Письма в ЖЭТФ, том 115, вып. 2, с. 103 – 107 © 2022 г. 25 января

Латеральные 2D-1D-2D структуры графен–УНТ–графен: Теоретическое исследование электронных и транспортных свойств

Б. Ю. Валеев[+*1)], *А. Н. Токсумаков*[+], *Д. Г. Квашнин*[+*], *Л. А. Чернозатонский*[*×]

[+]*Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), 141701 Долгопрудный, Россия*

[*]*Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, 119334 Москва, Россия*

[×]*Школа химии и технологии полимерных материалов, Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова, 117997 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 15 ноября 2021 г.
После переработки 25 ноября 2021 г.
Принята к публикации 25 ноября 2021 г.

В работе проведено теоретическое исследование электронных и транспортных свойств новых гибридных 2D-1D-2D структур из атомов углерода, представляющих собой непрерывное соединение графеновых листов через фрагмент однослойной углеродной нанотрубки, неоднократно наблюдаемое экспериментально. С помощью метода сильной связи в рамках теории функционала электронной плотности была изучена эволюция электронных свойств таких систем с "зигзагообразными" углеродными нанотрубками различного диаметра с индексами хиральности: $(14,0)$, $(15,0)$, $(16,0)$ и $(18,0)$. На основе расчета коэффициента прохождения была показана сильная нелинейность в поведении транспортных свойств этих структур вблизи энергии Ферми в зависимости от диаметра УНТ, что объясняет расхождения в ранее полученных на них экспериментальных данных.

DOI: 10.31857/S1234567822020069

Введение. Получение графена [1] спровоцировало огромный интерес в исследованиях свойств двумерных структур с толщиной в один атом. Как известно, углеродные нанотрубки (УНТ) и композиты с ними продолжают вызывать огромный интерес благодаря уникальным электронным свойствам, которые могут возникать благодаря одномерной природе материала [2]. В частности, нанотрубки являются наименьшими по диаметру из возможных систем, которые могут быть использованы для эффективного транспорта электронов, и поэтому имеют решающее значение для функционирования наноразмерных устройств.

Из-за трудностей использования графена в качестве элемента полупроводниковой электроники, связанных с полуметаллической зонной структурой графена, были предложены возможные пути создания запрещенной зоны в графено-образных структурах с сохранением в них высокой подвижности носителей зарядов. Среди наиболее успешных можно выделить следующие: функционализация графенов (их гидрирование [3], фторирование [4], окисление [5]), изготовление графеновых нанолент с использованием метода электронной литографии [6]). Отдельно стоит отметить, что графен может присутствовать в составе гибридных углеродных наноструктур, представляющих собой комбинацию соединений из структур различной кривизны и размерности, в которых атомы углерода находятся в sp^2 гибридизации. Такими компонентами могут служить полупроводящие УНТ, представляющие собой цилиндрические углеродные сетки с определенными индексами хиральности, что позволяет использовать их в качестве фильтров для прохождения электронов с определенной энергией. Таким образом синтез и создание латеральных устройств на основе графена-УНТ структур могут стать одним из перспективных направлений развития посткремниевой квази-двумерной электроники за счет возможности изготовления структуры, целиком состоящей из углерода.

Стоит отметить, что недавние успешные эксперименты по изготовлению графеновых наноканалов методом лазерной абляции [7, 8] открывают новый подход к формированию гибридных структур на основе графена, представляющих интерес для "плоской" наноэлектроники. Измерения электрических свойств полученных наноканалов показывают нелинейное поведение вольтамперных характеристик (ВАХ), когда сопротивление превышает 20 кОм, что указывает на присутствие эффектов туннелирования [9]. Кроме

1)e-mail: bulat_valeev@phystech.edu

того, в экспериментальном исследовании [10] узкого островка графена, образованного между двумя частями графена, был обнаружен баллистический перенос и квантованная проводимость фермионов Дирака. Этот факт доказывает возможность создания наноканалов из графеновой ленты методом литографии. Приведенные экспериментальные исследования свидетельствуют о возможности практической реализации новых гибридных структур, электронные свойства которых могут быть настроены путем изменения геометрических размеров частей такой системы. Ранее было проведено исследование механических свойств [11], теплопроводности [12], а также электромагнитных свойств подобных нанообъектов [13].

