

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра радиотехники и электродинамики
наименование кафедры

**Закономерности квантового транспорта электронов в 2D-углеродных
тонких графен/нанотрубных плёнках с учётом туннельного тока
между их структурными элементами**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

Студента(ки) 2 курса 2233 группы

направления 03.04.03 «Радиофизика»

код и наименование направления

института физики

наименование института

Колесниченко Павла Андреевича

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

д.ф.-м.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

личная подпись, дата

О.Е. Глухова

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой

д.ф.-м.н., профессор

уч. ст., уч. зв.

личная подпись, дата

О.Е. Глухова

инициалы, фамилия

Саратов 2022 г.

Введение. Данная работа посвящена вычислению электропроводности туннельного контакта не связанных ковалентно углеродных наноструктур, а также вычислению вольт-амперных характеристик данного процесса и выявлению в них закономерностей для таких структур как листы графена и одностенные углеродные нанотрубки, которые будут представлены не только как отдельные элементы, но и как композиты. Вычисления проводились методами математического моделирования в программе для ЭВМ «Mizar» с использованием методов и теории источников [1], [2]. Непосредственное моделирование структур в программе для ЭВМ «Kvazar» [3].

Двумерные материалы перспективны для использования в атомарно-тонкой электронике, оптоэлектронике и гибкой электронике из-за их контролируемых электронных свойств, оптической прозрачности, легкости переноса на подложку и совместимости с современными технологиями для интегральных схем [4]. Однако подобными свойствами обладают и тонкие пленки с разветвленной структурой, созданные на основе одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ), многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и графеновых чешуек/нанолеп [5]. В частности, в приведённом источнике наглядно показана структура и процесс формирования таких тонких плёнок в виде снимков сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), что показано на рисунке 1. Данное свидетельство ярко показывает важность исследований подобных структур, поскольку в настоящее время уже существуют методики их создания. К тому же, на основании проведённых исследований была опубликована работа [6], показывающая важность и перспективность данного исследования.

