

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

Кафедра радиотехники и
электродинамики

**Электронные и оптоэлектронные свойства пленок на основе X-образных
соединений углеродных нанотрубок**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 2 курса 2233 группы
направления (специальности) 03.04.03 «радиофизика»

код и наименование направления (специальности)

института физики

наименование факультета, института, колледжа

Двойневой Анны Алексеевны

фамилия, имя, отчество

Руководитель:

д.ф.-м.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

Глухова О.Е.

фамилия, инициалы

Зав. кафедрой:

д.ф.-м.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

Глухова О.Е.

фамилия, инициалы

Саратов 2021

Введение

Многие из перспективных направлений в материаловедении и наноэлектронике связывают с нанотрубками. Первое, что напрашивается само собой, это применение нанотрубок в качестве очень прочных микроскопических стержней и нитей. Как показывают результаты экспериментов и численного моделирования, модуль Юнга однослойной нанотрубки достигает величин порядка 1-5 ТПа, что на порядок больше, чем у стали. Правда, в настоящее время максимальная длина нанотрубок очень мала и пока непригодна для повседневного использования. Однако длина нанотрубок, получаемых в лаборатории, постепенно увеличивается. Безусловно, это сильно повлияет на будущие технологии: ведь "трос" толщиной с человеческий волос, способный удерживать груз в сотни килограмм, найдет себе бесчисленное множество применений.

Необычные электрические свойства нанотрубок сделают их одним из основных материалов наноэлектроники. Уже сейчас созданы опытные образцы полевых транзисторов на основе одной нанотрубки: прикладывая запирающее напряжение нескольких вольт, ученые научились изменять проводимость однослойных нанотрубок на 5 порядков! Разработано уже и несколько применений нанотрубок в компьютерной индустрии. Например, созданы и опробованы прототипы тонких плоских дисплеев, работающих на матрице из нанотрубок. Под действием напряжения, прикладываемого к одному из концов нанотрубки, с другого конца начинают испускаться электроны, которые попадают на фосфоресцирующий экран и вызывают свечение пикселя. Получающееся при этом зерно изображения будет фантастически малым: порядка микрона.

Целью работы является моделирование и изучение углеродных нанотрубок, а также расчет их электронных структур, динамических проводимостей и максимального значения фототока для нахождения оптимальных модификаций углеродных нанотрубок в наноэлектронике. Перед расчетом электронных и динамических свойств смоделированных соединений, необходима их оптимизация. В данной работе были рассмотрены такие базовые понятия как элементарная ячейка, вектор трансляции, зонная структура, энергия Ферми, эмпирический метод REBO-ReactiveEmpiricalBondOrder (Модель реактивной эмпирической связи) и квантово-механический метод DFTB (Метод функционала электронной плотности в приближении сильной связи).

Основное содержание работы.

Раздел 1. Обзор. Графен (англ. graphene) — плоский слой sp^2 -гибридных атомов углерода толщиной в один атом, образующих гексагональную решетку; двумерная форма углерода.

Графен можно представить как одну атомарную плоскость графита, отделенную от объемного кристалла — плоскую сетку из шестиугольников, в вершинах которой находятся атомы углерода. Каждый из них имеет три соседа, на образование связей с которыми уходят три из четырех валентных электронов углерода. Четвертый электрон участвует в образовании π -системы графенового листа, определяющей его электронные свойства.

Углеродная нанотрубка (сокр. УНТ) — это аллотропная модификация углерода, представляющая собой полую цилиндрическую структуру диаметром от десятых до нескольких десятков нанометров и длиной от одного микрометра до нескольких сантиметров (при этом существуют технологии, позволяющие сплести их в нити неограниченной длины), состоящие из одной или нескольких свёрнутых в трубку графеновых плоскостей.

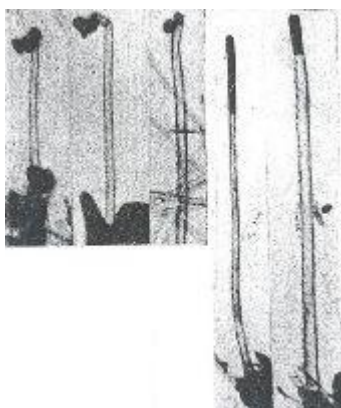


Рис. 1. Углеродные нанотрубки, обнаруженные в 1952 г. сотрудниками ИФХЭ Л. В. Радущкевичем и В.М. Лукьяновичем [1].