Хорошо известно, что одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) имеют высокую прочность на разрыв и модуль растяжения, которые на порядок выше, чем у обычных углеродных волокон [14, 15]. Также было показано, что ковалентное соединение 1D-структур (УНТ), с 2D-структурами (графен), может привести к передаче уникальных УНТ свойств в 3D-гибридных структурах [16].

В данной работе с помощью метода сильной связи было проведено исследование электронных и транспортных свойств новых латеральных систем графен-УНТ-графен, которые были предложены на основе имеющихся экспериментальных данных. Были изучены особенности спектров прохождения электронов через такие гибридные структуры, проведено детальное описание изменения транспортных свойств в зависимости от диаметра УНТ, ковалентно связанных с краями графеновых листов.

Методы расчета. Исследование атомной структуры, электронных и транспортных свойств предложенных гибридных структур графен-УНТ-графен было проведено с использованием подхода DFTB (Self-Consistent Charge Density Functional Tight Binding) [17, 18]. Данный метод широко используется для описания структурных, электронных и транспортных свойств соединений на основе углерода, содержащих большое количество атомов в элементарной ячейке (более 10^3). Геометрически ограниченные системы обрабатывались по схеме суперячейки, допускающей по крайней мере 20 Å вакуумного промежутка между ними по направлению z, чтобы сделать межмолекулярные взаимодействия незначительными. Оптимизация геометрии выбранных структур проводилась до тех пор, пока изменение полной энергии не становилось менее 10^{-4} эВ и силы, действующие на каждый атом, не становились меньше 10^{-3} эВ Å^{-1}. Параметры решетки рассматриваемой двумерной прямоугольной ячейки составляли 62.77 Å по направлению кресло и 61.52 Å в направлении зигзаг.

Данные структуры содержали 702, 726, 742 и 782 атомов углерода, и включали в себя участки из УНТ (14, 0), (15, 0), (16, 0) и (18, 0), соответственно, расположенные между одинаковыми по размерам графеновыми электродами. Программа DFTB + применялась для моделирования и оценки транспортных свойств систем,в которых происходит баллистический перенос. Этот подход, основанный на формализме неравновесных функций Грина, позволяет рассчитывать электронные и транспортные свойства низкоразмерных систем, таких как графеновые наноленты в контакте с двумя электродами с разными электрохимическими потенциалами. В данном случае использованы графеновые электроды, таким образом, химические потенциалы их и межэлектродного материала были одинаковы. Для транспортных расчетов каждый электрод содержал по 92 атома углерода. Коэффициенты прохождения электронов (T) через рассматриваемые структуры были рассчитаны с использованием запаздывающей функции Грина следующим образом [19]:

$$\bar{T}_{rl}(E) = \mathrm{Tr}[\Gamma_r G^A \Gamma_l G^R],$$

где G^R – запаздывающая (Retarded) функция Грина, рассчитываемая только для области рассеяния с использованием Гамильтониана этой области, G^A является эрмитово сопряженной ей матрицей ($G^A = [G^R]^+$), обозначающую опережающую (Advanced) функцию Грина, а Γ_r и Γ_l – матрицы передачи правого и левого электродов, которые выражены как мнимая часть значений собственных энергий.

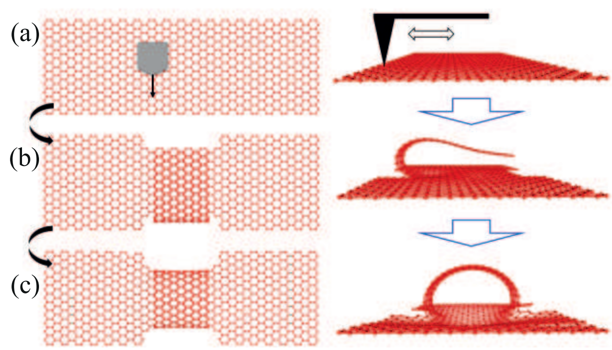

Рис. 1. (Цветной онлайн) Атомная структура рассматриваемой ячейки исходного графенового листа (a), область свернутого графена между двумя “островками” графена (b) и соединенные края свернутого графена (c), в результате чего образуется УНТ (18, 0) между двумя частями графена после оптимизации геометрии