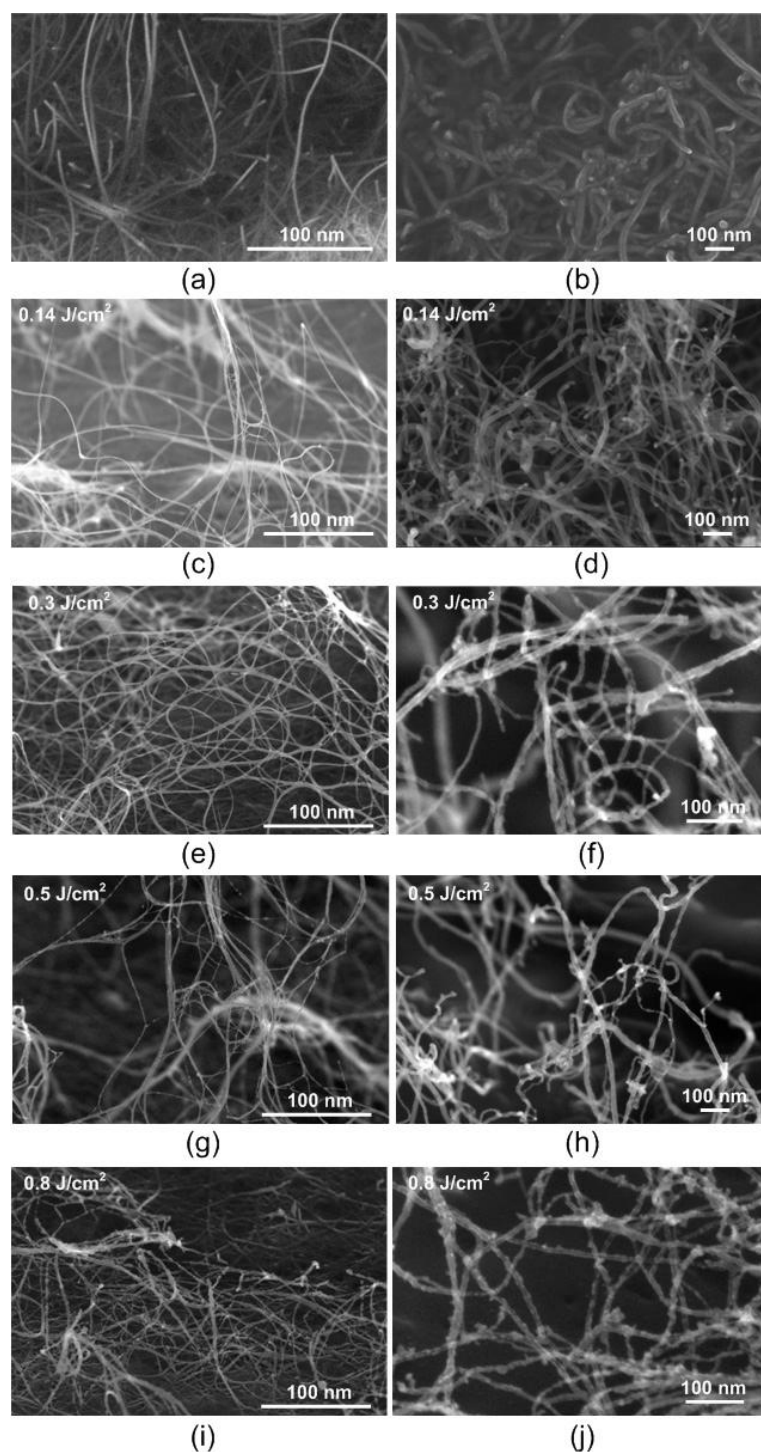


Рисунок 1. Снимки СЭМ (a,c,e,g,i) ОУНТ и (b,d,f,h,j) МУНТ (a,b) перед и (c-j) после воздействия лазером различной энергии на них [5].

Управление топологией пленок осуществляется лазерным направленным воздействием, с одной стороны, а с другой — синтез графена с молекулярно ровными краями был достигнут уже десятилетие назад [7–11]. Эффект краевых состояний графеновых нанолент уже исследован для применений в планарной графеновой электронике [12]. Показано, что планарная конфигурация графена

открывает широкие возможности для построения на его базе туннельного полевого транзистора [13]. Применениям ОУНТ посвящено много работ. Как неоднократно показано, ОУНТ могут использоваться в полевых транзисторах [14], в нанохроматографии [15], различных сенсорах [16]. При этом нанотрубки образуют сетки с разветвленной структурой. Современный подход к синтезу сеток на основе ОУНТ и графеновых фрагментов с помощью лазерного облучения, позволяет получить высокопрочные и высокопроводящие тонкие пленки, применяемые не только в электронике, но и в биомедицине [5].

Одним из важных вопросов применения таких сеток в полевых транзисторах является влияние сопротивления туннельного перехода между структурными элементами сетки и контактными электродами на характеристики транзисторов. Однако если подобные сетки и не применяются в транзисторах, то всегда остается актуальной проблема влияния туннельных переходов, связывающих отдельные фрагментарные структурные элементы друг с другом, на электропроводность всей наноструктурной системы [17,18].

Целью данной работы является изучение протекания контактного туннельного тока в ковалентно несвязанных наноструктурах путём построения ВАХ процесса и вычисления контактного сопротивления (электропроводности) для них.

Для достижения этой цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) Изучить специальную литературу по данной теме;
- 2) Построить атомистические модели суперячеек исследуемых структур в программе для ЭВМ «Kvazar»;
- 3) На основе составленных моделей для отдельных структур рассчитать и построить графики ВАХ процесса в программе «Mizar», а для фрагментов сетки – определить энергетически стабильные, рассчитав энтальпию реакции;
- 4) Построить ВАХ для энергетически стабильных фрагментов сетки;

- 5) Рассчитать контактное сопротивление (электропроводность) для всех рассмотренных случаев;
- б) Сделать соответствующие выводы на основании полученных результатов.

Новизна данной работы заключается в исследовании туннельных контактов листов графена с различной топологией контактирующих краёв типа «зигзаг» и «кресло», ОУНТ различных типов, а также их совокупности в виде листов графена, размещённых над ОУНТ.

Практическая значимость работы состоит в том, что благодаря определению зависимостей в туннельных контактах структур в сетках, данные материалы можно использовать в интегральных схемах и электромагнитных устройствах, в т.ч. полевых транзисторах, наиболее эффективно.

Работа состоит из трёх глав. Первая глава посвящена рассмотрению физико-математического аппарата, используемого в данной работе. Эта глава включает в себя формализм неравновесных функций Грина и метода сильной связи, и их применимость к исследуемым структурам. Во второй главе приведены результаты численного моделирования структур, а так же сравнение полученных результатов с результатами работ [19-22] для доказательства достоверности данной работы. В третьей главе приведены результаты моделирования для композитов структур, рассмотренных во второй главе. В ней исследовались энергетические характеристики оптимизированных структур. Все результаты оформлены в виде рисунков, таблиц и графиков. В заключении, на основе полученных зависимостей приведены соответствующие выводы по работе.

Основное содержание работы. Теоретическую основу данной работы составляет метод неравновесных функций Грина (НРФГ) и метод сильной связи применительно к углеродным наноструктурам, таким как листы графена и ОУНТ.

