

Министерство образования и науки Российской Федерации  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра радиофизики и нелинейной динамики

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОВОДИМОСТИ НАНОТРУБКИ С ДЕФЕКТОМ  
СТОУНА-УЭЙЛСА ПО ФОРМЕ G ПОЛОСЫ**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студента 4 курса 421 группы  
направления 03.03.03 «Радиофизика»  
Герасина Дмитрия Алексеевича

Научный руководитель  
проф., д.ф.-м.н., доцент  
должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Г.Н. Тен  
инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой  
проф., д.ф.-м.н., проф.  
должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

В.С. Анищенко  
инициалы, фамилия

Саратов, 2016 год

## Введение.

Углеродные нанотрубки в качестве альтернативного материала полупроводниковой электроники представляют большой интерес благодаря прямой зависимости их электронных свойств от структурных параметров [1–3]. Было показано, что тип проводимости идеальной одностенной углеродной нанотрубки (ОУНТ) зависит от её хиральности  $(n, m)$ , т.е. группы симметрии. Если  $n-m=3q$ , где  $q$  – целое число, то ОУНТ обладает металлическими свойствами, если же  $n-m \neq 3q$ , то нанотрубка является полупроводником и обладает запрещённой зоной, размер которой обратно пропорционален диаметру ОУНТ [4,5].

В связи с этим особый интерес вызывает возможность управлять свойствами ОУНТ на атомарном уровне за счёт локального изменения геометрии, например, введения дефектов, меняющих хиральность трубки в процессе её роста, что открывает широчайшие возможности для наноэлектроники [6].

Одним из методов, с помощью которого можно надёжно определить тип проводимости углеродных нанотрубок на диэлектрических подложках в процессе изготовления функциональных элементов наноэлектроники, является колебательная спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света [5]. С использованием методов конфокальной, а также ближнепольной спектроскопии КР появляется возможность изучения гетеропереходов в нанотрубках при локализации дефекта (переходного участка) вплоть до 20 нм [7–11].

Моделирование гетероперехода в нанотрубках путём введения в гексагональную структуру топологических дефектов было предложено группой L.Chico в 1996 г. [12]. В дальнейшем было показано, что все возможные гетеропереходы в нанотрубке реализуются различным сочетанием пента- и гептагональных элементарных ячеек дефекта [13]. Наибольший интерес представляет комбинация дефектов из двух пента- и двух

гептагональных колец, расположенных друг напротив друга (дефект Стоуна–Уэйлса), при котором происходит изгиб нанотрубки. В этом случае достаточно всего одного

или нескольких таких дефектов, чтобы образовать молекулярный гетеропереход металл-полупроводник. Очевидно, что для целенаправленного использования свойств однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) с топологическими дефектами важно знать, как спектральные свойства ОУНТ зависят от числа, расположения и характера дефектов.

Отметим, что нет детального рассмотрения влияние дефекта Стоуна–Уэйлса на структуру G и D полос ОУНТ в области гетероперехода, что важно знать для понимания поведения свойств нанотрубок в присутствии одиночных дефектов, когда масштабы формируемых на основе молекул функциональных устройств будут приближаться к масштабам дефектов [14].

В данной работе методом конфокальной спектроскопии КР проведена визуализация гетероперехода с разрешением порядка 1.5 мкм в нанотрубке, выращенной на диэлектрической подложке, и исследовано влияние дефектов на спектры КР ОУНТ в области G и D полос.

Основная цель работы – выявить связь спектральных особенностей со свойствами нанотрубки (полупроводник, металл).

Для этого необходимо решить следующие задачи:

- выполнить моделирование фрагментов стенки ОУНТ, не содержащей и содержащей дефект Стоуна–Уэйлса, а также двух пента- и двух гептагональных колец;
- проанализировать спектры КР рассматриваемых молекулярных фрагментов;
- определить характерные особенности влияния дефектов на линию G спектра КР ОУНТ.

Полученные результаты могут быть использованы для диагностики типа гетероперехода в нанотрубке.

ВКР состоит из введения, 2-х разделов, заключения и списка литературы, содержащего 37 ссылок. Общий объём ВКР составляет 34 стр.

Названия разделов: 1. Топологические дефекты в углеродной нанотрубке (обзор литературы); 2. Влияние топологических дефектов на структуру G полосы однослойной углеродной нанотрубки.

