

На правах рукописи



КОЛОСОВ Дмитрий Андреевич

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО ТРАНСПОРТА
И ПЕРЕТЕКАНИЯ ЗАРЯДА В ТОНКИХ ПЛЁНКАХ НА ОСНОВЕ
ГРАФЕНА С ВЕРТИКАЛЬНО ОРИЕНТИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ
НАНОТРУБКАМИ ПРИ МОДИФИКАЦИИ НАНОПОЛОСТЕЙ ПЛЁНОК
МОЛЕКУЛЯРНЫМИ КЛАСТЕРАМИ БОРА И КРЕМНИЯ

1.3.5. — Физическая электроника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Саратов — 2021

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» на кафедре радиотехники и электродинамики института физики

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Глухова Ольга Евгеньевна

Официальные оппоненты: **Завьялов Дмитрий Викторович**
доктор физико-математических наук, доцент,
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет», г. Волгоград, кафедра «Физика», заведующий кафедрой

Бобенко Надежда Георгиевна, кандидат физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск, Лаборатория физики нелинейных сред, научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук, г. Москва

Защита состоится «17» декабря 2021 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.2.392.01 при ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г Чернышевского» по адресу: 410012, г. Саратов, ул. Университетская, 40, III корпус, Большая физическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке имени В.А. Артисевич СГУ и на сайте <https://www.sgu.ru/research/dissertation-council/24-2-392-01/kandidatskaya-dissertaciya-kolosova-dmitriya>

Автореферат разослан _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.392.01,  **Слепченков М.М.**
к.ф.-м.н., доцент

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Разработка электронных средств с размерами, определяемыми по нанометровой шкале, актуальна для электроники настоящего и ближайшего будущего. Если в последние 10 лет активно развивалась углеродная наноэлектроника, базой которой выступали графен и одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ), то в настоящий момент на первый план в этом направлении выходят композиты на основе графена и ОУНТ с различной топологией. Надежной платформой этому послужили успешные применения ОУНТ и графена не зависимо друг от друга. Тонкие плёнки на основе ОУНТ стали основой для создания сверхплоских и гибких дисплеев высокого разрешения, а также автоэмиссионных катодов [1,2]. На основе графеновых наносетчатых тонких плёнок с модифицированными краями нанодырок, а также на основе оксида графена разрабатываются сенсоры [3], транзисторы [4] и суперконденсаторы [5].

Одной из предпосылок к изменению вектора развития углеродной наноэлектроники в сторону графен/ОУНТ композитных плёнок явилась одна из постоянно существующих проблем поиска перспективных материалов с улучшенными электропроводящими или электрофизическими свойствами. Хорошо известно, что одним из перспективных материалов для электродов, например в сенсорах и источниках электрической энергии, является кремний. Однако, недостатком кремниевого электрода является значительное изменение его объема в процессе заполнения атомами щелочных металлов, что приводит к механическому разрушению электрода и, соответственно, к снижению его ёмкости и электропроводности. Решение проблемы неустойчивости кремниевого электрода заключается в применении так называемого буферного электропроводящего каркаса, который может обеспечить стабильность объема материала. При этом буферный каркас должен иметь высокую механическую прочность, низкое удельное сопротивление и высокую пористость. В свою очередь, такими же параметрами должен обладать и электрод ионистора (суперконденсатора).

Буферным электропроводящим каркасом, удовлетворяющим вышеназванным требованиям к электроду в устройствах наноэлектроники, может выступить графен/ОУНТ композит – гибридный углеродный материал с нанополостями (пространство между соседними ОУНТ), заполненными кластерами кремния, бора и другими элементами. В частности, в качестве такого каркаса может выступать композитная плёнка, в которой 2D-структура графенового листа связана ковалентно с 1D-структурой нанотрубки. Подобные графен-нанотрубные плёнки успешно синтезируются в последние годы методом парофазного осаждения [6]. Предварительная оценка методами компьютерного моделирования показала, что графен/ОУНТ композиты с вертикально ориентированными нанотрубками обладают высокими механической прочностью, тепло- и электропроводностью [7-9]. Для раскрытия перспектив и обеспечения надежного результата применения графен/ОУНТ композитных плёнок в разработке электродов портативных устройств необходимо исследование

электропроводящих свойств и физических явлений при модификации нанополостей плёнок кластерами и атомами различных элементов.

Целью диссертационной работы является выявление новых физических закономерностей электронных и электрофизических свойств графен/ОУНТ композитных тонких плёнок, чистых и модифицированных кремнием и бором, для повышения эффективности их применения в качестве наноматериала для электродов портативных устройств.

Для достижения поставленной цели решаются **следующие задачи**:

- 1) Выявление энергетически стабильных супер-ячеек графен/ОУНТ композитных тонких плёнок с вертикально ориентированными нанотрубками с закрытыми/открытыми концами и выявление **закономерностей их электронного строения и электрофизических характеристик** (включая электропроводность, удельную ёмкость).
- 2) Поиск оптимальной модификации **кластерами кремния** композитных тонких графен/ОУНТ плёнок с вертикально ориентированными нанотрубками с закрытыми/открытыми концами с позиции наиболее эффективного применения в качестве **наноматериала для электродов портативных источников электрической энергии**.

Критерии эффективности:

- энергетическая стабильность структуры наноматериала, модифицированного кластерами кремния;
- повышение электропроводности;
- оптимальная массовая доля кремния, обеспечивающая наибольшую удельную ёмкость;
- оптимальное заполнение нанополостей модифицированного кремнием композита атомами лития/натрия, обеспечивающее повышение электропроводности и/или увеличение удельной ёмкости.

- 3) Поиск оптимальной модификации **кластерами бора** композитных тонких графен/ОУНТ плёнок с вертикально ориентированными закрытыми/открытыми нанотрубками с позиции наиболее эффективного применения в качестве **наноматериала для электродов суперконденсаторов и сенсоров**.

Критерии эффективности:

- энергетическая стабильность структуры наноматериала, модифицированного кластерами бора;
- повышение электропроводности;
- оптимальная массовая доля бора, обеспечивающая наибольшую квантовую ёмкость.

Методы исследования.

Для проведения исследований применялся метод функционала плотности (DFT), реализованный в программном пакете (ПП) SIESTA версия 4.1 [10]. При выполнении расчетов атомных конфигураций графен/ОУНТ композитных плёнок использовалось обобщённое градиентное приближение (generalized gradient approximation - GGA) с обменно-корреляционным

функционалом в форме Пердью-Бурке-Эйзенхофа (Perdew–Burke–Ernzerhof - PBE) [11] и расщеплённым поляризованным базисом (double ζ -polarized - DZP). Для учета ван-дер-ваальсова взаимодействия применялся функционал Диона vdW-DF-cx, модифицированный Берландом (Berland) и Хилдгардом (Hyltdgaard) [12], апробированный ранее при изучении вертикальных гетероструктур на основе 2D материалов [8*,9*]. При вычислении функции пропускания электронов использовался формализм Ландауэра-Буттикера и физико-математический аппарат неравновесных функций Грина-Келдыша, реализованный в пакете SIESTA 4.1. Для моделирования процесса заполнения нанополостей графен/ОУНТ композитных плёнок литием и натрием использовалась неэмпирическая молекулярная динамика ПП SIESTA в том случае, когда количество атомов не превышало 1000, и эмпирическая молекулярная динамика ПП Lammps с реактивным силовым полем ReaxFF [13] и термостатом Нозе-Гувера для контроля температуры, когда количество атомов превышало 1000. При построении супер-ячеек новых наноматериалов применялся «метод лупы», ранее хорошо себя зарекомендовавший в поиске новых структурных конфигураций стабильных графен/ОУНТ плёнок с горизонтально расположенными трубками [4*].