В рамках формализма метода функций Грина и приближения сильной связи [45, 46] ток описывается выражением (1):

$$I = \frac{e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} Tr[A_L(1 - t^+ g_R^- t g_L^-)^{-1} t^+ A_R t(1 - g_L^+ t^+ g_R^+ t)^{-1}] \times [f_L - f_R] d\varepsilon, \quad (1)$$

где $g_{R,L}^+ = [(\varepsilon + i0^+)1 - H_{R,L}]^{-1}$ – запаздывающая функция Грина для краевых атомов правого (левого) контактов, $g_{R,L}^- = (g_{R,L}^+)^+$, $A_{R,L} = i(g_{R,L}^+ - g_{R,L}^-)$ – спектральная плотность электронов, t – матрица взаимодействия атомов левого и правого контактов, $f_L = f(\varepsilon - eV/2)$, $f_R = f(\varepsilon + eV/2)$, $f(\varepsilon) = [1 + \exp(\varepsilon/kBT)]^{-1}$ – функция Ферми-Дирака, $kBT = 0.001t0$, 1 – единичная матрица. Локальная плотность состояний для n -го атома пропорциональна соответствующему диагональному элементу функции Грина, $\rho_n(\varepsilon) = -(1/\pi)Img_{nn}^+$. Поэтому данная величина не иллюстрируется отдельно, ограничиваясь предъявлением действительной и мнимой части функции Грина. Оба контакта подвержены влиянию общего затвора. Реакция системы на напряжение затвора учтена обычным образом: $H_{R,L}(\varepsilon) \rightarrow H_{R,L}(\varepsilon + V_g)$.

На основе данного выражения были рассчитаны и построены графики ВАХ для листов графена, расположенных друг к другу сторонами «зигзаг», сторонами «кресло», сторонами с различной топологией «зигзаг» – «кресло» и «кресло» – «зигзаг», а так же углеродные нанотрубки киральностей (6,3), (6,5), (12,6) и (16,0). Вычисления проводились в зависимости от межэлектродных расстояний в 3, 3.4 и 4 Å для листов графена. Для УНТ расстояния были фиксированные и выбирались в диапазоне от 3 до 4 Å. К тому же, для доказательства достоверности работы были вычислены и построены графики ВАХ для монослоёв графена на расстоянии 4.26 Å, аналогично тем параметрам, что использовались в источниках [19-22].

На рисунке 2 показаны сравнения полученных результатов в данной работе (цифра 2) с результатами работ в источниках [19-22] (цифра 1) в виде

ВАХ для листов графена сторонами «зигзаг». Межэлектродное расстояние 4.26 Å.