Любую однослойную углеродную нанотрубку можно представить в виде выкройки из листа графена (представляющего собой сетку из правильных шестиугольников, в вершинах которых расположены атомы углерода), которая задаётся парой чисел (n, m) , называемых индексами хиральности. Индексы хиральности (n, m) при этом являются координатами радиус-

вектора R в заданной на графеновой плоскости косоугольной системе координат, определяющего ориентацию оси трубки относительно графеновой плоскости и её диаметр.

Композиты и соединения на основе графена и УНТ. Композиционным материалом (КМ) называют материал имеющий гетерогенную структуру, то есть состоящий из двух или более фаз, и сохранением индивидуальности каждого отдельного компонента, входящего в эти фазы.

Материал можно считать композитом, если выполняются следующие условия:

- доля каждого компонента выше определенного значения, например, 4%;
- свойства составляющих компонентов должны существенно различаться.
- обычно искусственные композиты производят путем смешения различных составляющих компонентов.

Способы введения углеродных нанотрубок в состав полимерного композита. Уникальные физико-химические свойства, которыми обладают углеродные наночастицы и нановолокна делают их идеальным армирующим материалом для полимеров. Углеродные нанотрубки являются многофункциональными наполнителями, способными повышать предел прочности и электропроводность, теплостойкость и теплопроводность для придания нанокомпозиту конкретных функциональных свойств.

Существует два способа присоединения молекул матрицы к углеродной нанотрубке:

- с образованием прочных ковалентных связей
- без образования прочных ковалентных связей

Первый способ происходит при химических и электрохимических реакциях, но данный метод является ещё и энергозатратным, так как его технологический процесс требует энергию как для процесса самого синтеза, так и для очистки.

Во втором методе применяют соответствующие растворители, которые после просто испаряются из матрицы, при этом прочность связи определяется гидрофобным и электростатическим воздействиями. Можно также изготовить полимерный композит с ориентированным массивом УНТ растворением полимера и последующем формировании слоя нанокомпозита на подложке. Последующая термическая обработка происходит при температурах не выше температуры деструкции матрицы.

Раздел 2. Методы моделирования и расчетов электронных свойств. Силовое поле REBO (Эмпирический метод). Модель реактивной эмпирической связи (REBO - ReactiveEmpiricalBondOrder) - функция для вычисления потенциальной энергии ковалентных связей и межатомной силы. В этой модели полная потенциальная энергия системы представляет собой сумму парных взаимодействий ближайших соседей, зависящих не только от расстояния между атомами, но и от их локального атомного окружения. Силовое поле REBO используется для моделирования УНТ, графеновых структур, алмазов и углеводородов. Энергию химических связей можно определить по формуле:

$$E_b = \sum_i \sum_{j>i} [V^R(r_{ij}) - b_{ij} V^A(r_{ij})] \quad (1)$$

Зонная структура. Решётка, базис, элементарная ячейка. Периодическое расположение атомов в пространстве, получаемое под действием трансляций называется кристаллической структурой. Базисом в кристаллографии называют группу атомов, применением к которой операций трансляции можно полностью восстановить пространственное расположение атомов в данном теле (то есть, полностью восстановить кристаллическую структуру данного тела). В базис могут входить как атомы разных типов, так и атомы одного типа. Базис может содержать единственный атом в простых кристаллах, а может быть очень сложным.

Элементарная (примитивная) ячейка – это наименьшая часть кристалла: многогранник, содержащий попавшую внутрь него часть кристаллической структуры, параллельным переносом которого на вектора трансляции можно «замостить» всё пространство и восстановить кристаллическую структуру и получить весь безграничный кристалл.

Вектор трансляции – это вектор, соединяющий две эквивалентные точки кристалла.

Операция трансляции (трансляция) – параллельный перенос кристалла на вектор трансляции.

