Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра радиотехники и электродинамики

Электронные свойства сложных графен-нанотрубных соединений

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 421 группы

направления 03.03.03 - Радиофизика

физического факультета

Норцева Олега Андреевича

Научный руководитель

д.ф.-м.н., профессор _____О.Е. Глухова

Зав. кафедрой

д.ф.-м.н., профессор _____О.Е. Глухова

Саратов 2018

СОДЕРЖАНИЕ

Введение…….....4

1. Методы исследования……...26

1.1.Метод сильной связи SCC-DFTB……...26

1.2.Функция пропускания……27

1.3.Электропроводность и электрическое сопротивление……34

2. Результаты работы……36

Заключение……..43

Список литературы….……44

Введение

Большая часть разработок в области нанотехнологии связана с углеродными наноструктурными материалами. Объектами исследования данной работы являлись углеродные наноструктуры, открытые в течение последних 20 лет, а именно углеродные нанотрубки (УНТ) и графены, их гибридные соединения. Интерес к этим наноструктурам был вызван тем, что вследствие молекулярного масштаба, а также достаточно сложной конфигурации, они обладают новыми необычными физическими и химическими характеристиками. В настоящий момент благодаря своим уникальным свойствам они считаются одними из наиболее перспективных материалов наноэлектроники и наномеханики.

УНТ имеют большое разнообразие форм и свойств. Они могут быть одностенными и многостенными (однослойными и многослойными), прямыми и спиральными, длинными или короткими, иметь спектр электронных состояний, соответствующий металлам и полупроводника, и т.д. Нанотрубки необыкновенно прочны как на растяжение, так и на изгиб. Под действием больших механических напряжений они не рвутся, не ломаются, а просто перестраивают свою структуру. УНТ обладают важными для практического использования свойствами: способны проводить ток очень высокой плотности (до 10^9 А/см^2), менять свои свойства при присоединении (адсорбции) других атомов и молекул, испускать электроны со своих концов при низких температурах (холодная электронная эмиссия), излучать свет и т.д. Во всем мире ведутся интенсивные исследования свойств УНТ, что расширяет область их практического применения [2].

Необходимо отметить, что к настоящему моменту технология синтеза сложных нанотрубных соединений достаточно развита, и их синтез воспроизводим, контролируем, обладает высоким процентом выхода.

Еще один углеродный наноструктурный материал – графен представляет собой отдельный лист графита. В обзоре [9] авторы сочли необходимым изложить этот материал «в связке» с графитом, имея в виду их явное родство. Такой анализ указывает на возможность появления новых наноформ углерода с необычным комплексом свойств. Несмотря на то, что впервые такая гексагональная двумерная (2D) структура теоретически была рассчитана еще 60 лет назад (Wallace, 1947), получить и идентифицировать его удалось лишь на современном этапе развития технологий (Geim, 2004).

Графен рассматривается как единственный перспективный материал для наноэлектроники будущего как в виде продолжения «классической»

микроэлектроники, так и в варианте спинтроники, нейросетей и т.п. Считается, что полностью углеродная электроника будет избавлена от ряда труднаразрешимых проблем современной сверхплотной электроники, таких как отвод тепла, увеличение быстродействия, достижение атомных размеров элементов и т.п. [1].

Ученые предполагают, что графен должен стать превосходной заменой кремнию, в особенности в полупроводниковой промышленности. Неслучайно его называют «материалом будущего». Несмотря на «молодость» графена, исследователи находят все новые его свойства, которые могут открыть невероятные возможности перед человечеством.

Открытие графена пробудило повышенный интерес к другим наноформам углерода; это – наночастицы углерода, углеродные микрогранулы, в том числе – пустотелые, ультрадисперсный нанографит – чешуйки графита в несколько сотен слоёв, дисперсный окисленный графит и т.п.

Целью выпускной квалификационной работы является исследование электрической проводимости гибридных графен-нанотрубных соединений и оценка перспектив их применения в электронных устройствах.

В данной работе были поставлены и решены следующие задачи:

1. Построение атомистических моделей (супер-ячеек) гибридных систем графен-нанотрубка;
2. Исследование статической электропроводности и соответствующей ей обратной величины – электрического сопротивления на моделях построенных супер-ячеек.

1. Методы исследования

Методами моделирования выступили молекулярно-механический метод AIREBO и квантовый метод SCC-DFTB. Оптимизация геометрии осуществлялась на основе метода функционала плотности (DFT) с помощью инструмента $DFTB+$ в том же программном пакете. Динамические исследования проведены с помощью open source KVAZAR (http://nanokvazar.ru).

DFTB + - это быстрый и эффективный универсальный программный пакет для моделирования квантовой механики. Он основан на методе функционала электронной плотности в неортогональной схеме сильной связи (DFTB), который содержит почти все полезные расширения, которые были разработаны для платформы DFTB. Используя *DFTB* +, можно выполнять квантовомеханическое моделирование, аналогичное теории функционала плотности, но приближенным образом, обычно достигающим примерно двух порядков величины.

1.1. Метод исследования SCC-DFTB

Поскольку подробные изложения метода SCC-DFTB приведены в работах [7,8] рассмотрим его лишь кратко, чтобы определить обозначение и предоставить основу для описания процедуры подгонки.