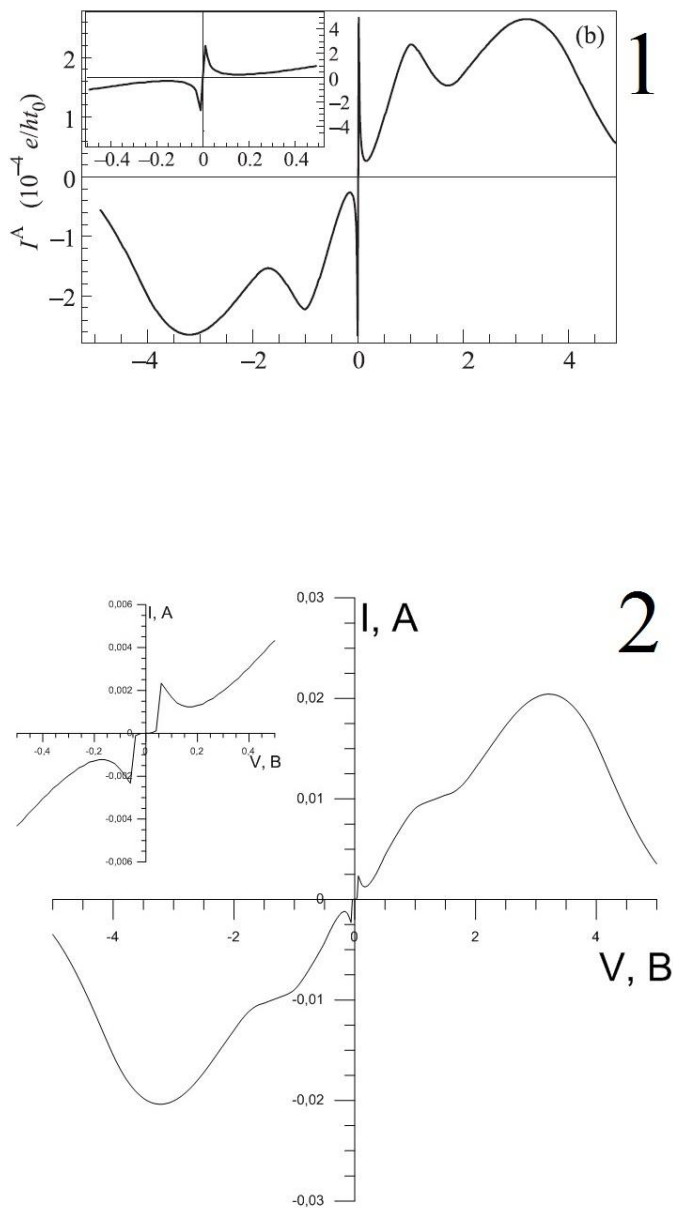


Рисунок 2. Сравнение результатов работы [19-22] (цифра 1) с результатами данного исследования (цифра 2). Изображены ВАХ для случая контакта краёв «зигзаг».

Аналогичные результаты были получены и для случая контакта листов графена сторонами «кресло». На основании этих результатов можно сделать вывод, что ВАХ качественно совпадают на всех участках измерения напряжения. Небольшие качественные отличия объясняются тем, что в работах [19-22] величины тока и напряжения нормировали на величину взаимодействия

двух ближайших атомов углерода. В данном же исследовании величины не нормированы.

На рисунке 3 представлены результаты моделирования прохождения туннельного тока через контакт листов графена сторонами зигзаг (слева) и кресло (справа) в виде графиков ВАХ для различных межэлектродных расстояний. Расстояния отмечены: красным – 4 Å, зелёным – 3.4 Å, синим – 3 Å.

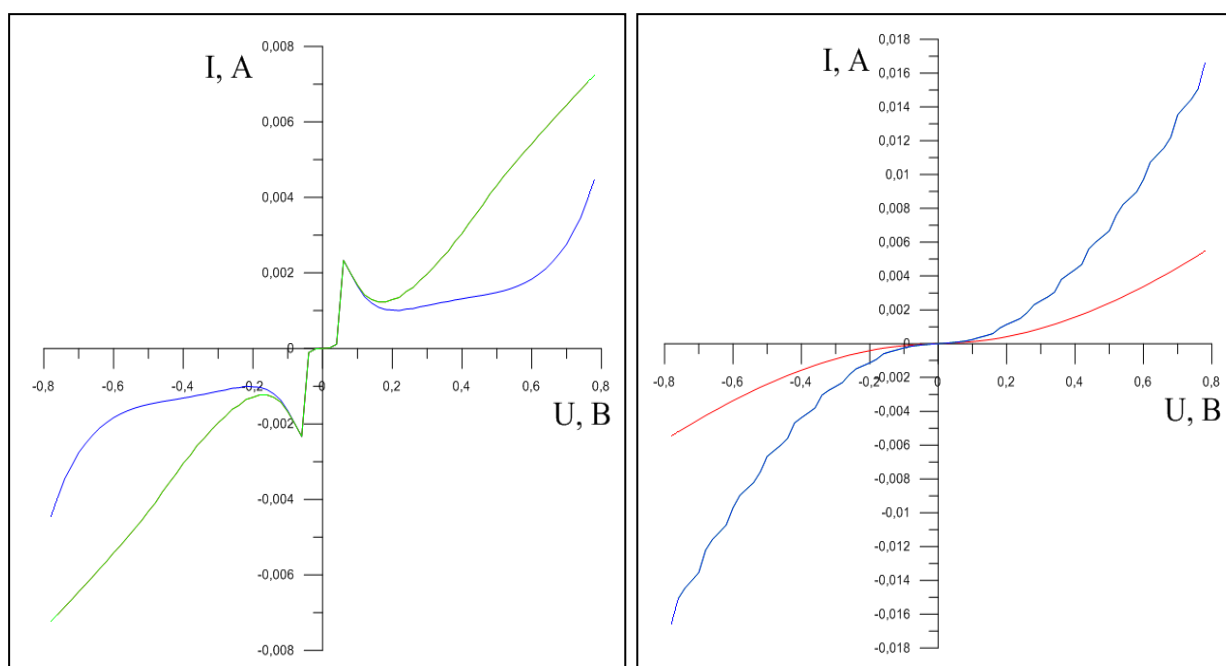


Рисунок 3. Графики ВАХ для контакта листов графена сторонами зигзаг (слева) и кресло (справа).

Как можно увидеть из рисунка 3 на графике слева совпадают красная и зелёная кривые, а на графике справа зелёная и синяя. Можно сказать, что для контакта зигзаг на участке от 0.1 до 0.2 В наблюдается отрицательное диф. сопротивление, чего нет для контакта кресло. Тем не менее, все ВАХ нелинейные.