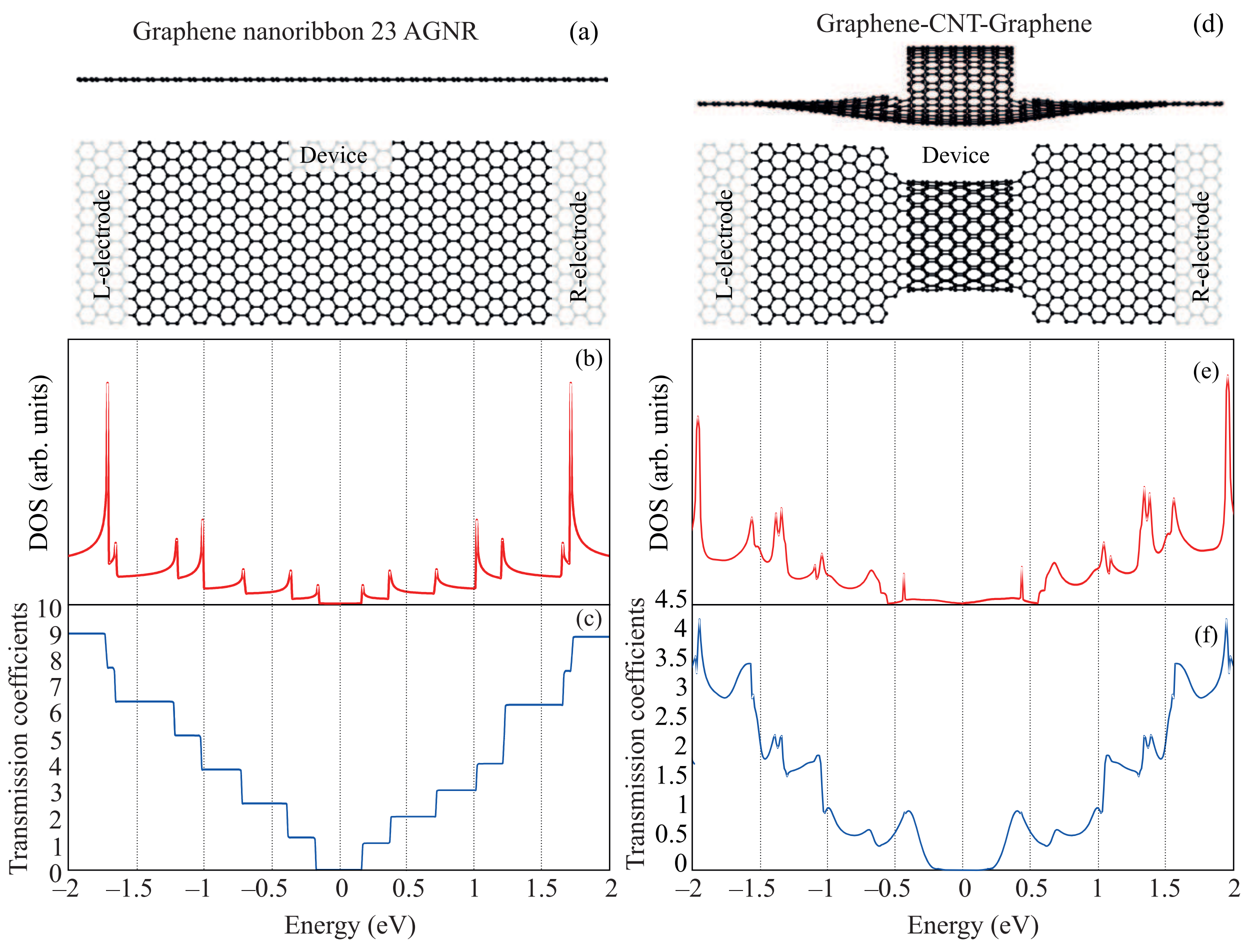

Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – Модель графеновой наноленты с выделенными областями L-, R-electrode и Device для транспортных расчетов; (b) – плотность электронных состояний; (c) – коэффициенты прохождения; (d) – гибридная структура графен-УНТ-(18, 0)-графен с обозначенными областями L-, R-electrode и Device; (e) – плотность состояний DOS для структуры графен-УНТ-графен; (f) – коэффициенты прохождения. Уровень Ферми смещен к нулю

