

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

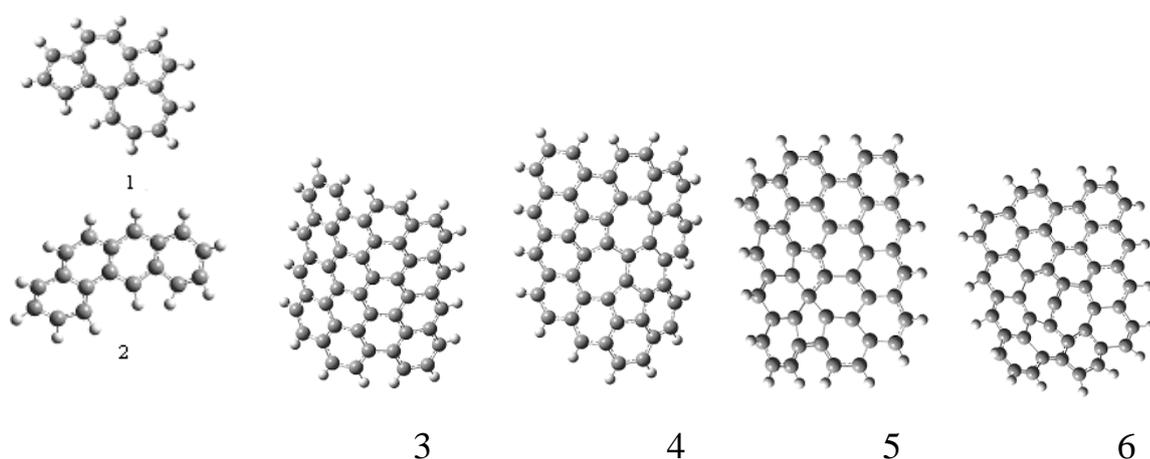


Рис. Молекулярные диаграммы дефекта Стоуна-Уэйлса (1), фрагментов стенки ОУНТ без дефектов (2; 3), фрагменты ОУНТ с дефектами Стоуна-Уэйлса (4), двух пента- (5) и гептагональных (6) ячеек

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 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 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 см^{-1} , формы которых содержат изменения длин связей семичленного кольца дефекта;
- формы колебаний с частотами 1662 и 1612 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 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.