На рисунке 4 представлены Графики ВАХ для контакта графена сторонами «зигзаг» – «кресло» (слева) и «кресло» – «зигзаг» (справа) для различных межэлектродных расстояний. Расстояния отмечены: красным – 4 Å, зелёным – 3.4 Å, синим – 3 Å.

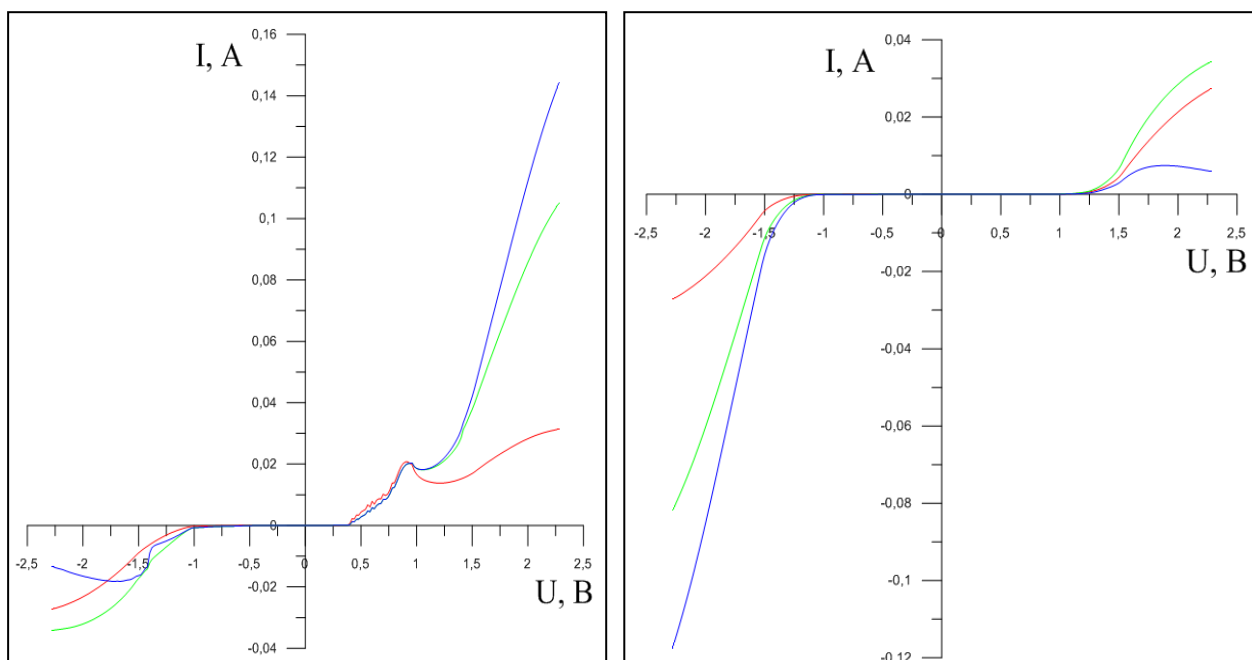


Рисунок 4. Графики ВАХ для контакта листов графена сторонами зигзаг – кресло (слева) и кресло – зигзаг (справа).

Из рисунка 4 видно, что в данном случае ВАХ построены в большем масштабе, поскольку при низких напряжениях ток отсутствует. Здесь можно заметить, что характеристики несимметричны.

Аналогичные результаты для УНТ представлены на рисунке 5. Для сравнения показаны ВАХ для металлической УНТ (6,3) и полупроводниковой УНТ (6,5) слева и справа соответственно.