Научная новизна работы:

1. Впервые показано, что при формировании тонких композитных графен/ОУНТ плёнок с вертикально ориентированными закрытыми нанотрубками типа «кресло» и «зигзаг» субнанометрового диаметра с металлическим типом проводимости энергетически наиболее энергетически стабильными являются плёнки с трубками длиной ~ 1.3 нм и диаметром ~ 0.8 нм при фиксированных длинах векторов трансляций супер-ячеек [1*].
2. На примере структур тонких композитных плёнок графен/ОУНТ с нанотрубкой (6,6) типа «кресло» показано, что заполнение нанополостей (пространства между соседними вертикально ориентированными ОУНТ) кластерами кремния Si_{16} , атомами лития и натрия является энергетически выгодным процессом, о чем свидетельствуют отрицательные значения величины энергии формирования композита в присутствии кластеров кремния и величин энергии связи атомов углерода с атомами лития и натрия [1*].
3. Выявлен физический эффект снижения электрического сопротивления композита графен/ОУНТ в сотни раз при добавлении кластеров кремния Si_{16} за счет сдвига энергии Ферми в область разрешенных электронных состояний и перетекания заряда от кластеров кремния к углеродному каркасу. Показано, что добавление атомов лития и натрия в структуру графен/ОУНТ с кластерами кремния приводит к еще большему снижению сопротивления за счет появления дополнительных каналов проводимости вблизи энергии Ферми [1*].
4. Установлено, что для достижения максимальной удельной ёмкости композитных плёнок графен/ОУНТ с открытыми нанотрубками необходима массовая доля кремния 13~18%. Выявлено, что при избыточном заполнении кремнием нанополостей композитных плёнок графен/ОУНТ удельная

ёмкость снижается, так как не остается места для посадки лития в нанополостях композита [5*].

5. Показано, что кластеры бора B_{12} в значительной степени увеличивают квантовую ёмкость (до ~ 2 кФ/г) композитных плёнок графен/ОУНТ с нанотрубкой (6,6) типа «кресло» путем внесения дополнительных электронных состояний [2*].
6. Разработана и программно реализована оригинальная методика заполнения нанополостей графен/ОУНТ плёнок и вычисления количества связанных атомов, обеспечивающая энергетически выгодное распределение наполнителей по углеродному каркасу и позволяющая достаточно быстро реализовывать серию численных экспериментов с многоатомными супер-ячейками [5*].

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением широко апробированных и хорошо зарекомендовавших себя квантово-механических и молекулярно-динамических математических моделей, содержащих набор числовых параметров, значения которых выбирались исходя из известных экспериментальных данных, полученных для графена и углеродных нанотрубок, использованием специализированных программных пакетов, протестированных на широком классе кристаллических структур и молекулярных соединений, в том числе углеродных структур, воспроизведением в качестве тестовых расчетов достоверных общепризнанных результатов по оценке энергетических и геометрических характеристик рассматриваемых в работе соединений, известных из литературы, а также широкой апробацией результатов работы, обсуждением результатов работы на международных и всероссийских конференциях.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Изменение типа проводимости с полупроводникового на металлический у тонких композитных графен/ОУНТ плёнок с одним слоем вертикально ориентированных закрытых нанотрубок типа «кресло» достигается **модификацией нанополостей кластерами кремния (с массовой долей $\sim 11.5\%$) и/или атомами лития (с массовой долей $\sim 10\%$)/натрия (с массовой долей $\sim 20\%$)**, которая приводит к перетеканию заряда с модифицирующих кластеров/атомов на углеродный каркас, обуславливающему одновременное увеличение энергии Ферми на ~ 1 эВ и появление пика интенсивности у плотности электронных состояний для этого значения энергии. При этом модификация указанных тонких композитных плёнок графен/ОУНТ/кремний **атомами лития или натрия** обеспечивает уменьшение электрического сопротивления на 50%; модификация **атомами лития** обеспечивает большую удельную ёмкость тонких композитных плёнок графен/ОУНТ и графен/ОУНТ/кремний по сравнению с модификацией атомами натрия на 47 % и 65%, соответственно [1*].
2. Существует оптимальное соотношение объёма нанополости и количества кластеров кремния Si_{16} , которое обеспечивает максимальную удельную ёмкость для тонких композитных графен/ОУНТ плёнок с двумя слоями

вертикально ориентированных открытых нанотрубок типа «кресло»: 1) каждый атом кремния «захватывает» несколько атомов лития в отличие от атомов углеродного каркаса; 2) при определенном количестве кластеров Si_{16} их удельная ёмкость становится наибольшей. При этом при одном и том же диаметре трубки увеличение количества кластеров в нанополостях требует пропорционального увеличения объёма нанополостей [5*].

3. Модификация кластерами бора B_{12} нанополостей графен/ОУНТ тонких плёнок с одним слоем нанотрубок типа «кресло», а также графен/ОУНТ плёнок с вертикально ориентированными закрытыми нанотрубками типа «кресло» и «зигзаг» (с металлическим типом проводимости) позволяет управлять электронным строением, создавая дополнительные электронные состояния вблизи уровня Ферми, и, как следствие, управлять величиной удельной квантовой ёмкости [2*,3*].
4. Модификация кластерами бора B_{12} нанополостей трубок типа «зигзаг» (с металлическим типом проводимости), входящих в состав графен/ОУНТ плёнки, позволяет управлять электропроводностью плёнки, снижая электрическое сопротивление в 10-50 раз по сравнению с не модифицированной трубкой, что обусловлено появлением дополнительных каналов проводимости вблизи уровня Ферми [2*,3*].

Научная и практическая значимость результатов работы. Выявленные физические закономерности протекания тока и перетекания заряда в тонких композитных плёнках графен/ОУНТ, модифицированных кластерами кремния Si_{16} и бора B_{12} , представляют большой интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. С фундаментальной точки зрения интерес определяется реализацией возможности топологического управления электронным строением подобных композитных плёнок, варьируя типом и массовой долей модифицирующих кластеров. Практический интерес обусловлен открывающимися перспективами использования композитных плёнок графен/ОУНТ, модифицированных кластерами кремния и бора, в качестве электропроводящего каркаса для изготовления электродов портативных источников энергии, суперконденсаторов, сенсоров, наноэмиттеров.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих международных и всероссийских конференциях: XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2020 г.), Всероссийская конференция молодых ученых «Нанoeлектроника, нанофотоника и нелинейная физика» (Саратов, 2019, 2020, 2021 гг.), Международная школа для молодых ученых по оптике, лазерной физике и биофотонике «Saratov Fall Meeting» (Саратов, 2018, 2019, 2020 гг.), 9-й Научно-практической конференции Presenting Academic Achievements to the World (Саратов, 2018), Ежегодная школа-конференция «Нелинейные дни в Саратове для молодых» (Саратов, 2017).

Результаты работы также неоднократно обсуждались на научных семинарах кафедры радиотехники и электродинамики и отдела математического моделирования СГУ.

Исследования проводились при поддержке грантов РФФИ № 19-32-90160, №18-32-01003, а также грантов Президента РФ для поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (проекты № МК-2289.2021.1.2 и МК-2373.2019.2).

Публикации. По теме работы опубликовано 9 печатных работ, из них 5 работ в изданиях, индексируемых международными информационно-аналитическими базами данных и системами научного цитирования Web of Science и/или Scopus, 1 работа в издании из перечня ВАК при Минобрнауки России, 3 – в трудах и сборниках всероссийских и международных конференций.

Личный вклад автора. Все представленные в диссертации результаты были получены лично соискателем. Соискателем осуществлялось построение атомистических моделей композитных структур графен/ОУНТ, выполнена программная реализация разработанной методики заполнения нанополостей графен/ОУНТ плёнок кластерами кремния и атомами лития/натрия, проведены численные эксперименты. Постановка задачи, обсуждение и интерпретация результатов осуществлялись совместно с научным руководителем, а также с соавторами опубликованных работ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения и списка литературы (146 наименований). Диссертация изложена на 128 страницах, содержит 11 таблиц и 31 рисунок.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, ее новизна и практическая значимость, определена цель работы, представлены основные результаты, полученные в ходе работы, и основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлена информация об используемых методах и подходах вычислительного эксперимента.

Для поиска энергетически стабильной (равновесной) конфигурации супер-ячеек композита применяется метод DFT с использованием базиса DZP (double ζ -polarized). Этот метод реализован в программном пакете SIESTA 4.1, который и применялся в данной работе. Для выражения обменно-корреляционной энергии взаимодействующих электронов использовалось приближение GGA в формулировке PBE. Интегрирование по зоне Бриллюэна заменялось суммированием по сетке k -точек, выбранным по схеме Монхорста–Пака. Поиск равновесной конфигурации осуществляется минимизацией полной энергии, варьируемыми параметрами выступают все координаты всех атомов супер-ячейки композита и длины векторов трансляций. Минимизации полной энергии реализовывалась с использованием сил Геллмана – Фейнмана (Hellmann–Feynman), включая поправки Пулая (Pulay-like corrections), и с применением модифицированного алгоритма Бройдена (modified Broyden algorithm). Процесс поиска равновесной конфигурации останавливался, когда сила, действующая на каждый атом, становилась менее 0.01 эВ/Å. Температура в процессе расчетов была зафиксирована на уровне 300 К.