Элементарная ячейка определяется для конкретной задачи. Одним из способов выбора элементарной ячейки является построение параллелепипеда, построенного на векторах трансляции. Кроме этого широко используется построение ячейки Вигнера-Зейтца, при котором в качестве элементарной ячейки выбирается многогранник, высекаемый плоскостями, проходящими через середины отрезков, соединяющих узел решётки со всеми

его соседями. Объём элементарной ячейки при данном выборе векторов трансляции всегда определяется смешанным произведением $V = \vec{a} \cdot [\vec{b} \times \vec{c}]$.

Первая зона Бриллюэна. По определению, первой зоной Бриллюэна называется ячейка Вигнера-Зейтца в пространстве обратной решётки. Границы зоны Бриллюэна имеют важный физический смысл. Выпишем условие дифракции (опять поменяв знак вектора обратной решётки для удобства): $2\vec{k} \cdot \vec{G} = (\vec{G})^2$ $2\vec{k} \cdot (\vec{G}/2) = (\vec{G}/2)^2$ $(\vec{k} - \vec{G}/2) \cdot \vec{G} = 0$.

Уровень Ферми в металлах. В металле находится очень большое количество электронов и все они строго распределены по энергетическим уровням потенциальной ямы. Каждый из них располагается на свободном месте на как можно более низком уровне. Это очень легко объясняется тем, что любая система при отсутствии на неё внешних сил переходит в состояние с наименьшей энергией. Распределение электронов по уровням подчиняется принципу Паули: никакие две частицы не могут находиться в совершенно одинаковых состояниях. А значит, что на каждом энергетическом уровне может находиться не больше двух электронов одновременно, притом важно, чтобы они имели различные направления спинов. Уровни заполняются последовательно, укомплектовываясь с самых нижних и постепенно заполняясь выше предыдущего до наиболее высоко расположенного уровня. Например, рассмотрим образец металла у которого имеется некоторое количество N свободных электронов. При отсутствии теплового возбуждения (абсолютная температура равна 0 ($T=0$)), все свободные электроны размещаются попарно на $N/2$ нижних уровнях (рис. 5). Самый высокий энергетический уровень потенциальной ямы металла, который занят электронами при $T=0$, называется уровнем Ферми (обозначается буквой μ или W_F). Уровень получил своё название в честь итальянского физика Э. Ферми, который разработал вместе с английским физиком П. Дираком теорию поведения коллективов частиц, ведущих себя как электроны в металле.

Энергия электрона, находящегося на уровне Ферми, называется энергией Ферми. Все энергетические уровни, расположенные выше уровня Ферми, при $T = 0$ оказываются абсолютно пустыми.

Энергией Ферми называют такую величину E_F , для которой справедливо следующее соотношение:

$$2 \sum_{i=1} f(\varepsilon_i, E_F) = N \quad (2)$$

где, f – функция Ферми-Дирака, ε_i - значение энергии электрона в состоянии с номером i , N - общее число электронов в системе, а множитель 2 учитывает наличие спина.

Метод функционала электронной плотности в приближении сильной связи (DFTB). Согласно теории функционала электронной плотности (ФЭП), существует однозначное соответствие между электронной плотностью и многоэлектронной волновой функцией основного состояния, а энергия основного состояния описывается некоторым функционалом электронной плотности[2].

Используя приближение сильной связи в рамках метода ФЭП, можно получить следующий вид полной энергии многоатомной системы:

$$E_{TOT} = E_{OCC} + E_{SCC} + E_{REP} \quad (3)$$

Компоненты данной формулы отвечают, соответственно, за энергию занятых электронных состояний, взаимодействие электронов и энергию отталкивания атомных ядер.