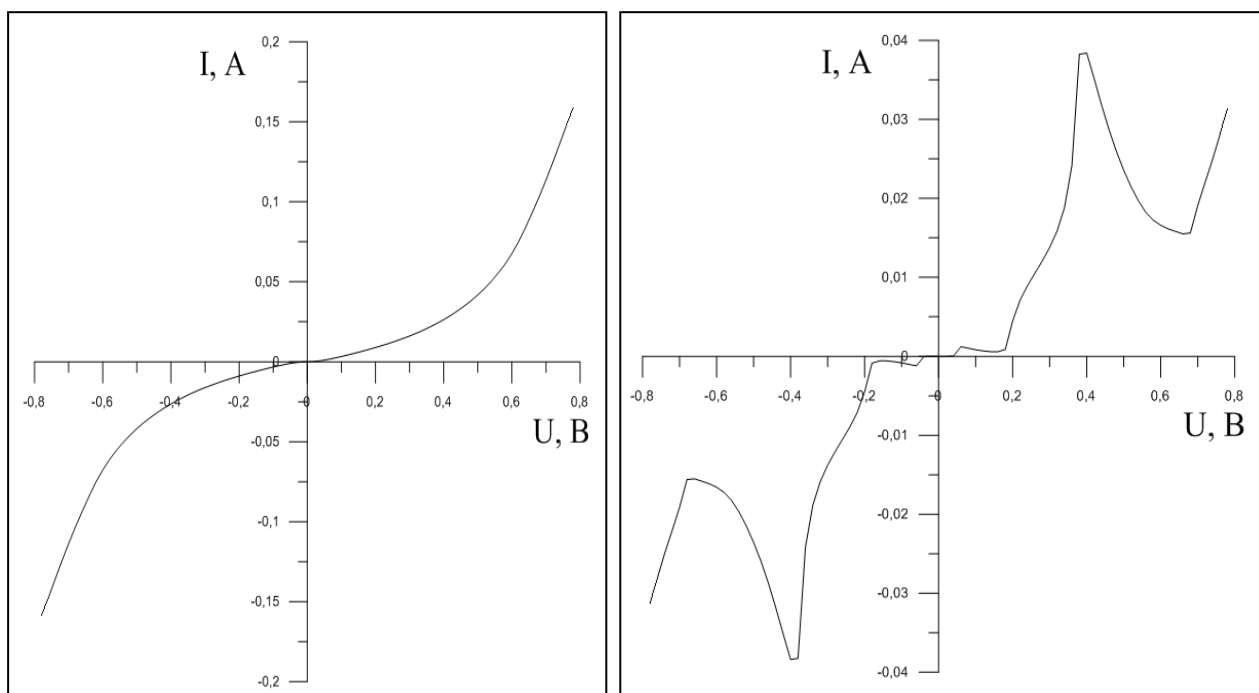


Рисунок 5. Графики ВАХ для случая контакта УНТ различных киральностей.

Характерной особенностью данных графиков является наличие ярко выраженного отрицательного дифференциального сопротивления для полупроводниковой УНТ. Подобные результаты справедливы и для всех исследованных в работе нанотрубок. Для исследованных в работе металлических УНТ сопротивление всюду положительно, а для полупроводниковых имеются участки с отрицательным сопротивлением.

На основании построенных графиков ВАХ были вычислены динамические сопротивления при низком напряжении. Результаты вычислений представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Динамические сопротивления.

Структура	$d, \text{Å}$	$\Delta U, \text{В}$	$\Delta I, \text{А}$	$R_d, \text{Ом}$
№1. Зигзаг	4	0.02	$9.79 \cdot 10^{-5}$	204.29
№1. Зигзаг	3.4	0.02	$9.79 \cdot 10^{-5}$	204.29
№1. Зигзаг	3	0.02	$9.79 \cdot 10^{-5}$	204.29
№2. Кресло	4	0.02	$2.46 \cdot 10^{-5}$	813
№2. Кресло	3.4	0.02	$4.91 \cdot 10^{-5}$	407.33
№2. Кресло	3	0.02	$4.91 \cdot 10^{-5}$	407.33

Продолжение таблицы

№3.1. Зигзаг-кресло	4	0.02	$167 \cdot 10^{-5}$	12
№3.1. Зигзаг-кресло	3.4	0.02	$89 \cdot 10^{-5}$	22.56
№3.1. Зигзаг-кресло	3	0.02	$89 \cdot 10^{-5}$	22.56
№3.1. Обратный ток.	4	-0.02	$-4 \cdot 10^{-7}$	50000
№3.1. Обратный ток.	3.4	-0.02	$-8 \cdot 10^{-7}$	25000
№3.1. Обратный ток.	3	-0.02	$-7 \cdot 10^{-7}$	28571
№3.2. Кресло-зигзаг	4	0.02	$5.71 \cdot 10^{-8}$	350263
№3.2. Кресло-зигзаг	3.4	0.02	$1.438 \cdot 10^{-7}$	139082
№3.2. Кресло-зигзаг	3	0.02	$1.72 \cdot 10^{-7}$	116279
№4. УНТ (6,3)	3.376	0.02	$102 \cdot 10^{-5}$	19.5
№5. УНТ (6,5)	3.715	0.02	$116 \cdot 10^{-5}$	17.2
№6. УНТ (12,6)	3.212	0.02	$63 \cdot 10^{-5}$	31.8
№7. УНТ (16,0)	3.909	0.02	0.015	1.33

Как видно из таблицы 1 для контакта графеновых листов самое малое сопротивление при малом напряжении в случае 3.1, при контакте «зигзаг» – «кресло». В случае же углеродных нанотрубок самое низкое сопротивление наблюдалось в случае контакта зигзагообразных УНТ (16,0).