Для моделирования процесса формирования графен/ОУНТ композита с кластерами кремния в нанополостях применялся метод квантовой молекулярной динамики Кара–Парринелло, в котором межатомные взаимодействия описываются в рамках метода DFT. В теории Кара-Парринелло рассматривается система взаимодействующих электронов и ионов, при этом движение ядер характеризуется набором координат $\{R_i\}$ и трактуется классически, а электронные степени свободы описываются квантово-механически волновыми функциями $\{\psi_i\}$. Силы, действующие на ядра со стороны электронов, рассчитываются в результате решения уравнения Шредингера для электронов в основном состоянии.

Процессы заполнения композита моделировались классическим методом молекулярной динамики с применением модифицированного силового поля ReaxFF, реализованным в программном пакете LAMMPS. В данной работе временной шаг во всех случаях моделирования был взят равным 0.5 фс, температура 300 К поддерживалась термостатом Нозе-Гувера.

Перетекание заряда между кремниевыми кластерами и углеродным каркасом композита, а также между атомами лития/натрия и окружением определялось по рассчитываемой карте распределения плотности электронного заряда по атомам с применением подхода Малликена.

Моделирование электронного транспорта в графен/ОУНТ тонких плёнках и расчёт удельной электропроводности осуществляется в рамках формализма Ландауэра-Буттикера с применением неравновесных функций Грина-Келдыша [14,15]. Электропроводность рассчитывается по формуле:

$$G = \frac{I}{V} = \frac{2e^2}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(E) F_T(E - E_F) dE \quad (1)$$

где $T(E)$ — функция пропускания электронов, характеризующая квантово-механическую прозрачность структуры, E — энергия электрона, E_F — энергия Ферми материала контактов, к которым подсоединен исследуемый объект, e — заряд электрона, h — постоянная Планка, e^2/h — квант проводимости, величина для единственного канала проводимости («2» учитывает спин). Функция теплового уширения $F_T(E)$ определяется величиной производной функции Дирака по энергии, взятой с противоположным знаком. Функция пропускания электронов $T(E)$ определяется выражением:

$$T(E) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \text{Tr} \left(\Gamma_S(E) G_C^A(E) \Gamma_D(E) G_C^R(E) \right), \quad (2)$$

где $G_C^A(E)$, $G_C^R(E)$ — опережающая и запаздывающая матрицы Грина, описывающие контакт с электродами, $\Gamma_S(E)$, $\Gamma_D(E)$ — матрицы уширения уровней для истока и стока. Функция $T(E)$ отыскивается суммированием по всем точкам первой зоны Бриллюэна.

Важным моментом в исследовании электронных и электрофизических свойств композитных тонких плёнок графен/ОУНТ являлось заполнение нанополостей композита кластерами кремния, а также атомами лития/натрия. Процесс заполнения должен 1) обеспечить энергетически выгодное распределение

наполнителей по углеродному каркасу и 2) быть достаточно быстрым для реализации серии численных экспериментов с различными супер-ячейками. Поэтому, для решения этой задачи разработана оригинальная *методика заполнения нанополостей графен/ОУНТ плёнок и вычисления количества связанных атомов*. Суть методики заключается в следующем.

На основании информации о ковалентных радиусах атомов супер-ячейки графен/ОУНТ композита и атомов, заполняющих нанополости, осуществляется построение координатной сетки структуры. В нашем случае необходимо было заполнить нанополости композита атомами лития/натрия, которые должны были находиться на некотором расстоянии от углеродного каркаса и кластеров кремния, также заполняющих нанополости. Поэтому атомы лития/натрия располагались на расстоянии, равном сумме ковалентных радиусов углерода плюс лития/натрия. Таким образом, строится сетка из элементарных кубических ячеек, где длина ребра одной ячейки составляет из ковалентных радиусов двух рассматриваемых атомов.

Эта методика алгоритмизирована и реализована программно на языке Python 3. В программе имеется возможность изменять концентрацию добавленных атомов путем исключения случайных элементарных кубических ячеек в таком количестве, при котором оставшееся их число удовлетворяло бы условию искомой концентрации. Границы заполнения определяет пользователь. В данном случае границы заполнения соответствовали выбранным векторам трансляции супер-ячейки. При этом соседними ячейками могут являться ячейки, находящиеся с противоположной стороны рассчитываемой области. Для минимизации времени работы программы не производится сравнение расстояний между выбранным атомом и всеми остальными атомами. Рассматриваются только ближайшие элементарные ячейки. Из-за случайного характера смещения атомов в элементарных кубических ячейках заполнение может привести к разному числу добавленных атомов, поэтому работа алгоритма повторяется. Еще одной важной функцией методики является возможность решать следующую задачу – в равновесной атомной структуре графен/ОУНТ плёнки необходимо выявить атомы лития/натрия, связанные с атомами углерода и другими атомами кластеров, заполняющих нанополости. Эта функция реализуется расчетами минимального расстояния для двух типов атомов в структуре, и, если минимальное расстояние совпадает с длиной связи для данных типов атомов, то в программе фиксируется наличие ковалентной связи. Стоит отметить, что длины связей, как правило, немного отличаются друг от друга, но лежат в определенном интервале, поэтому пользователь задает диапазон длин связей.

Вторая глава посвящена исследованию процесса заполнения нанополостей графен-нанотрубного композита атомами лития и натрия с позиции поиска наиболее оптимальной модификации графен/ОУНТ композитных тонких плёнок, обеспечивающей наибольшую удельную ёмкость при отрицательной энергии связи лития/натрия с атомным каркасом композита. В данной главе

исследуются различные модификации композита кремниевыми кластерами и процессы заполнения нанополостей композита атомами лития и натрия.

Первоначально были получены равновесные структуры супер-ячеек 1) графен/ОУНТ композитных тонких плёнок с вертикально ориентированными нанотрубками с закрытыми концами, включая структуры с нанополостями, заполненными кремниевыми кластерами; 2) бислойных графен/ОУНТ тонких плёнок с открытыми трубками и тремя слоями графена, включая структуры с нанополостями, заполненными кремниевыми кластерами.

Равновесные структуры: супер-ячейки

На рис. 1 показаны равновесные конфигурации супер-ячеек с закрытыми трубками разной хиральности (красным выделены пентагоны, синим – гептагоны). Векторы трансляций одинаковы для всех супер-ячеек: 24.2 Å в направлении края «зигзаг» графена, и 21.3 Å в направлении края «кресло». Также на этом рисунке показано, как меняется энергия формирования супер-ячейки плёнки в зависимости от длины трубки. Все структуры имеют отрицательную энергию формирования, что и доказывает их энергетическую стабильность.

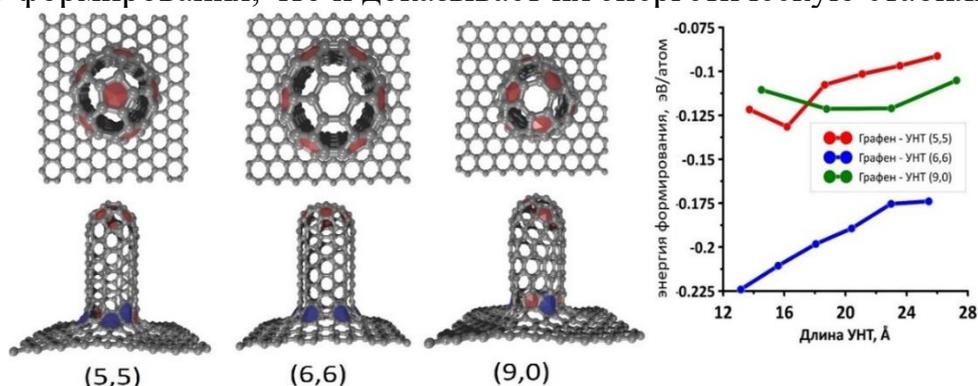


Рис. 1 – Супер-ячейки монослойных графен/ОУНТ композитных тонких плёнок и энергия формирования для разных длин трубок

Равновесные конфигурации супер-ячеек для бислойных графен/ОУНТ плёнок показаны на рис. 2 (указаны длины ОУНТ и длины векторов трансляций супер-ячеек).

