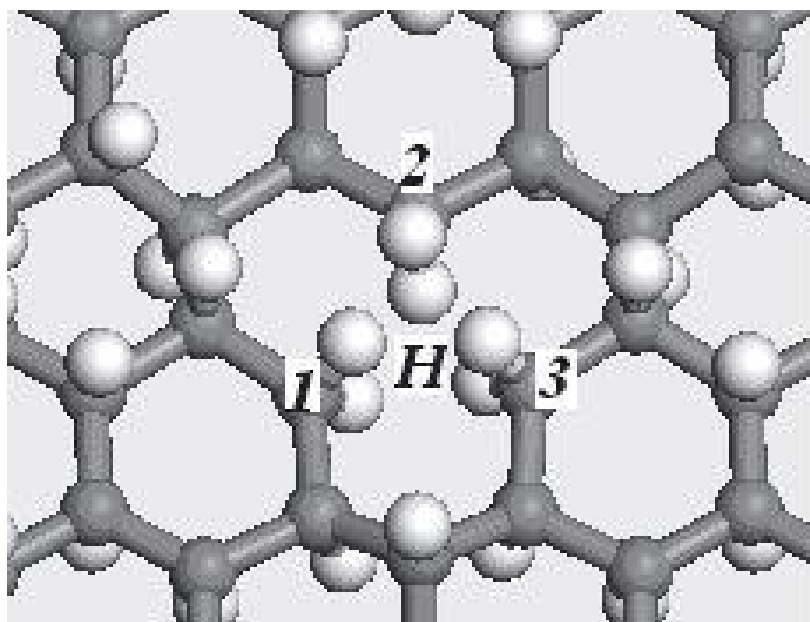


Рисунок 39 - Графан с 6 атомами водорода на вакансиях

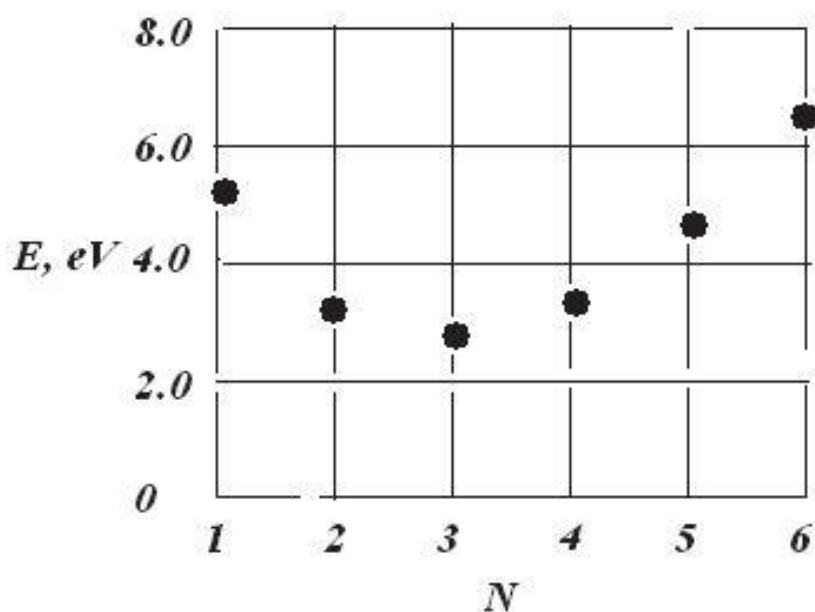


Рисунок 40 - Зависимость водорода - вакансии энергии от общего числа N изатомов водорода, связывающие с вакансией

Распределение заряда в графене (Рисунок 41), содержащем вакансию, при плотности электронного заряда 0.02 эл./ \AA^3 . Видно, что для этих электронных энергий образование вакансии не является существенным. Форма электронного облака не меняется.

Распределение электронного заряда в графене, содержащем вакансию, при плотности 0.8 (Рисунок 41), которая близка к плотности в ковалентных связях. Здесь уже видно существенное изменение в распределении электронного заряда на поверхности графена при занятых свободных связях [50, с. 2079].

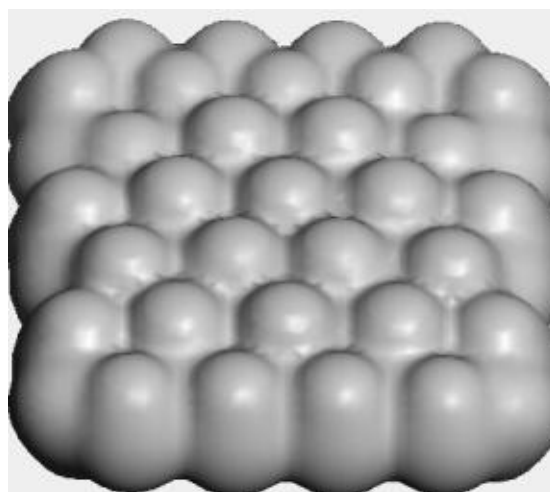


Рисунок 41 – плотность распределения заряда в графене

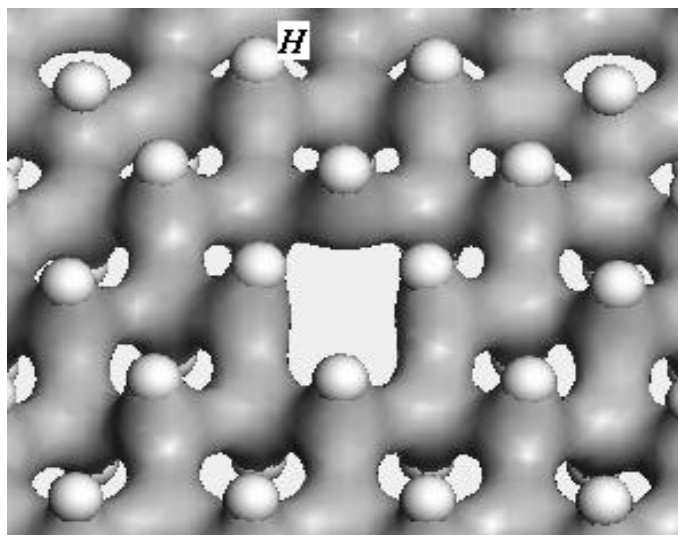


Рисунок 41 – плотность распределения электронного заряда в графене содержащем вакансию с занятыми свободными углеродными связями атомами водорода

2.5 Моделирование гидрогенизации графена, содержащего вакансию

При моделировании графенового листа большего размера краевые оборванные связи оказывают большое влияние на физические процессы, которые мы можем задать в программе. Ввиду этого свободные связи занимаем атомами водорода и далее создаем вакансию, где также оборванные связи заняты атомами водорода (рисунок 42). Это позволяет избежать в расчетах значительной погрешности, связанной с влиянием свободных связей при ограниченном размере углеродной плоскости.

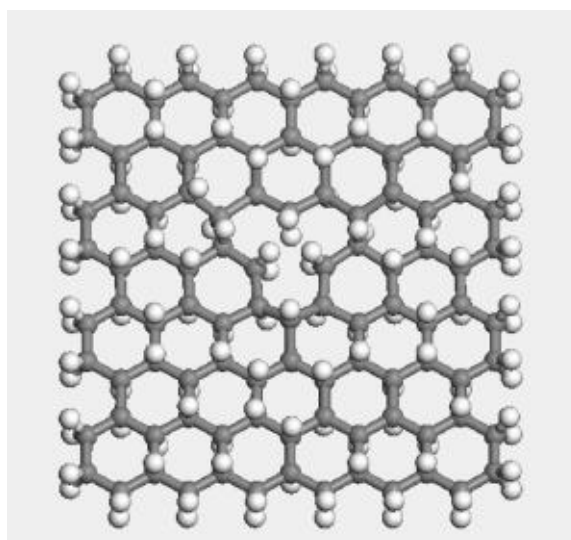


Рисунок 42 - Графан с вакансией после оптимизации. $1-2 = 2-3 = 2.72 \text{ \AA}$,
 $1-3 = 2.55 \text{ \AA}$

Видно, что на вакансии могут адсорбироваться 6 атомов водорода, вместо одного который был связан с удаленным атомом углерода. Это свидетельствует о возможности увеличения емкости по водороду графеновой структуры с дефектами типа вакансий. Энергия связи атомов водорода на вакансии меняется в зависимости от чисел заполнения : отрыв 1-го атома 5.1 эв, 2-го атома : 5.4 эв, 3-го : 2.7 эв, 4-го: 3.3 эв, 5-го: 4.3 эв, 6-го: 6.2 эв (рисунок 43).

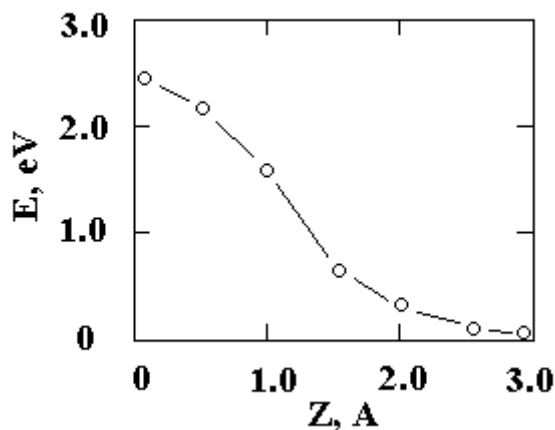


Рисунок 43 - Потенциальный барьер при прохождении атома Н сквозь центр гексагона в кластере графана (Z – расстояние атома Н от плоскости графена, расположенной в $Z = 0$)

2.6 Создание металл-графен композита после радиационного облучения

Хорошо известно, что графен и несколько слоев графена (FLG), как и в случае углеродных нанотрубок может быть использован в качестве элементов арматуры в производстве композитов на основе различных матриц. Более того, многие важные физические свойства материала (в частности, электрической и тепловой проводимости, магнитных характеристик и так далее) могут быть изменены и улучшены с помощью графена и FLG в качестве наполнителя. Как было отмечено выше, многие трудности, связанные с приложениями графена происходят из его SP² электронной структуры. Другими словами, электронная структура идеального графена часто приводит к очень низкой энергии связи между поверхностью графена и атомами многих металлов. Это один из препятствий для изменения и применения графена в производстве композитных материалов. В наших недавних работах мы предложили использовать в композиционных материалах углеродные наноструктуры после их радиационной модификации, или FLG облученные быстрыми электронами или ионами. Создание специального вида мостиковых дефектов может быть рассмотрено в качестве эффективного технологического инструмента приводящего к существенному изменению физико-механических свойств композиционных материалов, наполненных углеродными наноструктурами.

Бериллий, алюминий и их сплавы в настоящее время очень важные материалы для разработки новых композитов, особенно в областях, где сочетание легкости и высокой прочности, необходимых, например, -

транспортных систем и аэро-космических технологий. Таким образом, мы сосредоточились на изучении возможного производства композиционных материалов на основе Be и Al матриц, с помощью FLG в качестве армирующего элемента. Мы полагаем, что радиационные дефекты могут существенно улучшить способность к связыванию графена с атомами легких металлов за счет появления дополнительных химических связей. К сожалению, прямое экспериментальное изучение таких наносистем с дефектами и операций с ними в атомном масштабе вряд ли может быть выполнено сегодня, даже в лабораториях на оборудовании с высоким уровнем точности [51, с.307].

На рисунке 44 показаны типичные положения с высокой симметрией атомов металла на поверхности идеальной структуры. Во всех случаях энергии связи близки к нулю. Композит Be – графен. Мы промоделировали структурный композит на основе берилиевой матрицы и графена. Была представлена устойчивая конфигурация с минимумом полной энергии атома Be, помещенной в плоскости листа графена в зону вакансии. Как видно из рисунка 2.30, что зона вакансии по существу симметрично увеличена и все три длины связей равны - 1,7 Å. Рисунок 44 представляет конфигурацию Be - гантели, размещенной в зоне вакансии. Равновесное расстояние между атомами Be составляет 2,5 Å, энергия порядка 2,9 эВ.

Конфигурации для атомов Be, связанных с вакансией а) стабильная позиция отдельного атома Be на графене в плоскости графена, энергия связи составляет 2.6 эВ; б) конфигурация возникшая из первоначально плоского кластера атомов Be над зоной вакансии, после оптимизации по энергии. Энергия связи кластера с графеном 7.2 эВ. с) рассчитанное распределение электронного заряда в области кластера при плотности $0.2 \text{ el} / \text{\AA}^3$.

Рисунок представляет собой схему оценки упругих характеристик дефекта с участием гантели Be в вакансии (рисунки 45-47. Значение модуля упругости для направления "К" вправо на рисунке 45 рассчитывали как 0,05 ТПа и 0,02 ТПа в перпендикулярном направлении [52].

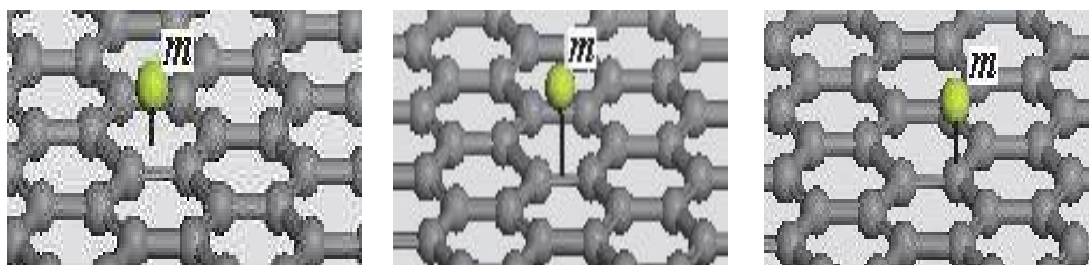


Рисунок 44 - Типичные положения с высокой симметрией атомов металла на поверхности идеальной структуры графена.