Метод возник из теории функционала плотности (DFT) посредством разложения второго порядка полной энергии DFT по изменению плотности заряда, $\delta\rho$, относительно выбранной контрольной плотности, ρ_0.

При помощи приведенных приближений и определений, изложенных в статье [7], общая энергия метода SCC-DFTB определяется выражением:

$$E_2^{TB} = \sum_{i}^{occ} \langle \psi_i | \hat{H}_0 | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta}^{N} \gamma_{\alpha\beta} \Delta q_\alpha \Delta q_\beta + E_{rep},$$

где $\hat{H}_0$– невозмущенный гамильтониан, зависящий от плотности заряда ρ_0;

ψ_i – волновая функция;

Δq_α , Δq_β – заряды на атомах, полученные в результате поправки;

Υ – параметр Хаббарда (химическая жесткость);

E_{rep} – энергия отталкивания электронов.

Учитывая приближенное уравнение

$$\delta\rho = \sum_A \delta\rho^A\,;$$

$$\delta\rho^A \approx \Delta q^A = q^A - {q_0}^A$$

(Величина ${q_0}^A$ равна числу валентных электронов нейтрального атома А, а q^A - популяция из анализа Малликена),

потенциал отталкивания E_{rep} может быть упрощен. Это не зависит от изменения плотности заряда $\delta\rho$ и, следовательно, не содержит каких-либо дальнодействующих кулоновских взаимодействий из-за нейтральности атомных плотностей. Формально E_{rep} можно развернуть в ряд:

$$E_{rep}[\rho_0] = \sum_A E_{rep}[{\rho_0}^A] + \frac{1}{2}\sum_A\sum_B \left\{E_{rep}[{\rho_0}^A + {\rho_0}^B] - E_{rep}[{\rho_0}^A] - E_{rep}[{\rho_0}^B]\right\} + \cdots$$

Три центральных члена считаются малыми и ими пренебрегают. Поэтому потенциал отталкивания E_{rep} аппроксимируется как сумма набора парных атомно-атомных потенциалов. Поскольку ρ_0 соответствует плотности заряда нейтрального атома, электрон-электрон и нуклеино-нуклеиновые отталкивания не происходят при больших межатомных расстояниях. Поэтому E_{rep} можно считать коротким. Однако при большом межатомном расстоянии R_{AB} потенциал отталкивания не приближается к нулю:

$$E_{rep}[\rho_0] = \sum_A E_{rep}[{\rho_0}^A]\,; \qquad R_{AB} \to \infty$$

Величина $E_{rep}[{\rho_0}^A]$ содержит члены с двойным подсчетом для атома А, т.е. члены в фигурных скобках в уравнении (1) работы [7].

Вычитая асимптотические значения атомов, получим новую функцию

$$\tilde{E}_{rep}[\rho_0] = E_{rep}[\rho_0] - \textstyle\sum_A E_{rep}[{\rho_0}^A] = \frac{1}{2}\sum_{A,B} {U_{rep}}^{A-B}[{\rho_0}^A, {\rho_0}^B; R_{AB}],$$

которая представляет собой потенциал отталкивания относительно энергии нейтральных атомов; он приближается к нулю при больших межатомных расстояниях. Параметрические функции ${U_{rep}}^{A-B}$ затем устанавливаются для отобранных систем отсчета [7] и предполагаются переносимыми в расчетах для

более сложных молекул. Поэтому, как правило, важно провести обширные тестовые вычисления для параметров до того, как они будут применены к новой проблеме.

1.2. Функция пропускания

Величина

$$\overline{\boldsymbol{T}}(\boldsymbol{E}) \equiv \boldsymbol{Tr}[\Gamma_{\mathbf{1}}\boldsymbol{A}_{\mathbf{2}}] = \boldsymbol{Tr}[\Gamma_{\mathbf{2}}\boldsymbol{A}_{\mathbf{1}}] = \boldsymbol{Tr}[\Gamma_{\mathbf{1}}\boldsymbol{G}\Gamma_{\mathbf{2}}\boldsymbol{G}^{+}] = \boldsymbol{Tr}[\Gamma_{\mathbf{2}}\boldsymbol{G}\Gamma_{\mathbf{1}}\boldsymbol{G}^{+}] \qquad (1.2.1)$$

называется **функцией или коэффициентом пропускания (прозрачности)**.

Она определяет скорость, с которой электроны перемещаются от истока к стоку [4].

1.3. Электропроводность и электрическое сопротивление

Проводимость $\boldsymbol{G}$ (величина, обратная сопротивлению) большого макроскопического проводника прямо пропорциональна площади его поперечного сечения $\boldsymbol{A}$ и обратно пропорциональна его длине $\boldsymbol{L}$:

$$\boldsymbol{G} = \boldsymbol{\sigma A}/\boldsymbol{L}(\text{из закона Ома}),$$

где $\boldsymbol{\sigma}$ −удельная проводимость (характеристика материала проводника).