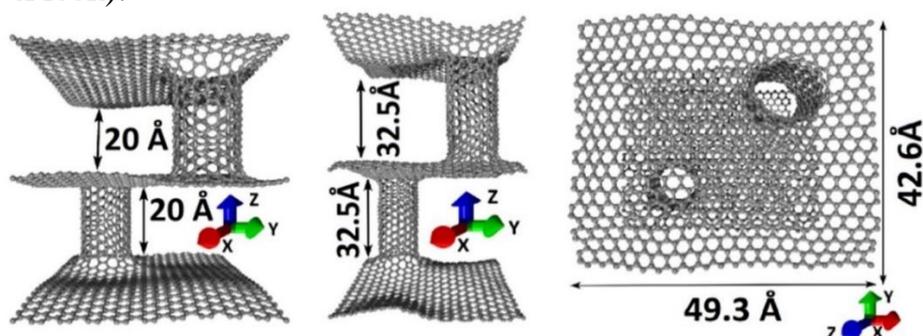


Рис. 2 – Супер-ячейки бислойной графен/ОУНТ плёнки с ОУНТ (9,9) с открытыми концами

Далее были исследованы энергетические и электрофизические характеристики графен/ОУНТ композитных плёнок, модифицированных атомами лития и натрия.

Графен/ОУНТ тонкие плёнки с закрытыми трубками

Результаты моделирования процесса осаждения лития/натрия на углеродный каркас представлены на рис. 3 (равновесные конфигурации супер-ячеек) и в таблице 1, в которой показано количество атомов в супер-ячейке N_{atoms} , энергия связи (лития/натрия с каркасом) E_b и удельная ёмкость C_t . Энергия связи E_b рассчитывается по формуле:

$$E_b = (E_{total} - E_{graphene/CNT} - E_x \cdot n)/n, \quad (3)$$

где E_{total} – полная энергия конечной структуры вычитается из энергии исходного каркаса и E_x – энергии n -го количества атомов лития/натрия. Для начального заполнения нанополостей литием/натрием применяется описанная в 1-ой главе оригинальная методика. Удельная ёмкость рассчитывается следующим образом [16]:

$$C_t(\text{мАч/г}) = nF/3.6M, \quad (4)$$

где n – количество переданных литием/натрием электронов, F – постоянная Фарадея (96 485.3 Кл/моль) и M – молекулярная масса активного материала и составляет ~ 372 мАч/г для графита.

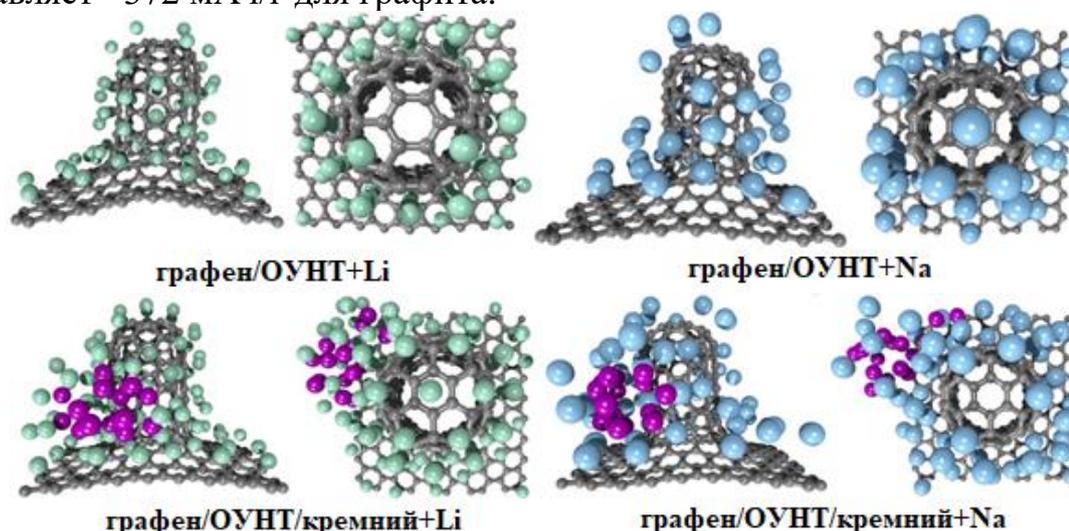


Рис. 3 – Супер-ячейки графен/ОУНТ композита при заполнении нанополостей атомами лития и натрия

Далее нанополости композита были модифицированы (заполнены) кремниевыми кластерами Si_{16} (отмечены розовым цветом на рис. 3), и затем вновь проведено заполнение нанополостей атомами лития и натрия для сравнения значений энергии связи и удельной ёмкости до и после модификации.

Таблица 1 – Энергии связи, сопротивление и удельная ёмкость для разных супер-ячеек модифицированных графен/ОУНТ композитов

Конфигурация композита	N_{atoms}	E_b , эВ/атом	R , кОм	C_t , мАч/г
Графен/ОУНТ + Li	350	-1.22	6.878	480.4
Графен/ОУНТ + Na	330	-1.09	7.551	325.4
Графен/ОУНТ/Si + Li	400	-1.68	8.245	658.3
Графен/ОУНТ/Si + Na	362	-1.33	6.817	397.7

Как видно из таблицы 1, энергия связи для всех случаев отрицательна, что говорит о существовании связей между атомами лития/натрия и атомами

каркаса. Для случая композита с кластерами кремния и литием получено увеличение удельной ёмкости на 37%, а для натрия – на 22.2%. При этом заметна некоторая деформация углеродного каркаса в результате осаждения атомов лития/натрия. Представленные результаты получены для композита с ОУНТ (6,6) как наиболее энергетически выгодной структуры из всех рассмотренных при модификации кремниевыми кластерами.

Бислойные плёнки с открытыми ОУНТ и тремя слоями графена

Рассмотрены две атомистические модели графен/ОУНТ композитных плёнок, показанные на рис. 2: модель I (длина ОУНТ 20 Å) и модель II (длина ОУНТ 32.5 Å). Для обеих моделей рассмотрены не просто процессы осаждения атомов лития на углеродный каркас, а влияние массовой доли кремния на удельную ёмкость композита. Для модели I в таблице 2 показано количество атомов в супер-ячейке N_{atoms} , количество кластеров $N_{clusters}$ (Si_{16}), массовая доля кремния dM_{Si}/M (масса кремния от общей суммарной массы) и удельная ёмкость.

Таблица 2 – Удельная ёмкость для супер-ячеек атомистической модели I (длина ОУНТ 20 Å) графен/ОУНТ композитных плёнок

N_{atoms}	$N_{clusters}$ (Si_{16})	dM_{Si}/M , %	C_t , Ач/г
5544	80 (5)	6.3	1.378
5583	128 (8)	9.8	1.403
5581	176 (11)	13.0	1.507
5289	288 (18)	20.0	1.353
5387	576 (36)	32.8	1.333
5398	672 (42)	36.3	1.217
5129	944 (59)	44.5	0.922

Как видно из полученных данных, при 13–20 мас.% каждый атом кремния адсорбировал 2 атома лития, при 32.8 мас.% – только один атом лития. Анализируя одновременное изменение соотношений Li:C и Li:Si, можно понять, что композиты с долей кремния ~ 6–20 мас.% являются наиболее эффективными. Как известно, у графена и нанотрубок удельная ёмкость составляет 1.11 Ач/г [17], то есть все варианты заполнения кластерами кремния, кроме максимального случая 44.5 мас.%, обеспечивают удельную ёмкость выше, чем у чистого графена и нанотрубок. То есть, большое количество кремния «экранирует» литий, атомы которого могут быть расположены только на поверхности кремниевых кластеров и лишь в незначительной мере на некоторых свободных участках композита графен/ОУНТ.

Для модели II аналогичные данные приведены в таблице 3. На основании данных таблицы 3 можно заключить, что наиболее эффективными являются композиты с долей кремния ~ 9–18.4 мас.%. В этом диапазоне обеспечивается наибольший захват атомов лития атомами углерода и кремния. Оптимальная массовая доля кремния составляет ~ 12–18.4 мас.%, так как в этом случае наблюдаются максимальные значения ёмкости. На рис.4 представлены

структуры супер-ячеек с разным количеством кластеров кремния и график изменения удельной ёмкости в зависимости от массовой доли кремния.

