Министерство образования Республики Беларусь БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (БГУ)

УДК 539.23; 539.216.1; 53.072; 53:004 № гос. регистрации 20142924 Инв. №

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель проректора по научной работе – начальник ГУН

_____Т.А. Дик

«____» ____ 2016 г.

ОТЧЕТ О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

НАНОЭЛЕКТРОМЕХАНИКА НИЗКОРАЗМЕРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ СИСТЕМ (заключительный)

договор с БРФФИ № Ф14Р-088 от «23» мая 2014 г.

Зам. декана физического факультета канд. физмат. наук	В.К. Ксеневич
Зав. кафедрой физики полупроводников	
и наноэлектроники д-р физмат. наук, профессор	В.Б. Оджаев
Научный руководитель: канд. физмат. наук, ст. науч. сотр.	А.И. Сягло

Минск 2016

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы, ст. науч. сотр. канд. физ.-мат. наук

А.И. Сягло (реферат, введение, разделы 1–10, заключение, приложение А)

Исполнители темы: профессор кафедры физики полупроводников и наноэлектроники д-р физ.-мат. наук, проф.

вед. науч. сотр. канд. физ.-мат. наук

ст. науч. сотр. канд. физ.-мат. наук

науч. сотр.

Нормоконтролер

Н.А. Поклонский (введение, разделы 1–10, заключение)

А.Т. Власов (разделы 1–10)

С.А. Вырко (разделы 1–10)

С.В. Раткевич (разделы 1–10)

С.Ю. Галкина

ΡΕΦΕΡΑΤ

Отчет 63 с., 19 рис., 4 табл., 47 источников, 1 прил. УГЛЕРОДНАЯ НАНОСТРУКТУРА, ГРАФЕН, УГЛЕРОДНАЯ НАНОТРУБКА, ПОЛОСКА ГРАФЕНА, ТУННЕЛЬНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ, ЭМИССИЯ ЭЛЕКТРОНОВ

Объекты исследования — низкоразмерные углеродные системы, графен, углеродные нанотрубки.

Цель работы — исследовать туннелирование электронов, квантовую емкость, а также электрические явления в низкоразмерных углеродных системах и разработать физические концепции и принципиальные схемы электромеханических устройств, основанных на графене и углеродных нанотрубках.

Методы исследования — компьютерное моделирование наноструктур, численные квантово-химические расчеты и аналитические методы теоретической физики.

В результате выполнения НИР получено аналитическое выражение для квантовой емкости полупроводниковой сверхрешетки и стопки из частично перекрывающихся слоев графена. Получены формулы для вычисления электрической емкости квантованного конденсатора, связанной с плотностью электронных состояний. Найден квант емкости для углеродных наноструктур.

Разработана теоретическая модель автоэлектронной эмиссии из графенового листа и из углеродной нанотрубки. Проведен анализ и сравнение токов эмиссии из сплошных низкоразмерных полупроводниковых систем, а также из плоских и полых углеродных структур. Создана модель генератора электрических колебаний на основе графенового листа и нанотрубки, в котором используется автоэмиссионный катод в виде одиночной графеновой полоски.

Проведены квантово-химические расчеты плоских наночешуек из нанолент графена, пассивированных атомами фтора и водорода. Рассчитаны дипольные моменты наночешуек и нанополосок при их относительном повороте и сдвиге. Установлено уменьшение энергетической щели углеродных наночешуек при изменении количества зигзаг-цепочек. Показано, что графеновые плоскости чешуек претерпевают характерный изгиб, зависящий от распределения зарядов при взаимном влиянии электрического поля чешуек.

Разработана концепция электромеханической ячейки памяти с двумя электродами: мембрана из многослойного графена и стержень с плоской вершиной. Рассчитан баланс упругих сил, электростатических сил и сил Ван-дер-Ваальса в предложенной ячейке.

Изучены перспективы дальнейшего использования полученных результатов.

3

СОДЕРЖАНИЕ

Обозначения и сокращения	6
Введение	7
1 Схема квантованного электрического конденсатора переменной емкости	
на основе частично перекрывающихся слоев графена	9
1.1 Связь емкости и напряжения в полупроводниковых структурах	
с барьером	9
1.2 Квантование напряжения и емкости в полупроводниковой	
сверхрешетке	11
1.3 Квантование напряжения и емкости в стопке из графеновых слоев	12
2 Характеристики емкости квантованного конденсатора, квант емкости для	
углеродных наноструктур	13
2.1 Формулировка задачи	13
2.2 Квант электрической емкости в многослойных полупроводниковых	
структурах и в структурах, содержащих слои графена	13
2.3 Квант емкости однослойной полупроводниковой структуры	14
2.4 Квант емкости слоя графена	16
2.5 Квант емкости графана	17
2.6 Выводы	17
3 Модель эмиссии электронов из графеновой плоскости и нити	18
3.1 Потенциал внешнего электрического поля в графене	18
3.2 Скорость электрона в графене	19
3.3 Эмиссионный ток электронов из торца графенового листа	20
3.4 Выводы	22
4 Модель генератора электрических колебаний на основе графенового	
листа и нанотрубки	22
5 Квантово-механические расчеты графеновых нанолент, допированных	
донорами и акцепторами электронов на концах	25
6 Дипольные моменты, взаимодействие между моментами, энергия	
взаимодействия нанополосок при их относительном повороте и сдвиге	30
6.1 Структура графеновых наночешуек	30
6.2 Дипольные моменты наночешуек	33
6.3 Взаимодействие между дипольными моментами наночешуек.	
Модель точечных диполей	34
7 Ячейка памяти на основе графеновых слоев и углеродных нанотрубок	36
7.1 Ячейка памяти. Общее описание	36
7.2 Взаимодействие Ван-дер-Ваальса между мембраной и стержнем	
(сила притяжения мембраны при залипании)	38

7.3 Электрическое притяжение мембраны и стержня	. 39
7.4 Сила упругости	. 39
7.5 Напряжение включения ячейки памяти	. 40
7.6 Условия применимости модели ячейки памяти	. 42
7.6.1 Геометрические параметры применимости модели	. 42
7.6.2 Условие, необходимое для залипания мембраны	. 43
7.6.3 Условие пренебрежения силами Ван-дер-Ваальса	. 43
7.7 Примеры	. 43
8 Баланс упругих сил, электростатических сил и сил Ван-дер-Ваальса	
в ячейке памяти	. 45
8.1 Ячейка памяти, на основе многослойного графена и стержня	. 45
8.2 Возможные состояния ячейки памяти	. 46
8.3 Определение условий для возможных реализаций ячейки памяти	. 47
8.3.1 Энергия ван-дер-ваальсовского взаимодействия мембраны	
и стержня	. 47
8.3.2 Энергия упругости прогнутой защемленной круглой	
мембраны	. 48
8.4 Геометрические параметры, при которых система «мембрана +	
стержень» может быть использована в качестве ячейки памяти	. 49
9 Перспективы дальнейшего развития исследований и практического	
использования полученных результатов	. 53
10 Информация о результатах сотрудничества с коллективом Лаборатории	
спектроскопии Института спектроскопии РАН	. 54
Заключение	. 55
Список использованных источников	. 59
Приложение А Библиографический список публикаций по теме НИР	. 63

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ОПЗ — область пространственного заряда

*nz*GNR — графеновая нанополоска (нанолента) типа зигзаг, состоящая из *n* зигзаг-цепочек атомов углерода.

 $e = 1.602176565 \cdot 10^{-19}$ Кл — элементарный заряд

 $\hbar = h/2\pi = 1.054571726 \cdot 10^{-34}$ Дж·с — постоянная Планка

 $k_{\rm B} = 1.3806488 \cdot 10^{-23}$ — постоянная Больцмана

 $m_0 = 9.10938291 \cdot 10^{-31}$ кг — масса электрона в вакууме

 $\varepsilon_0 = 8.854187817 \cdot 10^{-12} \Phi \cdot M^{-1}$ — электрическая постоянная

ВВЕДЕНИЕ

После открытия графена в 2005 году были синтезированы многочисленные структуры на его основе: бислои и мультислои графена, углеродные наноленты, слои графена с осажденными атомами водорода, фтора и др. Поскольку существует много углеродных наноструктур, электрические свойства которых можно менять легированием, деформацией, электрическим полем, возможно создание разнообразных наноустройств. Использование углеродных наноструктур позволит существенно уменьшить размеры электронных устройств до атомарных, увеличить быстродействие и точность устройств, по сравнению с имеющимися. Актуальность работы обусловлена потребностью в управлении свойствами наноструктур для их применения в качестве функциональных элементов электронных устройств.

В настоящее время проявляется высокий интерес к квантоворазмерным углеродным структурам (углеродным наноструктурам) во многих научных центрах. Синтезированы новые квантоворазмерные углеродные структуры: монослой атомов углерода — графен [1], монослои графена на разных подложках, монослои графена в вакууме, двойные слои графена, углеродные наноленты толщиной в несколько атомов [2].

Проводится также изучение и моделирование электронных свойств существующих и пока еще не синтезированных углеродных наноструктур. Теоретически исследовалась туннельная проводимость между повернутыми относительно друг друга параллельными слоями графена [3] и продольная проводимость вдоль слоя графена. В частности, предложено использовать в качестве электрического затвора углеродную наноленту, нанесенную на слой графена [4].

Исследуются возможности менять электрические свойства углеродных наноструктур внешними воздействиями. В частности, недавно с помощью численных расчетов обнаружено уменьшение запрещенной зоны углеродной наноленты, покрытой водородом с одной стороны [5]. Рассматриваются также возможности использовать углеродные наноструктуры в качестве генераторов электромагнитного излучения [6].

Гетероструктуры, состоящие из слоев графена и слоев других материалов, представляют большой интерес для практической реализации наноэлектронных и наноэлектромеханических приборов, а также функциональных материалов для энергетики и транспорта [7] благодаря возможности комбинировать структуры с различными электронными свойствами. К настоящему времени была экспериментально продемонстрирована возможность создания ячеек памяти [8], полевых транзисторов на гибкой подложке [9] и других приборов с использованием таких гетероструктур. Кроме того, теоретически была показана воз-

7

можность интеркаляции лития между слоями MoS₂ и графена [10], что может быть использовано для создания электродов для электрохимических батарей на основе этих гетероструктур.

Все еще остается много нерешенных проблем. Нет эффективно работающих электрических устройств на углеродных наноструктурах.

Цель работы — исследовать туннелирование электронов, квантовую емкость и другие электрические явления в низкоразмерных углеродных системах и разработать физические концепции и принципиальные схемы электромеханических устройств, основанных на графене и углеродных нанотрубках.

1 Схема квантованного электрического конденсатора переменной емкости на основе частично перекрывающихся слоев графена

1.1 Связь емкости и напряжения в полупроводниковых структурах с барьером

В полупроводниковых структурах с энергетическим барьером ΔE существует область пространственного заряда (ОПЗ) вблизи барьера толщиной *w*, определяемой встроенным потенциалом (напряжением) $U_{B0} = \Delta E/e$ и приложенным внешним напряжением *U*. Предполагаем, что полупроводник содержит только донорную примесь с концентрацией $N_d(x)$, зависящей от расстояния *x* до барьера, и примесь полностью ионизована в области ОПЗ и электрически нейтральна за пределами ОПЗ. Тогда распределение концентрации заряженной примеси по толщине слоя имеет вид:

$$N^{+}(x) = \begin{cases} N_{\rm d}(x) \text{ для } 0 < x < w, \\ 0 \text{ для } x > w. \end{cases}$$
(1)

Полный заряд в области ОПЗ равен

$$Q^{+} = eS \int_{0}^{w} N^{+}(x) \,\mathrm{d}x;$$
 (2)

для контакта металла с равномерно легированным полупроводником ($N^+(x) = N_d = \text{const}$) заряд равен $Q^+ = eN_dSw$.

При изменении внешнего напряжения изменяется ширина ОПЗ w, и, следовательно, количество ионизованных примесей $N^+(x)$ и полный заряд. Емкость структуры определяется как изменение величины положительного заряда с изменением напряжения. После дифференцирования (2) получим емкость, пропорциональную изменению толщины ОПЗ при изменении напряжения, в виде:

$$C = dQ^{+}/dU = eSd[\int_{0}^{w} N^{+}(x) dx]/dU = eSd[\int_{0}^{w} N^{+}(x) dx]/dw \cdot \frac{dw}{dU} = eSN^{+}(w) \frac{dw}{dU}, \quad (3)$$

где *S* — площадь поперечного сечения ОПЗ вблизи барьера.

Запишем связь между барьерной емкостью и толщиной ОПЗ, как для обыкновенного конденсатора $C = S\varepsilon/w$, или

$$w(U) = \frac{S\varepsilon}{C(U)},\tag{4}$$

где $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ — диэлектрическая проницаемость решетки полупроводника,

 $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \, \Phi/м$ — электрическая постоянная,

ε_г — относительная диэлектрическая проницаемость решетки полупроводника.

Соотношения (3) и (4) используют для расчета профиля легирования примеси в полупроводниковых структурах с барьером [11]. В данном разделе приведем решение обратной задачи — получение *CV*-характеристики для заданного профиля распределения примеси.

Проинтегрировав формулу (3), получим:

$$U_{\rm B0} + U = \frac{e}{\varepsilon} \int_{0}^{w} dx_1 \int_{x_1}^{w} N^+(x) dx = \frac{e}{\varepsilon} \int_{0}^{w} x_1 N^+(x_1) dx_1, \qquad (5)$$

или с учетом (4)

$$U = \frac{e}{\varepsilon} \int_{0}^{S_{\varepsilon}/C} x_1 N^+(x_1) \, dx_1 - U_{\rm B0}.$$
 (6)

Для заданного значения емкости *C* и профиля распределения заряженной примеси $N^+(x)$, можно, используя выражение (6), получить напряжение *U*, при котором емкость *C* реализуется. На рисунке 1 приведены пример профиля легирования полупроводниковой структуры $N^+(x)$ (рисунок 1*a*) и рассчитанная для нее по формуле (6) *CV*-характеристика (рисунок 1*б*).



Рисунок 1 — *а*) Профиль распределения примеси полупроводниковой структуры $N^{+}(x)$ и б) *CV*-характеристика структуры, вычисленная по формуле (6)

1.2 Квантование напряжения и емкости в полупроводниковой сверхрешетке

Рассмотрим *CV*-характеристику полупроводниковой структуры, содержащей легированные слои как показано на рисунке 2. Легированные слои расположены в объеме полупроводника с периодом *a*, толщина каждого слоя $\delta a \ll a$, концентрация легирующей примеси в каждом слое равна N_d . Общая формула для профиля заряженной примеси в сверхрешетке имеет вид:

$$N^{+}(x) = N_{\rm d} \cdot \delta a \cdot \sum_{k=1}^{\operatorname{int}(w/a)} \delta(x - k \cdot a).$$
(7)



Рисунок 2 — *а*) Структура рассматриваемой легированной полупроводниковой сверхрешетки и б) ее вольт-фарадная характеристика

Для упрощения модели ограничимся только тремя легированными слоями. Тогда профиль распределения примеси можно записать соотношением

$$N^{+}(x) = N_{d} \cdot \delta a \cdot \sum_{k=1}^{3} \delta(x - k \cdot a) .$$
(8)

Зависимость падения напряжения на сверхрешетке от толщины ОПЗ *w* с учетом формул (6) и (8) примет вид:

$$U_{\rm B0} + U = \frac{e}{\varepsilon} \int_{0}^{w} x_1 N^+(x_1) dx_1 = \frac{e}{\varepsilon} \begin{cases} 0 \quad (w < a) \\ N_d \delta a \cdot a \quad (a < w < 2a) \\ N_d \delta a \cdot a + N_d \delta a \cdot 2a \quad (2a < w < 3a) \\ N_d \delta a \cdot a + N_d \delta a \cdot 2a + N_d \delta a \cdot 3a \quad (w > 3a) \end{cases} =$$

$$= \frac{e}{\varepsilon} \begin{cases} 0 \quad (w < a), \\ N_d \delta a \cdot a \quad (a < w < 2a), \\ 3N_d \delta a \cdot a \quad (2a < w < 3a), \\ 6N_d \delta a \cdot a \quad (w > 3a). \end{cases}$$
(9)

Выразив толщину ОПЗ w через емкость структуры C, с учетом формулы (4), получим связь между C и U:

$$U_{\rm B0} + U = \frac{e}{\varepsilon} \begin{cases} 0 & (S\varepsilon/C < a), \\ N_d \delta a \cdot a & (a < S\varepsilon/C < 2a), \\ 3N_d \delta a \cdot a & (2a < S\varepsilon/C < 3a), \\ 6N_d \delta a \cdot a & (S\varepsilon/C > 3a). \end{cases}$$
(10)

Соотношение (10) представляет вольт-фарадную характеристику сверхрешетки, представляющей полупроводник с тремя легированными узкими слоями.