ВКР носит теоретический характер, предметом исследования являются: фрагменты углеродной нанотрубки с дефектами. Второй раздел содержит анализ результатов компьютерного эксперимента. Расчёты были выполнены методом DFT с помощью программы Gaussian-09 и набора базисных функций 6-31g(d,p) [15].

**Основное содержание работы.** В первом разделе даны основные характеристики углеродных нанотрубок (хиральность, диаметр, виды конфигураций). Ранее было показано, что тип проводимости идеальной одностенной углеродной нанотрубки (ОУНТ) зависит от её хиральности ( $n, m$ ), т.е. группы симметрии. Если  $n-m=3q$ , где  $q$  – целое число, то ОУНТ обладает металлическими свойствами, если же  $n-m \neq 3q$ , то нанотрубка является полупроводником и обладает запрещённой зоной, размер которой обратно пропорционален диаметру ОУНТ.

В связи с этим особый интерес вызывает возможность управлять свойствами ОУНТ на атомарном уровне за счёт локального изменения геометрии, например, введения дефектов, меняющих хиральность трубки в процессе её роста, что открывает широчайшие возможности для наноэлектроники.

Рассмотрены виды топологических дефектов, дана их классификация. Топологические дефекты в углеродной нанотрубке могут быть точечными или

линейными. Точечные дефекты деформируют только локальную область слоя и могут быть добавлены в уже сформировавшиеся графеновые слои. Линейные топологические дефекты формируются только в процессе роста слоя.

Значительное внимание в исследованиях уделяется дефекту Стоуна–Вэлса — комбинированному дефекту 5-7-7-5, благодаря которому возможна пластическая деформация углеродных нанотрубок.

В 3-м параграфе представлен метод КР света (или рамановская спектроскопия), являющийся эффективным методом изучения состава и строения веществ. Показано, что одностенные углеродные нанотрубки обладают уникальным спектром, основными особенностями которого являются расщепление тангенциальной моды вследствие наличия циркулярной периодичности, появление радиальных «дыхательных» мод в акустической области спектра с частотами, зависящими от диаметра нанотрубок, и высокая интенсивность сигнала КР, обусловленная резонансным характером рассеяния. Спектр комбинационного рассеяния углеродной нанотрубки имеет несколько характерных и уникальных черт. Во-первых, это G-полоса, связанная с оптическими колебаниями двух смежных атомов углерода в решетке нанотрубки. Для полупроводниковых нанотрубок это полоса имеет явную дублетную структуру. Причем один из пиков ( $G^+$ ) вызван колебаниями атомов вдоль оси нанотрубки (LO мода), другой, более слабый по интенсивности и имеющий меньшую частоту пик  $G^-$ , связан с колебаниями в перпендикулярных оси направлениях (TO мода). В спектре КРС металлических нанотрубок наблюдается несколько иная картина.  $G^+$  пик отождествляют с TO модой, а LO мода имеет более низкую частоту, что вызвано сильным электрон-фононным взаимодействием и аномалией Кона.

**Во втором разделе** выполнен анализ вычисленных спектров КР фрагментов ОУНТ в области гетероперехода. Были рассмотрены три типа дефектов – дефект Стоуна-Уэйлса в виде сочленённых между собой 2-х пентагональных и 2-х гептагональных ячеек решётки, наличие которых

приводит к изменению её хиральности, т.е. образованию постоянного изгиба, и двух дефектов в виде сочленённых между собой или 2-х пента- или 2-х гептагональных колец, приводящих к искажению нанотрубки – возникновению соответственно выпуклостей и седловидных поверхностей на трубке (рис.). два другие – LO и TO колебания полупроводниковой нанотрубки. Кроме того, для сравнения были выполнены расчёты спектров КР двух сочленённых колец азулена (молекулярная структура дефекта Стоуна-Уэйлса) и фрагмента стенки нанотрубки, непосредственно прилегающего к дефекту.