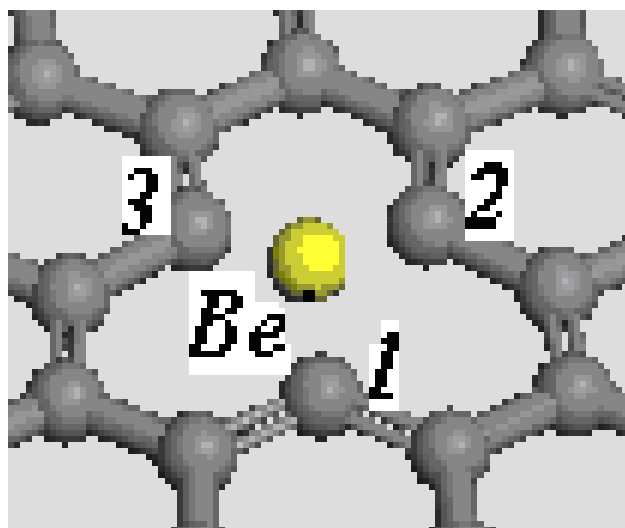


Рисунок 45 – Пример расположения атома Be в зоне вакансии в графене

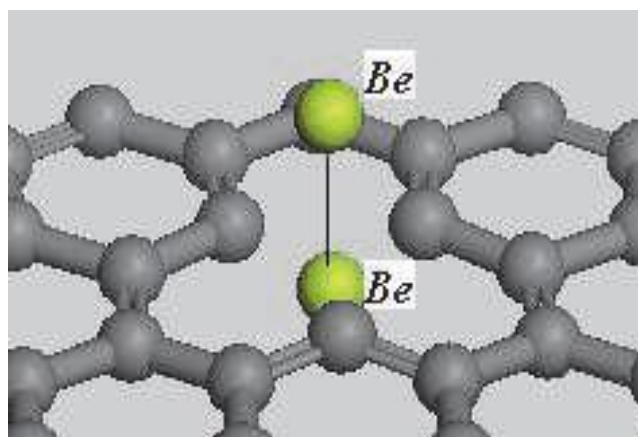


Рисунок 46 – Пример расположения гантели Be в зоне вакансии в графене

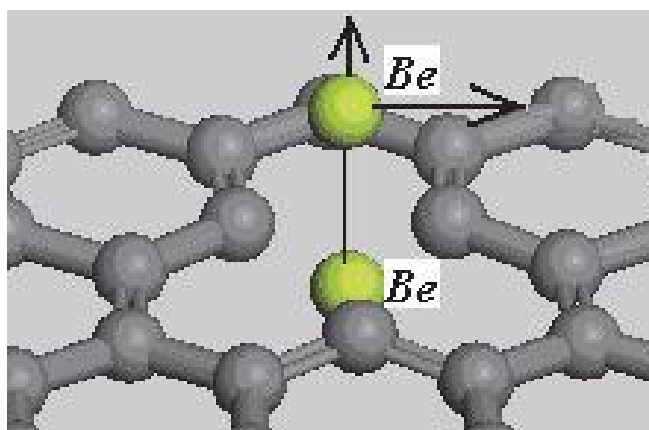


Рисунок 47 – Модель Be-гантели внутри вакансии в графене (стрелками показаны рассчитываемые направления для модуля упругости).

Композит Al – графен. Мы также проводили моделирование структурных композитов на основе алюминиевой матрицы и графена. Была представлена устойчивая конфигурация с минимумом полной энергии атома Al, помещенной в плоскости листа графена в зону вакансии. Как видно из рисунка 48, что зона вакансии по существу симметрично увеличена со всеми тремя длинами связей, которые равны 1,7 Å. Рисунок 49 представляет конфигурацию Al - гантели, размещенных на вакансии. Равновесное расстояние между атомами Al составляет 2,5 Å, энергия порядка 2,9 эВ. Очень интересный и важный результат для технологических приложений по производству композиционных материалов на основе матрицы Al с наполнителем графена показывает вычислительная модель на рисунке 48. Можно увидеть, что атомы Al могут быть химически присоединены к мостиковому дефекту. Можно также увидеть существенную деформацию графеновых листов вокруг зоны дефекта. Энергия внедренного атома углерода в этой конфигурации была равна -9,3 эВ. Результаты моделирования комплексной конфигурации мостиковый дефект – атомы алюминия, которые здесь рассматриваются как зародыши более крупных кластеров. Видна заметная деформация графена вблизи мостикового дефекта. Энергия связи атома алюминия с зоной дефекта составляет около 2 эВ. Далее было проведено моделирование более сложной конфигурации мостиковый дефект – кластеры алюминия.

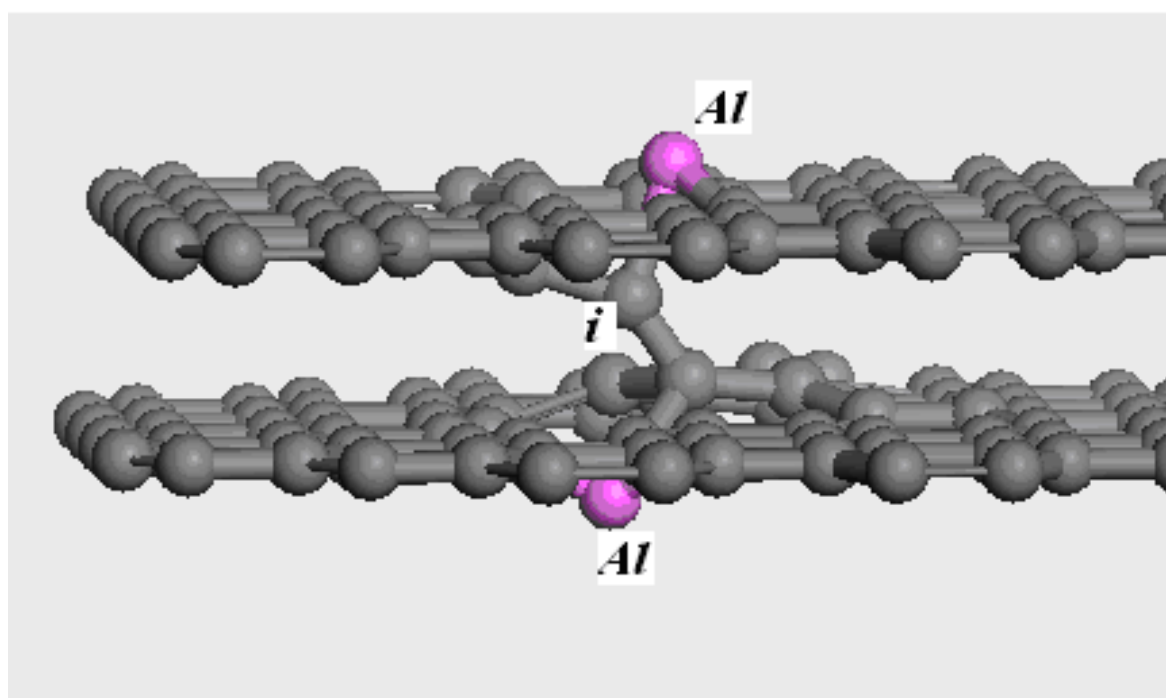


Рисунок 48 – Модель двух слоев графена связанных мостиковым дефектом с адсорбированными атомами алюминия

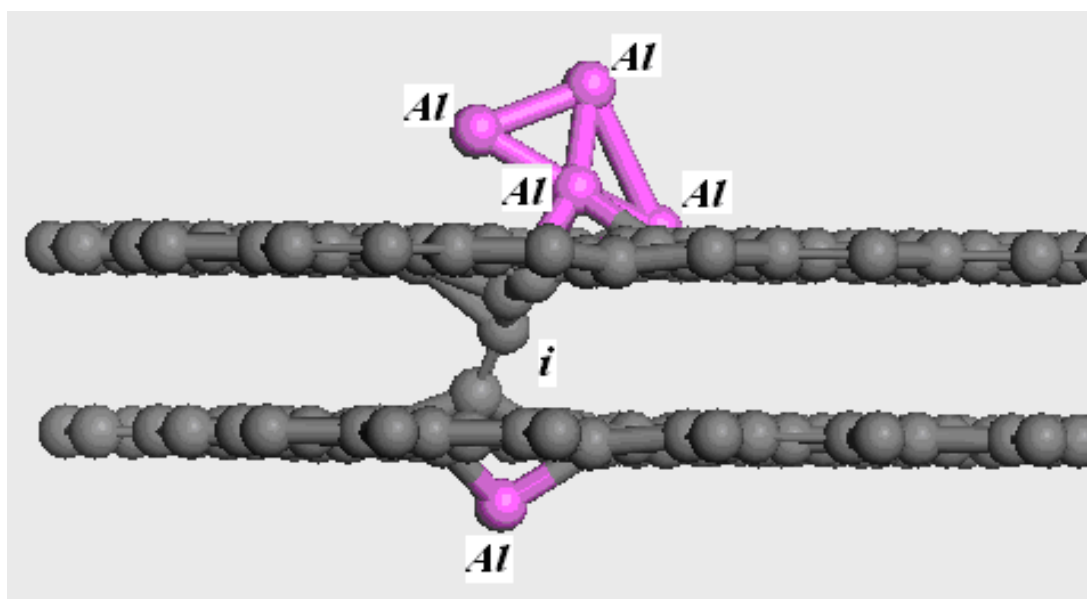


Рисунок 49 - Модель двух слоев графена связанных мостиковым дефектом с адсорбированными кластерами алюминия

Энергия связи атома алюминия со структурой дефектов порядка 2 эв. Таким образом, расчеты показали возможность формирования крупных кластеров металла на поверхности, модифицированной дефектами. Это позволяет рассчитывать на возможность использования радиационно-модифицированных углеродных наноструктур для создания новых типов композитных материалов [52, с. 118].

3 ЭКСПЕРИМЕНТЫ С РАДИАЦИОННОЙ МОДИФИКАЦИЕЙ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

Хорошо известна способность углерода образовывать связи с разнообразными электронными конфигурациями: sp , sp^2 и sp^3 . К хорошо изученным аллотропным формам (графит и алмаз) в последние два десятилетия прибавились фуллерены, нанотрубки и графен. Все эти углеродные материалы прекрасно вписались в развивающиеся очень быстрыми темпами нанотехнологии. Все их уникальные, перспективные свойства в последнее десятилетие проявлялись с максимальным эффектом именно в применении к наномасштабным материалам и устройствам. В связи с этим, интерес к углеродным наноматериалам, устройствам на их основе и стремление к их эффективному использованию является характерным для исследователей [53, с. 20].

Графен, несмотря на его недавнюю экспериментальную историю [54, с. 26], благодаря уникальным электронным и механическим свойствам, привлекает внимание учёных и является предметом интенсивных лабораторных и теоретических исследований. Для многих специалистов уже стало очевидным, что в ближайшем будущем он может заменить кремниевую электронику и стать основой электронных нанотехнологий. Поэтому целью многих исследований становится разработка основ технологий, которые позволяют с хорошей воспроизводимостью уверенно получать и исследовать достаточно большие образцы графена. До недавнего времени обнаружение графеновых слоев практически сводилось к использованию Раман-спектроскопии [55, с. 118, 56, с. 183], однако, практическая реализация этого метода даже в некоторых фирменных приборах далека от совершенства, что затрудняет обнаружение и исследование графеновых фрагментов. В связи с этим, можно отметить, что в нашей недавней работе [57, с. 187401] был предложен новый чувствительный метод обнаружения графеновых слоев с использованием EDS спектроскопии. Кроме того, в этой работе показано появление радиационных дефектов в графене при энергии первичных электронов 1keV. Это согласуется с результатами работы [58, с. 97], где было обнаружено возникновение структурных дефектов в графеновой структуре при обычном SEM исследовании.

Интересным объектом исследований являются также алмазные наноструктуры, которые являются перспективными для производства различных электронных датчиков с уникальными свойствами, регистрирующих приборов, создания композитных материалов и т.д. Получение таких наноструктур в больших масштабах является одним из ключевых моментов создания целого направления современных нанотехнологий.

Очевидно, что электронные устройства и материалы на основе наноалмазных и графеновых элементов могут быть перспективны для применений в условиях внешнего облучения, например, в космосе. Следовательно, исследование их радиационной устойчивости, т.е. стабильности

свойств в условиях облучения и способности к целенаправленной модификации свойств путем облучения быстрыми электронами или ионами становится весьма актуальной задачей.

Кроме того, следует отметить, что все более заметную роль в исследованиях обозначенных выше углеродных наноструктур играет компьютерное моделирование, которое позволяет получить детальную информацию об их свойствах и поведении в условиях различных внешних воздействий, в частности, в условиях облучения [55, с. 120, 56, с. 190].

В связи с этим, одной из целей нашей работы было определение оптимальных условий, благоприятных для получения определенных типов углеродных наноструктур методом ионно-плазменного магнетронного напыления. Особенность метода в том, что в процессе формирования исследуемой структуры происходит одновременно ее повреждение атомами, приходящими от мишени.

3.1 Эксперименты с получением углеродных пленочных наноструктур на различных подложках

В данной работе приведены некоторые результаты по получению, исследованию и компьютерному моделированию углеродных наноструктур на подложках из поликристаллической меди и монокристаллического кремния. Использовались подложки высокой степени полировки и хорошей очистки. Подготовка и подбор необходимых параметров подложек оказали существенное влияние на полученные результаты.

Полученные образцы были исследованы с использованием рамановской и электронной микроскопии. Спектры КР, полученные при одинаковых условиях, показали наличие на поверхности подложек монокристаллических алмазных наноразмерных фрагментов. Наблюдаемые на подложках меди (рисунок 50, а) и кремния (рисунок 50, б) пики КР показали наличие 2 фаз углерода sp^2 и sp^3 .

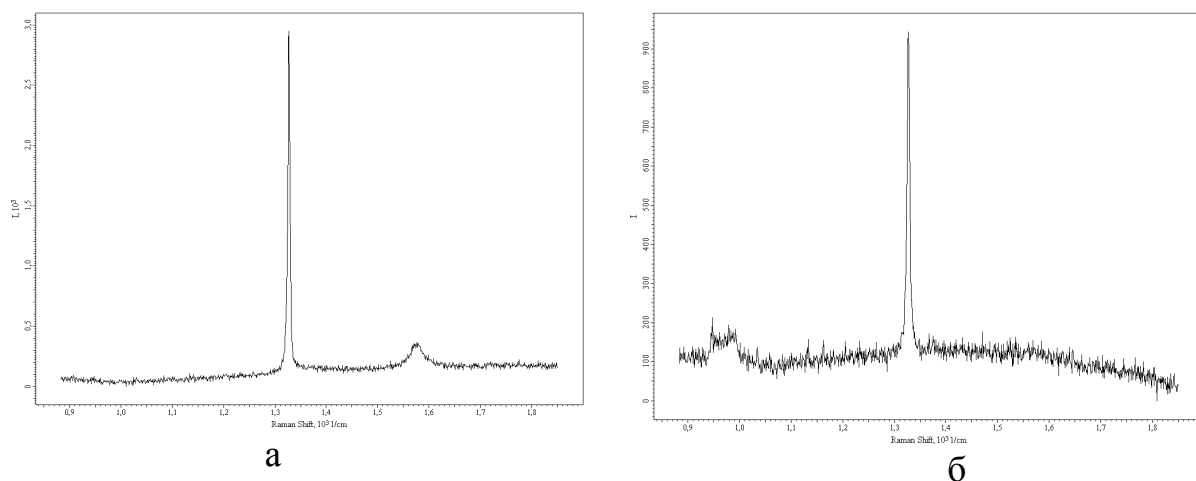
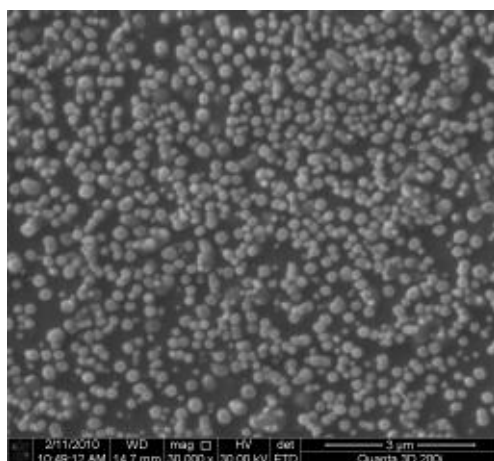
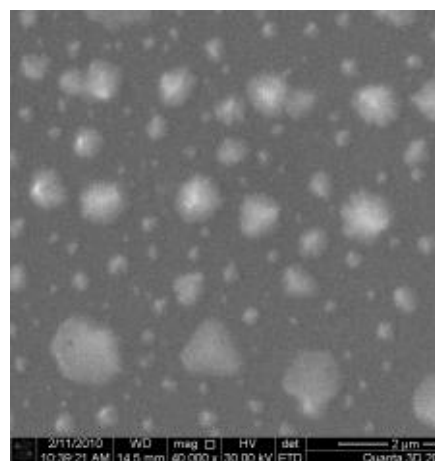


Рисунок 50- Спектры КР наноалмазных структур на медной и кремниевой подложках.