Результаты и обсуждение. Один из методов получения различных углеродных наноструктур основан на применении лазерной абляции [8], при котором происходит испарение части атомов углерода в выбранной области. На рисунке 1 показаны атомные структуры на основных этапах предлагаемого процесса образования. Вырезанная графеновая лента, представленная в средней части рисунка, будет стремиться изогнуться из-за малой величины изгибного модуля графена [20], что способствует свертыванию листа. Наличие оборванных связей на краях графенового фрагмента может привести к образованию связи с другой частью фрагмента и образованию однослойной "зиг-заг" УНТ между двумя островками графена. Такой процесс образования УНТ из складывания кусочков графена хорошо изучен экспериментально [21–23]. Полученная структура представляет собой гибридную структуру графен-УНТ-графен. Несмотря на то, что, управляя лазерными импульсами [9], можно контролировать длину ленты, а значит и диаметр УНТ. Как будет показано ниже, незначительное изменение в диаметре нанотрубки приводит к резкому изменению электронных свойств как ее, так и самой системы в целом.

При исследовании транспортных свойств в качестве устройства сравнения была рассмотрена графеновая нанолента с краями типа "кресло" с принятым обозначением 23AGNR (Armchair Graphene NanoRibbon), атомная структура которой показана на рис. 2a. Области, рассматриваемые как L-, R-electrode, соответствуют местам приложения контактов, а участок УНТ канала, равный по длине 2 нм, оказался сравнимым с соответствующими участками в устройствах из работы [10]. Та же схема была применена для расчета коэффициентов прохождения для гибридной структуры графен-УНТ-графен, показанной на рис. 2d, где устройство было составлено из двух областей 23AGNR, соединенных друг с другом теперь посредством УНТ (18, 0) длиной 2 нм. Расчетная плотность состояний для 23AGNR показывает хорошо выраженные сингулярности ван Хова [24] и небольшую ширину запрещенной зоны 0.4 эВ (рис. 2b), что хорошо согласуется со литературными данными [25]. Зависимость коэффициента прохождения от энергии, полученная на рис. 2c, представляет собой ступенчатую функцию. Оба рисунка (рис. 2b и c) демонстрируют зеркальную симметрию относительно энергии Ферми, обусловленную симметрией наноустройства относительно ее контактов. Плотность состояний для графен-УНТ (18, 0)-графен также симметрична, но с небольшим искажением, вызванным наличием оборванных связей на краях нанотрубки (рис. 2e). Такое устройство имеет ширину запрещенной зоны около 0.5 эВ, что больше, чем в случае цельного участка 23AGNR (0.3 эВ) – рис. 2b. Коэффициент прохождения вблизи энергии Ферми показывает максимальные значения при энергиях −0.4 и 0.4 эВ (рис. 2f).

Для оценки влияния геометрических параметров УНТ в гибридных системах графен-УНТ-графен была исследована эволюция коэффициентов прохождения в зависимости от диаметра УНТ. Были еще рассмотрены УНТ с индексами (16, 0), (15, 0) и (14, 0). Атомная структура предлагаемых устройств с УНТ разного диаметра и принципиальная схема расчета аналогичны приведенным на рис. 2d, а зависимости коэффициентов прохождения представлены на рис. 3.

Видно, что уменьшение диаметра нанотрубки с (18, 0) до (16, 0) приводит к сдвигу максимумов значений коэффициентов прохождения. В случае УНТ (16, 0) максимумы наблюдаются при энергиях −0.05 и 0.1 эВ (тогда как для УНТ (18, 0) максимумы наблюдались при энергиях ± 0.4 эВ). Дальнейшее уменьшение диаметра УНТ (рис. 3) в области рассеяния носителей заряда приводит к образованию дополнительных максимумов коэффициента прохождения. Так, для УНТ (15, 0) можно наблюдать новый максимум (по сравнению с УНТ (16.0)) на энергиях −0.25 и 0.25 эВ. Аналогичный максимум появился и для самой малой из рассмотренных областей рассеяния УНТ (14, 0). Положения нового максимума коэффициента прохождения для УНТ (15, 0) и УНТ (14, 0) соответствует энергии от 0.3 до 0.45 эВ.