Динамическая проводимость. Для расчета тензора оптической проводимости использовалась формула Кубо-Гринвуда:

$$\sigma_{\alpha,\beta}(\omega) = i \frac{2e^2 \hbar^3}{m_e^2 V} \sum_m \sum_{m'} \frac{(f(\varepsilon_{m'}) - f(\varepsilon_m)) \langle m | \frac{\partial}{\partial \alpha} | m' \rangle \langle m' | \frac{\partial}{\partial \alpha} | m \rangle}{(\varepsilon_m - \varepsilon_{m'}) \varepsilon_m - \varepsilon_{m'} - \hbar\omega + i\delta/2} \quad (4)$$

Где m и m' - не спин-поляризованные одночастичные состояния с собственными значениями ε_m и $\varepsilon_{m'}$ и соответствующими числами заполнения Ферми-Дирака $f(\varepsilon_{m'})$ и $f(\varepsilon_m)$; e – заряд электрона; m_e - масса электрона; V – объём периодического ящика; \hbar - приведенная постоянная планка; δ – феноменологический параметр, характеризующий процессы рассеяния электронов. [34]

Коэффициенты поглощения отражения и прохождения электромагнитной волны. Спектры поглощения в ультрафиолете и видимом диапазоне могут быть рассчитаны на основе тензоров оптической проводимости. Коэффициент поглощения рассчитывается по формуле:

$$\alpha(\omega) = 1 - |R(\omega)|^2 - |T(\omega)|^2 \quad (5)$$

Формула фототока. Спектр фототока рассчитывается с помощью следующей формулы:

$$I_{max}(\omega) = \frac{eP_{in}}{\eta\omega} A(\varphi) \quad (6)$$

Раздел 3. Результаты. С помощью эмпирической модели REBO и программы Kvizar были построены атомистические модели Т-образных структур, в том числе с дефектами. Критерием построения равновесной конфигурации является глобальный минимум полной энергии системы, который достигается с помощью метода молекулярной динамики. Т-образные структуры были сшиты в бесшовном соединении в Х-образные, которые в свою очередь являются супер ячейкой объекта исследования - тонкой пленки.