Исходя из связи электрического сопротивления R и проводимости G в выражении

$$\boldsymbol{R} = \mathbf{1}/\boldsymbol{G},$$

получим формулу для расчета электрического сопротивления

$$\boldsymbol{R} = \boldsymbol{L}/\boldsymbol{\sigma A}.$$

Чтобы провести измерение проводимости малого объекта, к нему необходимо присоединить два больших контакта, которые соединяют его с батареей.

Сила тока, протекающего через микроскопическое устройство лишь с одним энергетическим уровнем в интересующем нас интервале, вычисляется очень просто, и зависит от качества контактов. Но для канала с одним уровнем (в интересующем нас энергетическом интервале) существует максимальная проводимость, которая является фундаментальной постоянной, зависящей от заряда электрона и постоянной Планка:

$$G_0 \equiv q^2/h = 38.7\mu S = (25.8k\Omega)^{-1}.$$

Можно также воспользоваться формулой, связывающей проводимость и сопротивление и, как в первом случае, получить формулу для расчета сопротивления

$$\boldsymbol{R = h/q^2} \tag{1.3.1}$$

Обычно микроскопические каналы содержат два вырожденных уровня с одинаковой энергией, один из которых отвечает проекции спина «вверх», а второй – проекции спина «вниз». В данном случае максимальная проводимость становится равной $2G_0$. Если контакты не достаточно хорошие, то измеряется всегда меньшая проводимость. Но основная мысль в том, что существует верхний предел проводимости, т.е. максимум того, что можно измерить, располагая даже самыми идеальными контактами, что рассматривается в работе [4].

В более узком смысле, электронная проводимость при заданной температуре вычисляется по следующей формуле:

$$\boldsymbol{G = \frac{e^2}{h}\int T\,(E)F_T(E)dE,} \tag{1.3.2}$$

где$T(E)$ −функция пропускания;

$F_T(E) = \frac{1}{4k_BT} sech^2\left(\frac{E-\mu}{2k_BT}\right)$ − функция теплового уширения.

Аналогично, следуя приведенным выше рассуждениям, получим выражение для электрического сопротивления

$$\boldsymbol{R = 1\Big/\left(\frac{e^2}{h}\int T\,(E)F_T(E)dE\right).} \tag{1.3.3}$$

Полученные формулы (1.3.2) и (1.3.3) использовались при выполнении экспериментальной части работы.

2. Результаты исследования

Для достижения **первой задачи** использовался программный комплекс «**KVAZAR**», а именно среда **kvazar-view**, где производилось моделирование необходимой для исследования гибридной структуры, представляющей собой систему графен-нанотрубка (УНТ /графен композит). Построена такая система в виде сегмента, представляющего собой супер-ячейку (см. рис. 2.1), в целях удобства осуществления первоначальных операций. Данная супер-ячейка транслировалась по осям X, Z (вектор трансляций также приведен на рис. 2.1).

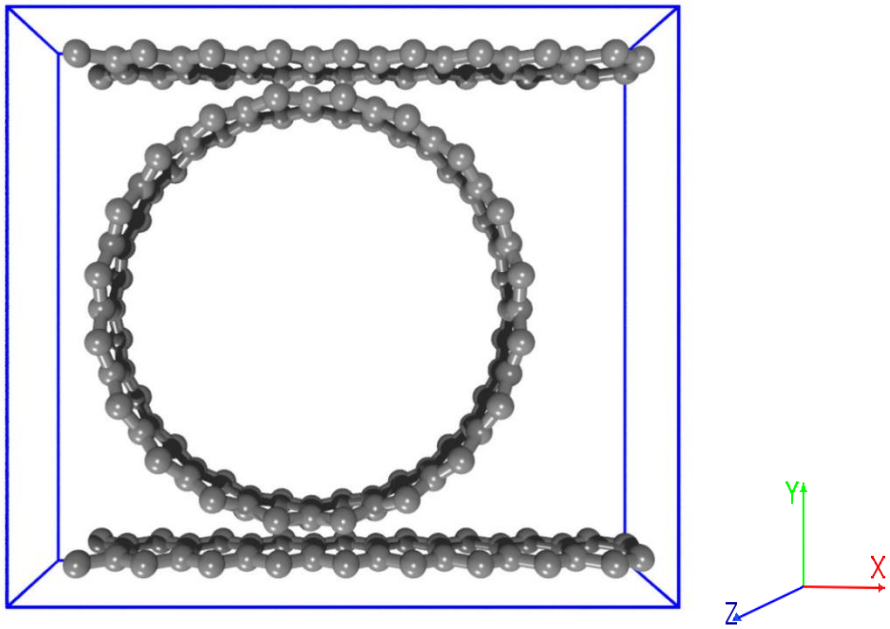


Рис. 2.1. Супер-ячейка с использованием УНТ, имеющей тип zigzag (20,0)

В композите использовался **тип трубок zigzag (20,0)**, имеющих полупроводниковый тип проводимости.

Структура имеет диаметр нанотрубок: $d = 1.639$ нм. Расстояние $\boldsymbol{a}$ от крайних верхних атомов поверхности УНТ до атомов листа графена составляет 0.15 нм.

Была построена также система аналогичного вида (см. рис. 2.2), но с использованием углеродных нанотрубок металлического типа проводимости, а именно, **типа zigzag (21,0)**.