Результаты полученные на электронном микроскопе позволяют судить о морфологии, структуре и распределении углеродных фрагментов на поверхности меди (рис. 51, а) и кремния (рис. 51, б). Снимки сканирующей электронной микроскопии позволяют оценить средний размер и плотность распределения монокристаллических алмазных наноразмерных включений. Из чего стало понятно, что средний размер наноалмазов на меди оказался немного меньше, чем на кремнии, а плотность распределения кластеров на металле была в 5 раз выше, чем на полупроводнике.



а



б

а-Сu, б- Si

Рисунок 51 Типичные наноструктуры, сформировавшиеся на подложках

Была обнаружена радиационная модификация на ультратонких слоях графита после низкоэнергетического 1keV, SEM исследования. Этот факт подтвержден наличием D-пика в Раман-спектре, отвечающего за разупорядочение в системе.

3.2 Компьютерное моделирование углеродных наноструктур на различных подложках

Нами были также проведены модельные расчеты некоторых типичных возникающих наноструктур, которые позволили оценить их энергетические и структурные особенности. Расчеты проводились методом МО-ЛКАО ССП.

На рис.52 показана простая кластерная модель, иллюстрирующая возможность формирования сложной аморфной структуры из элементарных фрагментов со структурой алмаза (D) и графена (G).

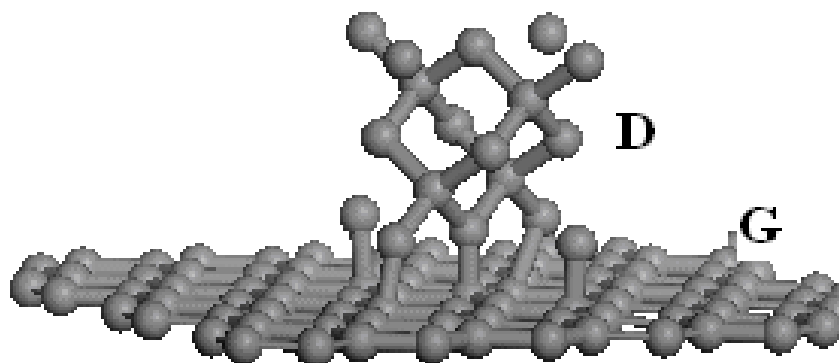


Рисунок 52- Модель типичной аморфной структуры на основе фрагментов наноалмаза и графена

На рис. 53 представлена компьютерная модель кластера, состоящего из фрагмента алмаза, расположенного на поверхности медной подложки, которая для облегчения расчета представлена двумерной структурой. Видно, что имеет место удачная близость параметров решеток: для FCC решетки алмаза 3.55 Å, параметр решетки Cu – 3.61 Å. Рис. 54 - а) иллюстрирует распределение электронного заряда в кластере D – Cu, которое подтверждает возможность образования прочной связи между наноалмазом и медной подложкой. Показанное распределение заряда соответствует расстоянию от наноалмаза до поверхности подложки $Z = 1.2$ Å.

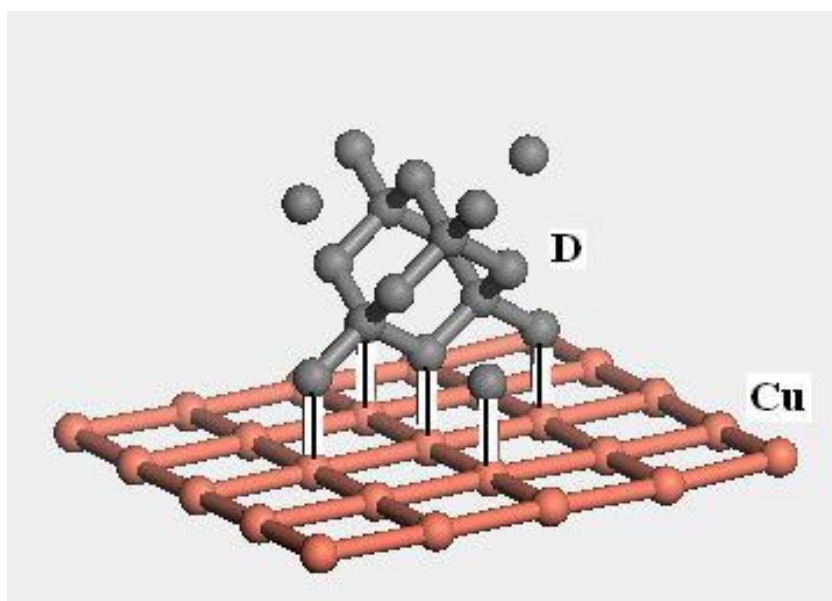
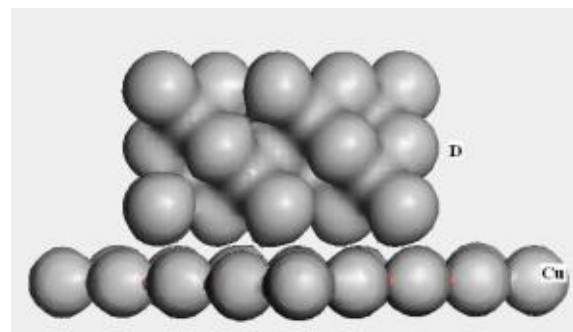
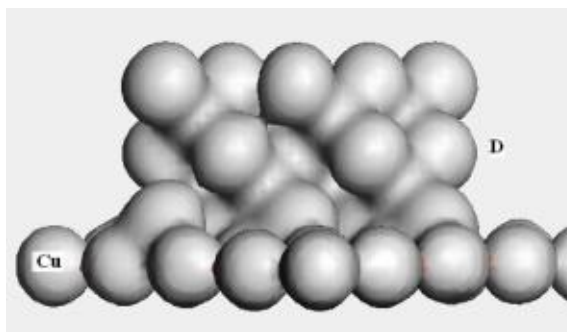


Рисунок 53 - Рассчитанная конфигурация возможного расположения нанофрагмента алмаза на поверхности Cu



а- D – Cu, б-) при увеличении расстояния от подложки более чем до 1.6 Å
Рисунок 54- распределение электронного заряда в кластере

При этом энергия связи фрагмента с подложкой составляет 16.5 эв. Видно, что плотность электронов в связях фрагмент – подложка соизмерима с плотностью в самом фрагменте. Это свидетельствует о том, что фрагмент действительно прочно связан с подложкой.

Рис.54,б показывает возможность нарушения соединения между фрагментами (откалывание) при увеличении расстояния от подложки более чем до 1.6 Å.

3.3 Эксперименты с радиационной модификацией углеродных наноструктур.

До недавнего времени возникали трудности в получении и обнаружении образцов на металлических подложках. Среди подложек, использованных нами в работе, наибольшее применение получили диэлектрические подложки, так как наиболее тонкие и большие по размеру образцы были получены именно на диэлектрических поверхностях. Обнаруженные на оптическом микроскопе наиболее тонкие образцы были проанализированы и исследованы методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. Из литературных данных известно, что по КР спектрам можно различить графен (монослой атомов углерода), 2, 3 и более слоёв графена.

Для первичного обнаружения графена и ультратонких слоев графита используются методы оптической микроскопии, к сожалению, это во многих случаях затруднено в связи с высокой оптической проницаемостью материала, порядка 96%-98% на кремниевой подложке [59, с. 18]. На рисунке 55 приведена оптическая микрофотография графеновых фрагментов на стеклянной подложке. Легко заметны области разной прозрачности, которые можно различить по контрасту. Стеклянные подложки оказались очень удобными как для высаживания, так и для нахождения на их поверхности графена и ультратонкого графита. Наиболее прозрачные фрагменты являются самыми тонкими. Область, отмеченная стрелочкой на рисунке 56, представляет собой

несколько слоёв графена. Это подтверждено результатами раман спектроскопии (рисунок 56). Чтобы определить однослойный графен нам пришлось провести ряд измерений с использованием разного типа подложек и оптических фильтров, для изменения цвета.

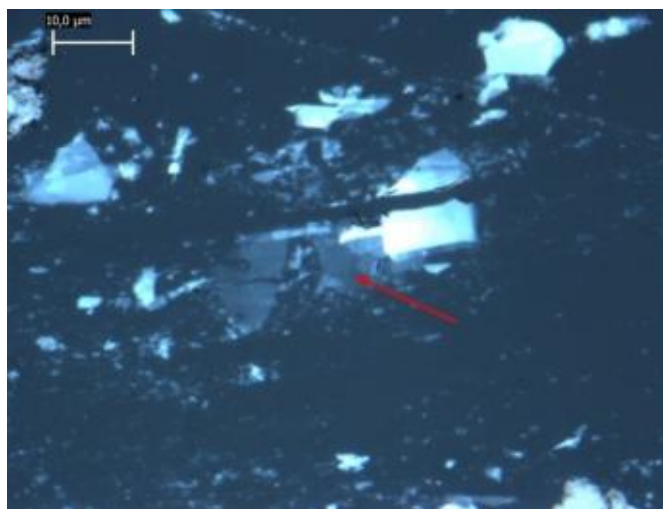


Рисунок 55 - Оптическая микрофотография тонких слоёв графита и графена на стеклянной подложке.

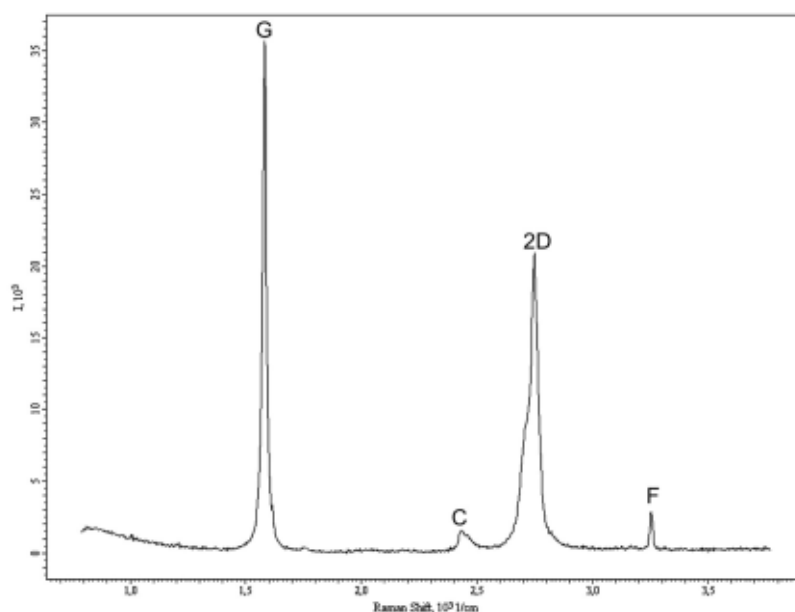


Рисунок 56 – КР спектр тонких слоёв графита на стеклянной подложке.

Стандартным методом изучения углеродных систем является рамановская спектроскопия. Причем именно этот метод широко используется для детектирования графена и графеноподобных материалов, поскольку данные объекты обладают уникальными и характеристическими рамановскими спектрами. Спектроскопия комбинационного рассеяния света (или рамановская спектроскопия) – эффективный неразрушающий метод физико-химического анализа, изучения состава и строения веществ.

В последние годы углеродные наноматериалы совершили революцию в области материаловедения. Высокий уровень интереса к обработке, модификации и производству этих материалов создал большой спрос на методики, которые могут использоваться для характеристики и анализа углеродных наноматериалов. Рамановская спектроскопия одна из таких методик, которая считается очень подходящей для большинства требований в определении параметров данных материалов.

Рамановская спектроскопия очень чувствительна к высокосимметричным ковалентным связям с малым или не природным дипольным моментом. Связи углерод-углерод, которые создают эти материалы, идеально удовлетворяют этому критерию и в результате чего рамановская спектроскопия высоко восприимчива к этим материалам и способна обеспечить богатой информацией об их структуре. Рамановская спектроскопия способна распознать даже тончайшие изменения в структуре, что делает ее очень важным инструментом в области анализа и характеристики углеродных наноматериалов [60, с.235].

Существует разнообразные виды углеродных наноструктур, однако все они обладают несколькими схожими основными свойствами. Во-первых, все эти материалы созданы преимущественно из чистого углерода, и поэтому могут называться углеродными аллотропами. Ряд этих материалов начинается с хорошо известных аллотропов – алмаза и графита, и продолжается фуллеренами, графеном и более сложными структурами, такими как углеродные нанотрубки. Эти материалы полностью состоят из С-С связей, хотя ориентация этих связей различна в разных материалах и поэтому для характеристики их молекулярной структуры необходимо использовать метод, наиболее чувствительный даже к самым слабым изменениям в ориентации С-С связей.

Рамановская спектроскопия в частности подходит для характеристики молекулярной морфологии углеродных материалов. Каждая линия в рамановском спектре прямо соответствует характерным частотам колебаний связей в молекуле. Частота колебаний и, следовательно, положение рамановской линии очень чувствительны к ориентации связей и массе атомов на каждом из концов этой связи. На рисунке 57 показан пример сравнения рамановских спектров алмаза, кристаллического кремния и германия. Эти спектры указывают на несколько деталей. Во-первых, в случае алмаза, где материал состоит из одинаковых С-С связей в тетраэдрической кристаллической структуре, раман спектр очень простой. Он содержит только одну линию, потому что все связи в кристалле одной ориентации и силы в результате дают только одну колебательную частоту. Мы также видим, что спектр алмаза легко различим от спектров кремния и германия по частоте (положению cm^{-1}) линии, даже не смотря на то, что все они имеют одинаковую тетраэдрическую кристаллическую конфигурацию. Более тяжелые атомы кремния и германия способствуют снижению колебательной частоты и смещают соответствующий рамановский пик в низкочастотную область.