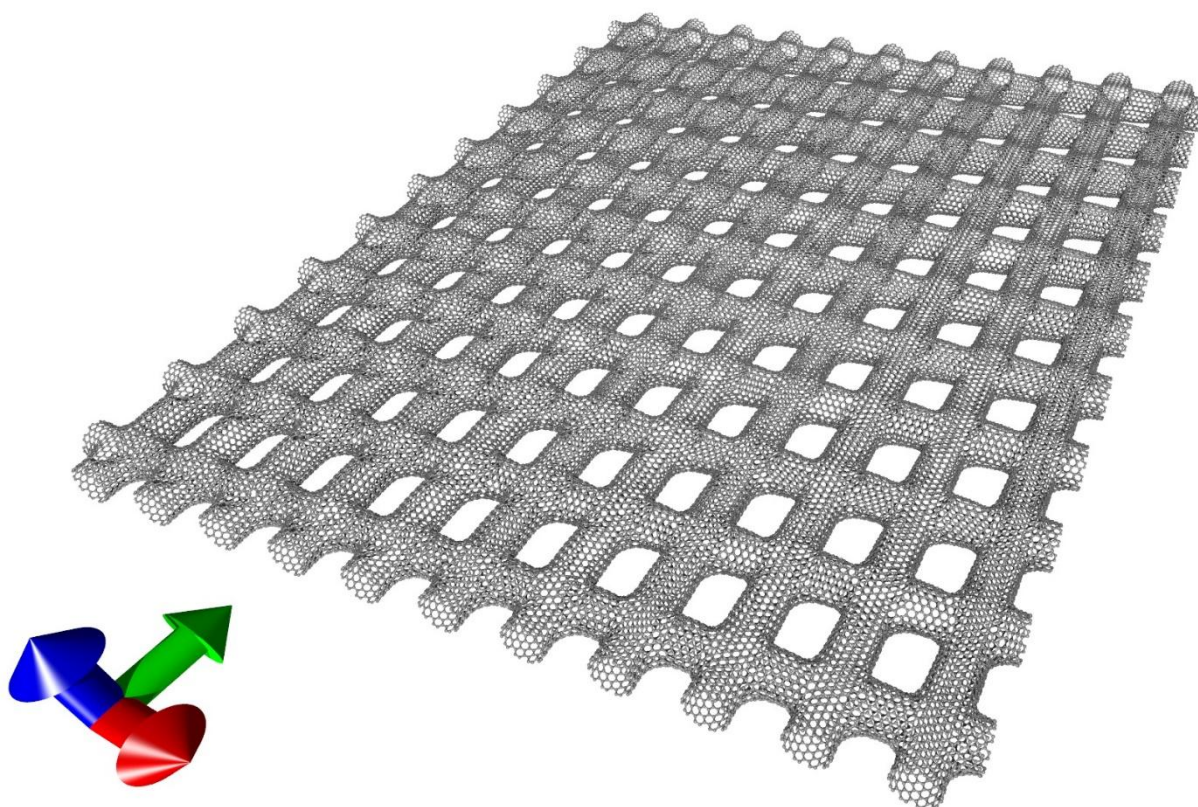


Рисунок 2. Тонкая пленка на основе бесшовных Х-образных соединений.

Для каждой структуры была рассчитана энергия и найдена какая часть приходится на 1 атом конкретной модели. Это позволило найти наиболее энергетически выгодные структуры.

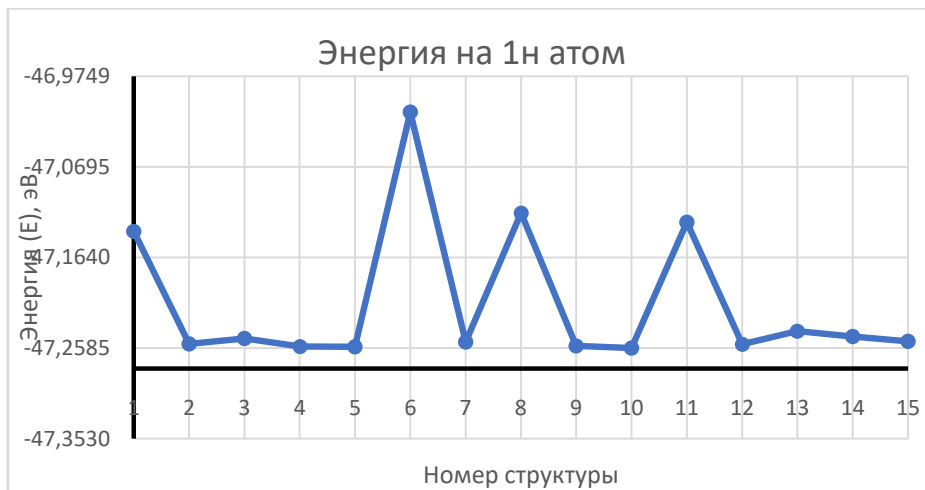


График 1. Энергия на 1н атом структур.

Расчет зонной структуры позволил найти значения энергетических щелей, откуда можем сделать вывод, что все структуры проявляют свойства проводников и полупроводников.

№	Энергетическая щель, эВ	Энергия Ферми, эВ
1	0.033	-4.684
2	0.000	-4.651
3	0.034	-4.660
4	0.029	-4.685
5	0.043	-4.627
6	0.047	-4.701
7	0.036	-4.601
8	0.030	-4.687
9	0.021	-4.656
10	0.008	-4.663
11	0.016	-4.759
12	0.003	-4.628
13	0.011	-4.660
14	0.052	-4.602
15	0.000	-4.655

Таблица 2. Энергетические характеристики.