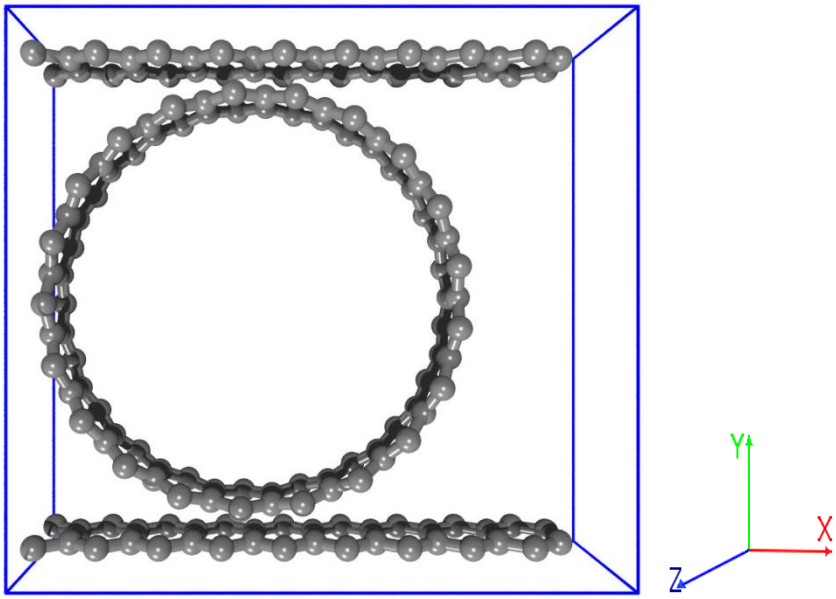


Рис. 2.2. Супер-ячейка с использованием УНТ типа zigzag (21,0)

Параметры структуры имеют следующие значения: диаметр нанотрубки d равен 1.639 нм; расстояние ***a*** между атомами графена и атомами на поверхности УНТ, также как и в первом случае, составляет 0.15 нм.

Для дальнейшего изучения исследуемых структур и нахождения их оптимальной геометрии по координатам (X, Z), был применен, изложенный ранее (п. 1.1.), метод сильной связи SCC-DFTB.

Структуры после оптимизации данным методом приняли вид, представленный на рисунках (2.3) и (2.4).

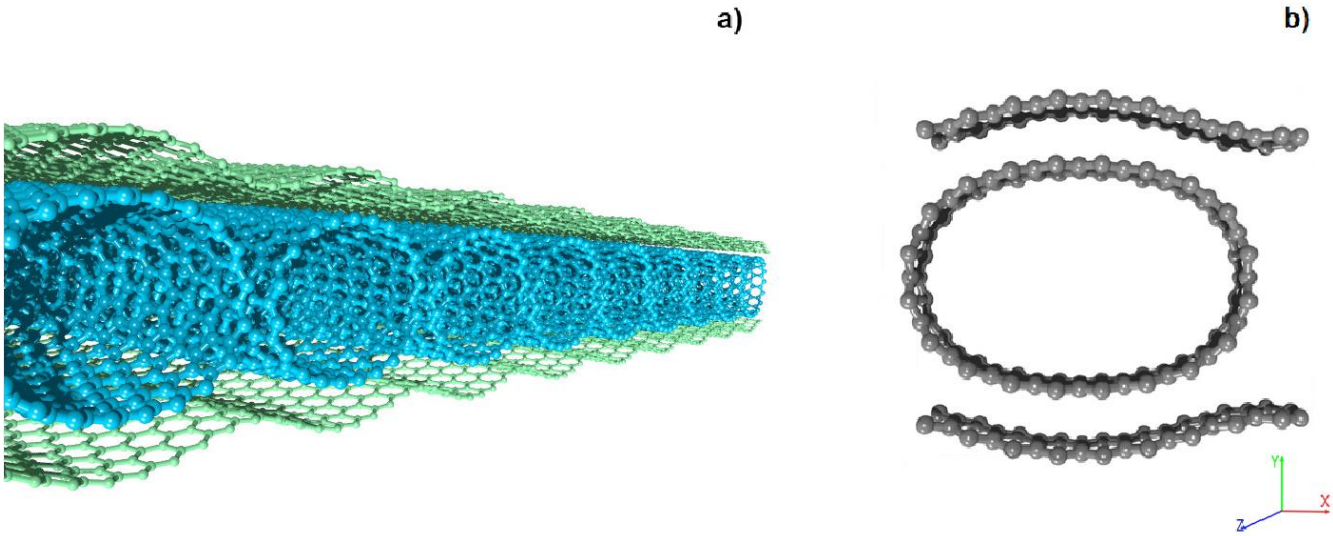


Рис. 2.3. Графен-нанотрубный композит из УНТ типа zigzag (20,0) с расстоянием между трубками 0.32 нм (a) и его супер-ячейка (b)