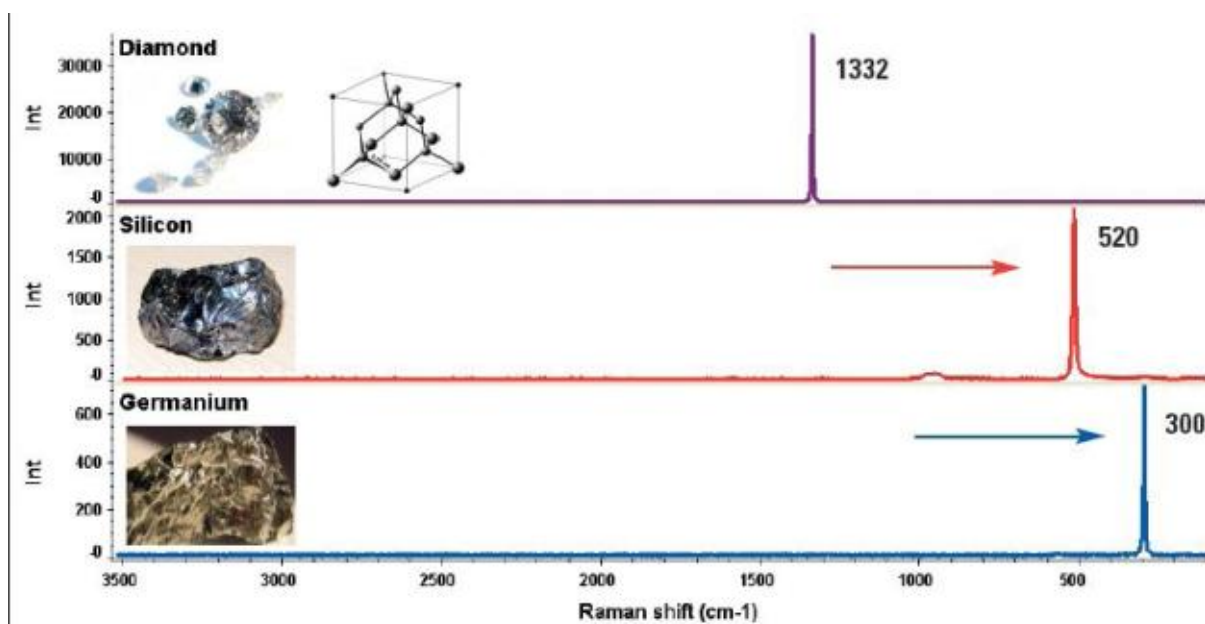


Рисунок 57 – Рамановские спектры алмаза, кремния и германия [61, с. 219]

Когда мы сравниваем рамановские спектры двух аллотропов углерода – алмаза и графита – мы также легко можем различить эти два материала по их рамановским спектрам, несмотря на то, что оба они полностью состоят из С-С связей (рисунок 58). Спектр графита имеет 2 линии и основная линия смещена с 1332 см^{-1} в алмазе на 1582 см^{-1} в графите. Причиной этому является тот факт, что графит состоит sp^2 связанного углерода в плоских листах, в которых энергия sp^2 связей выше, чем для sp^3 связей в алмазе. Более высокая энергия sp^2 связей в графите смещает частоту колебаний связи, а, следовательно, и частоту линии в рамановском спектре, в более высокочастотную область. Пик при 1582 в графите известен как G-пик, а пик при 1332 см^{-1} обозначают как D-пик. В рамановском спектре графита существует так же ещё одна линия при 2747 см^{-1} , которая присутствует в большинстве углеродных материалов и обозначается обычно как 2D-пик. Наличие дополнительных пиков в графитовом спектре свидетельствует о том, что в графитовом образце имеются углеродные связи с различными энергиями и это говорит о том, что структура графита не столь идеальна, как у алмаза (рисунок 59) [61, с.221].

Графен: графен – это фундаментальный структурный элемент многих важнейших углеродных материалов, включая графит. Графит состоит из sp^2 связанного углерода в плоских листах. При сравнении рамановских спектров графена и графита, на первый взгляд, кажется, что они очень похожи. Это не удивительно, поскольку графит состоит из графена. Однако, существует несколько значительных отличий, что показано на рисунке 64.

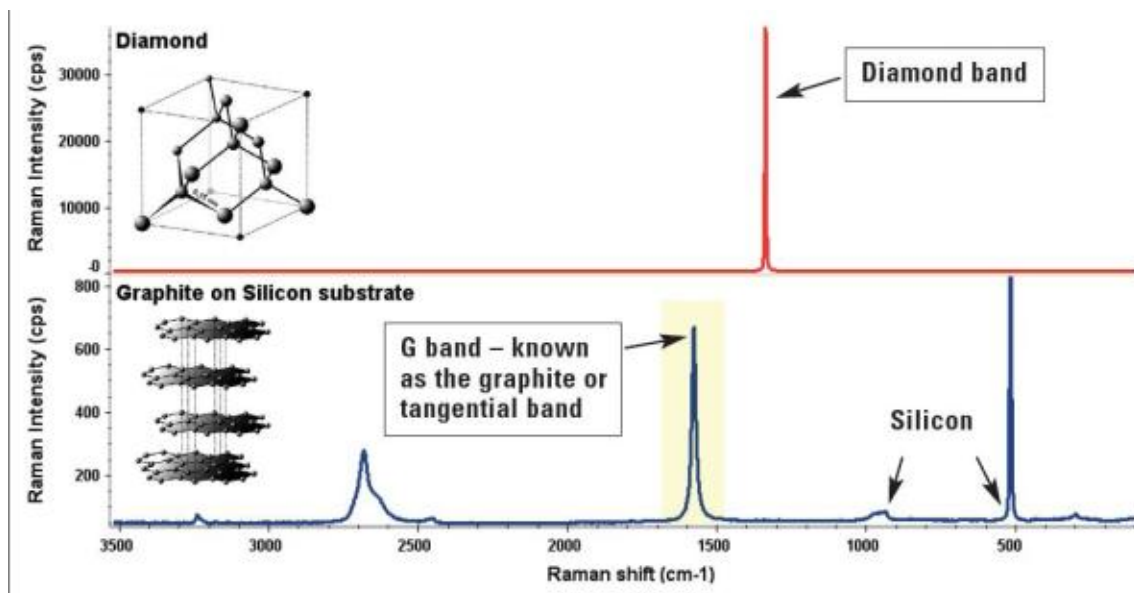


Рисунок 58 – Рамановские спектры алмаза и графита на кремниевой подложке [61]

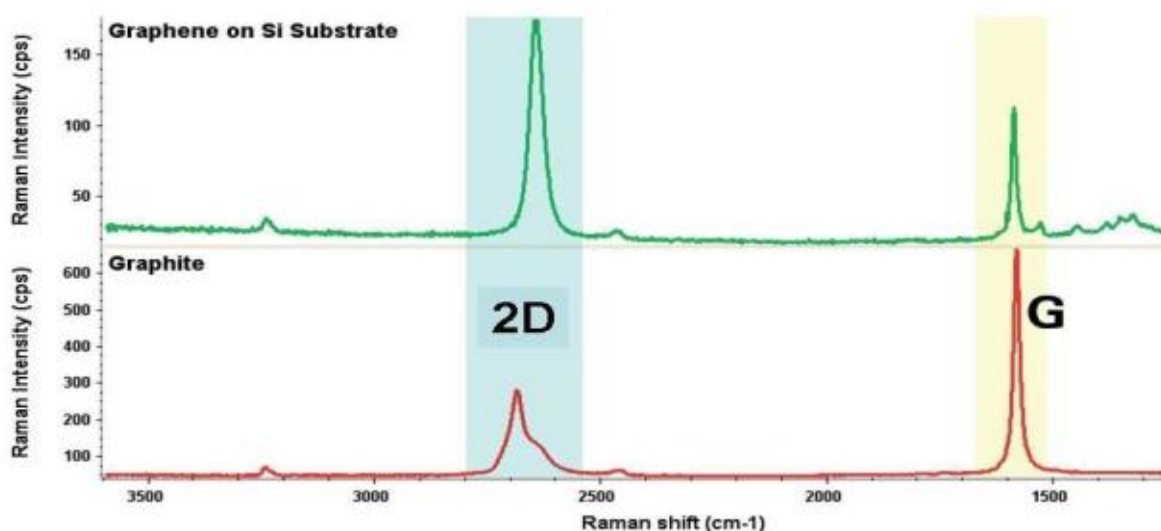


Рисунок 59 - Сравнение рамановских спектров графена и графита [61, с.221]

Наиболее очевидное различие состоит в том, что пик при 2700 см^{-1} , известный как 2D пик, намного интенсивнее, чем пик G в графене по сравнению с графитом. Рисунок 65 позволяет подробнее изучить пик 2D этих двух материалов. Видно, что и форма и положение их различно, и оба этих обстоятельства говорят об определенных особенностях.

Смещение пика в графите является результатом взаимодействий между слоями графена, что приводит к смещению пиков в более высокочастотную область.

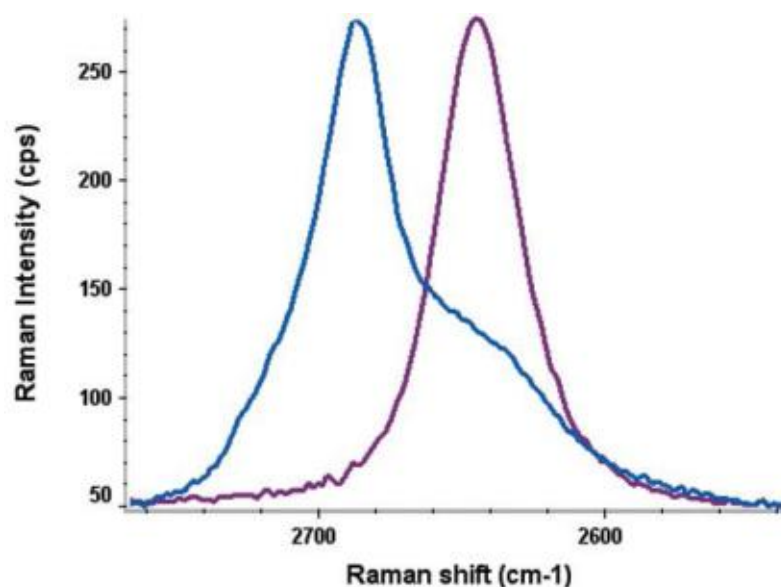
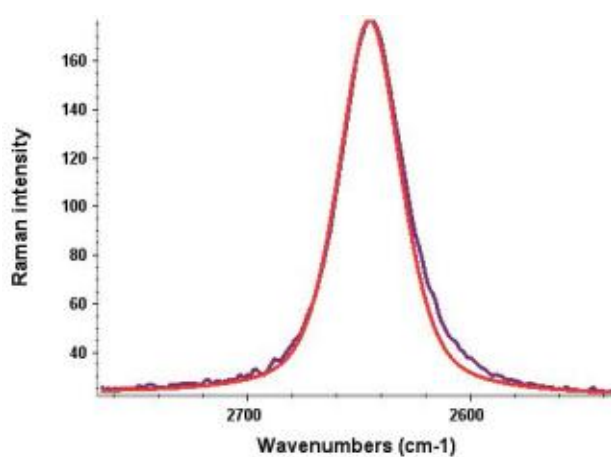
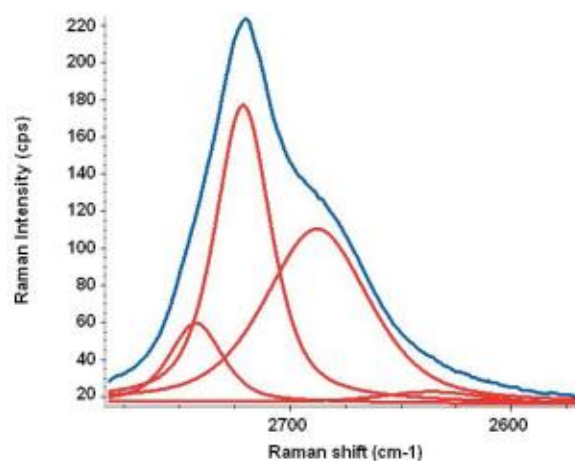


Рисунок 60 - 2D пик в графите (слева) и графене (справа)

На рисунке 60 изображены те же спектры, что и на рисунке 61 с дополнительным подбором кривой, который использовался для получения лучшего изображения глубинной структуры этих пиков. 2D пик в спектре однослойного графена соответствует одной линии, в то время как в графите подгонка кривых позволяет обнаружить несколько базовых линий. Эти линии являются результатом различных межслойных взаимодействий, которые имеют место на разных глубинах в графите.



а)



б)

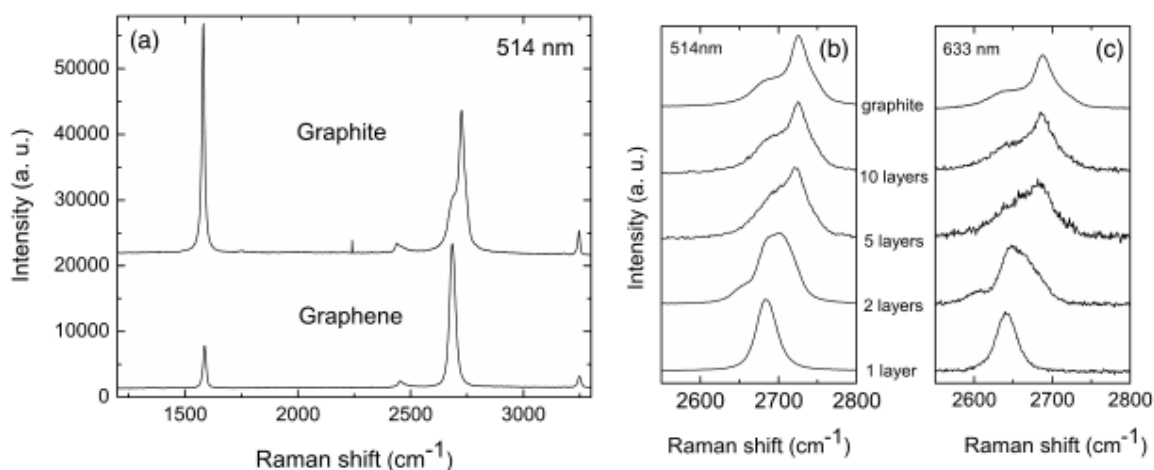
а - графен, б - графит

Рисунок 61 - 2D пик с подборкой кривых (красным)

Чтобы отличить графеновые слои было использовано отношение интенсивностей G и D' пиков (G/D') в спектрах комбинационного рассеяния. Это отношение G/D' составляет около 0,3 в один слой, которое линейно возрастает с увеличением слоев (примерно до 5 слоев). В однослойном графене D'-пик составляет около $2678,8 \pm 1,0 \text{ см}^{-1}$, но с увеличением слоев этот пик возрастает. Именно поэтому волновые формы на стороне низкого волнового числа D'-полосы в двойном слое графена имеют небольшие искажения формы. Таким образом, много полезной информации, которая предполагает, что слои входят в спектры комбинационного рассеяния графена.

Спектр комбинационного рассеяния измерялся на одно-, двух- и мульти-слоях графена на Si-SiO₂. Измерения проводились при комнатной температуре на спектрометре фирмы Renishaw 514 и 633 нм, с надрезом фильтра резания при $\sim 100 \text{ см}^{-1}$.