Таблица 3 – Удельная ёмкость для супер-ячеек атомистической модели II (длина ОУНТ 32.5 Å) графен/ОУНТ композитных плёнок

N_{atoms}	$N_{clusters} (Si_{16})$	$dM_{Si}/M, \%$	$C_t, \text{Ач/г}$
6671	80 (5)	5,9	1,333
6675	128 (8)	9,1	1,354
6707	176 (11)	12,1	1,434
6725	288 (18)	18,4	1,469
6808	576 (36)	31,2	1,357
6833	672 (42)	34,6	1,291
6884	944 (59)	42,6	1,135

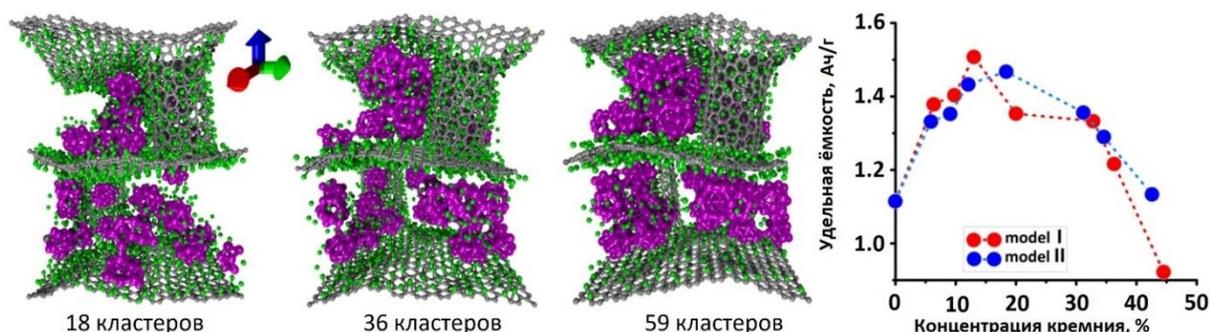


Рис. 4 – Равновесные конфигурации супер-ячеек композита атомистической модели II с различным количеством кластеров кремния и зависимость удельной ёмкости от доли кремния

Таким образом, оптимальная концентрация кремния для моделей I и II композита, модифицированного кремниевыми кластерами, лежит в интервале 12–18 мас.%. Из графиков на рис. 4 видно, когда концентрация кремния достигает 30 мас.% и более, ёмкость начинает уменьшаться, что снижает энергоэффективность композита. Это подтверждают и данные таблицы для соотношений Li:C и Li:Si. Концентрация кремния ~ 30 мас.% является критической, поскольку при этом резко уменьшается количество захватываемых атомов лития углеродом и кремнием. Еще одним новым фактом является критическая концентрация кремния ~42-44 мас.% для моделей I и II, так как при этом начинаются сильные деформации каркаса с последующим возможным разрушением. Это видно и на рис. 4 при 59-ти кластерах кремния.

Третья глава посвящена исследованию физического процесса – перетеканию заряда между кластерами бора B_{12} и углеродным каркасом, а также влиянию этого процесса на квантовую ёмкость композита (C_Q), с позиции поиска наиболее оптимальной модификации графен/ОУНТ композитных тонких плёнок, обеспечивающей наибольшую квантовую ёмкость и электропроводность.

Композитные плёнки без модификации кластерами бора B_{12}

Для структур плёнок графен/ОУНТ (рис. 1,2) рассчитаны карты распределения плотности электронного заряда по атомам (рис. 5). Наиболее заметное перераспределение наблюдается в локальных областях с дефектами (негексагональными элементами). На рис. 5 для каждой структуры графен/ОУНТ

плёнок также показаны рассчитанные распределения плотности электронных состояний (DOS).

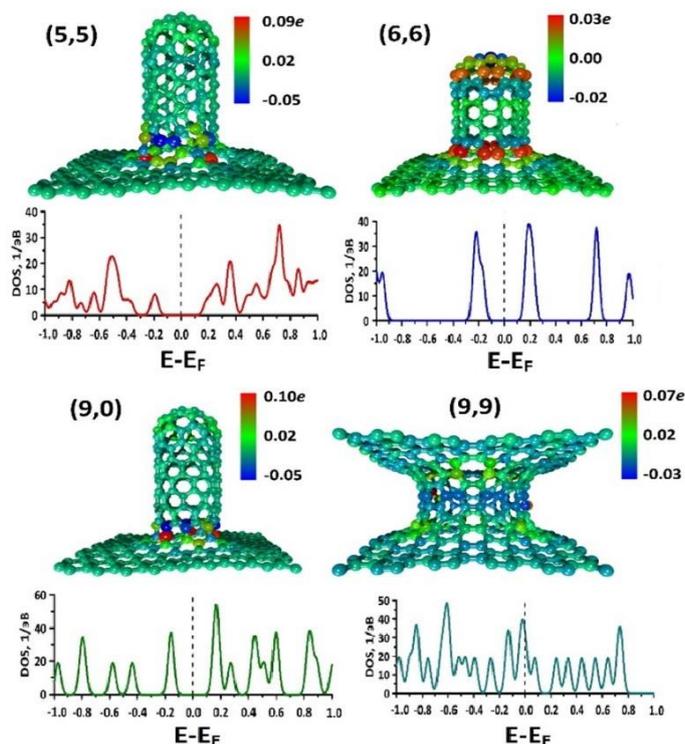


Рис. 5 – Карты распределения плотности электронного заряда и графики DOS для плёнок графен/ОУНТ с ОУНТ (5,5), (6,6), (9,0) и (9,0)

Все композиты с закрытыми трубками являются полупроводниковыми структурами, энергетическая щель у которых составляет $0.3 \div 0.4$ эВ, и только композит с ОУНТ с открытым концом и двумя листами графена демонстрирует металлический тип проводимости (на уровне Ферми E_F присутствует пик интенсивности DOS). Таким образом, наличие двух графеновых слоев определяет высокую проводимость плёнки, несмотря на наличие дефектных областей в области бесшовного соединения ОУНТ с графеном. В таблице 4 указаны рассчитанные значения энергетической щели E_{gap} , уровня Ферми и удельного электрического сопротивления R_z/R_a в направлениях «зиг-заг»/«кресло» графена.

Таблица 4 – Электронно-энергетические и электрофизические характеристики плёнок графен/ОУНТ без модификации нанополостей кластерами бора B_{12}

ОУНТ	R_a , Ом·м	R_z , Ом·м	E_{gap} , эВ	E_F , эВ
(5,5)	0.0264	0.0316	0.325	-4.715
(6,6)	0.1104	0.1221	0.414	-4.869
(9,0)	0.0265	0.0279	0.372	-4.691
(9,9)	$1.619 \cdot 10^{-05}$	$9.274 \cdot 10^{-05}$	—	-4.716

Композитные плёнки с закрытыми трубками, модифицированные кластерами бора B_{12}

Как было сказано выше, одним из эффективных способов повышения ёмкости углеродных наноматериалов является модификация бором. В данной

работе модификация проводилась путем заполнения нанополостей композита между трубками кластерами бора B_{12} , которые являются энергетически стабильными структурами. В работах [6*,7*] были верифицированы подходы к исследованию электронных параметров 2D-борофена. Здесь при модификации нанополостей используются 0D-структуры бора – кластеры. Однако, подход, примененный в [6*,7*], позволил выявить в диссертационной работе наиболее энергетически выгодные конфигурации кластеров, соответствующие равновесным структурам. Количество кластеров в одной супер-ячейке составляло от одного до пяти, как показано на рис. 6. Они располагаются вокруг трубки, передавая ей часть заряда. С каждым добавлением кластера бора избыточный заряд на углеродной структуре увеличивается. В таблице 5 показаны величина переданного заряда Q , энергия Ферми E_F и сопротивление R для разной массовой доли бора для атомистической модели композита с ОУНТ (6,6) с закрытым концом. Общий характер изменения Q и смещения уровня Ферми повторяется и для других моделей подобных графен/ОУНТ композитов.