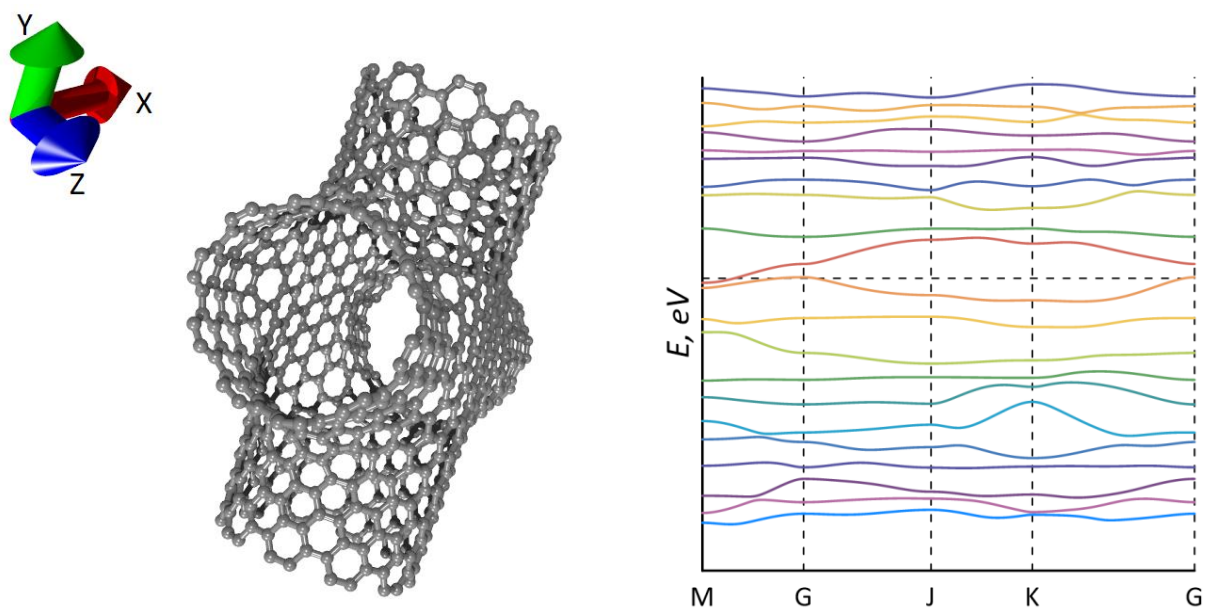


Рис. 3. Атомистическая модель №1 и её зонная структура.

Также были рассчитаны динамические проводимости:

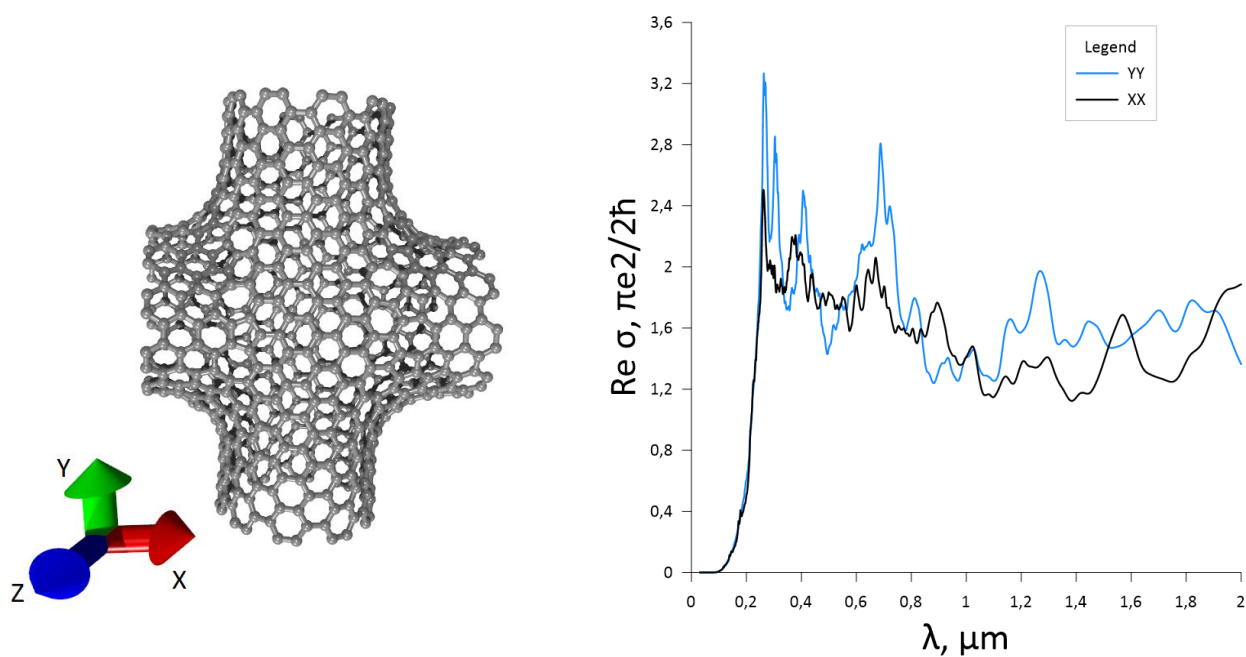


Рис. 4. Атомистическая модель структуры №2 и её динамическая проводимость

Расчет фототока.