Рисунок 61 (а) показывает, что никакого пика D в графеновых слоях не наблюдается. Это доказывает отсутствие значительного числа дефектов. Как и ожидалось, D пик наблюдается только на краю образца. Рисунок 61 (а) показывает значительное изменение формы и интенсивности 2D пика графена по сравнению с объемным графитом. 2D пик в массе графита состоит из двух компонентов $2D_1$ и $2D_2$ [63, с. 71, 64, с. 49], примерно $I = 4$ и $I = 2$ высоты пика G, соответственно. Здесь мы измеряем резкий 2D пик в графене, который примерно в 4 раза интенсивнее, чем пик G. Следует отметить, что интенсивность пика G из одного слоя и объемного графита сопоставимы (обратите внимание, что на рис. 62 (а) пересчитаны, чтобы показать, похожие 2D интенсивности) и положение G составляет 3-5 см^{-1} выше, чем основная масса графита. Этот сдвиг частично из-за химического легирования. Рисунок 62 (б) и (с) участок развития 2D полосы в зависимости от слоя возбуждений для 514.5 и 633 нм. Отсюда можно сделать вывод, что двойной слой имеет гораздо шире и выше смещенные 2D полосы по отношению к графену. Эта полоса также весьма отличается от объемных графитов. Он имеет 4 компонента, $2D_{1A}$, $2D_{1B}$, $2D_{2A}$, $2D_{2B}$; два из которых, $2D_{1A}$ и $2D_{2A}$, имеют более высокие относительные интенсивности, чем два других. Рисунки 62 (б) и (с) показывают, что дальнейшее увеличение слоя приводит к значительному снижению относительной интенсивности нижнего $2D_1$ пика частоты. Спектр комбинационного рассеяния становится едва различимым от объемного графита, если число слоев превышает 5. Таким образом, спектроскопия комбинационного рассеяния может четко отличить один слой, от двух, от нескольких (менее чем 5) слоев. Это также объясняет, почему предыдущие эксперименты по нанографиту не определили эти функции [62, с. 126, 63, с. 217]. В частности, это было отмечено с раннего исследования, которые турбостратного графита (то есть, АВ без укладки) имеет единственный 2D пика [64, с. 47]. Однако, его полная ширина на половине максимума (FWHM) является 50 см^{-1} почти вдвое больше, чем 2D пик графена и выше смещенной 20 см^{-1} [65, с. 612].



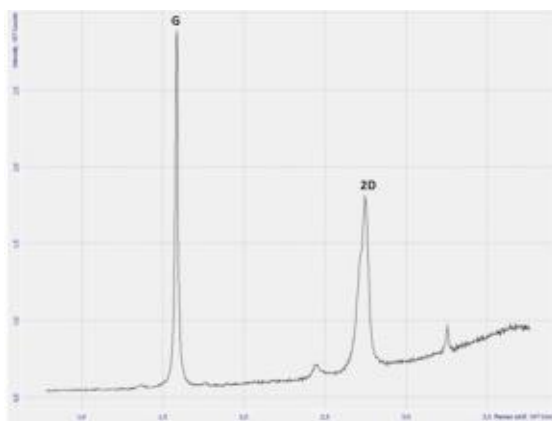
а- при использовании лазера с длиной волны 514 нм для массивного графита и графена, б- эволюция спектров при 514 нм, с- эволюция спектров комбинационного рассеяния при длине волны 633 нм

Рисунок 62 – Сравнение спектров комбинационного рассеяния при использовании лазера

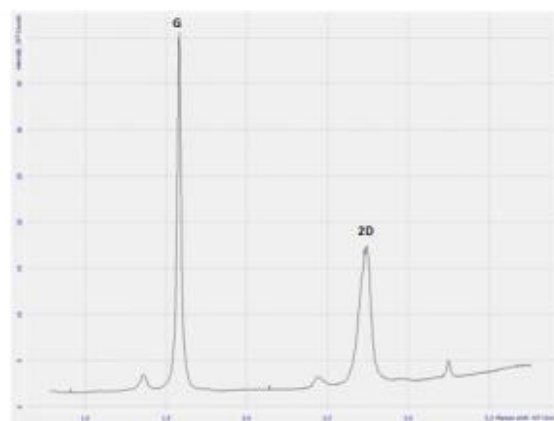
Сравнение спектров комбинационного рассеяния при использовании лазера с длиной волны 514 нм для массивного графита и графена (а). Они имеют аналогичную высоту с 2D пиком на отметке $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$, (б) эволюция спектров при 514 нм, эволюция спектров комбинационного рассеяния при длине волны 633 нм (с).

3.4 Низкоэнергетическое облучение электронами

Из результатов КР спектроскопии можно проследить изменение интенсивности спектральных линий D и 2D. Так на рисунке 63, а) показан спектр нескольких слоев графена до облучения, где практически отсутствует D полоса и интенсивность 2D пика составляет большее значение от половины G пика. После облучения на SEM (рисунок 63, б) мы наблюдаем существенное увеличение интенсивности D пика, который отвечает за наличие дефектов структуры и разорванные связи гексагонов и уменьшение 2D полосы по отношению к G пику порядка на 20%, что также свидетельствует о структурных изменениях после облучения электронами с $U=30 \text{ кэВ}$.



а



б

а-до облучения , б - после

Рисунок 63 - Спектры комбинационного рассеяния света: нескольких слоёв графена на SEM (U=30 кэВ)

На рисунке 64 представлены результаты спектроскопии комбинационного рассеяния, полученные на образцах 2- и 3-слоинового графена соответственно на оксиде кремния до и после облучения. Следует заметить, что 3-слойные образцы (рисунок 64) были облучены при энергии электронов зонда 30 кэВ с различной интенсивностью и примерно равной плотностью энергии. В случае 2-слоинового графенового образца облучения проводили в условиях почти минимальной интенсивности. Можно видеть, что амплитуда D пика, который отвечает за неупорядоченность и дефекты в графене, для 3-слойного образца после облучения заметно возрастает с повышением интенсивности пучка и достигает своего максимума после облучения с максимальной плотностью электронного пучка. Рис. 64 представляет результаты спектроскопии комбинационного рассеяния в 2-слойном графеновом образце до и после облучения электронами с энергией 15 кэВ.

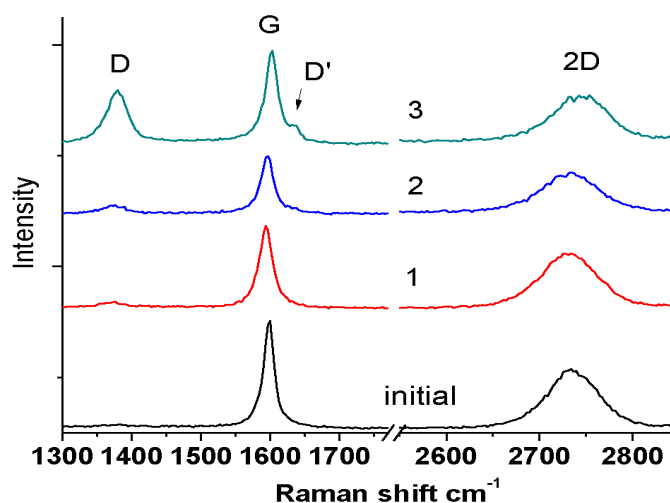


Рисунок 64 - Спектры комбинационного рассеяния света: трёх слоёв графена после облучения с разными дозами на SEM (U=30 кэВ)

Можно видеть, что в начальном состоянии соотношения интенсивностей $I(G) / I(2D)$ находится в хорошем согласии с известными значениями, которое характеризуют 2-слоя графена на оксиде кремния [67, с.36], но после облучения отношение интенсивностей $I(G) / I(2D)$ резко увеличилось. Также изменилось положение пика 2D с заметным синим смещением. Еще один важный факт – произошло изменение спектра КР в облученных образцах, появился пик D0, который появился тесно прилегает к G пику. Этот пик недавно наблюдался в графене после электронного облучения в работе [68, с. 39], и это должно быть тесно связано с соотношением между амплитудами $I(D) / I(D0)$, которые могут служить для определения характера дефектов в структуре графена. Следует отметить, что в наших экспериментах с электронно-лучевым облучением 3- и 2-слоев графена, это соотношение довольно сильно отличается от наблюдаемых для вакансии и края в [68, с. 40]. Мы интерпретируем этот результат как признак существования мостиковых радиационных дефектов, которые были воспроизведены в двух- и трехслойных образцах графена с помощью СЭМ облучения (рис. 65).

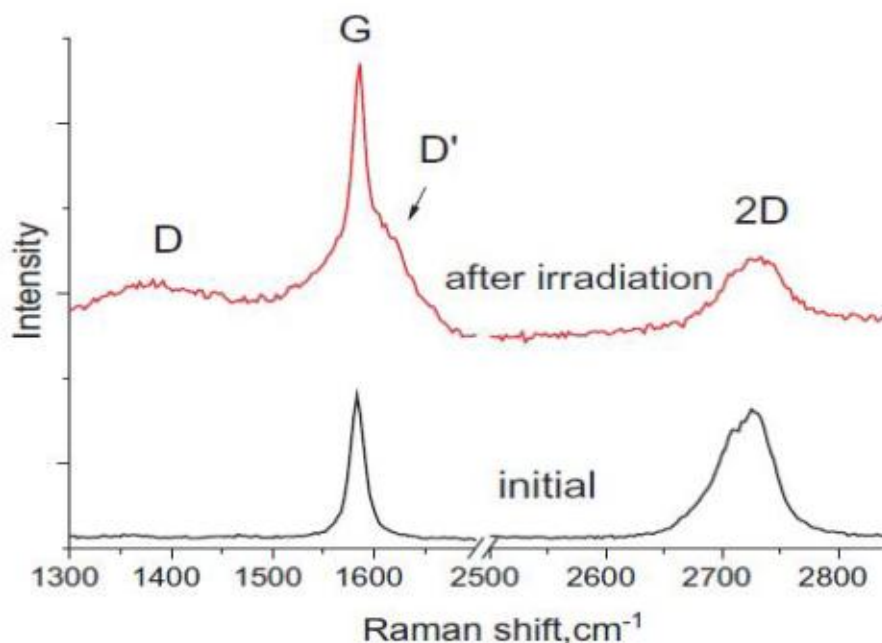


Рисунок 65 - Спектры комбинационного рассеяния света: трёх слоёв графена после облучения с разными дозами на SEM ($U=30$ кэВ)

Следует отметить, что энергии электронов 30 кэВ в [68, с. 41] и в наших экспериментах слишком малы, чтобы создать структурные дефекты в графене или мало-слойном графене с помощью хорошо известных упругих столкновений между быстрым электроном с кинетической энергией E_0 и атомом в решетке с энергией смещения. Известно, что максимальная энергия E_{\max} , которая может быть передана от электрона к атому считается следующим образом:

$$E_{\max} = \frac{2 \cdot E_0 \cdot (E_0 + 2mc^2)}{Mc^2} \quad (41)$$

Здесь m и M масса электрона и атома соответственно, c - скорость света. Очевидно, что производство радиационного дефекта возможно, если $E_{\max} > ED$. Легко проверить, что в случае углерода максимальная энергия, переносится с 30 кэВ электрона как большой как 5 эВ. Некоторые недавние оценки ED для графена дают значение примерно 20 эВ. Очевидно, что это значение является пороговым для переданной энергии в процессе столкновения, ниже которого смещение не может произойти. Таким образом, мы предполагаем, другой физический механизм возможных при котором может произойти данное смещение. В кратком описании можно сказать, что плотность ионизированных атомов углерода нескольких слоев графена можно представить как область положительного заряда в области СЭМ зонда, которая очень высока. Во-вторых, основа, используемая (SiO_2) является непроводящей пленкой поэтому очень вероятно, что могут формироваться отрицательно заряженные лужи в процессе облучения. Электрический потенциал берет начало из этого распределения заряда в целом могут быть рассчитаны при решение уравнения Пуассона:

$$\nabla^2 U(z) = \frac{4\pi\rho}{\epsilon} \quad (42)$$

Упрощенной, но достаточно приемлемой моделью этой системы, могут быть две или три положительно заряженные плоскости, параллельные поверхности подложки, негативно заряженная с равномерной плотностью заряда ρ поверхности из оксида кремния пленки с диэлектрической проницаемостью ϵ конфигурация электрического поля, образованного в данном случае аналогично однородному полю между плоскими поверхностями и может быть выражена следующим образом:

$$E(z) = 4\pi\rho \cdot a \quad (43)$$

Где a - толщина заряженной пленки (мы берем его равным 320 нм: типичная толщина оксидной пленки кремния). Типичная плотность заряда электронов из-за облучения пучком SEM может достигать почти 1000 С/см³. Электрическое поле при этих условиях действует на однократно ионизированный атом углерода C^+ и энергия взаимодействия может возрасти до 50-100 эВ. Этого достаточно высоко, чтобы оторвать ионы углерода от графена или мало-слойного графена, структурировать и создать вакансии или мостиковые дефекты. Целесообразно

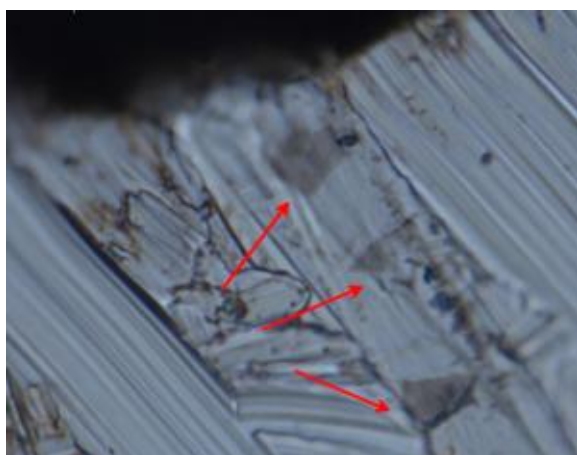
допустить, что при малом количестве слоев графена находящихся на металлических подложках классический механизм смещения атомов будет являться предпочтительным для производства радиационных повреждений, но если поверхность окисляется, предложенный выше эффект должен сработать с учетом до пороговых значений.

3.5 Результаты эксперимента высокоэнергетического облучения на ПЭМ

Нами также были проведены эксперименты с высокоэнергетическим облучением образцов на медных подложках на ПЭМ с энергией порядка 100 кэВ. Представленные результаты показали хорошее согласие с рассчитанными данными. Ниже показаны оптические микро фотографии (рис.66) и спектры КР (рис.67-68) до и после облучения, полученные в ННЛОТ и НЛИП при КазНУ имени аль-Фараби.

На приведенных микрофотографиях хорошо различимы три фрагмента малослойного графена, С которых впоследствии были получены КР спектры.

Высокоэнергетическое облучение проводилось в США в Техасском государственном университете на ПЭМ при $U=100$ кэВ, $I=70$ мкА. Далее образцы были также исследованы в ННЛОТ и НЛИП при КазНУ имени аль-Фараби. Из приведенных ниже результатов КР спектроскопии заметны существенные изменения, которые возникли после облучения [69,с. 154].