Таблица 5 – Электронно-энергетические и электрофизические характеристики супер-ячейки композита графен/ОУНТ(6,6) с различной массовой долей бора

ОУНТ (6,6)	R, кОм	Q, e	E_F , эВ
B_{12} (1) – 3.75%	89.1	-0.027	-4.86
B_{12} (2) – 7.50%	72.0	-0.052	-4.89
B_{12} (3) – 11.25%	53.2	-0.068	-4.91
B_{12} (4) – 15.00%	48.5	-0.079	-4.94
B_{12} (5) – 18.75%	39.9	-0.083	-4.96

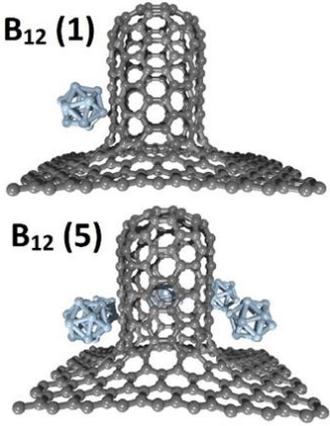


Рис. 6 – Композит с кластерами бора B_{12}

Квантовая ёмкость непосредственно определяется плотностью электронных состояний согласно формуле [18]:

$$C_Q(V) = 1/mV \int_0^V eD(E_F - eV)dV, \quad (5)$$

где m – масса объекта, V – смещение, рассчитываемое как изменение уровня Ферми при изменении заряда объекта, e – элементарный заряд, D – плотность состояний при приложенном смещении. У всех композитов с закрытыми трубками квантовая ёмкость при $V=0В$ – нулевая, поскольку все они характеризуются наличием щели в зонной структуре (смотри рис. 5 и таблицу 4). При модифицировании бором картина резко меняется. На рис. 7 представлены графики DOS для модели композита с ОУНТ (6,6) и графики удельной квантовой ёмкости для различного количества кластеров бора B_{12} (черным цветом отмечена «чистая» структура без бора). В таблице 6 показаны значения энергии

формирования и удельной квантовой ёмкости композита с ОУНТ (6,6) при различной массовой доле бора.

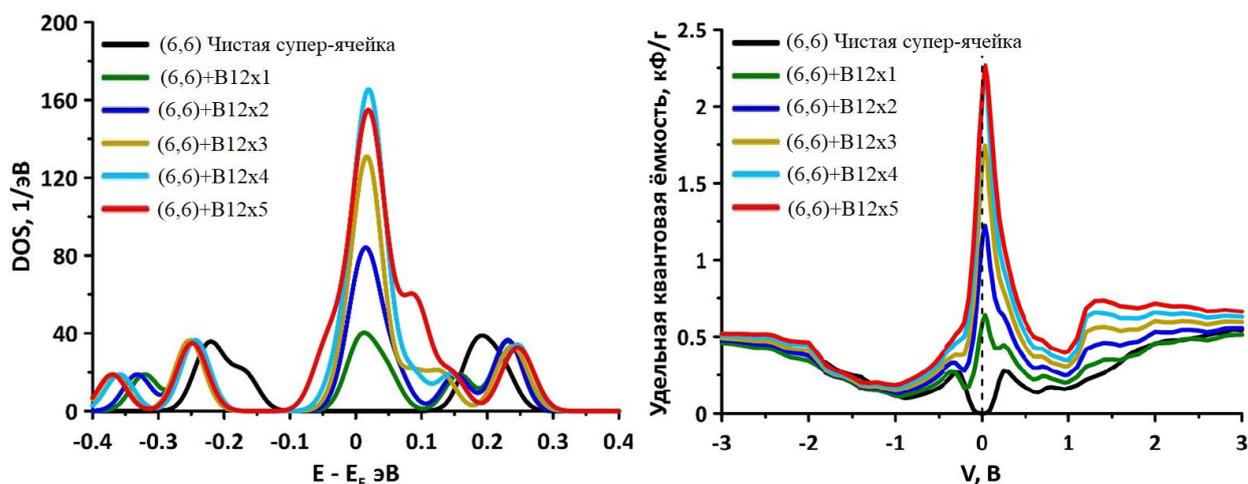


Рис. 7 – Графики DOS и удельной квантовой ёмкости для композита графен/ОУНТ(6,6) с различным количеством кластеров бора B_{12}

Таблица 6 – Энергетические и электрофизические характеристики супер-ячейки композита графен/ОУНТ(6,6) с различной массовой долей бора

Массовая доля бора, %	Количество кластеров B_{12} / количество атомов бора	Энергия формирования, эВ/атом	Удельная квантовая ёмкость при нулевом смещении, кФ/г
3.75	1 B_{12} /12	-0.016	0.621
7.50	2 B_{12} /24	-0.021	1.221
11.25	3 B_{12} /36	-0.029	1.742
15.00	4 B_{12} /48	-0.038	2.203
18.75	5 B_{12} /60	-0.049	2.232

Обнаружено, что кластеры бора B_{12} инициируют появление пика DOS на уровне Ферми и, как следствие, резкое возрастание ёмкости. Для выявления причин наблюдаемого эффекта были рассчитаны DOS и квантовая ёмкость кластеров бора B_{12} . Была использована супер-ячейка, насчитывающая 50 атомов бора [19], которая транслировалась в трех направлениях: $L_x=0.862$ нм, $L_y=0.862$ нм и $L_z=0.506$ нм. На основании результатов расчетов электронных характеристик было установлено, что 3D-кристаллический материал бора B_{12} характеризуется металлическим типом проводимости, поскольку в зонной структуре этого материала отсутствует энергетическая щель. Более того, на уровне Ферми наблюдается локальный максимум DOS, что и обуславливает увеличение числа состояний у композита графен/ОУНТ с бором B_{12} . Структура бора B_{12} также обладает и высокой удельной квантовой ёмкостью C_Q , достигающей 1.369 кФ/г при нулевом смещении. Это и предопределяет резкое изменение электронных свойств композита графен/ОУНТ/бор по сравнению с чистым углеродным композитом графен/ОУНТ.

Композитные плёнки с открытыми трубками и двумя слоями графена, модифицированные кластерами бора B_{12}

Далее, для атомистической модели композита с открытой ОУНТ (9,9) и двумя листами графена было проведено аналогичное исследования на предмет влияния кластеров бора B_{12} на электронные свойства углеродного композита. Величина заряда, перешедшего от бора на углеродный кластер, и характер смещения уровня Ферми по мере добавления кластеров B_{12} представлены в таблице 7. На рис. 8 показана карта распределения плотности электронного заряда (Q-карта) при модификации композита одним и пятью кластерами бора B_{12} . Как и в случае с трубками с закрытыми концами, углеродный каркас композита «обогащается» электронным зарядом, а уровень Ферми смещается вниз (в направлении от нуля). Чем больше кластеров B_{12} в структуре, тем заметнее эти тенденции. Этот физический эффект отражается и на распределении плотности электронных состояний.

Таблица 7 – Электронно-энергетические и электрофизические характеристики супер-ячейки композита графен/ОУНТ(9,9) с различной массовой долей бора

ОУНТ (9,9)	Q, e	E_F
B_{12} (1) – 2.70%	-0.090	-5.00
B_{12} (2) – 5.40%	-0.064	-5.01
B_{12} (3) – 8.10%	-0.074	-5.01
B_{12} (4) – 10.80%	-0.168	-5.03
B_{12} (5) – 13.50%	-0.287	-5.04

Рис. 8 – Карта распределения плотности электронного заряда для композита с B_{12}

Графики DOS для композита графен/ОУНТ (9,9) с кластерами бора B_{12} представлены на рис. 9, где также приведены графики для удельной квантовой ёмкости в зависимости от приложенного напряжения (черным цветом отмечены графики для структуры без кластеров B_{12}). В таблице 8 показаны значения энергии формирования и удельной квантовой ёмкости C_Q композита графен/ОУНТ (9,9) при различной массовой доле бора.