Из (10) следует, что обратная емкость меняется ступенчато при непрерывном изменении напряжения, т.е. квантуется, и принимает значения

$$\frac{1}{C} = \frac{ka}{S\varepsilon} = \frac{k}{C_q},\tag{11}$$

где *k* — целое число,

S — площадь слоя,

 $C_q = \varepsilon S/a$ — квант емкости полупроводниковой сверхрешетки.

1.3 Квантование напряжения и емкости в стопке из графеновых слоев

Рассмотрим квантование электрической емкости в слоях графена по аналогии с формулой (11). Значение площади слоя можно рассчитать по формуле $S = n_S a_{CC}^2 \sqrt{3}/2$, где n_S — число перекрывающихся элементарных ячеек слоев графена, $a_{CC}^2 \sqrt{3}/2 = 1.75 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ — площадь элементарной ячейки графена [2], $a_{CC} = 0.142 \text{ нм}$ — длина связи между двумя атомами углерода. Расстояние между слоями графена равно $\delta z = 0.34 \text{ нм}$ [2]. Тогда, учитывая формулу (11), величина емкости графена может принимать следующие значения:

$$\frac{1}{C} = \frac{k\delta z}{S\varepsilon} = \frac{k \cdot 0.34 \cdot 10^{-9}}{n_S \varepsilon \cdot 1.75 \cdot 10^{-20}} = \frac{k}{n_S \varepsilon_r} 2.194 \cdot 10^{21} \, \Phi^{-1} = \frac{k}{n_S \varepsilon_r} C_q, \tag{12}$$

где $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ — диэлектрическая проницаемость,

 ϵ_r — средняя относительная диэлектрическая проницаемость среды, в которой находятся слои графена,

k + 1 — количество слоев графена,

 $C_q = \varepsilon_0 (a_{CC}^2 \sqrt{3}/2) / \delta z = 4.55 \cdot 10^{-22} \Phi$ — квант емкости двойного графенового слоя.

2 Характеристики емкости квантованного конденсатора, квант емкости для углеродных наноструктур

2.1 Формулировка задачи

Теоретически исследована квантовая электрическая емкость одиночной полупроводниковой квантовой ямы, снабженной двумя плоскими металлическими электродами (обкладками). Квантование емкости — скачкообразное уменьшение емкости от конечной постоянной величины до нуля — означает, что заряд в квантовой яме возрастает линейно с ростом напряжения при определенном напряжении достигает максимума и остается постоянным. По аналогии с квантовой ямой рассмотрено квантование емкости в графене и графане (монослое графена, пассивированного с двух сторон атомами водорода). Расчетным путем показано, что зависимость емкости плоского конденсатора с графаном от приложенного напряжения имеет ступенчатый вид.

2.2 Квант электрической емкости в многослойных полупроводниковых структурах и в структурах, содержащих слои графена

Расчет емкости углеродных низкоразмерных систем необходим для их целенаправленного использования в электрических цепях (см. например, [12, 13]). Согласно [12] при конструировании приборов (транзисторов) на основе графена следует учитывать влияние квантовой емкости при вычислении полной емкости структуры типа металл–диэлектрик–металл, к примеру, чтобы точно оценить параметры графеновых каналов в транзисторах.

В работе [13] показано, что значение емкости нанотрубки определяется геометрией системы, в которой нанотрубка исследуется в предположении, что нанотрубка является проводником («геометрическая емкость» C_q), а также зависит от энергетической плотности распределения носителей заряда («емкость плотности состояний» C_Q или «квантовая емкость»). В частности, в работе [13] обнаружено ступенчатое изменение (иначе квантование) емкости углеродной полупроводниковой нанотрубки (т. е. обладающей энергетической щелью в спектре энергий π -электронов) при изменении внешнего электрического напряжения.

В ходе выполнения этапа № 1 проекта были получены аналитические выражения, определяющие квант емкости для полупроводниковых структур со сверхрешетками. Квант емкости полупроводниковой свехрешетки $C_q = \varepsilon S/a$, где a — период сверхрешетки, ε — диэлектрическая проницаемость, S — ее площадь (квантуется обратная емкость: $1/C = k/C_q$, где k — целое число). По аналогии с одномерными сверхрешетками рассмотрено квантование емкости в структурах, содержащих слои графена, квант емкости в таких структурах равен $C_q = \varepsilon_0 (a_{CC}^2 \sqrt{3}/2) / \delta z = 4.55 \cdot 10^{-22} \, \Phi$, где ε_0 — электрическая постоянная. Отметим, что C_q связана с геометрией объекта (стопка листов графена с расстоянием δz между ними).

В ходе выполнения этапа № 2 рассмотрен квант емкости одиночного полупроводникового слоя, связанный с электронной плотностью состояний. По аналогии с квантом емкости полупроводникового слоя получено выражение для кванта емкости одиночного слоя графена.

2.3 Квант емкости однослойной полупроводниковой структуры

Наличие электрической емкости у однослойной полупроводниковой приборной структуры (квантовой ямы) означает, что заряд на одной из обкладок (электродов) структуры Q изменяется при изменении внешнего напряжения U, причем C = dQ/dU. В общем случае в полупроводниковых структурах емкость C зависит от напряжения U. В соответствии с рисунком 3 скачкообразное уменьшение емкости от постоянной величины C_1 до 0 при напряжении $U = U_1$ означает, что заряд возрастает линейно ($Q \sim U$) с ростом напряжения при $U < U_1$, а при $U = U_1$ достигает максимума (Q_{max}) и остается постоянным при $U > U_1$.



Рисунок 3 — (*a*) Зависимость емкости *C* структуры от напряжения *U* и (*б*) соответствующая ей зависимость заряда *Q* структуры от напряжения

Рассмотрим двухмерный полупроводниковый слой с двумерной концентрацией полностью ионизованной донорной примеси N_{2d} в нем. Допустим, что при электрическом напряжении U_0 (= 0) двумерная концентрация свободных электронов в слое равна концентрации примеси ($n_{2d0} = N_{2d}$) и заряд в слое равен нулю. При увеличении напряжения U электроны удаляются из слоя по линейному закону (α — коэффициент пропорциональности):

$$n_{\rm 2d} = N_{\rm 2d} - \alpha U. \tag{13}$$

В слое остается положительно заряженная донорная примесь; заряд квантовой ямы растет по закону

$$Q = e(N_{2d} - n_{2d})S = e\alpha US, \tag{14}$$

где e < 0 — заряд электрона, S — площадь слоя. При напряжении $U = U_1 = N_{2d}/\alpha$ примесь становится полностью ионизованной ($n_{2d} = 0$) и заряд достигает максимального значения $Q_{\text{max}} = e \cdot S \cdot N_{2d}$. Квант емкости C_Q равен (скачку изменения производной dQ/dU):

$$C_Q = e\alpha S. \tag{15}$$

Для определения коэффициента пропорциональности α используем соотношение, связывающее двумерную концентрацию электронов и уровень Ферми $E_{\rm F}$ в квантовой яме [14]:

$$n_{\rm 2d} = \frac{m}{\pi \hbar^2} E_{\rm F},\tag{16}$$

где *т*— эффективная масса электрона для движения вдоль плоскости слоя.

Полагая, что при приложении внешнего напряжения носители удаляются из квантовой ямы и уровень Ферми понижается по закону $E_{\rm F} = E_{\rm F0} - eU$, находим квант емкости:

$$C_Q = \frac{e^2 m}{\pi \hbar^2} S. \tag{17}$$

Квант емкости для полупроводниковых приборных структур ввел Luryi в 1987 [15]. (Выражение (17) совпадает с выражением для кванта емкости в работе [15].) Величина C_Q составляет $C_Q = 6.7 \cdot 10^{-7} \Phi$ для $S = 1 \text{ см}^2$, и $m = m_0$, и сравнима со значением геометрической емкости ($C_q = \varepsilon S/a$) двух пластин, разделенных вакуумом и находящихся на расстоянии $a \approx 1.3$ нм друг от друга (что примерно в четыре раза больше расстояния между слоями атомов углерода в графите).

Отметим также, что в общем случае в системе, в которой заряд с увеличением напряжения достигает максимального значения, а потом перестает расти, минимальные значения принимает именно обратная емкость, поэтому корректнее говорить о кванте обратной емкости. Кванты обратной емкости для сверхрешетки и для одного слоя, соответственно, записываются так:

$$C_{q}^{-1} = \frac{a}{\varepsilon S}, \quad C_{Q}^{-1} = \frac{1}{S} \frac{\pi \hbar^{2}}{e^{2}m},$$
 (18)

где величина C_q характеризует геометрическую емкость, а C_Q — емкость, связанную с плотностью электронных состояний, или квантовую емкость.

2.4 Квант емкости слоя графена

По аналогии с двумерным полупроводниковым слоем рассмотрим квантовую емкость графенового листа. Заряд листа графена Q = 0 при U = 0. Максимальный заряд $Q = eSN_{\rm C}$ достигается при напряжении U_1 , при котором все свободные π -электроны (двумерная концентрация π -электронов равна двумерной концентрации атомов углерода $N_{\rm C} = 3.8 \cdot 10^{15}$ см⁻²) удалены из листа графена.

Для определения зависимости заряда от напряжения в слое графена определим зависимость от напряжения концентрации электронов. Энергетическая электронная плотность состояний в графене (см., например [12])

$$dn_{2d}(E) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{\gamma^2} \frac{8}{3a^2} |E| dE,$$
(19)

где *a* = 0.246 нм — постоянная решетки графена,

 $\gamma = 2.6 \ \Im B.$

Из (19) следует, что двумерная концентрация свободных π -электронов связана с уровнем Ферми $E_{\rm F}$ соотношением

$$n_{\rm 2d} = \frac{1}{\pi} \frac{1}{\gamma^2} \frac{4}{3a^2} E_{\rm F}^2.$$
(20)

Полагая, что энергия Ферми E_F равна энергии внешнего электрического поля *eU*, имеем зависимость заряда Q от напряжения U вида:

$$Q = eS \begin{cases} \left(\frac{1}{\pi} \frac{1}{\gamma^2} \left(\frac{4}{3a^2}\right) (eU)^2\right) & \text{при } U < U_1 \\ N_{\rm C} & \text{при } U > U_1, \end{cases}$$
(21)

где $U_1 = \frac{\gamma a}{2e} \sqrt{3\pi N_C}$ — электрическое напряжение, при котором заряд достигает максимальной величины.

$$C = \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}U} = e^3 S \begin{cases} \left(\frac{1}{\pi} \frac{1}{\gamma^2} \left(\frac{8}{3a^2}\right)U\right) & \text{при } U < U_1, \\ 0 & \text{при } U > U_1. \end{cases}$$
(22)

Максимальное значение емкости, (обратный квант обратной емкости) равно:

$$C_{Q} = \frac{e^{2}S}{\gamma} \frac{4}{a} \sqrt{\frac{N_{\rm C}}{3\pi}} = S[{\rm M}^{2}] \times 3.48 \ \Phi.$$
(23)

Для элементарной ячейки графена, имеющей площадь $S = S_{\rm C} = 1.75 \cdot 10^{-20} \,{\rm m}^2$, квант емкости C_O равен 6.98 $\cdot 10^{-20} \,{\rm \Phi}$.

2.5 Квант емкости графана

Графан — слой графена, пассивированный с двух сторон листа атомами водорода, является диэлектриком и обладает запрещенной зоной (энергетической щелью) шириной $E_g = 3.55$ эВ [16]. Согласно [16], двумерная плотность одноэлектронных состояний графана g_{2d} за пределами энергетической щели резко меняется от 0 до 0.125 эВ⁻¹/ N_C , где $N_C = 1.14 \cdot 10^{20}$ м⁻² — двумерная концентрация атомов углерода в графане. Подобный резкий скачок плотности состояний от нуля до постоянной величины характерен для полупроводниковой квантовой ямы, в которой выполняется закон дисперсии $E \sim k^2$, где k — волновой вектор π -электрона.

При приложении внешнего напряжения к структуре, содержащей графан, заряд на графане не должен меняться (емкость C = 0), пока энергия внешнего электрического поля eU меньше ширины запрещенной зоны E_g . Но как только eU превысит E_g , должно начаться образование электронно-дырочных пар, которые будут разделяться внешним электрическим полем. Отметим, что описываемый процесс наблюдался в работе [13], где обнаружено резкое увеличение емкости углеродной нанотрубки, обладающей шириной запрещенной зоны.

Так как плотность одноэлектронных состояний в графане за пределами запрещенной зоны можно в первом приближении считать постоянной величиной, то (заряд Q линейно увеличивается при увеличении напряжения U)

$$Q = \begin{cases} 0 & \text{при } eU < E_g, \\ (eU - E_{g0}) \cdot S \cdot g_{2d} & \text{при } eU > E_g, \end{cases}$$
(24)

и емкость при $eU > E_{\rm g}$ постоянна:

$$C = \begin{cases} 0 & \text{при } eU < E_{g}, \\ eSg_{2d} & \text{при } eU > E_{g}. \end{cases}$$
(25)

Скачок емкости графана равен $C_Q = eSg_{2d} = S[m^2] \cdot 1.76 \Phi$. Для элементарной ячейки площадью $S = S_C = 1.75 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ квант емкости графана $C_Q = 3.07 \cdot 10^{-20} \Phi$.

2.6 Выводы

Получены аналитические выражения для квантов электрической емкости для перекрывающихся листов (монослоев) графена, для одиночного листа графена и для одиночного слоя графана. Площадь перекрытия двух листов (монослоев) графена, а также площади одиночного листа графена и одиночного слоя графана равны площади элементарной ячейки *S*_C графена.