а



б

а -до облучения, б- после облучения

Рисунок 66 - Типичные оптические микрофотографии нескольких слоёв графена на медной подложке

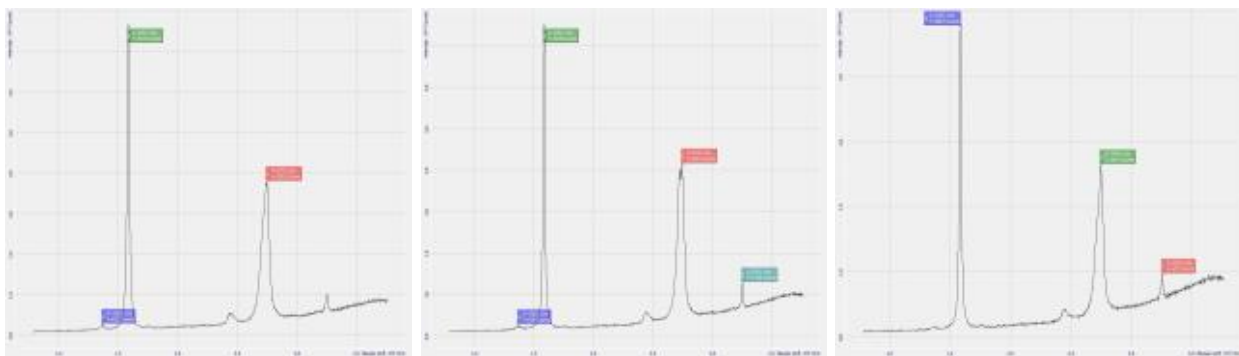


Рисунок 67 - Спектры комбинационного рассеяния света: нескольких слоёв графена до облучения и на TEM ($U=100$ кэВ, $I=70$ мкА)

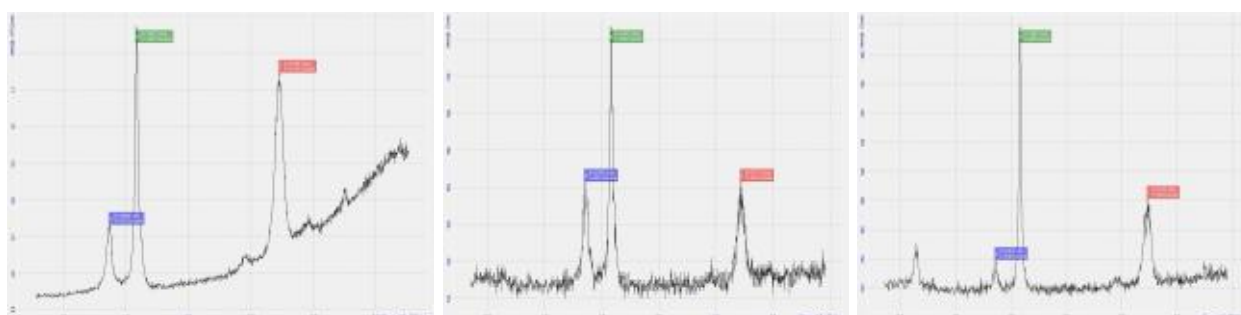


Рисунок 68 - Спектры КР с трех фрагментов малослойного графена на медной подложке после высокоэнергетического облучения на ПЭМ.

Так на всех трех углеродных фрагментах после облучения мы наблюдаем существенное увеличение интенсивности D пика, который отвечает за наличие дефектов структуры и разорванные связи гексогонов и уменьшение 2D полосы по отношению к G пику порядка на 40%, что также свидетельствует о структурных изменениях после облучения электронами с $U=100$ кэВ.

Сравнивая спектры КР до облучения и после можно проследить снижению интенсивности 2 порядка в малослойном графене, что свидетельствует об изменении в его структуре (рисунок 69). Это объясняется наличием дефектов, которые не типичны при обычном присутствии краевых дефектов, вакансий или оборванных связей.

Помимо приведенных выше результатов из США также были проведены эксперименты с высокоэнергетическим облучением в ИЯФ, только при более высоких энергиях электронов на образцах подобного типа. Здесь нам удалось поработать с ПЭМ при более высоких энергиях электронов ($U=200$ кэВ, $I=100$ мкА). Данные результаты хорошо коррелируют с результатами приведенными выше и при тщательном анализе даже показывают увеличение в изменении соотношения интенсивности между G и 2D пиками.

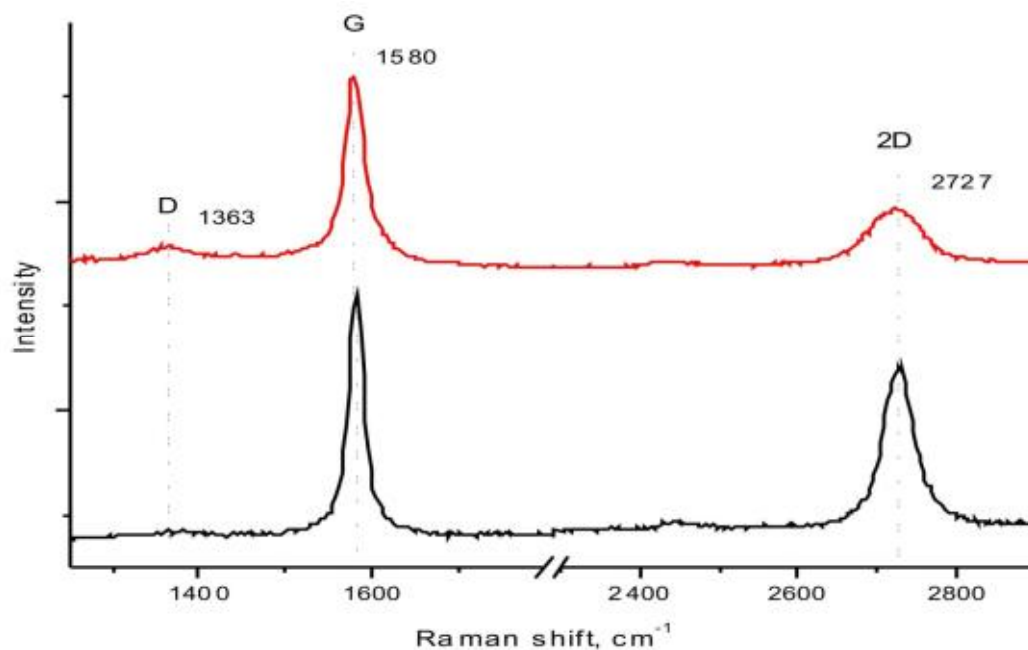


Рисунок 69 - Спектры комбинационного рассеяния света: нескольких слоёв графена до облучения и после на ПЭМ. ($U=200$ кэВ, $I=100$ мкА)

3.6 Наводораживание FLG

Получение и анализ графаноподобных структур. В настоящее время термин «графан» обычно применяется для структур графена со связями, полностью насыщенными водородом. Все графен-водородные системы с частичной гидрогенизацией называются графаноподобными структурами. Одна из особенностей графаноподобных структур в том, что ширина запрещенной зоны в них зависит от уровня гидрогенизации. Это позволяет рассчитывать на возможность получения контроля над электронными свойствами графена. В связи с этим можно отметить, что начиная с недавнего времени графаноподобные структуры, как потенциально контролируемые полупроводниковые системы привлекают даже больший интерес исследователей и технологов, чем сам идеальный графен - диэлектрик.

Существует несколько методов экспериментального изучения углеродных систем. Наиболее распространенными являются оптическая микроскопия, электронная микроскопия, рамановская спектроскопия. Обычно первоначальным этапом обнаружения и селекции образцов является оптическая микроскопия, однако последний метод широко используется для окончательного детектирования графена и графана, поскольку данные объекты обладают уникальными и характеристическими рамановскими спектрами.

Видимость графена на подложке является важным вопросом, который надо решить для нахождения графена. Так как графен получают, в основном, при помощи механического отшелушивания графита и впоследствии осаждают на подложку без фиксации позиции на поверхности подложки, то необходимо сначала найти кусочки на поверхности. Поскольку графен имеет толщину всего в один атом важно выбрать наиболее благоприятные для поиска в оптический микроскоп условия (например, частоту волны света, угол наблюдения).

До недавнего времени возникали трудности в получении образцов на металлических подложках. Среди подложек, использованных нами в работе, наибольшее применение получили диэлектрические подложки, так как наиболее тонкие и большие по размеру образцы были получены именно на диэлектрических поверхностях.

Одна из базовых конструкций, с помощью которой производилась электролитическая обработка основной части графитовых образцов представлена на рисунке 70.

Собранная лабораторная установка конструктивно смонтирована на общей плате и представляет собой систему из электролитической ячейки и подающего устройства с юстировочным механизмом. В электролитической ячейке размещен палладиевый анод и образцы графена или ультратонкого графита, которые расположены в держателе. Держатель связан механически с подающим устройством и его положение в ячейке меняется с помощью юстировочного винта. Для осуществления реакции гидрогенизации используется очищенная дистиллированная вода. Катодом, в зависимости от конкретной задачи является графен или “few-layer” графеновые структуры (2-4 слоя), а также малослойные ультратонкие (0,2-0,5 мм) фрагменты высокоориентированного пиролитического графита. Графит крепится на палладиевой пластине, которая является катодом в данной системе, анод представляет собой платиновую тонкую проволоку. Подвод проволоки осуществляется с помощью микрометрического винта.



Рисунок 70 - Установка для электролитической гидрогенизации графита

В ходе выполнения работ был разработан новый диффузионный метод получения графена и ультратонких слоев графита (2-4 слоя) на никелевых подложках. Задачей изобретения являлось повышение скорости производства графена, повышение его чистоты и качества, увеличение возможного размера получаемого графена, техническое упрощение традиционного способа получения.

Был разработан новый метод гидрогенизации, где не требуется переносить получаемые образцы на другие подложки и получать графаноподобные структуры и проводить комплексный анализ непосредственно на металлических поверхностях.

Новый разработанный метод позволил получать исходный материал для гидрогенизации непосредственно на металлических подложках, поэтому была создана еще одна конфигурация электролитической ячейки (Рисунок 71), в которой катодом уже выступает, сама никелевая подложка с одно- и многослойным графеном. Кроме того, в новой конструкции значительно увеличены площади электродов, что позволяет получать большие гидрогенизованные области.

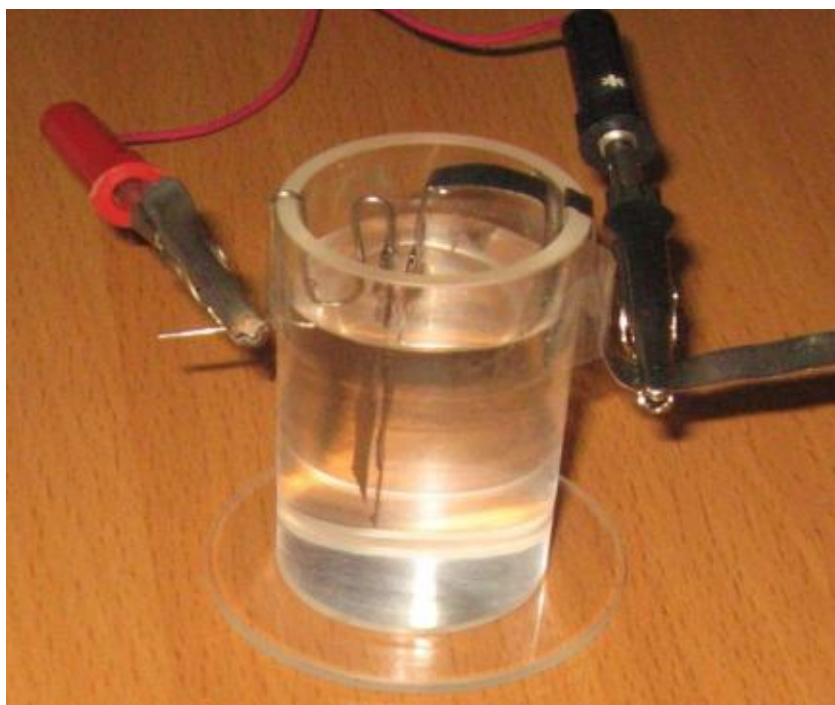


Рисунок 71 – Устройство электролитической ячейки для гидрогенизации графена на металлической подложке

Гидрирование графена. Существование гидрированного графена — графана — было предсказано на основе расчетов полной энергии. Такой материал является полностью насыщенным углеводородом и имеет формулу CH . Графан содержит атомы водорода с обеих сторон графеновой плоскости, при этом sp^3 -гибридизованные атомы смещаются из плоскости вверх и вниз.

Расчеты показали, что образование графана энергетически выгодно. При этом возможно существование двух благоприятных конформаций: «кресло» и «ванна», из которых более выгодной является «кресло», где атомы водорода чередуются по обе стороны графеновой плоскости. Согласно расчетам, графан является наиболее стабильной структурой состава $C:H = 1:1$, что подтверждается значением энергии связи в графанах в конформации «кресло» ($6.56 \text{ эВ} \cdot \text{атом}^{-1}$) по сравнению с другими соединениями состава $C:H = 1:1$, такими как бензол ($6.49 \text{ эВ} \cdot \text{атом}^{-1}$) и ацетилен ($5.90 \text{ эВ} \cdot \text{атом}^{-1}$). Однако прямая обработка графита водородом не приводит ни к образованию графана, ни к интеркаляции водорода. Согласно экспериментально подтвержденным данным о существовании графана, полученным на основе механически отщепленного графена, ключевым моментом в синтезе графана стало использование атомарного водорода холодной водородной плазмы. Другой возможный путь к графану может заключаться в замещении атомов фтора водородом в CF . Однако прямая обработка C_xF водородом приводит к удалению атомов фтора и образованию HF и графита, а не графана [70, с. 15].

Графан - двумерная разновидность графена, в котором один атом углерода связан с одним атомом водорода и тремя атомами углерода. (Рисунок 76) Химическая формула $(\equiv CH)_n$. Является гидрогенизированным графеном. Теоретическое существование графана было предсказано в 2006 г [71, с.19].

В отличие от графена, который является проводником электрического тока, графан представляет собой диэлектрик. Добавление атомов водорода к графену позволит получать на нем регионы графана. Подобными регионами диэлектрика можно, например, разделить лист исходного материала на множество проводящих полос (рис.72).

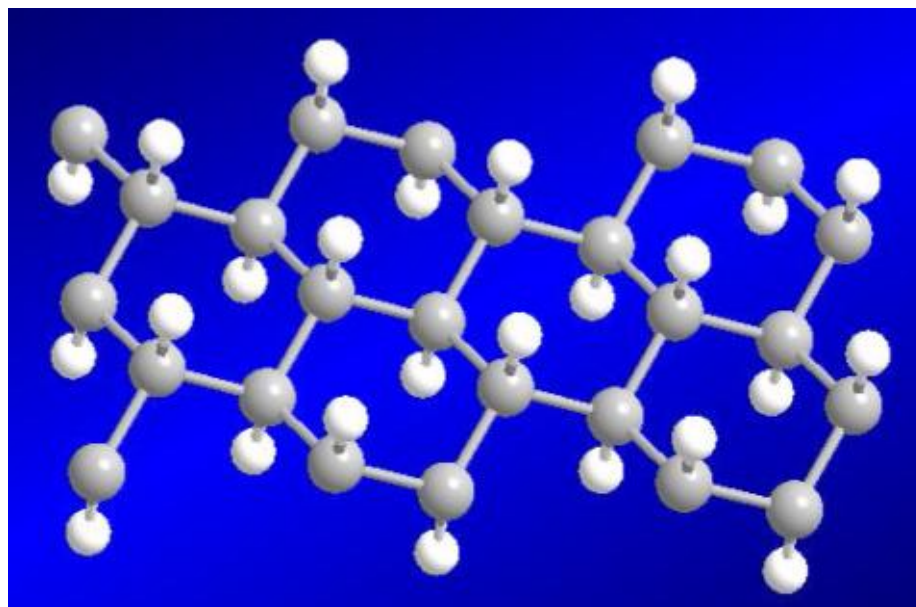


Рисунок 72 - Структура графана (компьютерная модель)

Важно отметить, что термин «графан» обычно употребляется в случае структуры графена, в которой все связи насыщены водородом. Все графен-водородные системы, с частично покрытой водородом поверхностью графена, обычно называют «графаноподобными» структурами, которые, начиная с недавнего времени, представляют больший интерес, чем сам графен.