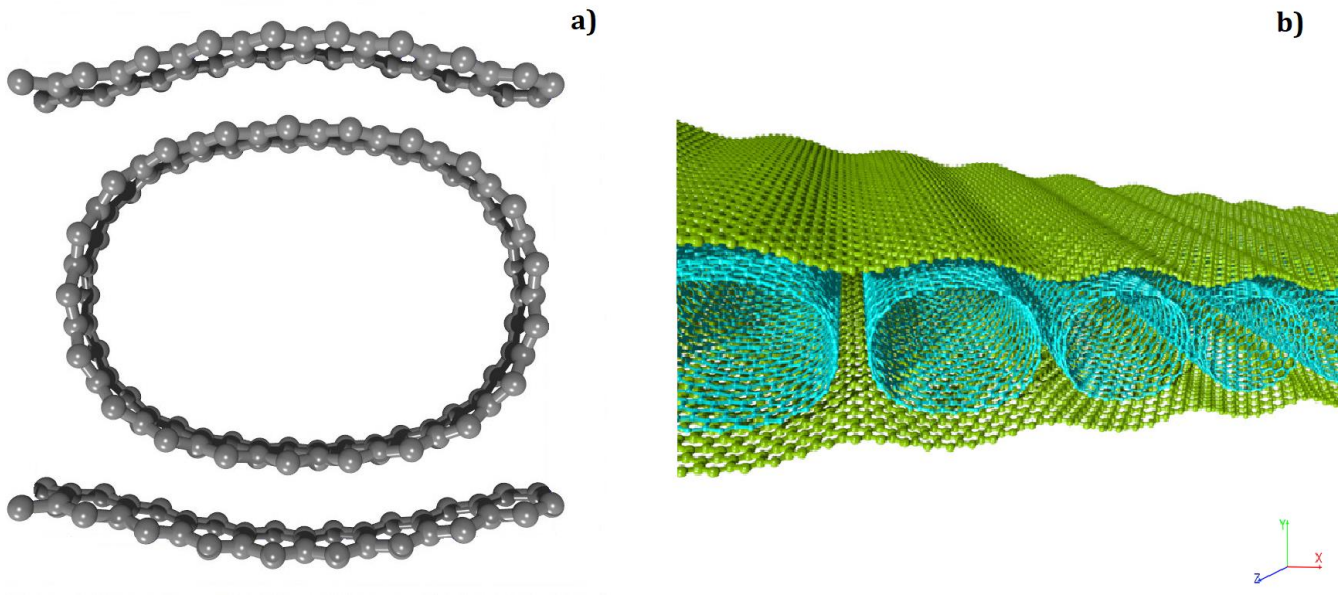


Рис. 2.4. Графен-нанотрубный композит из УНТ типа zigzag (21,0) с расстоянием между трубками 0.31 нм (b) и его супер-ячейка (a)

При помощи вектора трансляций из исходных супер-ячеек, с определенными типами проводимости УНТ, были получены пространственные структуры, т.е. графен-нанотрубные композиты. Каждому композиту по-прежнему соответствовали те же типы проводимости нанотрубок: полупроводниковый и металлический.

Параметры вектора трансляций для двух случаев приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Тип УНТ	*x*, нм	*z*, нм
Zigzag (20,0)	2.206	0.4308
Zigzag (21,0)	2.206	0.4308

Подобных структур, как на рисунках (2.3) и (2.4), было получено в количестве 5 штук. Однако изображения оставшихся четырех не были включены в работу, так как они имели идентичные геометрические параметры и отличались только лишь расстоянием r между двумя трубками, которое увеличивалось с шагом в один гексагон (0,246 нм) – увеличивалась длина графеновых листов супер-ячеек в противоположном направлении оси X. Соответственно, параметр вектора трансляций x, для каждой последующей структуры, увеличивался на 0.246 нм. Ниже, в таблицах 2.2 и 2.3, описаны расстояния между УНТ и параметры вектора трансляций для каждого типа проводимости УНТ.

Таблица 2.2

Номер структуры (Zigzag $(20,0)$)	r, нм	x, нм	z,нм
1	0.32	2.206	0.43085
2	0.566	2.452	0.4297
3	0.812	2.698	0.4288
4	1.058	2.944	0.4304
5	1.304	3.19	0.4296

Таблица 2.3

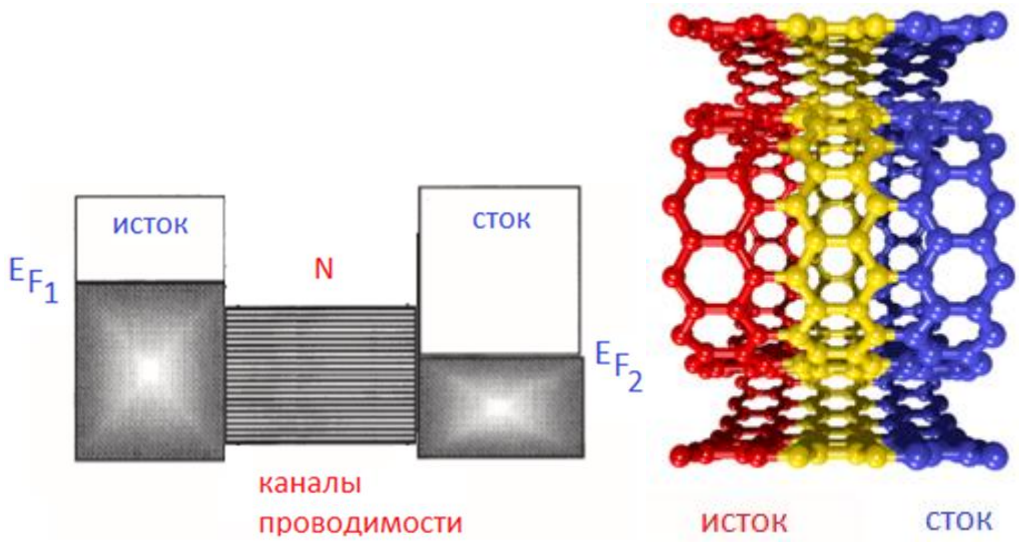
Номер структуры (Zigzag $(21,0)$)	r, нм	x, нм	z,нм
1	0.31	2.206	0.43086
2	0.556	2.452	0.4298
3	0.802	2.698	0.4288
4	1.048	2.944	0.4306
5	1.294	3.19	0.4297