Для структуры из перекрывающихся двух слоев графена геометрическая емкость равна:

$$C_{\rm q} = \varepsilon_0 \frac{a_{\rm CC}^2 \sqrt{3}}{\delta z} = 4.55 \cdot 10^{-22} \,\Phi.$$
 (26)

Для одиночного слоя графена квантовая емкость равна:

$$C_{Q} = \frac{e^{2}S_{\rm C}}{\gamma} \frac{4}{a} \sqrt{\frac{N_{\rm C}}{3\pi}} \approx 6.98 \cdot 10^{-20} \,\Phi.$$
(27)

Для одиночного слоя графана квантовая емкость равна:

$$C_O \approx 3.07 \cdot 10^{-20} \, \Phi.$$
 (28)

3 Модель эмиссии электронов из графеновой плоскости и нити

3.1 Потенциал внешнего электрического поля в графене

Рассматривается эмиссия из торцов графенового слоя под действием электрического поля, пренебрегая зависимостью электрических свойств края от хиральности («зигзаг» или «кресло»). Представим, что лист графена прямоугольный с линейными размерами L_x и L_y , существенно превышающими параметр решетки графена a = 0.246 нм. Потенциальная энергия U(x) электрона проводимости (рисунок 4) в пределах графенового листа ($0 < x < L_x$) равна энергии электрона в *K*-точке (примем $E_K = 0$) и энергии сродства электрона к вакууму χ за пределами графенового листа x < 0 и $x > L_x$).

Поместим лист графена во внешнее постоянное электрическое поле, направленное вдоль координатной оси *x*.

Потенциальная энергия электрона U(x) меняется на величину $eU_{\rm gr}$ внутри слоя графена и спадает за пределами слоя графена. Считаем, что потенциальная энергия электрона равна $eU_{\rm gr}/2 + \chi$ при x = 0, резко спадает на величину χ на границе слоя графена, линейно спадает по закону $-eU_{\rm gr} \cdot x/L_x + eU_{\rm gr}/2$ внутри слоя графена, резко растет на величину χ на границе слоя графена, спадает по закону $\chi - \alpha(x - L_x) - eU_{\rm gr}/2$ за пределами слоя графена. Зависимость потенциальной энергии электрона U(x) от координаты x показана на рисунке 4, δ . Формула для потенциальной энергии электрона в слое графена:

$$U(x) = \begin{cases} \chi + eU_{\rm gr}/2 & (x=0), \\ -eU_{\rm gr} \cdot x/L_x + eU_{\rm gr}/2 & (0 < x < L_x), \\ \chi - \alpha(x - L_x) - eU_{\rm gr}/2 & (x > L_x). \end{cases}$$
(29)



Рисунок 4 — Энергетическая структура графенового листа и потенциальная энергия электрона проводимости U(x) в графеновом листе в отсутствие внешнего поля (*a*) и во внешнем электрическом поле напряженностью E_x (δ). *в*) Закон дисперсии и заполнение электронами зон для различной потенциальной энергии электрона U > 0, U = 0 и U < 0

Величина α характеризует внешнее электрическое поле, в котором находится слой графена ($\alpha = e \cdot E_x$). Типичное поле для экспериментов с эмиссией $E_x = 3 \cdot 10^6$ B/см (или $3 \cdot 10^8$ B/м).

3.2 Скорость электрона в графене

Для расчета электронного тока необходимо знать скорости электронов внутри графенового листа. Компоненты скорости электрона в графене выражаются из закона дисперсии по закону [17]

$$\upsilon_x = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_x}, \quad \upsilon_y = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_y}, \tag{30}$$

где k_x и k_y — проекции волнового вектора на оси *x* и *y*, *E* — энергия электрона в графене. Закон дисперсии в графене вблизи *K*-точек зоны Бриллюэна [2, 18]

$$E(k_x, k_y) = \gamma \frac{a\sqrt{3}}{2} \sqrt{(k_x - k_x(K))^2 + (k_y - k_y(K))^2}, \qquad (31)$$

где $\gamma = 2.6$ эВ.

Из (30) и (31) следует выражение для скорости электрона вдоль осей *x* и *y*:

$$\upsilon_{x(y)} = \frac{\gamma}{\hbar} \frac{a\sqrt{3}}{2} \frac{k_{x(y)} - k_{x(y)}(K)}{\sqrt{(k_x - k_x(K))^2 + (k_y - k_y(K))^2}}.$$
(32)

Модуль скорости электрона вблизи *К*-точки не зависит от энергии и волнового вектора электрона. Действительно, из (32) находим, что электроны с любой энергией *Е* обладают скоростью, равной по абсолютной величине

$$\upsilon = \sqrt{\upsilon_x^2 + \upsilon_y^2} = \frac{\gamma}{\hbar} \frac{a\sqrt{3}}{2}.$$
(33)

Причем вектор скорости электрона может быть направлен в произвольном направлении в плоскости графена.

3.3 Эмиссионный ток электронов из торца графенового листа

Плотность тока автоэлектронной эмиссии вдоль оси x, создаваемая электронами со скоростью v_x и энергией от E до E + dE, имеет вид

$$dJ_{x}(E, v_{x}) = e \frac{g_{2d}(E)}{L_{v}} v_{x} D(E) dE,$$
(34)

где $g_{2d}(E)$ — двумерная плотность состояний электронов со скоростью v_x — дается выражением

$$g_{2d}(E) = \frac{1}{\pi\gamma^2} \frac{8}{3a^2} |E|, \qquad (35)$$

 $D(E_x)$ — прозрачность барьера на границе с вакуумом.

В эмиссионном токе J_x из торца листа графена участвуют электроны со скоростями вдоль оси *x*. Для получения полного тока необходимо сложить проекции на ось *x* скоростей всех электронов с энергией из интервала (E, E + dE), т. е. проинтегрировать (34) по направлениям скоростей электронов:

$$dJ_{x}(E) = e \frac{g_{2d}(E)}{L_{y}} D(E_{x}) \frac{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} v \cos\varphi \, d\varphi}{\int_{-\pi}^{\pi} d\varphi} dE = e \frac{v}{\pi} \frac{g_{2d}(E)}{L_{y}} D(E) \, dE = \int_{-\pi}^{\pi/2} \int_{-\pi}^{\pi} d\varphi$$
$$= e \frac{\gamma}{\hbar L_{y}} \frac{a\sqrt{3}}{2\pi} \frac{1}{\pi\gamma^{2}} \frac{8}{3a^{2}} |E| D(E) \, dE = \frac{4e}{2\pi^{2}\gamma \hbar L_{y}a \sqrt{3}} |E| D(E) \, dE,$$
(36)

где интегрирование по ϕ проводится по углам направления движения электрона $\phi \in [-\pi/2, \pi/2], v \cos \phi$ — проекция скорости электрона на ось *x*.

Прозрачность барьера в квазиклассическом приближении выражается формулой [19]:

$$D(E) = \exp\left[-\frac{2}{\hbar} \int_{L_x}^{x_0(E)} \sqrt{2m_e(U(x) - E)} dx\right],$$
(37)

где $m_e = 9.1 \cdot 10^{-31}$ кг — масса электрона, $x_0(E)$ — координата, в которой U(x) = E. Подставив потенциальную энергию (29) в формулу (37), имеем: $x_0(E) = L_x +$

 $+ (\chi - eU_{gr}/2 - E)/\alpha$ и, вычисляя интеграл в (37), получаем:

$$D(E) = \exp\left[-\frac{2}{\hbar} \int_{L_x}^{L_x + (\chi - eU_{\rm gr}/2 - E)/\alpha} \sqrt{2m_e(\chi - \alpha(x - L_x))} dx\right] = \exp\left[-\frac{4}{\hbar} \frac{\sqrt{m_e}}{\alpha} (\chi^{3/2} - (2E + eU_{\rm gr})^{3/2})\right].$$
(38)

Плотность туннельного тока получается после интегрирования выражения (36) с учетом (38) по энергии от $E = -eU_{gr}/2$ до E = 0.

$$J_{x}(E) = \frac{4e}{\pi^{2}\gamma\hbar L_{y}a\sqrt{3}} \int_{-eU_{gr}/2}^{0} E \exp\left[-\frac{4}{\hbar}\frac{\sqrt{m_{e}}}{\alpha}\left(\chi^{3/2} - (2E + eU_{gr})^{3/2}\right)\right] dE \approx$$

$$\approx \frac{4e}{\pi^{2}\gamma\hbar L_{y}a\sqrt{3}} \cdot \frac{\sqrt{eU_{gr}}}{6\left(\frac{4}{\hbar}\frac{\sqrt{m_{e}}}{\alpha}\right)} \exp\left[-\frac{4}{\hbar}\frac{\sqrt{m_{e}}}{\alpha}\left(\chi^{3/2} - (eU_{gr})^{3/2}\right)\right] \approx$$

$$= \frac{e\alpha}{\pi^{2}\gamma L_{y}a\cdot 6\sqrt{3}}\sqrt{\frac{eU_{gr}}{m_{e}}} \cdot \exp\left[-\frac{4}{\hbar}\frac{\sqrt{m_{e}}}{\alpha}\chi^{3/2}\right]. \tag{39}$$

Считаем, что падение напряжения на листе графена много меньше потенциала, соответствующего работе выхода: $U_{\rm gr} \ll \chi/e$.

Из формулы (39) следует, что эмиссионный ток экспоненциально зависит от приложенного к слою графена электрического поля, а также пропорционален корню квадратному из падения напряжения в слое графена.

Оценим величину эмиссионного тока для следующих параметров:

– работа выхода электрона из графена $\chi = 4.0$ эВ;

0

- ширина слоя графена $L_v = 1000 a = 2.46 \cdot 10^{-7}$ м;
- падение напряжения в слое графена $U_{\rm gr} = 10^{-5}$ В;

- напряженность внешнего электрического поля $E_x = 3 \cdot 10^7 \text{ B/cm}$ (или $3 \cdot 10^9 \text{ B/m}$) ($\alpha = e \cdot E_x$).

Тогда плотность тока эмиссии равна

$$J_{x}(E) \approx \frac{e\alpha}{\pi^{2}\gamma L_{y}a \cdot 6\sqrt{3}} \sqrt{\frac{eU_{gr}}{m_{e}}} \cdot \exp\left[-\frac{4}{\hbar} \frac{\sqrt{m_{e}}}{\alpha} \chi^{3/2}\right] \approx$$

\$\approx 3.95 \cdot 10^{7} \exp(-38.64) A/M^{2} = 6.53 \cdot 10^{-10} A/M^{2}. (40)

3.4 Выводы

Разработана теоретическая модель автоэлектронной эмиссии из края прямоугольного графенового листа и из торца углеродной нанотрубки. В расчетах использовалось квазиклассическое приближение. Проведен анализ и сравнение токов эмиссии из сплошных низко-размерных полупроводниковых систем, а также из плоских и полых углеродных структур (графен и углеродная нанотрубка). Найдена зависимость плотности тока эмиссии от приложенного электрического напряжения, уровня легирования и размеров углеродной наноструктуры (линейных размеров графенового листа; радиуса и коэффициентов хиральности углеродной нанотрубки). Показано, что ток эмиссии нелинейно зависит от напряжения. Проведено сравнение тока эмиссии из углеродной нанотрубки, рассчитанного по предложенной формуле для нанотрубки с током эмиссии из графенового листа, свернутого в нанотрубку. Проведено сравнение плотностей токов эмиссии по нормали к поверхности и из торца углеродной нанотрубки и проведено сравнение с эмиссией из боковой поверхности и из торца сплошной проволоки (нити) [20].

4 Модель генератора электрических колебаний на основе графенового листа и нанотрубки

В литературе появились сообщения о создании массивов резонаторов из однослойного графена [21] и о наблюдении полевой эмиссии из однослойного графена по нормали к его поверхности [22]. В связи с этим мы рассматриваем возможность создания электрогенератора переменного тока на основе нанополоски графена по аналогии с работами [23, 24]. В отличие от работ [23, 24], где полевая эмиссия происходила из торца нанопроволоки (пучка углеродных нанотрубок), мы предлагаем более простую и технологичную конструкцию в виде катода из нанополоски графена, закрепленной с двух концов и находящейся над

плоской поверхностью анода. На рисунке 5 приведена конструкция вибратора и его эквивалентная электрическая схема.



1 — Графеновая нанополоска (катод),
 2 — анод (пучок углеродных нанотрубок, наполненных калием), 3 — диэлектрик;
 FE — автоэмиссионный диод

Рисунок 5 — Конструкция электромеханического вибратора (*a*) и эквивалентная электрическая схема устройства (б)

Графеновая нанополоска длиной L, шириной W и массой M находится на расстоянии x_0 от плоского анода площадью S, выполненного в виде пучка углеродных нанотрубок, наполненных атомами калия, что придает им металлическую электропроводность [25]. Пусть в отсутствие внешнего напряжения основная мода ее поперечных колебаний имеет угловую частоту ω_0 и колебания происходят с добротностью Q. При подаче постоянного напряжения U_0 на нанополоску кроме упругих сил действует электростатическая сила $F_e = CU^2/x$, где C и U — емкость и разность электрических потенциалов между нанополоской и анодом, x — расстояние от анода до нанополоски из графена; напряженность поля E = U/x. Электрическая емкость системы аппроксимируется емкостью плоского конденсатора $C = \varepsilon_0 S/x$, где ε_0 — электрическая постоянная.

В соответствии с рисунком 5*a* при электромеханических колебаниях графена величины *x* и *U* являются функциями времени *t* и связаны уравнением движения

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{\omega_0}{Q}\frac{dx}{dt} + \omega_0^2(x - x_0) = -F_e = -\frac{\varepsilon_0 S}{M}\frac{U^2}{x^2}.$$
(41)

Правила Кирхгофа для схемы на рисунке 5, б дают:

$$U_0 = U + I_R R; \quad I_R = I_{\rm FN} + I_C,$$
 (42)

где $R = R_0 + R_g$ — суммарное электрическое сопротивление нагрузки R_0 и нанополоски R_g ,

 $I_C = -dq/dt = -d(CU)/dt = -\varepsilon_0 S dE/dt$ — ток через емкость (с зарядами $\pm q$ на обкладках).

Зависимость автоэмиссионного тока *I*_{FN} из графена от напряженности *E* электрического поля на его поверхности описывается формулой Фаулера– Нордгейма (см., например, [22, 26]):

$$I_{\rm FN} = \frac{Sa(\beta E)^2}{\Phi} \exp\left(-\frac{b\Phi^{3/2}}{\beta E}\right),\tag{43}$$

где $\Phi \approx 4$ эВ — работа выхода электрона из графена,

β — фактор усиления электрического поля за счет структуры поверхности катода,

$$a = 1.54 \cdot 10^{-6} \text{ A} \cdot 3 \text{ B/B}^2$$
,

$$b = 6.83 \cdot 10^7 \text{ B/(3B^{3/2} \cdot \text{cm})}.$$

Для переменных x(t) и E(t) = U/x уравнения (41), (42) принимают вид:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{\omega_0}{Q}\frac{dx}{dt} + \omega_0^2(x - x_0) = -\frac{\varepsilon_0 S}{M}E^2,$$
(44)

$$\frac{U_0}{R} = \frac{Ex}{R} + AE^2 \exp(-B/E) - \varepsilon_0 S \frac{dE}{dt}, \qquad (45)$$

где введены обозначения $A = Sa\beta^2/\Phi$, $B = b\Phi^{3/2}/\beta$.