В работе «Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane», опубликованной в журнале Science, впервые показано осуществление химического превращения графена, приводящего к контролируемому изменению его свойств и обеспечивающего применение в конкретных задачах. Использование потока водорода позволяет обратимо превращать графен в графан (рис.73).

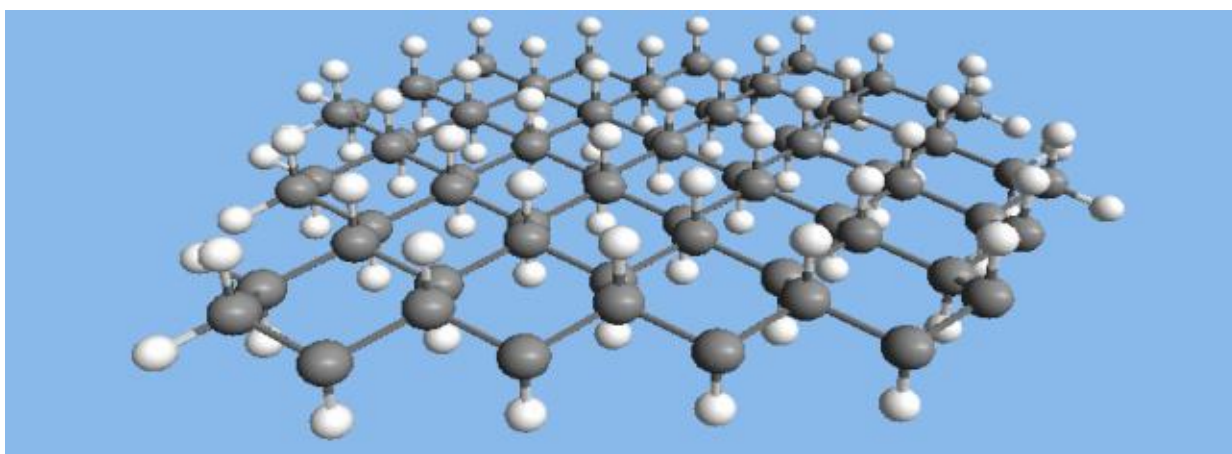


Рисунок 73 – Наводороженный слой графена

Ученые, открывшее это превращение, в 2004 году были первыми исследователями, относительно несложным методом получившими графен. В графене делокализация электронов приводит к высокой электрической проводимости; это легло в основу идеи создания сверхбыстрых наноразмерных графеновых транзисторов. В то же время, самой большой помехой к осуществлению подобных задач становится невозможность контролировать перемещение электронов.

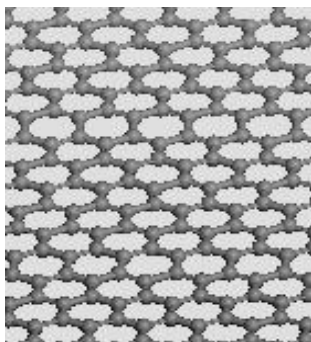
Ученые исследовали возможность преодоления этого эффекта с помощью разделения графеновых листов на полосы шириной в несколько нанометров, однако этот подход не позволил контролировать протекание тока в графене. Ученые пришли к выводу, что невозможно остановить перетекание электронов в графене, поскольку оно является следствием особенности самой электронной структуры материала – отсутствием запрещенной зоны.

Графан – химически модифицированный графен – возможное решение этой проблемы. «Химическая модификация вносит изменения в электронную структуру графена, создавая ненулевую запрещенную зону», – рассказывает Джордж Софо (Jorge Sofo), профессор в области физики в Университете

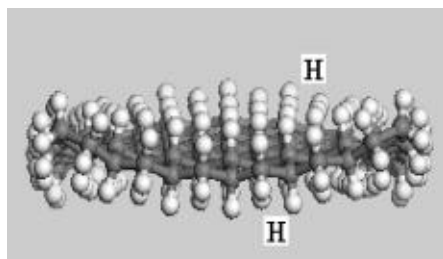
Пенсильвании, в 2007 году первым предположивший существование полностью гидрированного графена [72, с. 219].

3.7 Компьютерное моделирование, получение и оптическая микроскопия графеновых наноструктур

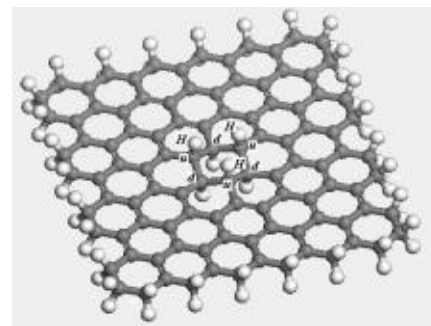
На рисунке 74 представлены компьютерные модели графена и графана, иллюстрирующие основные структурные особенности этих материалов. Рисунок 74,а показывает идеальную структуру графена, отвечающую электронной структуре sp^2 , рисунок 74,б показывает рассчитанную и оптимизированную структуру графана (использование термина графан предполагает, что все р-связи графена насыщены водородом), рисунок 74(в) иллюстрирует структуру неидеального графана, когда можно выделить отчетливый графеновый кластер, сформировавшийся на поверхности графена, с вкладом конфигурации sp^3 .



а



б



в

а- Графан, б- Графан, в- Графеновый кластер на поверхности графена

Рисунок 74 - Компьютерные модели графена и графана

Квантово-механический расчет (МО ЛКАО) показывает, что графан имеет 3D структуру, при этом в каждом гексагоне три атома углерода поднимаются над плоскостью исходного графена и три атома опускаются ниже нее на 0.35 \AA в соответствии с направлениями связей C –H. Кроме того, расчет показывает, что сама конфигурация листа графана в целом может также существенно отличаться от плоской (рисунок 74, б).

На рисунке 75 приведена рассчитанная (МО ЛКАО) зависимость ширины запрещенной зоны графаноподобного материала от содержания водорода. Для предельного случая $C_H = 1$, когда на каждый атом углерода в структуре графана приходится атом водорода, ширина запрещенной зоны составляет 4.3 эВ.

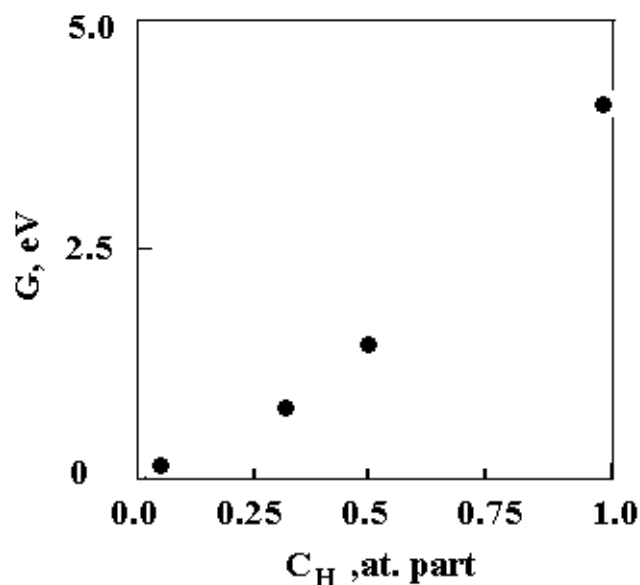
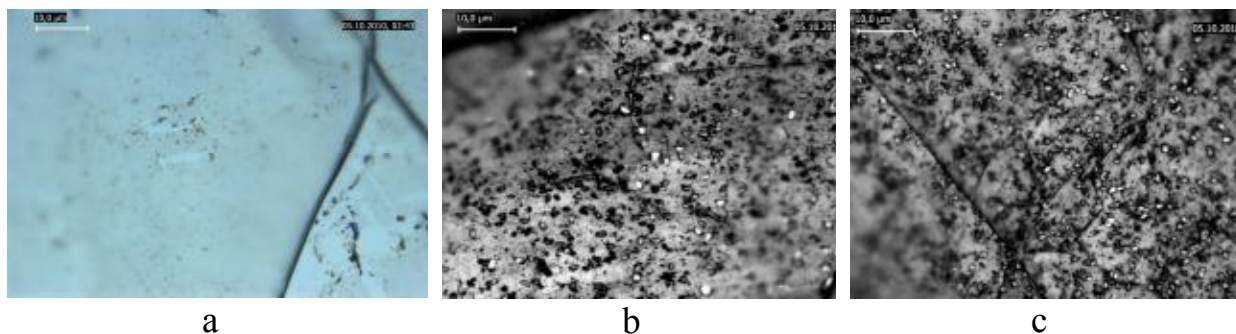


Рисунок 75 - Рассчитанная зависимость ширины запрещенной зоны графана от концентрации водорода.

Эксперименты с наводороживанием. Ультратонкие графитовые образцы (≤ 1 мкм) для исследований готовились из высокоориентированного пиролитического графита, методом механического расщепления, использованным в [71, с. 220], после чего они очищались и производилось их насыщение водородом в электролитической ячейке, где графитовые образцы служили катодом. Легирование водородом производилось при одинаковых прочих условиях, в течение различного времени. Исследование гидрогенизованных образцов проводилось с использованием электронного микроскопа SEM (Quanta 3D 200i dual system), оптической микроскопии (Leica DM 6000 M) и Рамановской спектроскопии (NT-MDT NTegra Spectra).

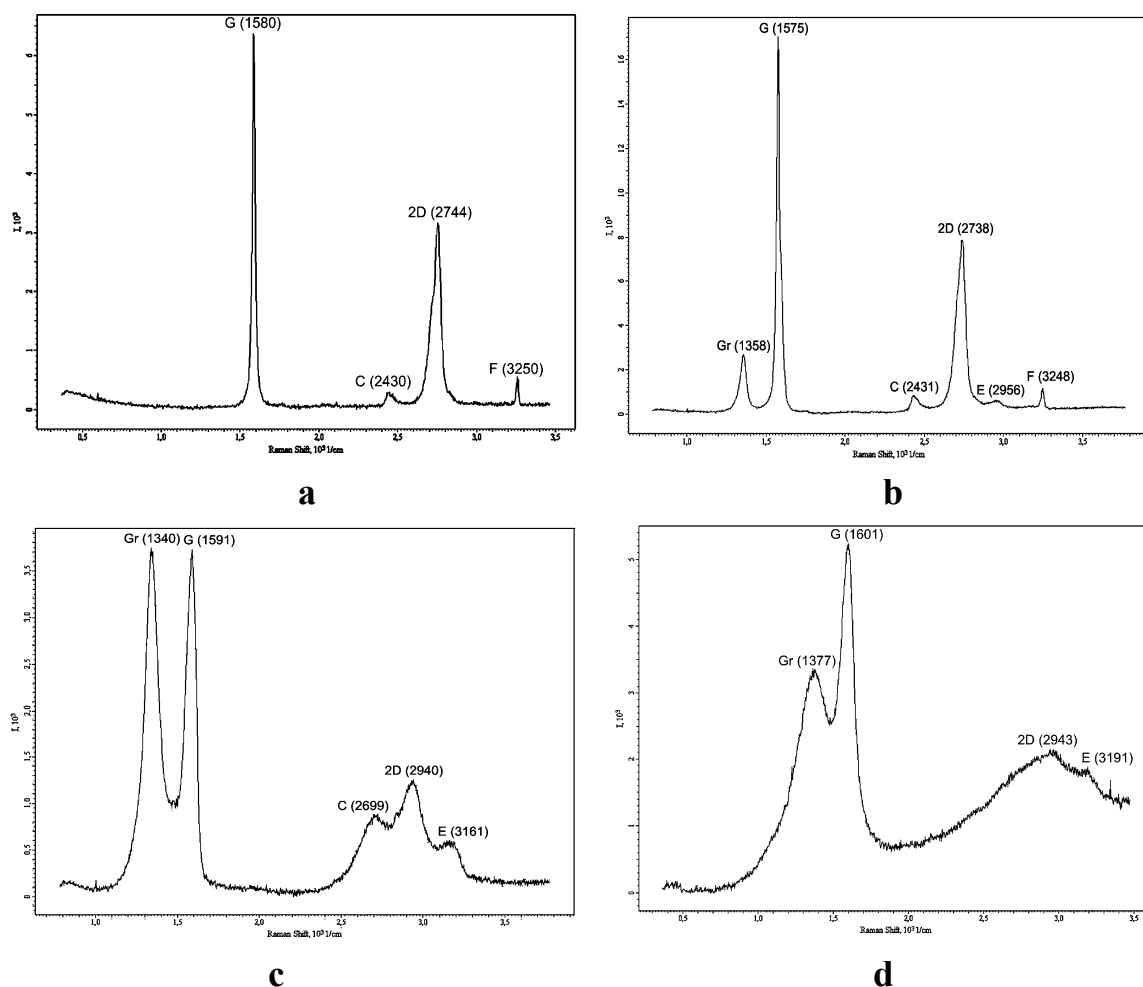
На рисунке 76 представлены изображения образцов после гидрогенизации, полученные с использованием оптической микроскопии.



(a) исходный образец, (b) – (c) увеличение времени гидрирования от 4 до 10 минут

Рисунок 76 - Типичные микроснимки поверхностей образцов, подвергавшихся гидрогенизации

Отчетливо видны различия во внешнем виде исходных образцов и легированных водородом за различное время. На поверхности гидрогенизованных образцов видны островковые образования, плотность которых увеличивается с временем электролитической обработки. Анализ изображений рисунка 77 показал, что содержание оптически отличающейся субстанции на фоне графитовой подложки для случаев (b) и (c) различается в два раза.



a)- исходное состояние, b) и c) получены от гидрогенизованных образцов, графеновый пик растет с увеличением времени легирования. Спектр (d) получен от образца (c) после термического отжига при $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$

Рисунок 77 Типичные рамановские спектры от исследованных образцов.

На рисунке 77 представлены рамановские спектры от исследованных образцов. Исходное состояние (рис 82,а) характеризуется двумя интенсивными пиками G (1580 см^{-1}) и 2D (2700 см^{-1}), которые связаны с E_{2g} модой в плоскости и рассеянием второго порядка, соответственно [70, с.2]. После электролитической обработки раман спектры существенно меняются. Появились три новых пика при 1340 , 1620 и 2920 см^{-1} , которые наблюдаются во всех спектрах от гидрогенизованных образцов. Представленные на рисунке 4 b,c

рамановские спектры показывают, что при увеличении степени насыщения водородом растут интенсивности этих пиков, которые согласно данным оригинальных работ [71,с. 219] связаны с наличием графановой структуры. Спектр, приведенный на рисунке 4,d получен от гидрогенизованного образца (с), после термической обработки при 400°C и иллюстрирует уменьшение графановой составляющей, свидетельствуя об обратимости процесса электролитического формирования графаноподобных структур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе было проведено комплексное теоретическое и экспериментальное исследование эффектов радиационной модификации в плёночных углеродных наноструктурах, технологий их получения. Построены компьютерные модели различных углеродных наноструктур, включая графен и малослойные графеновые структуры, проведены молекулярно-динамические и квантово-механические расчеты их энергетических и структурных характеристик. Построены компьютерные модели и выполнены расчеты различных типов стабильных радиационных дефектов их энергетических и структурных характеристик различных типов стабильных радиационных дефектов. Показано существование специальных типов радиационных дефектов – мостиковых дефектов, соединяющих прочными ковалентными связями графеновые слои или стенки многослойных углеродных нанотрубок. Результаты расчетов показывают также возможность формирования на дефектах кластеров металлов, связанных с поверхностью углеродной наноструктуры. Таким образом на основе радиационно-модифицированных углеродных наноструктур возникает возможность создания нового типа композитных материалов с малым удельным весом и более высокими механическими характеристиками, для различных типов матриц. Расчётными данными показана важная особенность мостиковых дефектов, которые обеспечивают изотропность таких физических свойств, как электро- и теплопроводность. В результате существенно увеличивается жесткость систем FLG и многослойных нанотрубок.