Помимо отдельных структур были исследованы также композиты на основе листов графена и УНТ. В них листы графена различной ширины располагались над УНТ с частичным перекрыванием листов в вертикальной проекции. Эти структуры оптимизировались в программном пакете DFTB+ и затем для них были вычислены энергетические характеристики, а именно

энтальпия формирования и энергия Ферми. Всего были исследованы композиты на основе УНТ (6,3), (8,4), (16,0) и (12,8). При этом было выяснено, что композиты на основе УНТ (16,0) теряют свою структурную целостность при оптимизации, поэтому для вычислений они не использовались.

Энтальпия формирования структур представлена в таблице 2.

Таблица 2 – Сводная таблица для энтальпии формирования.

№	УНТ	Ширина графена, гексагоны	$L_y, \text{Å}$	$L_x, \text{Å}$	$N_{\text{ат}}$	Энтальпия формирования $E, \text{эВ}$	$E_{\text{прив}}, \text{эВ} / \text{атом}$
1	(6,3)	2	11.273	11.26	138	-4.2023	-0.030
2		3			156	-12.1574	-0.078
3		4			174	-2.4182	-0.014
4	(8,4)	2	11.271	13.72	178	20.4566	0.115
5		3			200	-3.5185	-0.018
6		4			222	-6.3026	-0.028
7	(16,0)	2	4.26 (12.78)	16.006	276	Не оптимизируется	-
8		3			304	Не оптимизируется	-
9		4			332	Не оптимизируется	-
10	(12,8)	4	18.573	19.68	464	-7.7967	-0.017
11		5			496	-8.5653	-0.017
12		6			528	-8.7022	-0.016

В таблице 2 находятся следующие данные: киральности нанотрубок; число гексагонов в листах графена; L_y – длина композита по оси Y, она же является длиной УНТ; L_x – длина композита по оси X, она же является длиной листов графена + 1.42 Å (постоянная решётки графена); количество атомов в композите; энтальпия формирования, которая вычисляется как разность энергий между всей структурой и отдельными её частями, при этом все энергии отрицательные по знаку; приведённая энтальпия, приходящаяся на один атом структуры.

Согласно таблице 2 можно сделать следующие выводы. Все три случая для УНТ (6,3) являются стабильным, т.к. энтальпия образования отрицательна. При этом случай с листами графена, имеющих ширину в 3 гексагона является самым стабильным из всех исследованных структур и имеет энергию -12.1574 эВ. Для УНТ (12,8) результаты схожие. Здесь также все три случая являются одинаково стабильными, разница в энергиях энтальпии образования составляет меньше 1 эВ. Отдельно можно заметить, что в случае УНТ (8,4) при ширине графена в 2 гексагона структура после оптимизации оказалась нестабильной, с энтальпией формирования выше нуля.

Другой энергетической характеристикой структур, вычисленной при помощи программного комплекса «Kvazar», была энергия Ферми. Результаты вычисления представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Энергия Ферми.

№	УНТ	Ширина графена, гексагоны.	Энергия Ферми, эВ.
1	(6,3)	2	-5.524
2		3	-5.173
3		4	-4.606
4	(8,4)	3	-5.362
5		4	-4.683
6	(12,8)	4	-5.240
7		5	-5.229
8		6	-5.318

На основании результатов, представленных в таблице 3, можно сделать следующие выводы. Для композитов на основе нанотрубок малой толщины видна зависимость: чем больше размер структуры, тем выше энергия Ферми для неё. А значит тем меньше работа выхода для композита. Подобной зависимости не наблюдается для композита на основе УНТ большого диаметра (12,8). В данном случае уровень Ферми мало меняется при изменении ширины листов графена.

Заключение. При написании данной работы была изучена литература по данной теме, были построены атомистические модели суперячеек исследуемых структур в программе для ЭВМ «Kvazar». На основе составленных моделей для отдельных структур рассчитаны и построены графики ВАХ процесса в программе «Mizar», а для фрагментов сетки – определены энергетически стабильные, рассчитана энтальпия реакции. К тому же рассчитаны контактные сопротивления для отдельных структур, а для стабильных фрагментов сетки (композитов) вычислена энергия Ферми. На основании полученных результатов сделаны соответствующие выводы.

При освоении данной темы были выявлены проблемы. А именно: туннельный контакт листов графена расположенных разной топологией имеет несимметричную характеристику. Такое явление нужно учитывать при создании плёночных структур на их основе. А отрицательное дифференциальное сопротивление в контактах полупроводниковых УНТ может сильно влиять на электропроводность плёнок в целом, что также необходимо учитывать.