№ структуры	Значение максимального фототока при частоте видимого диапазона (0.55мкм), $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{мкА}^{-1}$
1	0.961
2	0.962

3	0.962
4	0.964
5	0.963
6	0.961
7	0.965
8	0.956
9	0.963
10	0.965
11	0.963
12	0.965
13	0.964
14	0.964
15	0.963

Таблица 3. Значения максимального фототока атомистических моделей.

Заключение.

- Было проведено моделирование X-образных соединений углеродных нанотрубок и расчет характеристик пленок, а также исследование электронных и оптоэлектронных свойств.
- Выявлено 5 моделей наиболее энергетически выгодных (стабильных) атомистических структур.
- Для всех структур динамическая проводимость выше в направлении характеризующимся большим количеством дефектов.

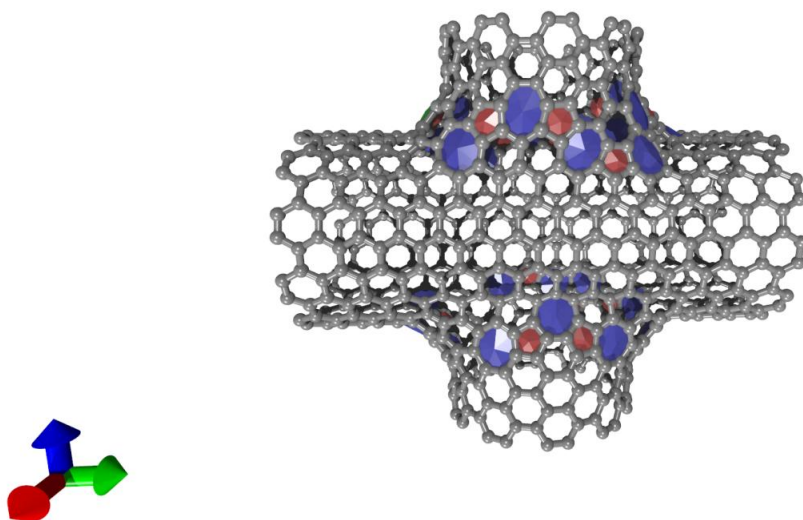


Рисунок 5. Поиск дефектов суперячейки.

- Среднее значение фототока для всех структура составляет $0.963 \pm 0,001 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mKA}^{-1}$

Литература:

1. <http://rateli.ru/books/item/f00/s00/z0000011/st018.shtml>
2. Физика твердого тела, 2011, том 53, вып. 5 01,12 «Энергия Ферми электронов в тонкой металлической пластине» В.Д. Дымников
3. В.Н.Глазков «Структура и колебания кристаллических решеток» заметки к лекциям по общей физике
4. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // Physical Review. — 1964. — Vol. 136, 3B. — B864–B871. — DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
5. О.Е. Глухова, Д.А. Колосов, М.М. Слепченков «Высокое поглощение солнечного света, экстраординарное УФ-поглощение и фотоэлектрические свойства двумерных монослойных материалов на основе различных фаз барофена» 2019
6. Савостьянов Георгий Васильевич «Закономерности протекания электрического тока в оксидированных графеновых нанолентах типа «зигзаг» и разветвленных структурах на основе нанотрубок типа «кресло»»
7. С. Дата «Квантовый транспорт: от атома к транзистору»
8. Англо-русский терминологический словарь по микро- и наносистемной технике / Под ред. П. П. Мальцева. — М: Техносфера, 2008. С. 432.
9. Ю.Р. Павлова «Получение полимер-углеродных композитов модифицированных углеродными нанотрубками» 2018г
10. О.Е. Глухова, М.М. Слепченков, К.Р. Асанов «Наносетчатые пленки из углеродных нанотрубок с X-соединениями для электронных и фотовольтаических приложений» 2020г