Система уравнений (44), (45) является нелинейной. Для заданных значений U_0 и x_0 равновесное положение x_{eq} графена (при $dx/dt = d^2x/dt^2 = 0$) и равновесная напряженность поля E_{eq} (при dE/dt = 0) получаются из (44) и (45) и определяются системой уравнений:

$$x_{\rm eq} = x_0 - \frac{\varepsilon_0 S}{M\omega_0^2} E_{\rm eq}^2 > 0, \quad \frac{U_0}{R} = \frac{E_{\rm eq}}{R} x_{\rm eq} + A E_{\rm eq}^2 \exp(-B/E_{\rm eq}). \tag{46}$$

Для малых отклонений от равновесия (индекс eq) ограничимся линейными по смещению и напряженности членами: $\delta x(t) = x(t) - x_{eq}$ и $\delta E(t) = E(t) - E_{eq}$. Тогда для δE с учетом (46) имеем линейное дифференциальное уравнение третьего порядка

$$\frac{\mathrm{d}^{3}(\delta E)}{\mathrm{d}t^{3}} + \left(\frac{\omega_{0}}{Q} - \frac{1}{\tau}\right)\frac{\mathrm{d}^{2}(\delta E)}{\mathrm{d}t^{2}} + \left(\omega_{0}^{2} - \frac{\omega_{0}}{Q\tau}\right)\frac{\mathrm{d}(\delta E)}{\mathrm{d}t} + \left(\frac{2E_{\mathrm{eq}}^{2}}{MR} - \frac{\omega_{0}^{2}}{\tau}\right)\delta E = 0, \tag{47}$$

где постоянная времени электрической подсистемы вибратора

$$\tau = \frac{\varepsilon_0 SR}{x_{\rm eq} + AR(2E_{\rm eq} + B)\exp(-B/E_{\rm eq})},$$
(48)

а $\delta x(t)$ находится подстановкой решения уравнения (47) в уравнение (45).

Для эффективной связи электрической и механической подсистем рассматриваемого вибратора необходимо, чтобы постоянная времени т электрической подсистемы была одного порядка с постоянной времени Q/ω_0 механической подсистемы. Генерация колебаний в системе означает наличие у характеристического уравнения (47) пары комплексно сопряженных корней с положительной действительной частью и отрицательного действительного корня. В соответствии с критерием Рауса–Гурвица [27] это означает выполнение трех условий:

1) отрицательность дискриминанта характеристического уравнения (47),

2) положительность свободного члена, 3) отрицательность коэффициента перед второй производной.

Выберем в качестве катода графеновый осциллятор с параметрами из [21]: L = 2 мкм, W = 3 мкм, $\omega_0/2\pi = 9.77$ МГц, Q = 52, $M = 44.4 \cdot 10^{-19}$ кг, $R_g = 10$ кОм. При величине $\beta < 100$, площади анода S = 1 мкм², выполненного из пучка (жгута) углеродных нанотрубок, наполненных атомами калия, расстоянии от анода $x_0 = 0.2$ мкм и сопротивлении R = 100 МОм, возможна генерация колебаний в системе при напряжениях $U_0 \approx 0.2$ –1.5 В, равновесных положении графена $x_{eq} \approx$ 9 нм – 0.124 мкм и напряженности поля $E_{eq} \approx 12$ –19 В/мкм.

5 Квантово-механические расчеты графеновых нанолент, допированных донорами и акцепторами электронов на концах

В последнее время при разработках молекулярных устройств и спинтроники появился большой интерес к изучению графеновых нанолент (GNRs) и вырезанных из них кусков (наночешуек), пассивированных по краям положительно и отрицательно заряженными атомами, например атомами водорода (H) и/или фтора (F) [28, 29]. В обзоре [29] показано изменение электропроводящих и механических свойств двумерных кусков графена при пассивации атомами по краям, а также четко обозначены предпосылки их использования. В [30] были исследованы поляризационные свойства зигзаг-наночешуек, пассивированных только водородом, в электрическом поле и в его отсутствие. Показано, что внешнее электрическое поле вызывает перестройку наночешуек, а магнитный момент линейно зависит от электрического поля.

Нанолента может обладать как магнитным, так и электрическим дипольным моментом, если ее противоположные края функционализированы различными по заряду атомами. Ранее нами исследовались наноленты, пассивированные атомами водорода, при исследовании магнитного момента в них [31], а также исследовались на наличие дипольного момента бесконечные наноленты, пасси-

25

вированные по краям донорными (H) и акцепторными (F) атомами вдоль оси наноленты [32]. Наноленты и/или наночешуйки, обладающие дипольным моментом, могут быть также использованы как функциональный элемент электростатического осциллятора [33].

Объектами для расчетов дипольных моментов являлись наночешуйки, образованные из нанолент 4zGNR, 5zGNR, 6zGNR, 7zGNR, 8zGNR и 9zGNR с двумя типами пассивации (1 тип — атомы F и H расположены на противоположных краях наночешуйки; 2 тип — атомы F и H расположены по краям перемежающимся образом). Оптимизированные по энергии методом PM3 в рамках программного пакета Gaussian 09 [34] геометрии структур наночешуек 4zGNR и 9zGNR приведены на рисунке 6. Наночешуйки содержат 3 периода трансляции L_t графенового листа. Для таких наночешуек, оптимизированных методом PM3, расстояние между атомами водорода (H⁺) и углерода в среднем составило приблизительно 0.11 нм, а между атомами фтора (F⁻) и углерода — 0.13 нм.

Электрический дипольный момент и распределение электрического заряда по атомам для наночешуек графена, химически модифицированных с помощью адсорбции различных доноров и акцепторов электронов на их концах, также рассчитаны методом молекулярных орбиталей (метод PM3 в программном пакете Gaussian09). Численные расчеты методом PM3 дипольных моментов проводились согласно формуле

$$\boldsymbol{p} = \int \rho(\mathbf{r})\mathbf{r} \,\mathrm{d}^3 \mathbf{r} = \boldsymbol{e} \int \boldsymbol{\psi}^*(\mathbf{r})\boldsymbol{\psi}(\mathbf{r})\mathbf{r} \,\mathrm{d}^3 \mathbf{r}, \tag{49}$$

где $\psi(\mathbf{r})$ — комбинация орбиталей атомов С, F и H.

С помощью программы Gaussian09 также был произведен расчет плотности зарядовых состояний наночешуек nzGNR, n = 4, 5, 6, 7, 8, 9.

Результаты расчетов электрических дипольных моментов наночешуек nzGNR, n = 4, 5, 6, 7, 8, 9 с двумя типами пассивации приведены в таблице 1.

Таблица 1 — Электрические дипольные моменты наночешуек 4zGNR, 5zGNR, 6zGNR, 7zGNR 8zGNR и 9zGNR с краевой пассивацией типа 1 и типа 2

Наночешуйка	4zGNR	5zGNR	6zGNR	7zGNR	8zGNR	9zGNR
<i>p</i> , дебай ^{а)} (РМЗ, пассивация типа 1)	8.07	10.07	11.84	11.73	15.45	14.71
<i>p</i> , дебай (РМ3, пассивация типа 2)	3.83	4.02	2.03	8.05	1.80	10.64
^{а)} 1 дебай = 3.336·10 ⁻³⁰ Кл·м						



а, *в* — пассивация типа 1; *б*, *г* — пассивация типа 2. Стрелками показано направление вектора электрического дипольного момента Рисунок 6 — Структуры наночешуек из наноленты 4zGNR (*a*, *б*) и 9zGNR (*в*, *г*), оптимизированные методом PM3

Распределения плотности зарядов для наночешуек из нанолент 4zGNR и 9zGNR представлены на рисунке 7. Как видно, полная оптимизация структур наночешуек с пассивацией типа 1 приводит к изгибу их атомного каркаса, что связано с неравномерным перераспределением зарядов в атомной структуре и выраженным электрическим дипольным моментом.



а, в — пассивация типа 1; *о, г* — пассивация типа 2. Заряд по Малликену в единицах элементарного заряда обозначен на атомах С, F и H Рисунок 7 — Карты плотности заряда, полученные методом PM3, из наноленты 4zGNR (*a*, *б*) и 9zGNR (*b*, *c*)

На рисунке 8 показаны зависимости поверхностной плотности электрического дипольного момента наночешуек от количества зигзаг-цепочек. Обнаружено неравномерное изменение электрического дипольного момента, что может объясняться распределением зарядов.



Рисунок 8 — Поверхностная плотность дипольного момента в зависимости от ширины *n* наночешуек *nz*GNR с краевой пассивацией типа 1 и 2

На рисунке 9 показано изменение разностей энергий НОМО и LUMO в зависимости от количества зигзаг-цепочек для двух типов пассивации по краям.



Рисунок 9 — Зависимость энергетической щели (разность энергий HOMO и LUMO) от ширины *n* наночешуек *nz*GNR с пассивацией типа 1 и 2

Монотонное уменьшение энергетической щели от 4.3 эВ до 0.89 эВ с увеличением количества зигзаг-цепочек наночешуек zGNR практически совпадает для двух типов пассивации и позволяет использовать их в качестве фотонных датчиков.

6 Дипольные моменты, взаимодействие между моментами, энергия взаимодействия нанополосок при их относительном повороте и сдвиге

6.1 Структура графеновых наночешуек

В настоящее время в производстве молекулярных устройств имеется особый интерес к изучению графеновых нанополосок (GNRs) и вырезанных из них кусков (наночешуек) пассивированных положительно и отрицательно заряженными атомами по краям, например, атомами водорода (H) и/или фтора (F) [28, 35]. Графеновые наночешуйки могут быть использованы для создания нового поколения (улучшенной производительности) ячеек памяти [35]. В работе [36] с помощью молекулярной динамики с учетом сил Ван-дер-Ваальса были исследованы графеновые чешуйки при их взаимном повороте. Далее следует отметить, что силы Ван-дер-Ваальса нужно учитывают при расчете взаимодействия флуктуаций дипольных моментов [37].

Как было показано в разделе 5, нанолента может обладать дипольным моментом, если ее противоположные края функционализированы различными по заряду атомами. Ранее нами исследовались на наличие дипольного момента бесконечные наноленты пассивированные донором (Н) и акцептором (F) вдоль оси наноленты по краям [32]. Наноленты и/или наночешуйки, обладающие дипольным моментом, могут быть также использованы как функциональный элемент электростатического осциллятора [30, 33] или ячейки памяти [35].

Продолжая исследования предыдущего этапа 5, в качестве объектов выбрали для расчетов дипольных моментов наночешуйки образованные из нанолент 4zGNR, 5zGNR, 6zGNR, 7zGNR, 8zGNR и 9zGNR. Расчетная ячейка содержит 3 периода трансляции L_t nzGNR наноленты. На противоположных краях расчетной ячейки нанолент помещались положительно заряженные ионы водорода и отрицательно заряженные ионы фтора. Это соответствует пассивации типа 1, как показано на рисунках 10*a* и 11*a* для чешуек из нанолент 4zGNR и 9zGNR. Для вычислений применили DFT метод UB3LYP с базисным набором

30



а, б, в, г — пассивация типов 1, 2, 3, 4 соответственно. Стрелками показано направление вектора электрического дипольного момента. Заряд по Малликену в единицах элементарного заряда обозначен на атомах С, F и H

Рисунок 10 — Структуры наночешуек из наноленты 4zGNR, оптимизированные методом UB3LYP

LANL2MB (или STO-3G) в программном пакете Gaussian09 [34]. С помощью программы Gaussian09 также был произведен расчет плотности зарядовых состояний *nz*GNR, n = 4, 5, 6, 7, 8, 9. Для оптимизированных нанолент, к примеру, 4zGNR и 9zGNR, расстояние между атомами водорода (H⁺) и углерода в сред-



а, б, в, г — пассивация типов 1, 2, 3, 4 соответственно. Стрелками показано направление вектора электрического дипольного момента. Заряд по Малликену в единицах элементарного заряда обозначен на атомах С, F и H

Рисунок 11 — Структуры наночешуек из наноленты 9zGNR, оптимизированные методом UB3LYP

нем составило 0.11 нм (PM3 и UB3LYP), а между атомами фтора (F⁻) и углерода — 0.13 нм (PM3) и 0.137 нм (UB3LYP).

Геометрически оптимизированные структуры наночешуек 4zGNR и 9zGNR четырех возможных типов пассивации, а также их распределения плотности зарядов (где значения заряда по Малликену в единицах элементарного заряда обозначены на атомах С, F и H) приведены на рисунках 10 и 11. Похожий результат также был получен в расчетах с помощью метода PM3.

6.2 Дипольные моменты наночешуек

Электрический дипольный момент и распределение электрического заряда по атомам для исследуемых наночешуек nzGNR с адсорбированными различными донорами и акцепторами электронов на их концах рассчитаны методом молекулярных орбиталей (метод PM3 в программном пакете MOPAC 2009 [38] и Gaussian09), а также методом UB3LYP (Gaussian09). С помощью программы Gaussian09 также был произведен расчет плотности зарядовых состояний наночешуек nzGNR, n = 4, 5, 6, 7, 8, 9, которые показаны на рисунках 10 и 11.

Результаты расчетов методом UB3LYP электрических дипольных моментов наночешуек nzGNR, n = 4, 5, 6, 7, 8, 9 с четырьмя типами пассивации представлены в таблице 2.

			1		1	
Наночешуйка	4zGNR	5zGNR	6zGNR	7zGNR	8zGNR	9zGNR
<i>p</i> , дебай (UB3LYP) для пассивации типа 1	2.1650	1.5648	3.1529	1.0320	2.1894	1.4699
<i>p</i> , дебай (UB3LYP) для пассивации типа 2	2.4289	2.3608	2.4527	3.1433	3.5412	4.4858
<i>p</i> , дебай (UB3LYP) для пассивации типа 3	1.5688	0.0001	1.2208	0.0002	0.8876	0.0009
<i>p</i> , дебай (UB3LYP) для пассивации типа 4	1.1823	0.0158	1.1321	0	1.1154	0

Таблица 2 — Электрические дипольные моменты (p) наночешуек 4zGNR, 5zGNR, 6zGNR, 7zGNR 8zGNR и 9zGNR с краевой пассивацией четырех типов

Отметим, что энергетические щели для всех наночешуек zGNR с пассивацией типа 3 и типа 4 практически стремятся к нулю, а энергетические щели в зависимости от количества зигзаг цепочек для наночешуек с пассивацией типа 1 и 2 представлены в разделе 5. 6.3 Взаимодействие между дипольными моментами наночешуек. Модель точечных диполей

Были проведены расчеты методом РМЗ (МОРАС 09) системы из двух строго расположенных друг над другом наночешуек с пассивацией типа 1 из nzGNR (n = 4, ..., 9) нанолент, показанных на рисунке 12a, b. Расстояние между графеновыми плоскостями было порядка 0.24 нм, а дипольные моменты сонаправлены. После процедуры оптимизации наночешуйки оказались изогнуты, как показано на рисунке 12a, c, в зависимости от направления дипольного момента и распределения зарядовых состояний. В местах, куда направлен дипольный момент (плотность отрицательных зарядов больше), расстояние между наночешуйками уменьшается. Изгиb графеновых плоскостей наночешуек также наблюдался и для остальных nzGNR (n = 5, 6, 7, 8). В таблице 3 представлены дипольные моменты, энергетических щелей (HOMO-LUMO) и полные энергии таких систем из парных наночешуек.



Рисунок 12 — Структуры парных наночешуек с краевой пассивацией типа 1 из 4zGNR (*a*) и 9zGNR (б) до оптимизации (расстояние между плоскостями 0.24 нм) и 4zGNR (*в*) и 9zGNR (*г*) после оптимизации методом PM3

Таблица 3 — Электрические дипольные моменты (p), энергетические щели (HOMO-LUMO) и энергии ионизации (E_{ion}) системы парных наночешуек из нанолент 4zGNR, 5zGNR, 6zGNR, 7zGNR 8zGNR и 9zGNR

Нанолента	4zGNR	5zGNR	6zGNR	7zGNR	8zGNR	9zGNR
<i>р</i> , дебай (РМ3)	12.8066	17.3968	16.7379	22.2962	14.5116	26.4017
HOMO-LUMO, 9B (PM3)	6.621	6.421	6.113	5.991	2.079	5.872
E_{ion} , \Im B (PM3)	8.916	8.803	8.666	8.571	5.993	8.510

Если предположить, что дипольный момент отдельной наночешуйки можно рассматривать как уединенный точечный диполь, то для оценки энергии взаимодействия используем известную в электростатике формулу [39]

$$U = \frac{r^2(\mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{d}_2) - 3(\mathbf{r} \cdot \mathbf{d}_1)(\mathbf{r} \cdot \mathbf{d}_2)}{r^5},$$
(50)

где **r** — радиус-вектор расстояния двух точечных диполей или приближенно расстояние между углеродными наночешуйками,

 \mathbf{d}_1 и \mathbf{d}_2 — векторы дипольных моментов двух незаряженных углеродных наночешуек.