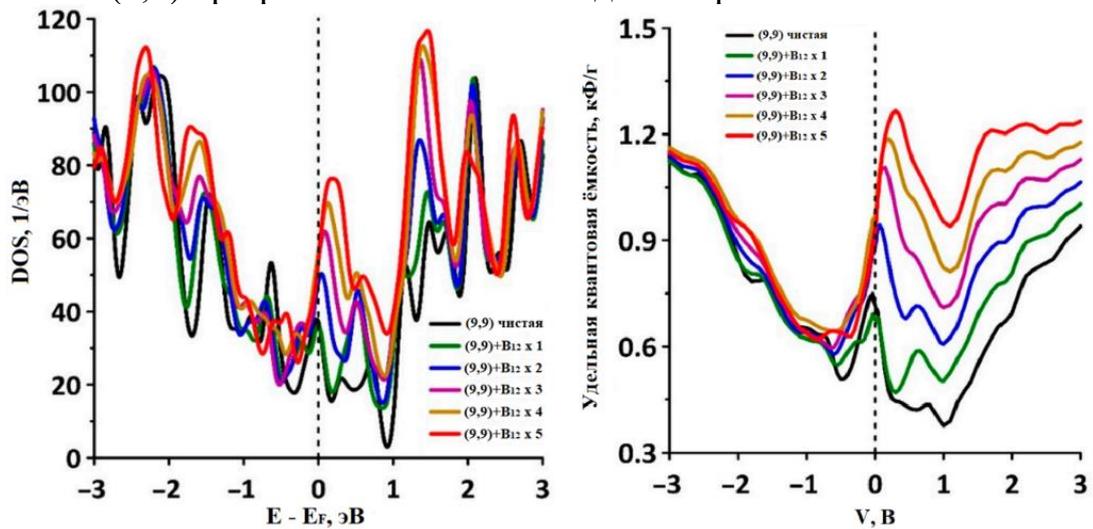


Рис. 9 – Графики DOS и удельной квантовой ёмкости для композита графен/ОУНТ (9,9) с различным количеством кластеров бора B_{12}

Таблица 8 – Энергетические и электрофизические характеристики супер-ячейки композита графен/ОУНТ(9,9) с различной массовой долей бора B_{12}

Массовая доля бора, %	Количество кластеров B_{12} / количество атомов бора	Энергия формирования, эВ/атом	Удельная квантовая ёмкость при нулевом смещении, кФ/г
2.7	1 $B_{12}/12$	-0.010	0.677
5.4	2 $B_{12}/24$	-0.010	0.961
8.1	3 $B_{12}/36$	-0.012	1.103
10.8	4 $B_{12}/48$	-0.017	1.191
13.5	5 $B_{12}/60$	-0.023	1.264

По результатам расчета DOS и удельной квантовой ёмкости C_Q для модели композита с ОУНТ (9,9) можно сделать вывод, что кластеры бора B_{12} практически в равной степени влияют на электронные свойства композитов с закрытыми ОУНТ и с открытыми ОУНТ типа (9,9). На рис. 9 можно видеть, что в зоне проводимости наблюдается рост числа электронных состояний, поскольку в этой же области кластеры бора B_{12} имеют максимум числа состояний. Рост числа состояний приводит и к росту удельной квантовой ёмкости в области положительного смещения. Максимальная величина удельной квантовой ёмкости C_Q для атомистической модели композита с ОУНТ (9,9) при модификации супер-ячейки пятью кластерами бора составляет ~ 1.264 кФ/г.

Квантовая ёмкость и проводимость трубок (n,0) (n – кратно трем), модифицированных кластерами бора

С целью выявления эффекта увеличения квантовой ёмкости и проводимости под влиянием кластеров бора B_{12} было проведено дополнительное исследование с ОУНТ (n,0) (n – кратно трем). Кластеры бора B_{12} в количестве от одного до пяти располагались как на внешней поверхности ОУНТ, так и на внутренней. На рис. 10 показана супер-ячейка ОУНТ с пятью кластерами B_{12} и графики удельной квантовой ёмкости и функции пропускания $T(E)$ в зависимости от количества кластеров бора.

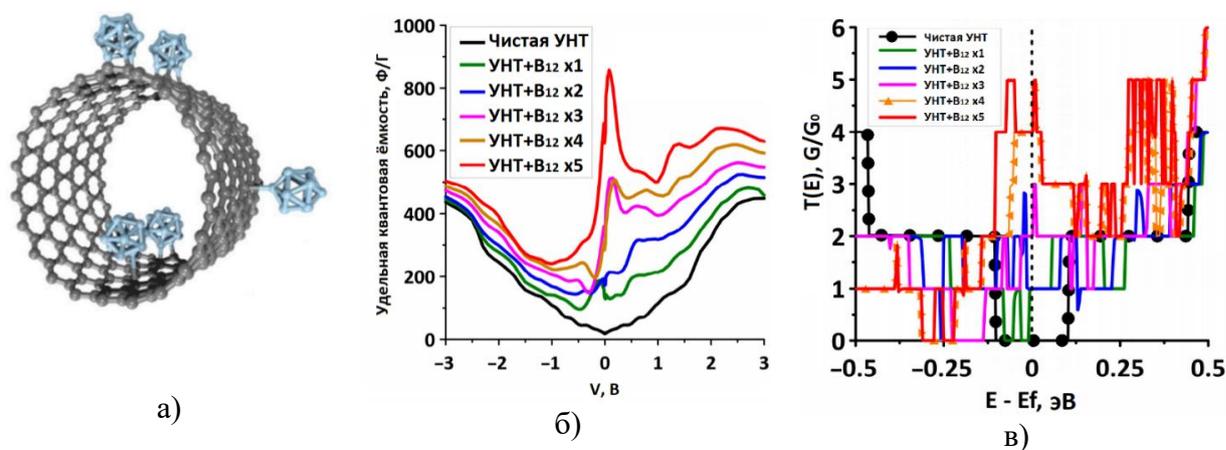


Рис. 10 – Супер-ячейка (а), графики удельной квантовой ёмкости (б) и функции пропускания $T(E)$ (в) для ОУНТ (n,0) (n – кратно трем) с различным количеством кластеров бора B_{12}

Как видно из рис. 10, наличие на поверхности ОУНТ кластеров бора B_{12} увеличивает удельную квантовую ёмкость материала, а также уменьшает его сопротивление. В таблице 9 представлены основные энергетические и электрофизические параметры для ОУНТ (n,0).

Таблица 9 – Энергетические и электрофизические характеристики супер-ячеек ОУНТ (n,0) с различным количеством кластеров бора B_{12}

Модель супер-ячейки	Чистая ОУНТ	ОУНТ+ $B_{12} \times 1$	ОУНТ+ $B_{12} \times 2$	ОУНТ+ $B_{12} \times 3$	ОУНТ+ $B_{12} \times 4$	ОУНТ+ $B_{12} \times 5$
Количество атомов углерода/бора	252/0	252/12	252/24	252/36	252/48	252/60
Энергия формирования, эВ/атом	–	-0.014	-0.020	-0.023	-0.027	-0.027
Удельная квантовая ёмкость, кФ/г	0.021	0.121	0.203	0.500	0.504	0.851
Удельное сопротивление, мкОм·м	237.2	19.91	12.13	8.78	4.52	4.14

В случае ОУНТ (n,0) с каждым добавлением кластера бора B_{12} уменьшается удельное сопротивление вплоть до значения 4.14 мкОм·м (массовая доля бора 17.68%) по сравнению с удельным сопротивлением чистой ОУНТ (237.2 мкОм·м), и увеличивается квантовая ёмкость, что наблюдается и для всех рассмотренных атомистических моделей композита графен/ОУНТ.

Основные результаты и выводы

1. Разработана и программно реализована новая методика заполнения нанополостей графен/ОУНТ плёнкой атомами лития/натрия и вычисления количества связанных атомов лития/натрия с атомами углеродного каркаса и кластеров. Основные преимущества перед другими методиками: 1) разработанная методика осуществляет две функции: заполняет полости атомами и решает задачу поиска образовавшихся ковалентных связей между атомами лития/натрия с каркасом и кластерами, заполняющими наноплоскости; 2) для минимизации времени работы программы, реализующей методику, не производится сравнение расстояний между выбранным атомом и всеми остальными атомами, а рассматриваются только ближайшие элементарные ячейки; 3) обеспечивается случайный характер расположения атомов лития/натрия.

2. Установлено, что модифицирование композитных плёнок графен/ОУНТ с вертикально ориентированными закрытыми нанотрубками кластерами кремния Si_{16} улучшает его электрофизические свойства. При наличии кластеров кремния электрическое сопротивление композита графен/ОУНТ снижается на два порядка по сравнению с немодифицированным кремнием композита за счет переноса заряда с кластера кремния на углеродный каркас, а также сдвига энергии Ферми в область разрешенных состояний. Наличие кластеров кремния приводит к увеличению удельной ёмкости композита графен/ОУНТ на 37% при заполнении нанополостей литием и на 22.2% при заполнении нанополостей натрием.