Используя формулу (1.3.1) для функции пропускания, перепишем ее в немного ином виде, для удобства осуществления расчетов

$$T(E) = Tr\left(\Gamma_{source} G_{channel}(E) \Gamma_{drain} G^{+}_{channel}(E)\right), \qquad (2.1)$$

где Γ_{source} и Γ_{drain} – функции Уширения (для каждого контакта) истока и стока;

$G_{channel}(E)$ – функция Грина;



Воспользовавшись новой формулой (2.1), были построены функции пропускания для систем графен-УНТ с УНТ типа $zigzag(20,0)$ и с УНТ типа $zigzag(21,0)$, при различных расстояниях $\boldsymbol{r}$ между нанотрубками (см. рис. 2.5. и 2.6.).

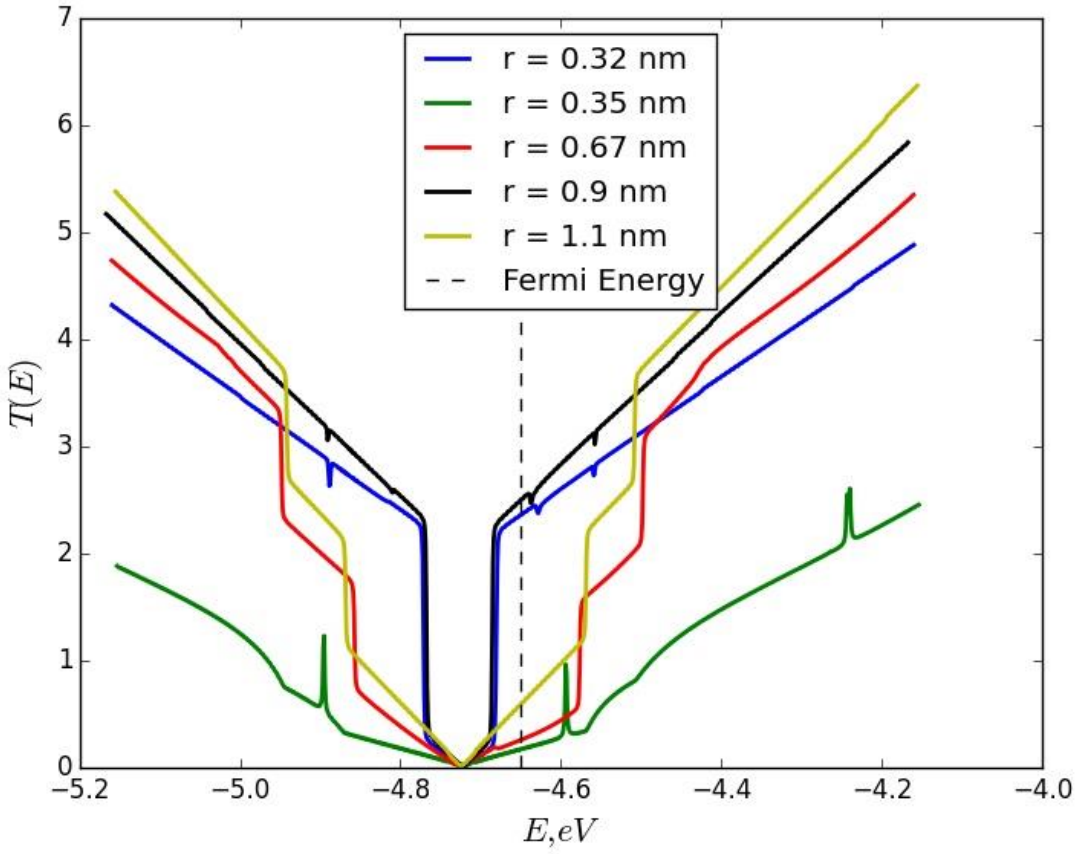


Рис. 2.5. Расчет функции пропускания для системы графен-УНТ с УНТ типа z*igzag*(20.0) при различных расстояниях r между нанотрубками