Для оценки энергии взаимодействия двух диполей примем, что наночешуйки расположены точно друг над другом, тогда угол между радиус-вектором расстояния **r** и векторами дипольных моментов \mathbf{d}_1 и \mathbf{d}_2 равен 90°, а формула (50) упрощается как

$$U = \frac{(\mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{d}_2)}{r^3} = \frac{d_1 d_2}{r^3} \cos \varphi,$$
 (51)

где ϕ — плоский угол между векторами дипольных моментов d_1 и d_2 .

Используя результаты таблицы 2 и расчеты методом PM3 из раздела 5, оценим энергию взаимодействия диполей парных наночешуек, например с пассивацией типа 1 из всех *nz*GNR при различных углах ϕ (= 0, 30°, 60°) и расстояниях. Результаты оценок энергии взаимодействия диполей по формуле (51) представлены в таблице 4.

Итак, в результате взаимодействия дипольных моментов наночешуек (на примере пассивации атомами фтора и водорода типа 1) выявлено сближение их графеновых плоскостей в местах увеличения плотности отрицательных зарядов, а также эти плоскости претерпевают изгиб. Относительные повороты двух дипольных моментов, и соответственно графеновых плоскостей наночешуек приводят к разным энергиям взаимодействия. При этом результаты расчетов дипольных моментов и энергий взаимодействия методом РМЗ оказались в разы

Таблица 4 — Энергии взаимодействия дипольных моментов наночешуек с пассивацией типа 1 всех *n*zGNR на расстоянии 0.24 нм в приближении точечных диполей

Нанолента	4zGNR	5zGNR	6zGNR	7zGNR	8zGNR	9zGNR
E_{int} , \Im B, $\varphi = 0^{\circ}$ (PM3)	2.9221	4.5511	6.2846	6.1664	10.7058	9.7065
E_{int} , $\Im B$, $\varphi = 0^{\circ} (\text{UB3LYP})$	0.2102	0.1098	0.4457	0.0478	0.2149	0.0969
E_{int} , \Im B, $\varphi = 30^{\circ}$ (PM3)	2.5306	3.9413	5.4426	5.3402	9.2715	8.4061
E_{int} , \Im B, $\varphi = 30^{\circ}$ (UB3LYP)	0.1820	0.0951	0.3860	0.0414	0.1861	0.0839
E_{int} , \Im B, $\varphi = 60^{\circ}$ (PM3)	1.4610	2.2755	3.1423	3.0832	5.3529	4.8533
E_{int} , $\Im B$, $\varphi = 60^{\circ}$ (UB3LYP)	0.1051	0.0549	0.2229	0.0239	0.1075	0.0484

больше, чем такие же результаты полученные с помощью метода UB3LYP. Максимальная энергия взаимодействия 10.706 эB58 (PM3) наблюдается для парных наночешуек из 8zGNR при сонаправленных дипольных моментах. При создании ячеек памяти важно будет учитывать потенциальную энергию взаимодействия при различном взаимном расположении (расстояние между слоями, повороты и сдвиги) графеновых наночешуек для поиска оптимальных электрических характеристик. В перспективе следует исследовать взаимодействие пар наночешуек из разных *nz*GNR и с разными типами пассивации доноров и акцепторов.

7 Ячейка памяти на основе графеновых слоев и углеродных нанотрубок

7.1 Ячейка памяти. Общее описание

Ячейка постоянной памяти состоит из мембраны из слоя графена и проводящего стержня со слоем (чешуйкой) графена на вершине. Графеновые наночешуйки могут быть использованы для создания нового поколения (улучшенной производительности) ячеек памяти [35].

Модель ячейки памяти из мембраны и стержня показана на рисунке 13. Стержень имеет квадратное сечение, сторона квадрата l. Слой графена рассматриваем как защемленную по всему контуру квадратную мембрану со стороной L. Расстояние по вертикали от недеформированной мембраны до стержня d_0 .

При приложении электрической разности потенциалов U между стержнем и мембраной, мембрана и стержень заряжаются зарядами противоположного знака, и притягиваются друг к другу под действием электрического поля. Мембрана прогибается, ее центр приближается к стержню. Обозначим расстояние между центром мембраны и стержнем d, начальное расстояние d_0 .



h — эффективная толщина мембраны

Рисунок 13 — Модель ячейки памяти из мембраны и стержня

Мембрана находится под действием сил электрического притяжения F_{electr} , упругости F_{elast} и Ван-дер-Ваальса F_{VdW} . При некотором расстоянии от стержня до центра мембраны $d = d_{\text{m}}$ сила притяжения Ван-дер-Ваальса максимальна. Ниже будет показано, что при $d = d_{\text{m}}$ (прогиб мембраны $d_0 - d_{\text{m}}$) сила ван-дер-ваальсовского притяжения превышает силу упругости мембраны ($F_{\text{VdW}} > F_{\text{elast}}$), происходит «прилипание» мембраны к стержню.

Потенциальная энергия системы «мембрана + стержень»

$$W = W_{\rm VdW} + W_{\rm electr} + W_{\rm elast} \tag{52}$$

равна сумме энергии ван-дер-ваальсовского взаимодействия стержня и мембраны W_{VdW} , энергии электрического взаимодействия стержня и мембраны W_{electr} и энергии упругости мембраны W_{elast} .

При отсутствии внешнего электрического потенциала (U=0) система «мембрана + стержень» имеет два устойчивых состояния. В «начальном» состоянии мембрана не деформирована и ее центр находится на расстоянии d_0 от стержня. (Мембрана и стержень не контачат.) В другом («включенном») состоянии мембрана прогнута и расстояние от центра мембраны до стержня определяется расстоянием, на котором потенциал Ван-дер-Ваальса минимальный. Мембрана, «прилипшая» к стержню, во «включенном» состоянии.

Для включения ячейки памяти необходимо, чтобы мембрана перешла из «начального» в «прилипшее» состояние. Чтобы ячейка памяти оказалась во «включенном» состоянии, нужно приложить такое напряжение U, чтобы зависимость потенциальной энергии W(d) от расстояния d от мембраны до стержня имела один минимум, соответствующий «прилипанию» мембраны к стержню. Если сила ван-дер-ваальсовского притяжения превышает силу упругости мембраны ($F_{VdW} > F_{elast}$), мембрана остается «прилипшей» к стержню при U = 0. Напишем формулы, описывающие взаимодействие мембраны и стержня, — формулы для сил, под действием которых находится мембрана, а также формулы для энергий взаимодействия мембраны и стержня в зависимости от расстояния *d* от центра мембраны до стержня.

7.2 Взаимодействие Ван-дер-Ваальса между мембраной и стержнем (сила притяжения мембраны при залипании)

Потенциал Леннард-Джонса взаимодействия двух атомов [37]:

$$W_{\mathrm{VdW}(a-a)} = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{6} \right).$$
(53)

Для атомов углерода $\sigma = 0.3393$ нм [40], $\varepsilon = 2.757$ мэВ.

Потенциал взаимодействия одного атома с атомами, находящимися в плоскости, отстоящей на расстоянии *d* от атома, получается интегрированием (53):

$$W_{\rm VdW(a)} = \frac{2\pi}{S_a} \int_0^\infty W_{VdW(a-a)} \,\rho \,d\rho = 4\epsilon \frac{2\pi}{S_a} \int_0^\infty \left(\frac{\sigma^{12}}{(d^2 + \rho^2)^6} - \frac{\sigma^6}{(d^2 + \rho^2)^3} \right) \rho \,d\rho =$$
$$= \frac{4\epsilon\pi}{S_a} \left(\frac{\sigma^{12}}{5d^{10}} - \frac{\sigma^6}{2d^4} \right), \tag{54}$$

где S_a — площадь, приходящаяся на один атом (половина площади элементарной ячейки графена); $S_a = a_{CC}^2 \cdot 3\sqrt{3}/4 = 2.619 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ [41].

Для получения потенциальной энергии Ван-дер-Ваальса взаимодействия стержня площадью l^2 с мембраной, отстоящей на расстоянии d от стержня, нужно потенциал взаимодействия одного атома $W_{VdW(a)}$ умножить на число атомов стержня, т.е. умножить на площадь стержня l^2 и поделить на площадь, приходящуюся на один атом S_a :

$$W_{\rm VdW} = \frac{l^2}{S_a} W_{\rm VdW(a)} = 4\pi\epsilon \frac{l^2}{S_a^2} \left(\frac{\sigma^{12}}{5d^{10}} - \frac{\sigma^6}{2d^4} \right),$$
(55)

Сила Ван-дер-Ваальса взаимодействия мембраны и стержня:

$$F_{\rm VdW} = \frac{\partial U_{\rm VdW}}{\partial d} = 4\pi\varepsilon \frac{l^2}{S_a^2} \left(\frac{4\sigma^6}{2d^5} - \frac{10\sigma^{12}}{5d^{11}} \right) = 8\pi\varepsilon \frac{l^2}{S_a^2} \left(\frac{\sigma^6}{d^5} - \frac{\sigma^{12}}{d^{11}} \right).$$
(56)

Расстояние $d_{\rm m}$, на котором сила максимальна, определяется из условия $\partial F_{\rm VdW}/\partial d = 0$, откуда

$$d_{\rm m} = (11/5)^{1/6} \sigma, \tag{57}$$

для двух слоев графена, находящихся рядом, $d_{\rm m} = 3.8695 \cdot 10^{-10}$ м.

Сила (максимальная) Ван-дер-Ваальса, действующая на стержень, находящийся на расстоянии *d*_m от плоскости, равна

$$F_{\rm VdW(m)} = 8\pi\epsilon \frac{l^2}{S_a^2} \left(\frac{\sigma^6}{d_{\rm m}^5} - \frac{\sigma^{12}}{d_{\rm m}^{11}} \right) = 7.10634 \frac{\epsilon l^2 \sigma}{S_a^2}.$$
 (58)

Подставляя в формулу (58) параметры для графена:

$$\varepsilon = 2.757 \text{ M}3B, \quad \sigma = 0.3393 \text{ HM}, \quad S_a = 2.619 \cdot 10^{-20} \text{ M}^2,$$
 (59)

получим $F_{VdW(m)} = 1.553 \cdot 10^9 \cdot l^2$ Н. Для стержня со стороной l = 10 нм сила Вандер-Ваальса равна $F_{VdW(m)} = 1.553 \cdot 10^{-7}$ Н.

7.3 Электрическое притяжение мембраны и стержня

Мембрана и стержень представляют собой конденсатор с площадью обкладок, равной площади стержня l^2 . Емкость конденсатора $C = \varepsilon_0 S/d$.

Прикладывается напряжение *U*. На обкладках конденсатора (на мембране и стержне) возникает заряд $Q = CU = \varepsilon_0 SU/d$. Электрическое поле между обклад-ками $E_{\text{electr}} = U/d_0$.

Сила электрического притяжения между обкладками и электрический потенциал равны:

$$F_{\text{electr}} = QE_{\text{electr}} = \frac{QU^2}{d} = \frac{\varepsilon_0 l^2 U^2}{d^2},$$
(60)

$$W_{\text{electr}} = -\frac{\varepsilon_0 l^2 U^2}{2d}.$$
(61)

7.4 Сила упругости

Силу упругости необходимо знать по двум причинам:

Во-первых, чтобы определить условия баланса силы упругости и силы электрического притяжения, необходимые для прогиба мембраны к стержню.

Во-вторых, для сравнения силы упругости и силы Ван-дер-Ваальса, необходимого для определения условий прилипания мембраны к стержню.

Согласно [42, 43] прогиб квадратной мембраны с длиной стороны *L*, защемленной с четырех сторон, под действием равномерного давления *q*, равен

$$d - d_0 = 0.00126 \ q \ \frac{L^4}{D},\tag{62}$$

где $D = \frac{Eh^3}{12(1 - v^2)}$ — жесткость мембраны, E — модуль Юнга,

v — коэффициент Пуассона,

h — эффективная толщина мембраны.

Для графена E = 1.0 ТПа, v = 0.19, h = 0.34 нм, $D = 3.398 \cdot 10^{-18}$ Н·м. Если нагрузка не равномерная, а сосредоточена в области стержня, т.е., в квадрате со сторонами *l*, то в формуле для прогиба необходим множитель [42]:

$$f_1 = \sum_{m=1,3,5,\dots} \frac{(-1)^{(m-1)/2}}{m^5} \sin\left(\frac{m\pi l}{2L}\right);$$
(63)

 $f_1 \approx 1.5(l/L)$ при $l \ll L$ и $f_1 \approx (l/L)$ при l = L.

В предлагаемой модели ячейки памяти *l « L* и прогиб мембраны равен:

$$d - d_0 = 0.00126 \cdot 1.5 \frac{q l L^3}{D}.$$
 (64)

Подставляя $q = F_{elast}/l^2$, выражаем силу упругости в зависимости от геометрических параметров стержня и мембраны (для $l \ll L$):

$$d - d_0 = 0.00189 F_{\text{elast}} L^3 / lD, \tag{65}$$

откуда

$$F_{\text{elast}} = \frac{(d - d_0)lD}{0.00189L^3} = (d - d_0)k_{\text{elast}}.$$
(66)

Потенциальная энергия мембраны

$$W_{\text{elast}} = \frac{k_{\text{elast}}(d-d_0)^2}{2} = \frac{(d-d_0)^2 lD}{2 \cdot 0.00189 L^3}.$$
 (67)

7.5 Напряжение включения ячейки памяти

Чтобы изменить состояние ячейки памяти, необходимо осуществить такой прогиб мембраны, при котором мембрана прилипнет к стержню. Мембрана прогнется и прилипнет к стержню, если в зависимости потенциальной энергии W от расстояния d между центром мембраны и стержнем, останется только один минимум, соответствующий «прилипанию» мембраны к стержню (исчезнет минимум, соответствующий начальному состоянию мембраны). Для этого в решении уравнения $\partial W/\partial d = 0$ должен остаться только один корень.

Зависимость W(d) можно изменить, прикладывая внешнее напряжением U. Напряжение включения ячейки U_{on} соответствует такому напряжению, при котором уравнение $\partial W/\partial d = 0$ имеет только один корень. Используя формулы (55), (61), (67), запишем полную потенциальную энергию системы «мембрана + стержень»:

$$W = W_{\rm VdW} + W_{\rm electr} + W_{\rm elast} = 8\pi\varepsilon \frac{l^2}{S_a^2} \left(\frac{\sigma^{12}}{5d^{10}} - \frac{\sigma^6}{2d^4}\right) - \frac{\varepsilon_0 l^2 U^2}{2d} + \frac{(d-d_0)^2 lD}{2\cdot 0.00189L^3}.$$
 (68)

На рисунке 14 показаны графики зависимости потенциальной энергии W от d для различных значений U, и энергии $W = W_{VdW} + W_{electr} + W_{elast}$ для напряжения включения $U = U_{on}$.