Показано, что в области гетероперехода наблюдаются 4 колебания, два из которых характеризуют продольные и радиальные колебания металлической, а

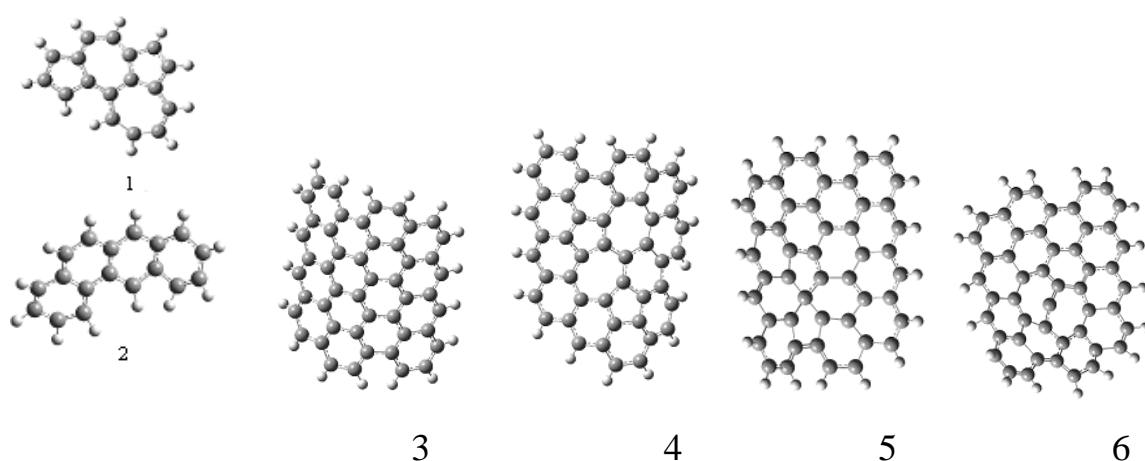


Рис. Молекулярные диаграммы дефекта Стоуна-Уэйлса (1), фрагментов стенки ОУНТ без дефектов (2; 3), фрагменты ОУНТ с дефектами Стоуна-Уэйлса (4), двух пента- (5) и гептагональных (6) ячеек

Сравнение спектров КР фрагментов ОУНТ без дефекта и с дефектом Стоуна-Уэйлса показывает, что основное отличие спектров в области нахождения G полосы заключается в следующем:

- в области нахождения  $G^+$  компоненты проявляется линия, отвечающая колебанию с частотой  $1660\text{ см}^{-1}$ , форма которого определяется изменениями длин связей пентагональной ячейки дефекта;

- в области нахождения  $G^-$  компоненты проявляется сильная по интенсивности линия, отвечающая колебанию с частотой  $1570 \text{ см}^{-1}$ , форма которого определяется изменением длины связи, общей для гептагональных колец;
- продольные и радиальные колебания металлической и полупроводниковой трубок заданной хиральности являются характеристичными по частоте и интенсивности; их значения лишь на несколько обратных сантиметров ниже соответствующих значений по сравнению с частотами LO и TO в случае отсутствия дефекта;
- присутствие дефекта Стоуна-Уэйлса мало влияет на форму компоненты  $G^+$ , увеличивая, главным образом, её интенсивность; должен наблюдаться лишь небольшой сдвиг максимума полосы компоненты в высокочастотную область;
- более существенное влияние дефект оказывает на форму компоненты  $G^-$  – полоса становится асимметричной и максимум её огибающей сдвигается в низкочастотную область.

Всё эти характерные изменения присутствуют в спектрах КР углеродной нанотрубки, выращенной экспериментально при химическом осаждении из метана. Частотные смещения и формы полос компонент  $G^+$  и  $G^-$ , определённые методом конфокальной спектроскопии, количественно и качественно совпадают с характерными изменениями частот и форм полос компонент  $G^+$  и  $G^-$ , полученными на основе расчётов спектров КР нанотрубки при наличии у неё дефекта, влияющего на её хиральность. Это подтверждает экспериментальные предположения, сделанные на основе конфокальной спектроскопии, о том, что в процессе роста нанотрубки изменилась её хиральность и тип проводимости. Принимая во внимание характеристичность LO и TO колебаний по частоте и интенсивности для трубок разной проводимости, можно утверждать, что введение дефекта в виде

пентагональных ячеек приводит к доминированию металлических свойств нанотрубок.

В случае дефекта, определяемого введением гептагональных ячеек, характерные закономерности влияния на спектр таковы:

- в спектральной области полосы  $G^-$  появляются линии, отвечающие колебаниям с частотами 1576, 1567, 1562  $\text{см}^{-1}$ , формы которых содержат изменения длин связей семичленного кольца дефекта;
- формы колебаний с частотами 1662 и 1612  $\text{см}^{-1}$  отвечают продольному и радиальному колебаниям нанотрубки, обладающей полупроводниковыми свойствами;
- другие активные колебания являются результатом взаимодействия колебаний гексагональных и гептагональных ячеек.

Следовательно, введение дефекта в виде гептагональных ячеек приводит к проявлению полупроводниковых свойств нанотрубки.