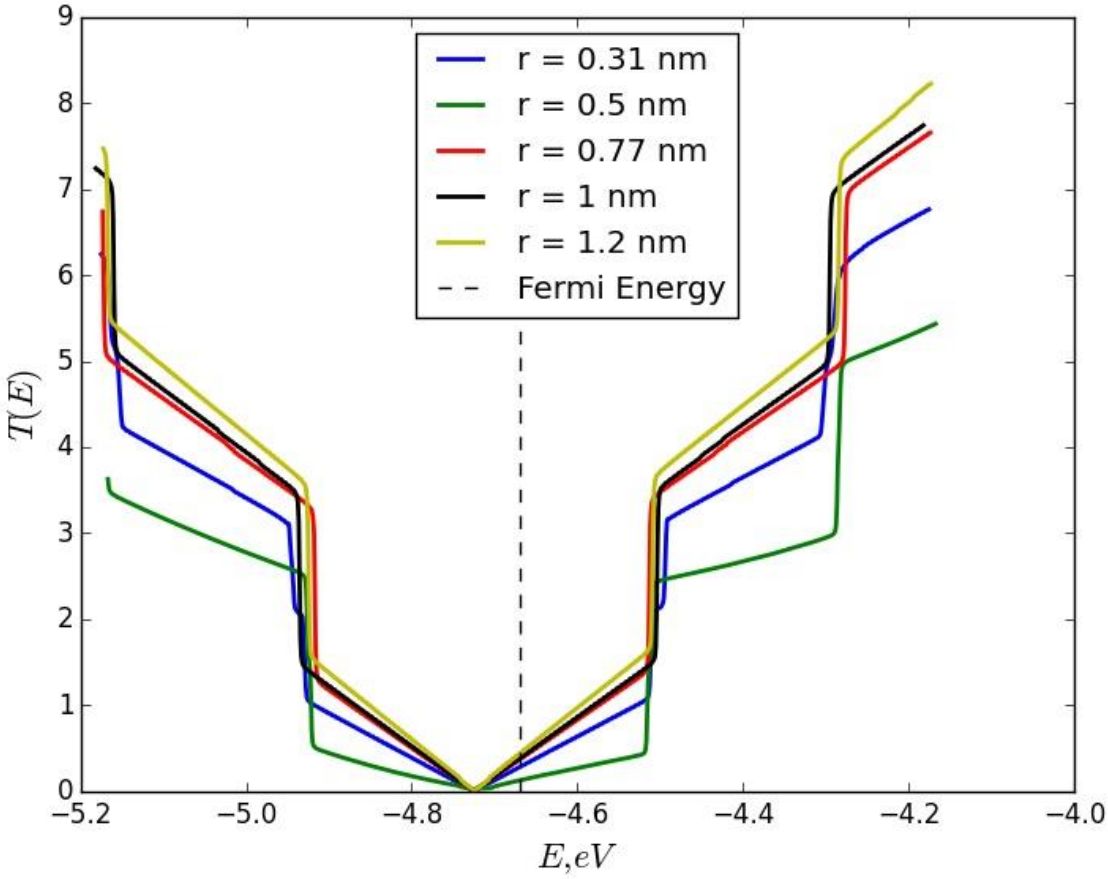


Рис. 2.6. Расчет функции пропускания для системы с УНТ типа *zigzag* (21.0) при различных расстояниях *r* между нанотрубками

Расстояния *r* как на первом, так и на втором рисунках были округлены.

Для расчета электрического сопротивления *R* было использовано выражение (3.1.10). В соответствии с этой формулой были получены графики распределения электрического сопротивления систем графен-УНТ в зависимости от расстояния *r* между УНТ типа *zigzag* для киральности нанотрубок $(20, 0)$ и$(21, 0)$ (см. рис. 4.3.1 и 4.3.2).

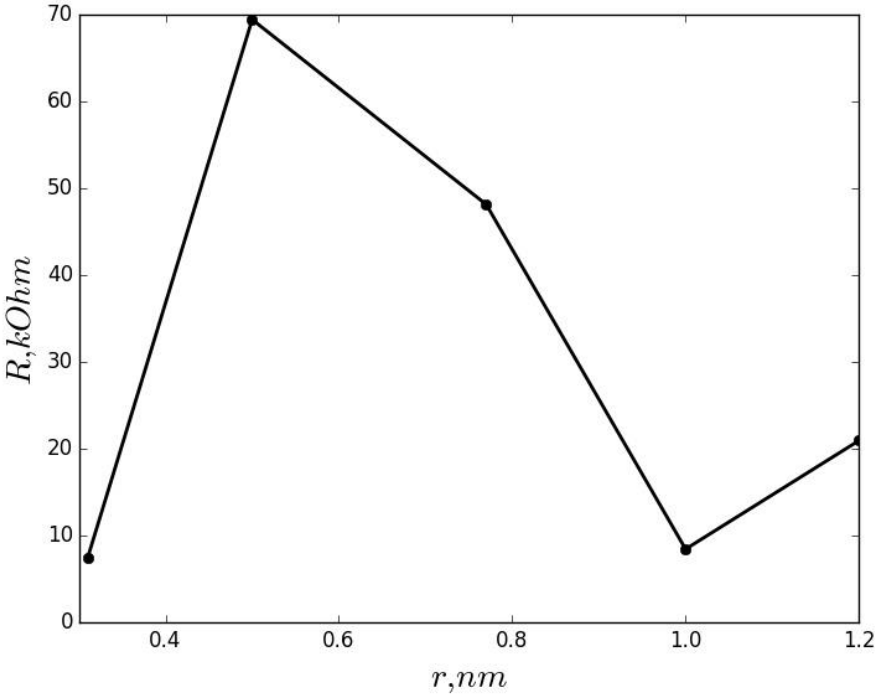


Рис. 2.7. Электрическое сопротивление системы графен-УНТ в зависимости от расстояния *r* между УНТ типа *zigzag* для киральности $(20, 0)$