Рисунок 14 — *а*) Потенциальная энергия W системы «мембрана + стержень» для напряжения U, равного 0, 1.5, 2.45 и 3.5 В. *б*) Полная потенциальная энергия W системы «мембрана + стержень», энергия ван-дер-ваальсовского взаимодействия стержня и мембраны $W_{\rm VdW}$, энергия электрического взаимодействия стержня и мембраны $W_{\rm electr}$ и энергия упругости мембраны $W_{\rm elast}$, для напряжения U = 2.45 В (соответствующего напряжению включения ячейки $U_{\rm on}$)

Устойчивые положения мембраны находятся из уравнения $\partial W/\partial d = 0$, которое не имеет аналитического решения. Мы рассмотрим случай, когда в уравнении для W можно пренебречь членом W_{VdW} .

Далее решаем уравнение $\partial W_{(\text{electr}+\text{elast})}/\partial d = 0$:

$$\frac{\partial W_{\text{(electr+elast)}}}{\partial d} = \frac{\varepsilon_0 l^2 U^2}{2d^2} - \frac{(d-d_0) lD}{0.00189L^3} = 0; \tag{69}$$

Умножив все слагаемые уравнение на d^2 , получим уравнение вида:

$$A_3 d^3 - A_2 d^2 + A_0 = 0,$$
(70)
где $A_3 = \frac{lD}{0.00189L^3}, A_2 = \frac{d_0 lD}{0.00189L^3}, A_0 = \frac{\varepsilon_0 l^2 U^2}{2}.$

Уравнение вида (70) при $A_{3,2,0} > 0$ имеет один или три действительных корня. Один действительный корень, если $27A_0A_3^2 - 4A_2^3 > 0$. Из условия $27A_0A_3^2 - 4A_2^3 = 0$ находится напряжение включения ячейки:

$$U_{\rm on} = \sqrt{\frac{8}{27} \frac{Dd_0^3}{0.00189 \,\varepsilon_0 L^3 l}} = 12.52 \sqrt{\frac{Dd_0^3}{\varepsilon_0 L^3 l}}.$$
(71)

Прогиб мембраны при $U = U_{on}$ равен

$$d_{\rm on} = \left(\frac{2A_0}{A_3}\right)^{1/3} = \frac{2}{3} d_0.$$
(72)

7.6 Условия применимости модели ячейки памяти

7.6.1 Геометрические параметры применимости модели

Считаем, что формулы прогиба мембраны применимы, когда прогиб составляет не более 10% линейных размеров мембраны:

$$d_0 < 0.1L.$$
 (73)

Должно выполняться условие $l \ll L$, чтобы модель упругой мембраны была применима, а также чтобы электрическое поле между стержнем и мембраной можно было считать как в модели плоского конденсатора. В то же время, линейные размеры стержня l не должны быть слишком маленькими. Будем использовать

$$l = 0.1L \quad \text{i} \quad l = 0.03L. \tag{74}$$

Линейные размеры стержня и мембраны должны существенно превышать межатомное расстояние

$$l > 10a_{\rm CC} = 14.2$$
 нм. (75)

7.6.2 Условие, необходимое для залипания мембраны

Для того, чтобы мембрана оказалась прилипшей к стержню при выключении внешнего напряжения, необходимо, чтобы максимальная сила Ван-дер-Ваальса $F_{VdW(m)}$ (формула (58)) превышала силу упругости F_{elast} (формула (66)).

$$8\pi\varepsilon \frac{l^2\sigma}{S_a^2} \frac{6}{11} \left(\frac{5}{11}\right)^{5/6} > \frac{(d_{\rm m} - d_0)lD}{0.00189L^3}.$$
(76)

Используя предположение $d_{\rm m} \ll d_0$, получаем

$$d_0 < 8\pi\varepsilon \frac{l\sigma}{S_a^2} \frac{6}{11} \left(\frac{5}{11}\right)^{5/6} \frac{0.00189L^3}{D} = 0.13431\varepsilon \frac{\sigma}{S_a^2 D} lL^3.$$
(77)

Подставив значения σ , S_a и D, а также используя условия (73) и (74) (l = 0.1L и $d_0 < 0.1L$), получим:

$$l > \left(\frac{S_a^2 D}{134.31\sigma\epsilon}\right)^{1/3} = 4.9 \cdot 10^{-10} = 0.49 \text{ HM.}$$
(78)

Данное условие выполняется всегда при выполнении (75).

7.6.3 Условие пренебрежения силами Ван-дер-Ваальса

Напишем условия, когда можно пренебречь взаимодействием Ван-дер-Ваальса для определения U_{on} . Взаимодействием Ван-дер-Ваальса можно пренебречь для определения U_{on} , если $|W_{VdW}| \ll |W_{electr}|$ при $d > d_{on}$.

С учетом (71) и (72), используя выражения (55) и (67) для $W_{\rm VdW}$ и $W_{\rm elast}$ и пренебрегая членом $\sigma^{12}/5d_{\rm on}^{10}$, получим

$$d_0 \gg \sigma \left(\frac{L^3 l\varepsilon}{DS_a^2}\right)^{1/6}.$$
(79)

Откуда, используя условия (73) и (74) (l = 0.1L и $d_0 < 0.1L$), имеем:

$$l \gg 32 \frac{\sigma^3}{S_a} \left(\frac{\varepsilon}{D}\right)^{1/2} = 2.42 \text{ HM.}$$
(80)

Это условие тоже слабее, чем (75). Силами Ван-дер-Ваальса можно пренебречь.

7.7 Примеры

Напряжение включения ячейки U_{on} можно менять, варьируя линейные размеры мембраны L, стержня l и расстояние от мембраны до стержня d_0 . В расчетах использованы l = 0.1L и l = 0.03L.

На рисунке 15 показано как напряжение включения U зависит от геометрических параметров системы. На рисунке 16 показаны контурные графики (в координатах L, d_0), соответствующие различным напряжениям включения ячейки памяти.





Рисунок 15 — Напряжение включения ячейки памяти $U_{\rm on}$ в зависимости от длины стороны мембраны L



Сторона квадратного сечения стержня *l* равна: 0.1*L* (*a*) и 0.03*L* (б) Рисунок 16 — Контурные графики (вертикальная ось — *d*₀, горизонтальная ось — *L*), соответствующие различным напряжениям включения ячейки памяти *U*_{on}

8 Баланс упругих сил, электростатических сил и сил Ван-дер-Ваальса в ячейке памяти

8.1 Ячейка памяти, на основе многослойного графена и стержня

Ячейка памяти состоит из мембраны из многослойного графена и проводящего стержня со слоем (чешуйкой) графена на вершине. Схема ячейки памяти показана на рисунке 17.

Мембрана — защемленная по контуру круглая многослойная пластина графена диаметром L и толщиной h. Стержень имеет круглое сечение диаметром l. Расстояние по вертикали от недеформированной мембраны до стержня d_0 .



1 — мембрана из графена, 2 — изолирующий слой, 3 — проводящая подложка со стержнями, 4 — измерительный наконечник, используемый для переключения из состояния «OFF» в состояние «ON» и используемый для считывания содержания ячейки

Рисунок 17 — *а*) Схема ячейки памяти в состоянии «ON» (слева) и состоянии «OFF» (справа). *б*) Схема и геометрические параметры ячейки

При приложении электрической разности потенциалов U между стержнем и мембраной, мембрана и стержень заряжаются зарядами противоположного знака и притягиваются друг к другу под действием электрического поля. Мембрана прогибается, ее центр приближается к стержню. Обозначим расстояние между центром мембраны и стержнем d, начальное расстояние d_0 .

8.2 Возможные состояния ячейки памяти

При отсутствии внешнего электрического потенциала (U = 0) система «мембрана + стержень» может иметь два или одно устойчивых состояния. В «выключенном» («OFF») состоянии мембрана не деформирована, и ее центр находится на расстоянии d_0 от стержня (мембрана и стержень не образуют электрического контакта). Во «включенном» («ON») состоянии мембрана прогнута, и расстояние от центра мембраны до стержня d определяется расстоянием, на котором потенциал Ван-дер-Ваальсовского взаимодействия мембраны и стержня минимален.

Определим возможные реализации ячейки памяти при разных значениях ее геометрических параметров и состояния, в которых она может находиться.

Реализация I. При очень больших d_0 (больших критического $d_{0(hi-max)}$) мембрана не сможет прогнуться до стержня без разлома. Ячейка характеризуется только состоянием «OFF» и не может быть в состоянии «ON».

Реализация II. При меньших значениях d_0 , $(d_{0(\max)} < d_0 < d_{0(hi-\max)})$ мембрана может прогнуться до стержня под действием внешнего электромеханического воздействия, может образоваться контакт мембраны и стержня, т.е., может появляться состояние «ON». Но за счет сил упругости мембрана при отсутствии внешнего электромеханического воздействия вернется в исходное (недеформированное) состояние. Так что при значениях d_0 , находящихся в интервале $d_{0(\max)} < d_0 < d_{0(hi-\max)}$, у ячейки памяти только одно устойчивое состояние «OFF», а состояние «ON» не является устойчивым.

Реализация III. При еще меньших значениях d_0 , $(d_{0(\min)} < d_0 < d_{0(\max)})$ мембрана изначально может находиться в недеформированном устойчивом состоянии (устойчивое состояние «OFF» ячейки). Под действием электромеханического воздействия мембрана может прогнуться до стержня до расстояния, на котором силы Ван-дер-Ваальса превышают силы упругости. Мембрана «прилипнет» к стержню и останется в контакте со стержнем. Так что при значениях d_0 , находящихся в интервале $d_{0(\min)} < d_0 < d_{0(\max)}$, у ячейки памяти два устойчивых состояния «OFF» и «ON», и при внешнем электромеханическом воздействии ячейка переходит из состояния «OFF» в состояние «ON».

Реализация IV. При очень малых значениях d_0 ($d_0 < d_{0(\min)}$) мембрана прилипает к стержню за счет сил Ван-дер-Ваальса, превышающих силу ее упругости, без внешней электромеханической нагрузки; у ячейки памяти только одно устойчивое состояние «ON». 8.3 Определение условий для возможных реализаций ячейки памяти

Потенциальная энергия системы «мембрана + стержень» в общем случае равна сумме энергии Ван-дер-Ваальсовского взаимодействия стержня и мембраны $W_{\rm VdW}$, энергии электрического взаимодействия стержня и мембраны $W_{\rm electr}$ и энергии упругости мембраны $W_{\rm elast}$:

$$W = W_{\rm VdW} + W_{\rm electr} + W_{\rm elast} \tag{81}$$

Определим условия для возможных реализаций ячейки памяти без внешнего электромеханического воздействия, то есть, при $W_{\text{electr}} = 0$. Для этого получим выражения для W_{VdW} и W_{elast} мембраны и стержня. Стержень имеет круглое сечение диаметром l, мембрана — защемленный по контуру многослойный графен толщиной h в форме круга диаметром L, расстояние по вертикали от недеформированной мембраны до стержня равна d_0 .

8.3.1 Энергия ван-дер-ваальсовского взаимодействия мембраны и стержня Потенциал Леннард-Джонса взаимодействия двух атомов, равен [37]:

$$W_{\mathrm{VdW}(a-a)} = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{6} \right).$$
(82)

Для атомов углерода $\sigma = 0.3393$ нм [40], $\varepsilon = 2.757$ мэВ.

Потенциал взаимодействия одного атома с атомами, находящимися в плоскости, отстоящей на расстоянии *d* от этого атома, получается интегрированием (82):

$$W_{\rm VdW(a)} = \frac{2\pi}{S_a} \int_0^\infty W_{VdW(a-a)} \,\rho \,d\rho = 4\epsilon \frac{2\pi}{S_a} \int_0^\infty \left(\frac{\sigma^{12}}{(d^2 + \rho^2)^6} - \frac{\sigma^6}{(d^2 + \rho^2)^3} \right) \rho \,d\rho =$$
$$= \frac{4\epsilon\pi}{S_a} \left(\frac{\sigma^{12}}{5d^{10}} - \frac{\sigma^6}{2d^4} \right), \tag{83}$$

где S_a — площадь, приходящаяся на один атом (половина площади элементарной ячейки графена); $S_a = a_{CC}^2 \cdot 3\sqrt{3}/4 = 2.619 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ [41].

Для получения потенциальной энергии Ван-дер-Ваальса взаимодействия стержня площадью $\pi(l/2)^2$ с мембраной, отстоящей на расстоянии d от стержня, нужно потенциал взаимодействия одного атома $W_{VdW(a)}$ умножить на число атомов стержня, т.е., умножить на площадь стержня $\pi(l/2)^2$ и поделить на площадь, приходящуюся на один атом S_a :

$$W_{\rm VdW} = \frac{\pi (l/2)^2}{S_a} W_{\rm VdW(a)} = 4\pi\epsilon \, \frac{\pi (l/2)^2}{S_a^2} \left(\frac{\sigma^{12}}{5d^{10}} - \frac{\sigma^6}{2d^4} \right),\tag{84}$$

8.3.2 Энергия упругости прогнутой защемленной круглой мембраны

Согласно [42, 43] прогиб круглой мембраны диаметром *L*, защемленной по окружности, под действием нагрузки (силы) *P*, приложенной к центру мембраны, равен

$$d - d_0 = \frac{P}{16\pi D} \left(\frac{L}{2}\right)^2,\tag{85}$$

где $D = \frac{Eh^3}{12(1-v^2)}$ — жесткость мембраны,

Е — модуль Юнга,

v — коэффициент Пуассона,

h — толщина мембраны.

Выражаем силу упругости в зависимости от геометрических параметров стержня и мембраны из условия $P = -F_{elast}$ в виде:

$$F_{\text{elast}} = -(d - d_0) \, 16\pi D \left(\frac{2}{L}\right)^2 = -(d - d_0) k_{\text{elast}}.$$
(86)

Потенциальная энергия мембраны

$$W_{\text{elast}} = \frac{k_{\text{elast}}(d-d_0)^2}{2} = 16\pi D \left(\frac{2}{L}\right)^2 \frac{(d-d_0)^2}{2}.$$
(87)

Согласно [44–46], механическое напряжение сжатой или растянутой графеновой мембраны хорошо описывается в модели нелинейной теории упругости

$$\sigma = E\xi - E_{(3)}\xi^2,$$
(88)

E = 1.04 ТПа — модуль Юнга графена,

 $E_{(3)} = 2.06$ ТПа — упругая постоянная третьего порядка.

Согласно формуле (88) механическое напряжение монотонно зависит от деформации для $\xi \le 0.2$; при больших деформациях возможен разлом мембраны.

Будем считать, что линейные законы упругости (с модулем Юнга E = 1.04 ТПа) выполняются, если деформация мембраны $\xi < 0.2$, а прогиб мембраны составляет менее 0.2 ее диаметра. Такие же условия налагаются на максимальный прогиб мембраны:

$$d_0 \le d_{0(\text{hi-max})} = 0.2L.$$
 (89)

8.4 Геометрические параметры, при которых система «мембрана + стержень» может быть использована в качестве ячейки памяти

Определим, при каких геометрических параметрах (L, d_0 , h) ячейка памяти может иметь только одно устойчивое состояние (только «ON» или только «OFF»), а при каких — два («ON» или «OFF»), при отсутствии внешнего электромеханического воздействия.