Таким образом, в рассмотренных системах графен-УНТ-графен можно наблюдать резонансное поведение вольт-амперных характеристик в более широком диапазоне приложенных электрических

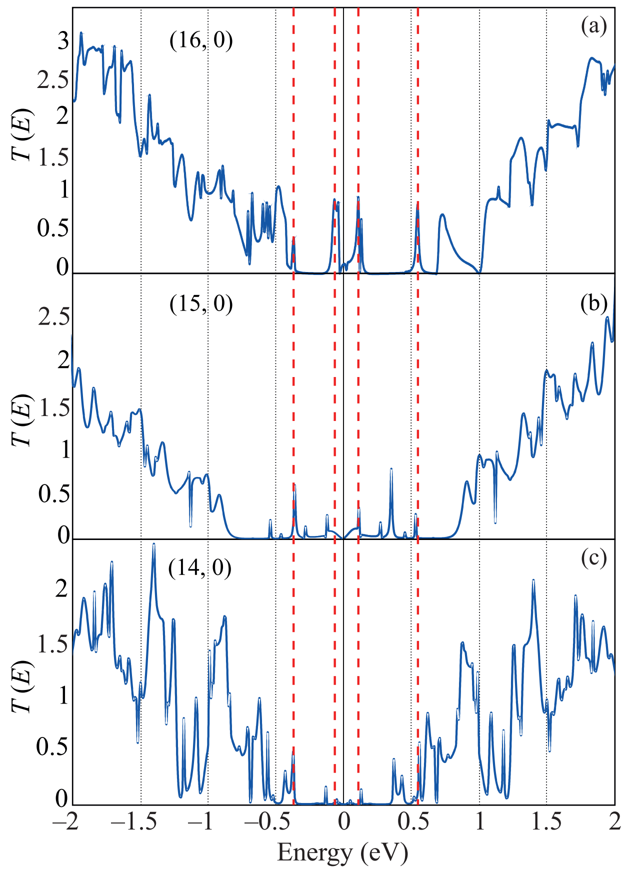

Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимости коэффициента прохождения как функции энергии для структур графен-УНТ-графен с УНТ: (a) – (16, 0); (b) – (15, 0); (c) – (14, 0). Красными пунктирными линиями (для наглядности) обозначены максимумы значений коэффициента прохождения для УНТ (16, 0) вблизи энергии Ферми

напряжений, чем на примере наноленты, на основе которой они были сконструированы [26]. Следует ожидать, что транспортные свойства в данных наноустройствах будут реагировать и на возбуждение носителей светом на резонансных частотах (из валентной зоны в зону проводимости), как это происходит в перфорированных биграфеновых структурах [27]. Кроме того, особенности атомной геометрии наноструктур могут приводить к возникновению нелинейных эффектов, по аналогии с двухзонными структурами [28], наноструктурами на перфорированных двухслойных графеновых нанолентах и дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ) [26, 29].

Выводы. В представленной работе были предложены новые латеральные графен-УНТ-графен наноструктуры, основанные на имеющихся экспериментальных наблюдениях [16]. С помощью приближения SCC-DFTB было изучено влияние образования УНТ в центральной области графена на электронные и транспортные характеристики такого типа систем. На основе полученных данных было показано образование максимумов коэффициента прохождения в зависимости от диаметра УНТ, что соответствует образованию новых проводящих каналов в предложенных гибридных структурах графен-УНТ-графен. Результаты моделирования объясняют неоднородность проводящих свойств графеновых наноструктур, получаемых методами электронной литографии и лазерной абляции, а также показывают перспективность использования исследуемой резонансной нелинейности в наноустройсвах, основанных на рассмотренных графен-УНТ-графен латеральных структурах.

Авторы благодарят профессора, Филиппа Ламбина, д.ф.-м.н. Александра Геннадьевича Квашнина и Захара Ивановича Попова за плодотворное обсуждение работы.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект # 01201253304). Часть расчетов выполнена с использованием ресурсов Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук (МСЦ РАН).