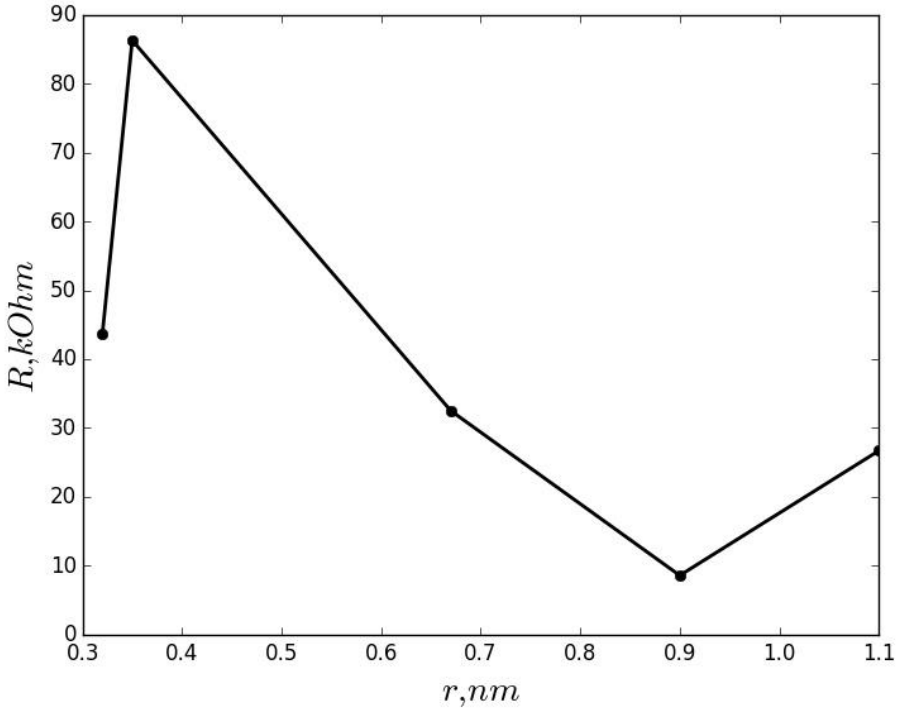


Рис 2.8. Электрическое сопротивление системы графен-УНТ в зависимости от расстояния *r* между УНТ типа *zigzag* для киральности$(21, 0)$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время углеродные нанотрубки, графены начинают применять в нанокомпозитах и полевых транзисторах, источниках света и элементах нелинейной оптики. Между тем количество их новых потенциальных применений растет с каждым днем.

В ходе выполнения выпускной квалификационной работы:

- Была построена атомистическая модель композита УНТ-графен с учетом ван-дер-ваальсова взаимодействия между компонентами композита**.**
- Установлено, что электрическое сопротивление изменяется нелинейно и качественно совпадает для двух типов киральности УНТ, следовательно, не зависит от типов киральности УНТ.
- Проводящие свойства системы графен-нанотрубка зависят от массовой доли УНТ в композите.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елецкий Ф.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // УФН-2002.- т. 172.- С. 401-438.
2. R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, «Electronic structure of chiral graphene tubules» // Appl. Phys. Lett., 1992, V. 60, P. 2204.
3. Елецкий Ф.В., «Углеродные нанотрубки» // УФН, 1997,Т. 167, № 9, С. 945.
4. Датта С. Квантовый транспорт: от атома к транзистору / -М.-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». 2009. С. 25-42, 300-303, 315-325.
5. Дунаевский С.М.,Розова М.Н., Кленкова Н.А., «Электронная структура графитовых нанотрубок» // ФТТ, Т. 39, № 6, 1997.
6. Elstner, M.; Porezag, D.; Jungnickel, G.; Elsner, J.; Haugk, M.; Frauenheim, T.; Suhai, S.; Seifert, G. Phys Rev B 1998, 58, 7260.
7. Elstner, M.; Cui, Q.; Munih, P. et al. Modeling Zinc in Biomolecules with the Self Consistent Charge-Density Functional Tight Binding (SCC-DFTB) Method: Applications to Structural and Energetic Analysis // 2003 Wiley Periodicals, Inc. J Comput Chem 24: 565–581.
8. Булярский С.В. Углеродные нанотрубки: технология, управление свойствами, применение / ООО Стрежень. 2011. С. 1-7, 27-59.
9. Губин С.П., Ткачёв С.В. Графен и материалы на его основе // Наносистемы. 2010. Т. 2, №. 1-2. С. 100–109.
10. Ф.В. Елецкий и др.Графен: методы получения и теплофизические свойства // Успехи физических наук. 2011. Т. 181, № 3. С. 233–268.