Потенциальная энергия системы «мембрана + стержень» при U = 0 имеет вид:

$$W = W_{\rm VdW} + W_{\rm elast} = \frac{\pi^2 l^2 \varepsilon}{S_a^2} \left(\frac{\sigma^{12}}{5d^{10}} - \frac{\sigma^6}{2d^4} \right) + 16\pi D \left(\frac{2}{L} \right)^2 \frac{(d - d_0)^2}{2} = \frac{A}{5d^{10}} - \frac{B}{2d^4} + C \frac{(d - d_0)^2}{2}.$$
(90)

Функция W(d) изображена на рисунке 18. Функция W(d) спадает при очень малых значениях d, но спад замедляется при росте d. Функция W(d) имеет один или два минимума, соответствующие устойчивым состояниям «ON», и «OFF» ячейки.

Если ячейка памяти может находиться в одном из двух устойчивых состояний («ON» или «OFF»), то функция W(d) имеет два минимума, соответствующих устойчивым состояниям, один максимум между минимумами и две точки перегиба ($d = d_{ob1}$ и $d = d_{ob2}$), определяемые условием $\partial^2 W/\partial d^2 = 0$, или

$$\frac{22A}{d_{\rm ob}^{12}} - \frac{10B}{d_{\rm ob}^6} + C = 0.$$
(91)

Найдем выражения для возможных точек перегиба при малых d, при больших d, и оценим, когда существуют минимумы в функции W(d), соответствующие устойчивым состояниям «ON» и «OFF» ячейки.

При малых *d*, когда в уравнении (91) можно пренебречь слагаемым *C*, т. е., когда

$$\frac{22A}{d_{\rm ob}^{12}} \gg C, \quad \text{и} \quad \frac{10B}{d_{\rm ob}^6} \gg C, \tag{92}$$

уравнение (91) перепишется в виде $\frac{22A}{d^{12}} = \frac{10B}{d^6}$, откуда следует выражение для первой точки перегиба функции *W*(*d*):

$$d_{\rm ob1} = d_{\rm m} = \left(\frac{22A}{10B}\right)^{1/6} = \left(\frac{11}{5}\right)^{1/6} \sigma.$$
 (93)



Диаметр мембраны L = 120 нм, диаметр стержня l = 24 нм, толщина мембраны h = 3.4 нм. Расстояние от недеформированной мембраны до стержня $d_0 = 3.4$ нм (a), $d_0 = 3.4$ нм и $d_0 = 2.2$ нм ($d_{0\min} < d_0 < d_{0\max} - 6$, e, линии l и 2), $d_0 = 18$ нм ($d_0 > d_{0\max} - e$, линия 3) и $d_0 = 0.8$ нм ($d_0 < d_{0\min} - 6$, e, линии 4) Штриховые линии на рисунке a — точки перегиба функции W(d)

Рисунок 18 — Зависимость потенциальной энергии *W* системы «мембрана + стержень» от расстояния между центром мембраны и стержнем *d*

При больших d, когда в уравнении (91) можно пренебречь слагаемым $\frac{22A}{d^{12}}$, т.е., когда

$$\frac{22A}{d_{\rm ob}^{12}} \ll C \quad \text{и} \quad \frac{22A}{d_{\rm ob}^{12}} \ll \frac{10B}{d_{\rm ob}^6},\tag{94}$$

уравнение (91) перепишется в виде $\frac{10B}{d_{ob2}^6} = C$, откуда следует выражение для второй точки перегиба функции W(d):

$$d_{\rm ob2} = \left(\frac{10B}{C}\right)^{1/6} = \frac{\sigma}{(2h)^{1/2}} \left(\frac{lL}{S_a}\right)^{1/3} \frac{15\pi\varepsilon(1-\nu^2)}{E}.$$
 (95)

Чтобы существовало устойчивое состояние (минимум W(d)) при малых d $(d < d_{ob1})$, соответствующее состоянию «ON» («прилипшей» мембране), необходимо, чтобы функция W(d) росла в точке перегиба $d = d_{ob1}$, или чтобы выполнялось условие $\partial W/\partial d > 0$ при $d = d_{ob1}$ (рисунок 18, линии 1, 2, 3).

Чтобы существовало устойчивое состояние (минимум W(d)) при больших d($d = d_0$), соответствующее «не деформированной» мембране, необходимо, чтобы точка перегиба $d = d_{ob2}$ не находилась дальше, чем расстояние от недеформированной мембраны до стержня, т. е., чтобы выполнялось условие $d_{ob2} < d_0$ (рисунок 18, линии 1, 2, 4).

Определим значения *d*₀, при которых устойчивые состояния мембраны существуют.

Условие $\partial W/\partial d > 0$ при $d = d_{ob1}$ примет вид:

$$-\frac{2A}{d_{ob1}^{11}} + \frac{2B}{d_{ob1}^5} + C(d_{ob1} - d_0) > 0,$$
(96)

откуда, полагая $d_{0b1} \ll d_0$, находим:

$$d_{0} < d_{0(\max)} = \left(\frac{2B}{d_{ob1}^{5}} - \frac{2A}{d_{ob1}^{11}}\right) \frac{1}{C} = \frac{12}{11} \left(\frac{5B}{11A}\right)^{5/6} \frac{B}{C} =$$
$$= \frac{9}{44} \left(\frac{5}{11}\right)^{5/6} \frac{\pi l^{2} L^{2} \varepsilon (1 - v^{2}) \sigma}{Eh^{3} S_{a}^{2}}.$$
(97)

Второе условия $d_0 > d_{ob2}$:

$$d_0 > d_{0(\min)} = d_{ob2} = \left(\frac{10B}{C}\right)^{1/6} = \frac{\sigma}{(2h)^{1/2}} \left(\frac{lL}{S_a}\right)^{1/3} \frac{15\pi\varepsilon(1-\nu^2)}{E}.$$
(98)

На рисунке 19 показано поведение системы «мембрана + стержень» в виде диаграммы в координатах «размер мембраны *L* — расстояние *d*₀ между плоской





*d*_{0(max)} — максимальное расстояние от мембраны до стержня, при котором мембрана может приблизиться и «прилипнуть» к стержню,

d_{0(min)} — минимальное расстояние от мембраны до стержня, при котором мембрана может находиться в состоянии, «оторванном» от стержня
 0.34 нм — минимальное возможное расстояние от мембраны до стержня

Рисунок 19 — Диаграмма реализаций ячейки памяти (I–IV) в координатах *L* (диаметр мембраны) и *d*₀ (расстояние от недеформированной мембраны до стержня)

мембраной и стержнем» при выключенном напряжении U = 0, фиксированной толщине мембраны h = 3.4 нм (10 слоев графена) и фиксированном отношении диаметров мембраны и стержня l/L = 0.2.

На рисунке 19 в области I ($d_0 > d_{0max}$) существует только одно устойчивое состояние ячейки — с почти плоской мембраной; в области II ($d_{0min} < d_0 < d_{0max}$) существуют два устойчивых состояния — с почти плоской мембраной, и с мембраной, притянутой к стержню; в области III ($d_0 < d_{0min}$) существует только одно устойчивое состояние ячейки — с мембраной, притянутой к стержню. Линии d_{0max} и d_{0min} , разделяющие эти области, соответствуют условиям, когда возникает ненулевой барьер.

Наличие ненулевого барьера недостаточно для того, чтобы ячейка могла использоваться в архивной памяти (очень маленький барьер легко преодолевается в результате термодинамических флуктуаций). Но, как видно из рисунка 18, для линий *1* и *2*, величина барьера составляет более 200 эВ, что заведомо больше значения, равного 1.2 эВ согласно оценкам по формуле Аррениуса [47].

9 Перспективы дальнейшего развития исследований и практического использования полученных результатов

Результаты выполненной НИР могут использоваться при проведении комплексных исследований соединений углеродных нанономатериалов: нанотрубок, слоев графена, фуллеренов, нанополосок, наночешуек, углеродных наноматериалов с дефектами структуры и с дефектами в виде отдельных атомов, а также в разработке наноэлектромеханических систем (НЭМС) на их основе. В частности:

Результаты моделирования и расчетов геометрической и квантовой емкости полупроводниковых сверхрешеток и многослойных углеродных наноструктур могут быть использованы для моделирования RC-цепей с элементами, содержащими эти структуры. Эти результаты можно также использовать для динамического управления емкостью, изменяя концентрацию носителей заряда.

Исследованная автоэлектронная эмиссия из торца графенового листа и из торца углеродной нанотрубки может быть использована для создания наноэлектронных приборов: электрических генераторов и ячеек памяти.

Генератор электрических колебаний наноразмеров может быть использован для генерации сигналов для последующей их передачи по нановолокнам или нервным клеткам.

Эффекты, возникающие при исследовании квантовой емкости, а также дипольные моменты, образующиеся в нанополосках и наночешуйках, могут быть использованы для создания источников электрического тока, аналогичных гальваническим или солнечным элементам.

Обнаруженные эффекты изгиба графеновых плоскостей в результате пассивации их донорными или акцепторными атомами позволит получить деформированные углеродные наноструктуры самой различной формы.

Управление энергетической щелью нанополосок и наночешуек посредством изменения количества зигзаг-цепочек позволит синтезировать нанополоски и наночешуйки с определенной шириной энергетической щели, комбинация которых позволит создавать наноразмерные электронные компоненты.

Разработанная модель ячейки памяти может быть использована для создания радиационно- и термостойких ячеек памяти нового типа.

Развитие модели ячейки памяти с защемленной мембраной, деформирующейся под действием, как внешнего электрического поля, так и механической нагрузки, позволит разработать акустоэлектрические преобразователи нового типа.

10 Информация о результатах сотрудничества с коллективом Лаборатории спектроскопии Института спектроскопии РАН

В результате проведения совместных исследований опубликованы следующие работы:

1) Force and magnetic field sensor based on measurement of tunneling conductance between ends of coaxial carbon nanotubes / A.M. Popov, I.V. Lebedeva, A.A. Knizhnik, Yu.E. Lozovik, N.A. Poklonski, A.I. Siahlo, S.A. Vyrko, S.V. Ratkevich // Comput. Mater. Sci.— 2014.— V. 92.— P. 84—91.

2) Tunneling conductance of telescopic contacts between graphene layers with and without dielectric spacer / I.V. Lebedeva, A.M. Popov, A.A. Knizhnik, Yu.E. Lozovik, N.A. Poklonski, A.I. Siahlo, S.A. Vyrko, S.V. Ratkevich // Comput. Mater. Sci.— 2015.— V. 109.— P. 240—247.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение кратко сформулируем основные результаты выполненной научно-исследовательской работы.

1) Теоретически исследованы вольт-фарадные характеристики полупроводниковых сверхрешеток. Показано, что в сверхрешетках «поперечная» электрическая емкость квантуется. Получено аналитическое выражение для квантовой емкости полупроводниковой сверхрешетки. По аналогии со сверхрешетками рассмотрена возможность квантования емкости стопки из графеновых слоев и расчетным способом впервые установлено, что емкость стопки обратно пропорциональна количеству слоев в стопке. Оценено значение кванта емкости двойного графенового слоя.

2) Исследована квантовая электрическая емкость одиночной полупроводниковой квантовой ямы, снабженной двумя металлическими электродами. Квантование емкости — скачкообразное уменьшение емкости от конечной постоянной величины до нуля — означает, что заряд в квантовой яме возрастает линейно с ростом напряжения при определенном напряжении достигает максимума и остается постоянным. По аналогии с квантовой ямой рассмотрен графан (монослой графена, пассивированный с двух сторон атомами водорода). Показано, что зависимость емкости плоского конденсатора с графаном от приложенного напряжения имеет ступенчатый вид. Квант собственной емкости листа графана (условно имеющий площадь одной его элементарной ячейки) равен $3.07 \cdot 10^{-20}$ Ф.

3) Разработана модель автоэлектронной эмиссии из торца графенового листа и из торца углеродной нанотрубки. В расчетах использовалось квазиклассическое приближение. Проведен анализ и сравнение токов эмиссии из сплошных низкоразмерных полупроводниковых систем, а также из плоских и полых углеродных структур (графен и углеродная нанотрубка). Найдена зависимость плотности тока эмиссии от приложенного электрического напряжения, уровня легирования и размеров углеродной наноструктуры (линейных размеров графенового листа; радиуса и коэффициентов хиральности углеродной нанотрубки). Показано, что ток эмиссии нелинейно зависит от напряжения. Проведено сравнение тока эмиссии из углеродной нанотрубки, рассчитанного по предложенной формуле для нанотрубки с током эмиссии из графенового листа, свернутого в нанотрубку. Проведено сравнение плотностей токов эмиссии по нормали к поверхности и из торца углеродной нанотрубки.

4) Создана модель генератора электрических колебаний на основе графенового листа и нанотрубки. Показано, что для катода в виде одиночной графеновой полоски (длиной 2 мкм, шириной 3 мкм, массой 4.44 фг, частотой собственных механических колебаний 9.77 МГц, добротностью 52 и электрическим сопротивлением 10 кОм) при площади анода 1 мкм² (выполненного из жгута углеродных нанотрубок, наполненных атомами калия), величине параметра усиления электрического поля на аноде меньше 100, расстоянии графена от анода 0.2 мкм и суммарном сопротивлении нагрузки и графенового осциллятора 100 МОм, возможна генерация электрических колебаний в системе с собственной частотой при входных напряжениях от 0.2 до 1.5 В, равновесном (в электрическом поле) расстоянии между графеном и анодом от 9 нм до 0.124 мкм и равновесной напряженности поля от 19 до 12 В/мкм.

5) Проведены квантово-химические расчеты плоских наночешуек из монослоя углерода (нанолент типа nzGNR, n = 4, 5, 6, 7, 8, 9) с двумя типами пассивации их краев атомами фтора (акцепторами) и водорода (донорами) (1 тип атомы F и H расположены на противоположных краях наночешуйки; 2 тип атомы F и H расположены по краям перемежаемым способом). Структура атомного каркаса наночешуек была полностью оптимизирована с использованием полуэмпирического численного метода PM3 в рамках программного пакета Gaussian 09. Установлено, что атомы фтора (акцепторы электронов) расположены ближе к атомам углерода, чем атомы водорода (доноры электронов). Проведен расчет электрических дипольных моментов и распределения зарядовых состояний (по Малликену) для всех nzGNR наночешуек с двумя типами пассивации. Получены карты распределения заряда наночешуек из нанолент типа зигзаг разной ширины (4zGNR-9zGNR), позволяющие определить преимущественное направление электрического дипольного момента рассмотренных наночешуек. Показано, что наибольший дипольный момент, отнесенный к единице площади наночешуйки, для типа 1 достигает величины 10.35 дебай/нм² = 3.45·10⁻¹¹ Кл/м = 0.216 *е*/нм (для 6zGNR), а для типа 2 — 6.31 дебай/нм² = 2.12·10⁻¹¹ Кл/м = 0.131 *е*/нм (для 9zGNR) (где *е* — элементарный заряд). Расчетным путем установлено монотонное уменьшение энергетической щели в монослойных углеродных наночешуйках (НОМО-LUMO) от 4.2 до 0.89 эВ при увеличении количества зигзаг-цепочек от 4 до 9, которое слабо зависело от способа пассивации.

6) Проведены квантово-химические расчеты методом PM3 (в программе MOPAC) и методом UB3LYP (в программе Gaussian09) с оптимизацией структур плоских чешуек из нанолент углерода типа nzGNR (n = 4, 5, 6, 7, 8, 9) с четырьмя видами пассивации их краев атомами фтора (акцепторами) и водорода (донорами). Проведено сравнение значений электрических дипольных моментов, энергий ионизации и энергетических щелей чешуек, в том числе для двух типов пассивации, полученных ранее в рамках расчетов программой Gaussian

56

09 на предыдущем этапе. Полученные дипольные моменты использованы для расчета энергии взаимодействия наноструктур при повороте и сдвиге в приближении точечных диполей. Исследовалась зависимость потенциальной энергии взаимодействия между моментами от их взаимного поворота и сдвига. Методом PM3 оптимизированы атомные структуры системы из двух *nz*GNR (n = 4, ..., 9) чешуек, расположенных одна над другой на расстоянии примерно 0.24 нм с сонаправленными дипольными моментами. Показано, что графеновые плоскости чешуек претерпевают характерный изгиб, что зависит от распределения зарядов при взаимном влиянии электрического поля (диполя) чешуек.