1. K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim, Proc. Natl. Acad. Sci. **102**, 10451 (2005).
2. S. Iijima, Nature **354**, 56 (1991).
3. D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, and K. S. Novoselov, Science **323**, 610 (2009).
4. R. R. Nair, W. Ren, R. Jalil, I. Riaz, V. G. Kravets, L. Britnell, P. Blake, F. Schedin, A. S. Mayorov, S. Yuan, M. I. Katsnelson, H.-M. Cheng, W. Strupinski, L. G. Bulusheva, A. A. Okotrub, I. V. Grigorieva, Small **6**, 2877 (2010).
5. C. Gómez-Navarro, J. C. Meyer, R. S. Sundaram, A. Chuvilin, S. Kurasch, M. Burghard, K. Kern, and U. Kaiser, Nano Lett. **10**, 1144 (2010).
6. L. Tapasztó, G. Dobrik, P. Lambin, and L. P. Biró, Nat. Nanotechnol. **3**, 397 (2008).
7. K. Xia, H. Zhan, and Y. Gu, Procedia IUTAM **21**, 94 (2017).
8. https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1529856 /FULLTEXT01.pdf.
9. I. Silvestre, A. W. Barnard, S. P. Roberts, P. L. McEuen, and R. G. Lacerda, Appl. Phys. Lett. **106**, 153105 (2015).
10. B. Terrés, L. A. Chizhova, F. Libisch, J. Peiro, D. Jörger, S. Engels, A. Girschik, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. V. Rotkin, J. Burgdörfer, and C. Stampfer, Nat. Commun. **7**, 11528 (2016).
11. А. С. Колесникова, И. В. Кириллова, Г. А. Барегамян, Л. Ю. Коссович, Вестник Самарского Государственного Технического Университета Серия "Физико-Математические Науки" **22**, 574 (2018).
12. Z. Yu, Y. Feng, D. Feng, and X. Zhang, Phys. Chem. Chem. Phys. **22** 337 (2019).
13. J. Joseph, P. R. Munda, D. A. John, A. M. Sidpara, and J. Paul, Mater. Res. Express **6**, 085617 (2019).
14. R. Zhang, Q. Wen, W. Qian, D. S. Su, Q. Zhang, and F. Wei, Adv. Mater. **23** 3387 (2011).
15. D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, and M. Prato, Chem. Rev. **106**, 1105 (2006).
16. Y. Zhu, L. Li, C. Zhang, G. Casillas, Z. Sun, Z. Yan, G. Ruan, Z. Peng, A.-R. O. Raji, C. Kittrell, R. H. Hauge, and J. M. Tour, Nat. Commun. **3**, 1225 (2012).
17. M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai, and G. Seifert, Phys. Rev. B **58** 7260 (1998).
18. A. Pecchia and A. D. Carlo, Rep. Prog. Phys. **67**, 1497 (2004).
19. D. S. Fisher and P. A. Lee, Phys. Rev. B **23**, 6851 (1981).
20. K. N. Kudin, G. E. Scuseria, and B. I. Yakobson, Phys. Rev. B **64**, 10 (2001).
21. X. Xie, L. Ju, X. Feng, Y. Sun, R. Zhou, K. Liu, S. Fan, Q. Li, and K. Jiang, Nano Lett. **9**, 2565 (2009).
22. J.-W. Liu, J. Xu, Y. Ni, F.-J. Fan, C.-L. Zhang, and S.-H. Yu, ACS Nano **6**, 4500 (2012).
23. M. Quintana, M. Grzelczak, K. Spyrou, M. Calvaresi, S. Bals, B. Kooi, G. van Tendeloo, P. Rudolf, F. Zerbetto, and M. Prato, J. Am. Chem. Soc. **134**, 13310 (2012).
24. G. Li, A. Luican, J. M. B. Lopes dos Santos, A. H. C. Neto, A. Reina, J. Kong, and E. Y. Andrei, Nat. Phys. **6**, 109 (2010).
25. M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, and P. Kim, Phys. Rev. Lett. **98**, 206805 (2007).
26. В. А. Демин, Д. Г. Квашнин, П. Ванчо, Г. Марк, Л. А. Чернозатонский, Письма в ЖЭТФ **112**, 319 (2020).
27. L. A. Chernozatonskii, A. A. Artyukh, A. G. Kvashnin, and D. G. Kvashnin, Appl. Mater. Interfaces **12**, 55189 (2020).
28. И. Л. Дричко, И. Ю. Смирнов, А. К. Бакаров, А. А. Быков, А. А. Дмитриев, Ю. М. Гальперин, Письма в ЖЭТФ **112**, 54 (2020).
29. М. М. Глазов, Е. Л. Ивченко, Письма в ЖЭТФ **113**, 10 (2021).