Выполнено облучение малослойных графеновых образцов в широком интервале энергий электронов: от 2 до 200 кЭв. Рамановские спектры облучённых образцов обнаружили особенности, свидетельствующие о возможном проявлении эффекта подпорогового радиационного повреждения, который может быть связан с влиянием формирования заряженных областей на диэлектрических подложках, типа оксида кремния или стекла.

Проведены исследования по наводораживанию радиационно-модифицированных малослойных графеновых структур. По спектрам КРС прослеживается увеличение интенсивности пика отвечающего за колебания C-H связей, что свидетельствует об увеличении водорода в радиационно-модифицированных слоистых наноструктурах. Таким образом экспериментально показано влияние радиационных дефектов на получение материалов с совершенно новыми физическими свойствами.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Прохоров А. М. Физическая энциклопедия том 5 под ред. - "М. Большая Российская энциклопедия", 1998. -с. 201 – 202.
- 2 Калашников Я. А. Химия гиперкоординированного углерода, пер. с англ., М., 1990, Kirk — Othmer encyclopedia, 3 ed., -v. 4, N. Y., 1978, -p. 556-709.
- 3 Ман Л.И., Малиновский Ю.А., Семилетов С.А. // "Аллотропия углерода". Кристаллография. 1990. № 35. -С. 3029.
- 4 Sclar C.B., Squiller S.F. // «Shock compression and flash heating of graphite/metal mixtures at temperatures up to 3200 K and pressures up to 25» GPa Meteoritics. 1976. -Vol. 11. -P. 360.
- 5 Касаточкин В.И. Структурная химия углерода и углей / Под ред. В.И. Касаточкина. М.: Наука, 1969. -С. 7.
- 6 Karfunkel H.R., Dressler Th. // "Bibliographie der deutschen Zeitschriften-literatur" J. Amer. Chem. Soc. -1992. Vol. 114. P. 2285.
- 7 Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films// Science.- 2004.- V. 306. №5696. - P. 666 – 669.
- 8 Katsnelson M.I. Mater// Today- 2007. Jan.–Feb. - Vol. 10. №1– 2. 2. - P.176-178.
- 9 Baughman R.H. Galvao U.S. «Three-Dimensional Polymer Constructs Exhibiting a Tunable Negative Poisson's Ratio Nature»//. 1993. -Vol. 365. -P.735.
- 10 Станкевич И.В., Никеров М.В., Бочвар Д.А. // «Структурная химия кристаллического углерода: геометрия, стабильность, электронный спектр». Успехи химии. 1984. Т. 53.- С.1101
- 11 Соколик А.А. Коллективные электронные явления в графене.- Россия, Троицк. – 2010.- С. 123-127.
- 12 Bucknum M.J., Hoffmann R. «Carbon Bonding and Structures: Advances in Physics and Chemistry» // J. Amer. Chem. Soc. 1994. -Vol. 116. -P. 114.
- 13 Diederich F., Rubin Y. // «Synthetic Approaches toward Molecular and Polymeric Carbon Allotropes». Angew. Chem. Intern. Ed. 1992. -Vol. 3. -P. 1101.
- 14 Diederich F. // «A New Entry into Cyclo[n]carbons». Nature. 1994. -Vol. 369. - P.199
- 15 Ильясов Ф.К., Булатова А.Н. *Электрические свойства графенов.*- Астраханский государственный университет.- 2010.- С.18-24.
- 16 Хайман Р.Б., Евсюков С.Е. // Аллотропия углерода. Природа. 2003. №8. -С. 66.
- 17 Green D.C., Mckenzie D.R., Lukins P.B. The microstructure of carbon thin films// Material science forum. – 1989. – V.52-53. – P.103 – 124.
- 18 Diederich F., Rubin Y., Knobler C.B., Whetten R.L., Schriver K. E., Houk K.N., Li Y. «All-Carbon Molecules - Evidence for the Generation of Cyclo Carbon from a Stable Organic Precursor»//Science 1989 -Vol. 245. P. 1088.
- 19 Rubin Y., Kahr M., Knobler C.B., Diederich F., Wilkins Ch. L. «Synthesis and Crystal Structure of a Stable Hexacobalt Complex of Cyclo carbon» // J. Amer. Chem. Soc. 1991. -Vol. 113. -P. 495.

- 20 Ugarte D. «Carbon onions introduce new flavour to fullerene studies» // *Nature*. 1992. -Vol. 359. -P.797.
- 21 Ugarte D. «Carbon onions introduce new flavour to fullerene studies» // *Chem. Phys. Lett.* 1992. -Vol. 198. -P. 596.
- 22 Ugarte D. «Carbon onions introduce new flavour to fullerene studies» // *Intern J. Mod. Phys. B*. 1992 -Vol. 23/24. -P. 3815.
- 23 Ebbesen T.W. Carbon nanotubes: preparation and properties. Boca raton (FL.): CRC Press. 1996, P. 1995-1998
- 24 Carbon nanotubes / Ed. By M. Endo et al. N.Y.: Elsevier, P. 696.
- 25 Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Physical properties of carbon nanotubes. L.: Imperial College press. 1998, P. 815
- 26 Harris P.J.F. Carbon nanotubes and related structures: New materials for the 21st century. N.Y.: Cambridge Univ. Press. 1999, P. 896-898.
- 27 Enbody R.J. Science and Application of Nanotubes. Norwell: Kluwer. 2000, P. 577-580.
- 28 Greer J.C., Itoh S., Ihara S. «Carbon Bonding and Structures: Advances in Physics and Chemistry»// *Chem. Phys. Lett.* 1994. -Vol. 222. -P. 621.
- 29 Baughman R.H., Galvao D.S., Cui Ch., Wang Ya., Tomanek D. // *Ibid.* 1993. -Vol. 204. -P. 8-12.
- 30 Bunz U.H.F., Enkelmann V., Beer F. «Three-Dimensional Polymer Constructs Exhibiting a Tunable Negative Poisson's Ratio Nature»// *Organometallics*. 1995. -Vol. 14. -P. 2490.
- 31 Terrones H., Terrones M., Hsu W.K. // *Chem. Soc. Rev.* 1995. -Vol. 24. -P. 341-345.
- 32 Mater. Res. Soc. Bull. 1994. -Vol. 19, N. 11: Special issue on carbon chemistry and material science. P. 377-378.
- 33 Haddon R.C. // *Philos. Trans. Roy. Soc. London A*. 1993. -Vol. 343. -P. 53-160.
- 34 Stephan O., Ajayan P.M., Colliex C., Cyrot – Lackmann F., Sandre E. // *Phys. Rev. B*. 1996.-Vol. 53. -P. 13824.
- 35 Balaban A.T., Rentia C.C., Ciupitu E. // *Rev. Roum. Chim.* 1968. -Vol. 13. -P. 231-234.
- 36 Merz K.M., Hoffmann R., Balaban A.T. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1987. -Vol. 109. P. 6742.
- 37 Johnston R.L., Hoffmann R. // *Ibid.* 1989. -Vol. 111. -P. 810.
- 38 Balaban A.T. // *Comput. Math. Appl.* 1989. -Vol. 13. P. 397
- 39 Belenkov E.A. // *Hydrogen Material Science & Chemistry of Carbon Nanomaterials*. Sudak. 2003. -P. 731-733.
- 40 Графит // *Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона: В 86 томах (82 т. и 4 доп.).* — СПб., с.1890—1907.
- 41 Geim A. & Novoselov K. S., The rise of graphene, *Nature Materials* 6, 2007, P.183 – 191.
- 42 Sofo J.O., Ajay S.C., Barber G.D., Graphane: a two dimensional hydrocarbons, *Phys.Rev. B* 75, 153401, 2007, P.220 – 234.
- 43 Elias D. C., Nair R. R., Mohiuddin T. M. G., Morozov S. V., Blake P., Halsall M.

- P., Ferrari A. C., Boukhvalov D. W., Katsnelson M. I., Geim A. K., Novoselov K. S., Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane, *Science* 2009, 323, P. 610–613.
- 44 Ilyin A.M., Beal G.W., Tsyganov I.A. Simulation and Study of Bridge – Like Radiation Defects in the Carbon Nano-Structures. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* 2010. Vol. 7, P. 1-4.
- 45 И.А.Цыганов, Н.Р.Гусейнов, А.М.Ильин. Радиационная модификация углеродных наноструктур, «Известия Вузов», «Физика», 2011, N 1/3, с. 307-310.
- 46 Zhimin Ao and Sean Li, Hydrogenation of Graphene and Hydrogen Diffusion Behavior on Graphene/Graphane Interface, School of Materials Science and Engineering, The University of New South Wales, Sydney, NSW 2052, Australia. P. 47-50.
- 47 Ilyin A.M., Nemkaeva R.R., Guseinov N.R., Tsyganov I.A. Theoretical and Experimental Study of Graphane-like Materials, *Nanomaterials and Energy*, V.1, N 2, 2012, 111-114.
- 48 Ilyin A.M., Guseinov N.R., Tsyganov I.A., Nemkaeva R.R. Computer simulation and experimental study of graphan-like structures formed by electrolytic hydrogenation. *Physica E*, 43 (6), 2011, 1262-1265.
- 49 Ilyin A.M., Beall G.W., Tsyganov I.A. Simulation and Study of Bridge – Like Radiation Defects in the Carbon Nano-Structures. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* 2010. Vol. 7, P. 1-4
- 50 Ilyin A.M., Guseinov N.R., Nikitin A.G., Tsyganov I.A. Characterization of thin graphite layers and graphene by energy dispersive X-ray analysis. *Physica E*, 2010. – Vol. 42, P. 2079-2080.
- 51 И.А.Цыганов, Н.Р.Гусейнов, А.М.Ильин. Радиационная модификация углеродных наноструктур, «Известия Вузов», «Физика», 2011, N 1/3, 307-310.
- 52 А.М.Ильин, Н.Р.Гусейнов, И.А.Цыганов, Р.Р.Немкаева. Возникновение графаноподобных структур в электролитически гидрогенизованном графите. «Вестник КазНУ», сер.физ., N 3 (34), 2010, 118-121.
- 53 А.М. Ilyin, I.A. Tsyganov, R.R.Nemkaeva, N.R.Guseinov, B.A.Borisov. Experimental study of irradiated few- layer graphene. «Вестник КазНУ», сер.физ., N 2 (41), 2012, 20-24.
- 54 Ильин А.М., Гусейнов Н.Р., Немкаева Р.Р., Цыганов И.А., Асанова С.Б., Асубаева М.А.,. Получение функционализация и комплексное исследование графена и родственных структур. «Вестник КазНУ», сер.физ., N 3 (42), 2012, 26-29.
- 55 Ilyin A.M., Nemkaeva R.R., Guseinov N.R., Tsyganov I.A., B.A. Borisov Experimental study of Irradiated Few-Layer Graphene «Вестник КазНУ», сер.физ., N 3 (34), 2014, 118-121.
- 56 Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of grapheme // *Nature Mater.* – 2007. – V. 6. – P. 183-191.
- 57 Ferrari A.C. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – V. 97. – P. 187401-187405.
- 58 A.M.Ilyin, R.R.Nemkaeva, N.R.Guseinov, I.A.Tsyganov and G.W.Beall. Bridge –

- like radiation defect in few-layer graphene, ICACS-25 Kyoto, Japan, October 21-25, 2012.
- 59 A.M.Ilyin, R.R.Nemkaeva, N.R.Guseinov, I.A.Tsyganov, G.W.Beall. Computer Simulations and Experimental Study of Graphane-Like Materials Produced by Electrolytic Hydrogenation NanoTech Conference&Expo, 2012, Santa-Clara, CA, USA, June 18-21.
- 60 Цыганов И.А., Ильин А.М., Гусейнов Н.Р., Никитин А.Г. Особенности формирования плёночных углеродных наноструктур на поверхности меди и кремния. Аморфные и микрокристаллические полупроводники – 7 международная конференция, Санкт-Петербург, июнь 2010 г.
- 61 A.M.Ilyin, N.R.Guseinov, R.R.Nemkaeva, I.A.Tsyganov. Study of graphane-like materials, formed by electrolytic hydrogenation. Труды 8-й Международной научной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» 9-10 июня 2011., Алматы, 219-221.
- 62 Немкаева Р.Р., Ильин А.М., Цыганов И.А., Гусейнов Н.Р. Получение и экспериментальное изучение графаноподобных структур. 7-ая Международная конференция «Современные достижения в физике и фундаментальное физическое образование», 3-5 октября 2011 г, стр.126-127.
- 63 A.M.Ilyin, G.W.Beall, I.A.Tsyganov, Y.A.Daineko. Radiation modifying of carbon nanostructure properties. 6-я международная конференция «Современные достижения физики и фундаментальное физическое образование», Казахстан, Алматы, 10-11 ноября, 2009. Сборник трудов, с.71.
- 64 Hai-Liang Chu et al. Structures and hydrogen storage properties of $Mg_{45}M_5Co_{50}$ ($M=Zr, Ni, Al$) Ternary Alloys // Int.J.Electrochem.Sci. – № 1 – 2006. P. 47-54.
- 65 Elias D. C. et.al. Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane // Science. – 2009. – 323. – P. 610–613.
- 66 A.K.Geim, "Graphene: Status and prospects", // Science, 2009, v. 324, no. 5934, p.p.1530-1534; [3] М. Попов (главный эксперт «Роснано»
- 67 A.M. Ilyin, I.A. Tsyganov, Y.A. Daineko and G.W. Beall. Computer modeling of radiation effects in graphene. International Journal of Mathematics and Physics. 2010. – Vol. 1, P. 36-38.
- 68 A.M. Ilyin, G.W. Beall, I.A. Tsyganov, Y.A. Daineko. Computer modeling of bridge-like radiation defects in the carbon nano-structures. International Journal of Mathematics and Physics. 2010. – Vol. 1, P. 39-41.
- 69 A.M.Ilyin, N.R.Guseinov, R.R.Nemkaeva, I.A.Tsyganov. Study of graphane-like materials, formed by electrolytic hydrogenation. Труды 8-й Международной научной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» 9-10 июня 2011., Алматы, 219-221.
- 70 Получение графаноподобных наноматериалов методом электролитической гидrogenезации №26247, 15.10.2012