7) Предложена модель электромеханической ячейки памяти, включающей мембрану, выполненную из графена, и электропроводящий стержень со слоем (чешуйкой) графена на его свободном конце. Приведены расчеты упругих сил, возникающих при прогибе мембраны вследствие создания разности электрических потенциалов между стержнем и мембраной от внешнего источника напряжения (тока), а также сил Ван-дер-Ваальса. Например, для ячейки, состоящей из квадратной пластины (мембраны) из графена со стороной 100 нм, квадратного стержня со стороной 10 нм, отстоящего на расстоянии 10 нм от мембраны, электрическое напряжение включения ячейки памяти ≈ 2.45 В. Дан вывод формулы для зависимости напряжения включения ячейки от геометрических параметров ячейки. Показано, что при включении ячейки сила Ван дер Ваальса притяжения мембраны к стержню существенно превышает силу упругости, выпрямляющую мембрану, поэтому происходит «прилипание» мембраны к стержню. Установлены условия, необходимые для функционирования ячейки (условия, необходимые для прилипания мембраны к стержню), а также условие возможности пренебрежения силами Ван-дер-Ваальса при рассмотрении прогиба мембраны. Показано, что оба условия имеют место, когда выполняются геометрические ограничения применимости модели ячейки памяти.

8) Разработана модель электромеханической ячейки памяти с двумя электродами: мембрана из многослойного графена и стержень с плоской вершиной. Показано, что для различных геометрических параметров (линейных размеров мембраны и расстояния от мембраны до стержня) ячейка может находиться в двух устойчивых состояниях: состоянии с почти плоской мембраной, не контактирующей со стержнем, и в состоянии с изогнутой мембраной, прилипшей к вершине стержня. Определены значения геометрических параметров ячейки, при которых она может быть использована в качестве динамической или архивной ячейки памяти. В качестве примера рассмотрена мембрана диаметром 120 нм, состоящая из десяти графеновых слоев. При расстоянии от мембраны до стержня более 16 нм мембрана под действием внешней электромеханиче-

57

ской силы прогибается и контактирует со стержнем, но не прилипает к стержню (динамическая ячейка памяти). При расстоянии между мембраной и стержнем от 1 до 16 нм мембрана может под действием внешней силы приблизиться к стержню и прилипнуть к нему (архивная память). При расстоянии менее 1 нм мембрана прилипает к стержню за счет сил Ван-дер-Ваальса, превышающих силу ее упругости, без внешней электромеханической нагрузки.

При дальнейшем развитии модели ячейки памяти с защемленной мембраной, деформирующейся под действием как внешнего электрического поля, так и механической нагрузки, могут быть разработаны акустоэлектрические преобразователи нового типа.

9) По результатам выполнения НИР опубликовано 6 научных работ. Библиографический список публикаций по теме НИР приведен в приложении А.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Geim, A.K. The rise of graphene / A.K. Geim, K.S. Novoselov // Nature materials. 2007. Vol. 6, No 3. P. 183-191.

2 The electronic properties of graphene / A.H. Castro Neto [et al.] // Rev. Mod. Phys.— 2009.— Vol. 81, № 1.— P. 109—161.

3 Bistritzer, R. Moiré bands in twisted double-layer graphene / R. Bistritzer, A.H. MacDonald // PNAS.— 2011.— Vol. 108, № 30. P. 12233—12237.

4 Gate-controlled conductance through bilayer graphene ribbons / J.W. González [et al.] // Phys. Rev. B.— 2011.— Vol. 83, № 20.— P. 205402 (7 pp.).

5 Опенов, Л.А. Диэлектрическая щель в нанолентах из графена с односторонней гидрогенизацией Л.А. Опенов, А.И. Подливаев // Физика и техника полупроводников.— 2012.— Т. 46, № 2.— С. 210—213.

6 Садыков, Н.Р. Метод генерации электромагнитного излучения на основе нанотрубок при наличии постоянного электрического поля и поля электромагнитной волны / Н.Р. Садыков, Н.А. Скоркин // Физика и техника полупроводников.— 2012.— Т. 46, № 2.— С. 168—173.

7 Geim, A.K. Van der Waals heterostructures / A.K. Geim, I.V. Grigorieva // Nature.— 2013.— Vol. 499, № 7459.— P. 419—425.

8 Bertolazzi, S. Nonvolatile memory cells based on MoS₂/graphene heterostructure / S. Bertolazzi, D. Krasnozhon, A. Kis // ACS Nano.— 2013.— Vol. 7, № 4.— P. 3246—3252.

9 Highly flexible and transparent multilayer MoS₂ transistors with graphene electrodes / J. Yoon [et al.] // Small.— 2013.— Vol. 9, № 19.— P. 3295—3300.

10 Miwa, R.H. Lithium incorporation at the MoS_2 /graphene interface: an *ab initio* investigation / R.H. Miwa, W.L. Scopel.— J. Phys.: Condens. Matter.— 2013.— Vol. 25, No 44.— P. 445301 (5 pp.).

11 Capacitance–voltage profiling of multiquantum well structures / B.A. Bobylev [et al.] // Solid-State Electron.— 1977.— Vol. 41, № 3.— P. 481—486.

12 Is quantum capacitance in graphene a potential hurdle for device scaling? / J. Lee [et al.] // Nano Research.— 2014.— Vol. 7, № 4.— P. 453—461.

13 Measurement of the quantum capacitance of interacting electrons in carbon nanotubes / S. Ilani [et al.] // Nat. Phys.— 2006.— Vol. 2, № 10.— P. 687—691.

14 Поклонский, Н.А. Аналог эффекта Оже при излучательном распаде триона в квантовой яме / Н.А. Поклонский, А.И. Сягло, С.А. Вырко // Журнал прикладной спектроскопии.— 2001.— Т. 68, № 3.— С. 287—290.

15 Luryi, S. Quantum capacitance devices / S. Luryi // Appl. Phys. Lett.— 1988.— Vol. 52, № 6.— P. 501—503. 16 Savini, G. First-principles prediction of doped graphane as a high-temperature electron-phonon superconductor / G. Savini, A.C. Ferrari, F. Giustino // Phys. Rev. Lett.— 2010.— Vol. 105, № 3.— P. 037002 (4 pp.).

17 Ландау, Л.Д. Курс теоретической физики: в 10 т. / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц.— Т. 3: Квантовая механика (нерелятивистская теория).— М.: Физматлит, 2004.— 800 с.

18 Saito, R. Physical properties of carbon nanotubes / R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus.— London: ICP, 1998.— 272 p.

19 Толмачев, В.В. Квазиклассическое приближение в квантовой механике / В.В. Толмачев. МСУ, 1980. 187 с.

20 Автоэлектронная эмиссия из квантоворазмерной металлической проволоки в вакуум / Н.А. Поклонский, С.А. Вырко, А.Т. Власов, С.В. Раткевич // Материалы и структуры современной электроники: сб. науч. тр. V Междунар. науч. конф., Минск, 10–11 окт. 2012 г. / редкол.: В.Б. Оджаев (отв. ред.) [и др.].— Минск: БГУ, 2012.— С. 205—208.

21 Large-scale arrays of single-layer graphene resonators / A. M. van der Zande [et al.] // Nano Lett.— 2010.— Vol. 10.— P. 4869—4873.

22 Field emission from single and few-layer graphene flakes / S. Santandrea [et al.] // Appl. Phys. Lett.— 2011.— Vol. 98, № 16.— P. 163109 (3 pp.).

23 Self-oscillations in field emission nanowire mechanical resonators: A nanometric dc–ac conversion / A. Ayari [et al.] // Nano Lett.— 2007.— Vol. 7, № 8.— P. 2252—2257.

24 Клещ, В.И. Автоколебания в электромеханической системе с полевым эмиттером / В.И. Клещ, А.Н. Образцов, Е.Д. Образцова // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики.— 2009.— Т. 90, № 6.— С. 510—514.

25 Модель электронной структуры наполненной металлом углеродной нанотрубки / Н.А. Поклонский [и др.] // Физика твердого тела.— 2000.— Т. 42, № 10.— С. 1911—1916.

26 Fursey, G. Field emission in vacuum microelectronics / G. Fursey.— New York: Springer, 2005.— 220 p.

27 Korn, G.A. Mathematical handbook for scientists and engineers: definitions, theorems, and formulas for reference and review / G.A. Korn, T.M. Korn.— New York: Dover, 2000.— 1152 p.

28 Singh, S.K. Electronic properties of graphene nano-flakes: Energy gap, permanent dipole, termination effect, and Raman spectroscopy / S.K. Singh, M. Neek-Amal, F.M. Peeters // J. Chem. Phys.— 2014.— V. 140, № 7. — P. 074304 (9 pp.). 29 Галашев, А.Е. Устойчивость графена и метаматериалов на его основе при механических и термических воздействиях / А.Е. Галашев, О.Р. Рахманова // Успехи физических наук.— 2014.— Т. 184, № 10.— С. 1045—1065.

30 Huang, L. A graphene flake under external electric fields reconstructed from field-perturbed kernels / L. Huang, L. Massa, C.F. Matta // Carbon.— 2014.— V. 76.— P. 310—320.

31 Electronic band structure and magnetic states of zigzag graphene nanoribbons: quantum chemical calculations / N.A. Poklonski [et al.] // J. Nanophotonics.— 2012.— V. 6.— P. 061712 (9 pp.).

32 Расчет распределения заряда в графеновых нанолентах с атомами водорода на одном краю и фтора на другом / Н.А. Поклонский [и др.] // Наноструктурные материалы – 2014: Беларусь – Россия – Украина (НАНО-2014): матер. IV Междунар. науч. конф., Минск, 7–10 окт. 2014 г. / редкол.: П.А. Витязь [и др.].— Минск: Беларуская навука, 2014.— С. 311—312.

33 Электромеханический вибратор из графена: условия генерации электрических колебаний / Н.А. Поклонский [и др.] // Материалы и структуры современной электроники: сб. науч. тр. VI Междунар. науч. конф., Минск, 8–9 окт. 2014 г. / редкол.: В.Б. Оджаев (отв. ред.) [и др.].— Минск: БГУ, 2014.— С. 222—225.

34 Gaussian 09, Revision A.1 [Electronic resource] / M.J. Frisch [et al.] // Wallingford CT: Gaussian, Inc.— 2009.— Mode of access: http://www.gaussian. com.— Date of access : 10.04.2015.

35 High-performance memory device using graphene oxide flakes sandwiched polymethylmethacrylate layers / S. Valanarasu [et al.] // J. Nanosci. Nanotechnol.— 2013.— V. 13, № 10. — P. 6755—6759.

36 Molecular dynamics simulation of the self-retracting motion of a graphene flake / A.M. Popov [et al.] // Phys. Rev. B.— 2011.— V. 84, № 24.— P. 245437 (8 pp.).

37 Кац, Е.И. Силы Ван-дер-Ваальса, Казимира и Лифшица в мягкой материи / Е.И. Кац // Успехи физических наук.— 2015.— Т. 185, № 9.— С. 964—969.

38 Stewart, J.J.P. MOPAC2009. Stewart Computational Chemistry / J.J.P. Stewart.— Colorado Springs, CO, USA, 2009. [http://openmopac.net].

39 Бараш, Ю.С. Некоторые вопросы теории сил ван-дер-ваальса / Ю.С. Бараш, В.Л. Гинзбург // Успехи физических наук.— 1984.— Т. 143, № 3.— С. 345—389.

40 Interlayer interaction and relative vibrations of bilayer graphene / I.V. Lebedeva [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys.— 2011.— V. 13, № 13.— P. 5687—5695.

41 Katsnelson, M.I. Graphene: carbon in two dimensions / M.I. Katsnelson.— New York: Cambridge University Press, 2012.— 366 p. 42 Тимошенко, С.П. Пластины и оболочки / С.П. Тимошенко, С. Войновский-Кригер.— М.: Наука, 1966.— 636 с.

43 Ландау, Л.Д. Теоретическая физика. Теория упругости / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц.— М.: Наука, 1987.— 248 с.

44 Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene / C. Lee [et al.] // Science.— 2008.— V. 321, № 5887.— P. 385—388.

45 Politano, A. Probing the Young's modulus and Poisson's ratio in graphene/ metal interfaces and graphite: a comparative study / A. Politano, G. Chiarello // Nano Res.— 2015.— V. 8, N_{2} 6.— P. 1847—1856.

46 Спонтанное нарушение симметрии при переключении состояния напряженной графеновой мембраны / О.В. Седельникова [и др.] // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики.— 2016.— Т. 103, № 4.— С. 269— 273.

47 Nanoelectromechanical systems based on multi-walled nanotubes: nanothermometer, nanorelay and nanoactuator / A.M. Popov [et al.] // Phys. Status Solidi A.— 2007.— V. 204, N_{2} 6.— P. 1911—1917.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Библиографический список публикаций по теме НИР

- Force and magnetic field sensor based on measurement of tunneling conductance between ends of coaxial carbon nanotubes / A.M. Popov, I.V. Lebedeva, A.A. Knizhnik, Yu.E. Lozovik, N.A. Poklonski, A.I. Siahlo, S.A. Vyrko, S.V. Ratkevich // Comput. Mater. Sci.— 2014.— V. 92.— P. 84—91.
- 2 Radiation effects in Si-Ge superlattice *p-n* junctions / A.I. Siahlo, N.A. Poklonski, S.B. Lastovskii, H. Presting, N.A. Sobolev // Abstracts of Int. Conf. «EMRS 2014 Spring Meeting» May 26–30, Lille, France.— Spring 14 E: Defectinduced effects in nanomaterials / EMRS-Strasbourg.— 28 May 2014.— Abstract No. EP2 49.
- 3 Расчет распределения заряда в графеновых нанолентах с атомами водорода на одном краю и фтора на другом / Н.А. Поклонский, С.В. Раткевич, А.И. Сягло, С.А. Вырко // Наноструктурные материалы – 2014: Беларусь – Россия – Украина (НАНО-2014): матер. IV Междунар. науч. конф., Минск, 7– 10 окт. 2014 г. / редкол.: П.А. Витязь [и др.].— Минск: Беларуская навука, 2014.— С. 311—312.
- 4 Influence of electron irradiation on *p*−*n* junctions in Si–Ge superlattices / A.I. Siahlo, N.A. Poklonski, S.B. Lastovski, H. Presting, N.A. Sobolev // Phys. Status Solidi B.— 2015.— V. 252, № 1.— P. 153—158.
- 5 Tunneling conductance of telescopic contacts between graphene layers with and without dielectric spacer / I.V. Lebedeva, A.M. Popov, A.A. Knizhnik, Yu.E. Lozovik, N.A. Poklonski, A.I. Siahlo, S.A. Vyrko, S.V. Ratkevich // Comput. Mater. Sci.— 2015.— V. 109.— P. 240—247.
- 6 Квантово-химический расчет графеновых наночешуек с донорами и акцепторами по периметру / Н.А. Поклонский, С.В. Раткевич, С.А. Вырко, А.И. Сягло // Квантовая электроника: матер. Х Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 9–13 нояб. 2015 г.— Минск: РИВШ, 2015.— С. 38—39.