Новые знания о туннельных контактах фрагментов графен/нанотрубных плёнок, полученные в результате данной работы, крайне важны при оценке электропроводности данных плёнок, поскольку они широко применяются в настоящее время в планарной электронике, в гибкой и высокорастяжимой электронике.

Библиографический список

1. Глухова О.Е., Колесникова А.С., Савостьянов Г.В., Слепченков М.М. ПО "KVAZAR" – платформа для прогностического моделирования в области нано- и биомедицинских технологий: коллективная монография. // Саратов: Изд-во «Саратовский источник». – 2015. – 247 с.
2. Салий И.Н., Колесникова А.С., Глухова О.Е., Кириллова И.В., Коссович Е.Л., Слепченков М.М., Савин А.Н., Шмыгин Д.С. Теоретические методы

- исследования наноструктур // Вестник Самарского государственного университета. Естественнонаучная серия. – 2012. – № 9 (100). – С. 106-117.
3. Glukhova O.E., Savostyanov G.V., Slepchenkov M.M. A new approach to dynamical determination of the active zone in the framework of the hybrid model (quantum mechanics/molecular mechanics) // Procedia Materials Science. – 2014. – V. 6. – P. 256-264
 4. J. Liu, R. Li, H. Li, Y. Li, J. Yi, H. Wang, X. Zhao, P. Liu, J. Guo, L. Liu. New Carbon Mater. 33, 6, 481 (2018).
 5. A.Yu. Gerasimenko, A.V. Kuksin, Y.P. Shaman, E.P. Kitsyuk, Y.O. Fedorova, A.V. Sysa, A.A. Pavlov, O.E. Glukhova. Nanomaterials 11, 8, 187 (2021).
 6. О.Е. Глухова, М.М. Слеченков, П.А. Колесниченко. Туннельный ток между структурными элементами тонких графен/нанотрубных пленок. // Физика твердого тела, 2021, том 63, вып. 12.
 7. X. Jia, M. Hofmann, V. Meunier, B.G. Sumpter, J. Campos-Delgado, J.M. Romo-Herrera, H. Son, Y.P. Hsieh, A. Reina, J. Kong, M. Terrones, M.S. Dresselhaus. Science 323, 5922, 1701 (2009).
 8. C. Jin, H. Lan, L. Peng, K. Suenaga, S. Iijima. Phys. Rev. Lett. 102, 20, 205501 (2009).
 9. A. Chuvilin, J.C. Meyer, G. Algara-Siller, U. Kaiser. New J. Phys. 11, 8, 083019 (2009).
 10. Y. He, H. Dong, T. Li, C. Wang, W. Shao, Y. Zhang, L. Jiang, W. Hu. Appl. Phys. Lett. 97, 13, 133301 (2010).
 11. H.M. Wang, Z. Zheng, Y.Y. Wang, J.J. Qiu, Z.B. Guo, Z.X. Shen, T.Yu. Appl. Phys. Lett. 96, 2, 023106 (2010).
 12. D.A. Ryndyk, J. Bundesmann, M.H. Lin, K. Richter. Phys. Rev. B 86, 19, 195425 (2012).
 13. A.M. Ionescu, H. Riel. Nature 479, 7373, 329 (2011).
 14. A.D. Franklin, Z. Chen. Nature Nanotechnol. 5, 12, 858 (2010).

15. H. Alhassen, V. Antony, A. Ghanem, M.M.A. Yajadda, Z.J. Han, K.K. Ostrikov. *Chirality* 26, 11, 683 (2014).
16. S. Yick, M.M.A. Yajadda, A. Bendavid, Z.J. Han, K.K. Ostrikov. *Appl. Phys. Lett.* 102, 23, 233111 (2013).
17. A. Salehi-Khojin, F. Khalili-Araghi, M.A. Kuroda, K.Y. Lin, J.P. Leburton, R.I. Masel. *ACS Nano* 5, 1, 153 (2011).
18. M.M. Aghili Yajadda. *J. Phys. Chem. C* 120, 7, 3646 (2016).
19. В.Л. Катков, В.А. Осипов. *Письма в ЖЭТФ* 98, 11, 782 (2013).
20. A. A. Glebov, V. L. Katkov, V. A. Osipov. Effect of edge vacancies on performance of planar graphene tunnel field-effect transistor. *EPL*, 118 (2017) 27003 doi: 10.1209/0295-5075/118/27003
21. V. L. Katkov, V. A. Osipov. Graphene-Based Tunnel Junction. ISSN 0021-3640, *JETP Letters*, 2013, Vol. 98, No. 11, pp. 689–694. Pleiades Publishing, Inc., 2013.
22. V. L. Katkov, V. A. Osipov. Review Article: Tunneling-based graphene electronics: Methods and examples. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* 35, 050801 (2017);