В области 1350-1400  $\text{см}^{-1}$ , как и в случае дефекта Стоуна-Уэйлса, проявляется ряд линий средней интенсивности, для которых формы формирующих их колебаний являются смешанными и содержат изменения длин связей и валентных углов молекулярных (пента- или гептагональных) структур дефекта.

Таким образом, на основе анализа спектров КР можно утверждать, что введение в нанотрубку дефектов в виде 2-х пентагональных или 2-х гептагональных ячеек, не изменяющих хиральность трубки, приводит к изменению (увеличению или уменьшению) проводимости типа металл-металл или полупроводник-полупроводник.

## Заключение



1. Выполнен анализ спектров КР изолированного молекулярного фрагмента стенки ОУНТ без дефекта и включающего дефекты Стоуна-Уэйлса, двух пентагональных и двух гептагональных ячеек.

2. Сравнение результатов влияния топологических дефектов на спектр КР нанотрубки показывает, что дефекты одинаковой структуры приводят также к одинаковому влиянию на колебательный спектр и форму полосы G независимо от их сочетания с другими по структуре дефектами. Если дефект состоит из пентагональных ячеек (одной или нескольких), то в спектре КР наблюдается появление дополнительной линии (линий) в области выше компоненты  $G^+$  и отстоящей от неё на  $\sim 2-30 \text{ см}^{-1}$ . Такой дефект практически не влияет на форму полосы компоненты  $G^+$  в спектре трубки и не меняет металлический тип нанотрубки.

3. Если дефект представлен двумя гептагональными ячейками, то в коротковолновой области спектра КР относительно полосы G проявляется несколько линий сильной интенсивности, отвечающих колебаниям СС связей дефекта. Эти линии расположены ниже пика полосы G на  $30-40 \text{ см}^{-1}$  и оказывают значительное влияние на форму полосы компоненты  $G^-$ , которая принимает широкий асимметричный вид, что характеризует полупроводниковый тип нанотрубки.

4. Для нанотрубки с дефектом Стоуна-Уэйлса в спектре КР линии дефекта проявляются и справа, и слева от полосы G. Как показывает расчёт и интерпретация этих линий, наблюдается небольшое смещение пика  $G^+$  в высокочастотную область спектра, не оказывающее существенного влияния на форму полосы компоненты  $G^+$ , и, напротив, присутствие дефекта приводит к уширению и асимметричному виду полосы компоненты  $G^-$ .

#### **Библиографические ссылки:**

1. Yao Z., Postma H. W. C., Balents L., Dekker C. // *Nature*. 1999. V. 402. P. 273.
2. Lee J.U., Gipp P.P., Heller C.M. // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85. № 1. P. 145.
3. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. М.: Бином, 2006. 293 с.
4. Елецкий А.В. // *Успехи физ. наук*. 1997. Т. 167. № 9. С. 955.
5. Saito R., Hofmann M., Dresselhaus G., Jorio A., Dresselhaus M.S. // *Adv. in Phys.* 2011. V. 60. P. 413.
6. Bandow S., Asaka S., Saito Y., Rao A.M., Grigorian L., Richter E., Eklund P.C. // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 80. P. 3779.
7. Ouyang M., Huang J.-L., Cheung C.L., Lieber C.M. // *Science*. 2001. V. 291. P. 97.
8. Telg H., Fouquet M., Maultzsch J., Wu Y., Chandra B., Hone J., Heinz T.F., Thomsen C. // *Phys. Stat. Sol. B*. 2008. V. 245. P. 2189.
9. Rodriguez R.D., Toader M., Sheremet E., Müller S., Gordon O.D., Yu H., Schulz S.E., Hietschold M., RT Zahn D. // *Nanoscale Res. Lett.* 2012. V.7. P. 682.
10. Anderson N., Hartschuh A., Novotny L. // *Nano Lett.* 2007. V. 7. P. 577.
11. Doorn S.K., O'Connell M.J., Zheng L., Zhu Y.T., Huang S., Liu J. // *Phys. Rev. Lett.* 2005. V. 94. P. 016802.
12. Chico L., Crespi V.H., Benedict L.X., Louie S.G., Cohen, M.L. // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 76. P. 971.
13. Wuming Z., Rosen A., Bolton K. // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 128. P. 124708.
14. Chang X., Feng C., Fa W., Chen W. // *Phys. Scripta*. 2013. V. 88. P. 5705.
15. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. *Gaussian 09*. Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009. 394 p.