3. Выявлено, что с позиции улучшения удельной ёмкости модификация нанополостей композитных плёнок графен/ОУНТ атомами натрия является более выгодной по сравнению с модификацией атомами лития. Модификация атомами натрия позволяет добиться десятикратного увеличения удельной ёмкости по сравнению с удельной ёмкостью графита.

4. Показано, что модифицирование кластерами бора B_{12} способствует, с одной стороны, уменьшению электрического сопротивления композитных плёнок графен/ОУНТ за счет увеличения плотности электронных состояний вблизи энергии Ферми и переноса заряда с кластеров бора на углеродных каркас композита, с другой стороны, способствует существенному росту удельной квантовой ёмкости вплоть до значения 2.23 кФ/г при массовой доле бора 18.75%.

5. Выявлен эффект увеличения квантовой ёмкости и роста электропроводности у трубок $(n,0)$ (n – кратно трем) полупроводникового типа проводимости, где при достижении 17.68% массовой доли бора квантовая ёмкость повысилась в 40 раз в сравнении с чистой трубкой.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в изданиях, индексируемых Web of Science и/или Scopus:

1. Kolosov D.A., Glukhova O.E. Ab Initio Study of Porous Graphene–CNT Silicon Composite for Li-Ion and Na-Ion Batteries // C-Journal of Carbon Research – 2021. – Vol. 7. – P. 57.
2. Kolosov D.A., Glukhova O.E. Boron-Decorated Pillared Graphene as the Basic Element for Supercapacitors: An Ab Initio Study // Applied Sciences. – 2021. – Vol. 11. – Iss. 8. – P. 3496.
3. Kolosov D.A., Glukhova O.E. A New Composite Material on the Base of Carbon Nanotubes and Boron Clusters B_{12} as the Base for High-Performance Supercapacitor Electrodes // C-Journal of Carbon Research. – 2021. – Vol. 7. – P.26.
4. Kolosov D.A., Mitrofanov V.V., Slepchenkov M.M., Glukhova O.E. Thin Graphene–Nanotube Films for Electronic and Photovoltaic Devices: DFTB Modeling // Membranes. – 2020. – Vol. 10. – Iss. 11. – P. 341.
5. Kolosov D.A., Glukhova O.E. Theoretical Study of a New Porous 2D Silicon-Filled Composite Based on Graphene and Single-Walled Carbon Nanotubes for Lithium-Ion Batteries // Applied Sciences. – 2020. – Vol. 10. – Iss. 17. – P. 5786.

Статьи и изданиях, входящие в перечень рецензируемых научных изданий ВАК:

6. Глухова О.Е., Колосов Д.А., Слепченков М.М. Высокое поглощение солнечного света, экстраординарное УФ-поглощение и фотоэлектрические свойства двумерных монослойных материалов на основе различных фаз борофена // Радиотехника. – 2019. – №7(10). – С. 123-130.

Тезисы докладов:

7. Глухова О.Е., Колосов Д.А., Слепченков М.М., Фотоэлектрические свойства двумерных материалов на основе различных фаз борофена // Тезисы докладов XIV Всероссийской конференции молодых ученых «Нанoeлектроника, нанoфотоника и нелинейная физика». – 2019. – С. 119-120.
8. Glukhova O.E., Kolosov D.A., Slepchenkov M.M., Shmygin D.S. Vertical heterostructures based monolayers of dielectric and semiconductor graphene-like 2D materials: Atomic structure, energy stability and electronic properties // Proc. of SPIE. — 2019. — 11458 — 114580Z.
9. Глухова О.Е., Слепченков М.М., Колосов Д.А., Атомное и электронное строение вертикальных гетероструктур на основе монослоев 2D материалов // Тезисы докладов XV

Список использованных источников

1. Gulyaev Yu.V., Chernozatonskii L. A., Kosakovskaja Z. Ja., Sinitsyn N. I., Torgashov G.V., Zakharchenko Yu. F. Field emitter arrays on nanotube carbon structure films // *Journal of Vacuum Science & Technology B*. — 1995. — Vol. 13. — P. 435–436.
2. Li C., Zhang Y., Mann M., Hasko D., Lei W., Wang B., Chu D., Pribat D., Amaratunga G.A.J., Milne W.I. High emission current density, vertically aligned carbon nanotube mesh, field emitter array // *Applied Physics Letters*. — 2010. — Vol. 97. — P. 113107.
3. Lyding J., Aluru N., Sinitskii A., Sysoev V., Mehdi Pour M., Lashkov A., Radocea A., Liu X., Sun T., Lipatov A., Korlacki R., Shekhirev M. Laterally extended atomically precise graphene nanoribbons with improved electrical conductivity for efficient gas sensing // *Nature Communications*. — 2016. — Vol. 8. — P. 820-1–820-9.
4. Liao L., Bai J., Lin Y.-C., Qu Y., Huang Y., Duan X. High-Performance Top-Gated Graphene-Nanoribbon Transistors Using Zirconium Oxide Nanowires as High-Dielectric-Constant Gate Dielectrics // *Advanced Materials*. — 2010. — Vol. 22. — P. 1941–1945.
5. Velasco A., Ryu Y. K., Bosca A., de Guevara A.L., Hunt E., Zuo J., Pedrós J., Calle F., Martínez J. Recent trends in graphene supercapacitors: from large area to microsupercapacitors // *Sustainable Energy Fuels*. — 2021. — Vol. 5. — P. 1235–1254.
6. Kondo D., Sato S., Awano Y. Self-organization of Novel Carbon Composite Structure: Graphene Multi-Layers Combined Perpendicularly with Aligned Carbon Nanotubes // *Applied Physics Express*. — 2011. — Vol. 1. — P. 074003.
7. Yang Y., Kim N. D., Varshney V., Sihn S., Li Y., Roy A. K., Tour J. M., Lou J. In situ mechanical investigation of carbon nanotube–graphene junction in three-dimensional carbon nanostructures // *Nanoscale*. — 2017. — Vol. 9. — P. 2916–2924.
8. Chen J., Walther J.H., Koumoutsakos P. Covalently Bonded Graphene-Carbon Nanotube Hybrid for High-Performance Thermal Interfaces // *Advanced Functional Materials*. — 2015. — Vol. 25. — P. 7539–7545.
9. Novaes F.D., Rurali R., Ordejon P. Electronic Transport between Graphene Layers Covalently Connected by Carbon Nanotubes // *ACS NANO*. — 2010. — Vol. 4. — P. 7596–7602.
10. Soler J. M., Artacho E., Gale J. D., García A., Junquera J., Ordejón P., Sánchez-Portal, D. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2002. — Vol. 14. — P. 2745–2779.
11. Perdew, J. P., Chevary J. A., Vosko S. H. et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation // *Phys. Rev. B*. — 1992. — V.46. — P. 6671–6687.
12. Berland K., Hyldgaard P. Exchange functional that tests the robustness of the plasmon description of the van der Waals density functional // *Physical Review B*. — 2014. — Vol. 89. — P. 035412.
13. Van Duin A. C. T., Dasgupta S., Lorant F., Goddard W. A. ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2001. — Vol.105. — P. 9396–9409.
14. Büttiker, M., Imry, Y., Landauer, R., & Pinhas, S. Generalized many-channel conductance formula with application to small rings // *Physical Review B*. — 1985. — Vol.31. — P. 6207–6215.
15. Келдыш Л. В. Диаграммная техника для неравновесных процессов // *ЖЭТФ* — 1965. — Т. 47. — С. 1515–1527.
16. Xie F., Xu Z., Guo Z., Titirici M.-M. Hard carbons for sodium-ion batteries and beyond // *Prog. Energy* — 2020. — Vol. 2. — P. 042002.
17. Tritsarlis G.A., Kaxiras E., Meng S., Wang E. Adsorption and Diffusion of Lithium on Layered Silicon for Li-Ion Storage // *Nano Lett.* – 2013. – Vol. 13. P. 2258–2263.

18. Shunaev V.V., Ushakov A.V., Glukhova O.E. Increase of gamma-Fe₂O₃/CNT composite quantum capacitance by structural design for performance optimization of electrode materials. *Int. J. Quantum Chem.*— 2020. — Vol. 120. — P. e26165.
19. URL:<https://materialsproject.org/materials/mp-570602> (дата обращения: 11.03.2021).