

Электронная и дырочная подвижность в углеродных гибридных структурах

© О.Е. Глухова^{1,2}, М.М. Слепченков¹, А.А. Петрунин^{1,¶}

¹ Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012 Саратов, Россия

² Первый московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, 119048 Москва, Россия

¶ E-mail: sacha.petrynin@gmail.com

Поступила в Редакцию 10 июля 2024 г.

В окончательной редакции 21 октября 2024 г.

Принята к публикации 23 декабря 2024 г.

В рамках теории функционала плотности проводится исследование влияния топологических особенностей на подвижность электронов и дырок в гибридных графен-нанотрубных структурах, где вертикально ориентированная нанолента типа „кресло“ ковалентно присоединена к боковой поверхности одностенной нанотрубки типа „зигзаг“. Под топологическими особенностями понимается диаметр нанотрубки и ширина наноленты. Установлено, что увеличение диаметра нанотрубки с 6.26 до 12.52 Å приводит к росту подвижности электронов в гибридных структурах более чем в 50 раз. При увеличении ширины наноленты с 9.81 до 22.17 Å и фиксированном диаметре нанотрубки (12.52 Å) подвижность электронов в гибридных структурах также возрастает, но только в ~ 1.5 раза.

Ключевые слова: подвижность носителей заряда, эффективная масса, деформационный потенциал, графен-нанотрубные структуры.

DOI: 10.61011/FTR.2024.12.59829.6872

1. Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ), графен и графеновые наноленты (ГН) за последние десятилетия нашли широкое применение в различных областях электроники благодаря своим уникальным свойствам, таким как механическая прочность и химическая стабильность, обеспечивающие длительный режим работы устройства и высокие показатели электропроводимости и плотности тока эмиссии [1–6]. Одной из перспективных областей применения УНТ и графена является автоэмиссионная электроника. В работе [7] показано, что объемный полевой эмиттер на основе графена обеспечивает стабильную эмиссию электронов в течение 60 ч при токе 3.3 мА (плотность тока 209.78 мА/см²). В другой работе [8] представлена рентгеновская трубка с холодным катодом на основе УНТ, который имеет чрезвычайно высокую плотность тока 152 А/см² (соответствует току 106.4 мА) и длительный срок службы при стабильной работе в течение 100 000 снимков. При этом холодные катоды на основе УНТ являются низковольтными и характеризуются малым диаметром электронного пучка [9]. Не менее перспективным является использование УНТ и графена при создании транзисторных устройств. Так, в работе [10] предложен полевой транзистор на основе гибридного материала „графен + MoS₂“ и показано, что подвижность носителей заряда в нем в ~ 10 раз (~ 100 см²/(В⁻¹ · с⁻¹)) выше по сравнению с подвижностью носителей в монослое сульфида молибдена MoS₂. Полевые транзисторы с МДП-структурой на основе УНТ применяются при формировании битовых ячеек

статической памяти со сверхнизким энергопотреблением для последующего использования в радиационно-опасных низкоорбитальных средах, где ресурсы электропитания ограничены [11].

Успешное применение УНТ и графена в различных приложениях электроники создало предпосылки к разработке гибридных материалов УНТ-графен, характеризующихся улучшенными свойствами по сравнению с их структурными составляющими [12–21]. В частности, в работе [12] показано, что гибридные пленки УНТ-графен демонстрируют коэффициент усиления поля 5750 и эмиссионный ток 80 мА (плотность тока 160 мА/см²), что превышает одноименные показатели индивидуальных одностенных УНТ (ОУНТ) и графеновых пленок. Полученные в работе [13] бесшовные гибридные структуры УНТ-графен характеризуются плотностью тока 236 мА/см² и коэффициентом усиления поля ~ 41315 при величине поля включения 0.45 В/мкм. Экспериментально установлено, что микрополости наноструктурированного углерода, состоящего из фрагментов ОУНТ и графена, обеспечивают устойчивый ток величиной ~ 2 мА (плотность тока ~ 112 мА/см²) при приложенном поле < 2 В/мкм [14].

Одним из многообещающих применений гибридного наноматериала УНТ-графен являются гибкие и растяжимые электроды. Гибридная структура, сочетающая ОУНТ металлического типа проводимости и графен, сохраняет высокую электропроводность при значительных деформациях [15–17]. Гибридные пленки УНТ-графен [18] имеют более низкое поверхностное сопротивление (420 Ом · квадрат⁻¹), чем пленки на

основе одного графена ($2.15 \text{ кОм} \cdot \text{квадрат}^{-1}$). Улучшение электропроводных свойств гибридных графен-нанотрубных наноматериалов обусловлено низким контактным сопротивлением графен-УНТ, обусловленным π – π -взаимодействиями между графеном и нанотрубкой. Создаваемые на основе полностью углеродных структур полевые транзисторы имеют ряд уникальных преимуществ над полевыми транзисторами на основе других наноматериалов. Например, в работе [19] сообщается о разработке транзисторов на основе монослойного графена и УНТ на гибких подложках. Авторы обнаружили, что контактное сопротивление УНТ-графен в 100 раз ниже, чем УНТ-золото, при этом наблюдалось 20-кратное увеличение подвижности носителей в этих структурах по сравнению с материалом УНТ-золото (до $81 \text{ см}^2/(\text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1})$), а изменение сопротивления пленок УНТ-графен при растяжении на 50% составило 36%.

Для того чтобы установить механизм изменения электропроводящих и эмиссионных характеристик гибридных пленок УНТ-графен по сравнению с индивидуальными нанотрубкой и графеном, необходимо проводить исследования методами *ab initio*, позволяющие учесть квантовую природу возникающих физических явлений и эффектов. Важной задачей является выявление топологических особенностей графена и УНТ в составе гибридного материала, которые оказывают наибольшее влияние на величину подвижности. Подобные исследования проводились для гибридной наноструктуры на основе УНТ (8,0) и графенового фрагмента, ковалентно присоединенного к боковой поверхности нанотрубки [20,21]. В работе [21] для этой структуры получены численные оценки подвижности электронов ($2250 \text{ см}^2/(\text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1})$). Однако авторами не поясняется, каким образом были получены эти результаты, что не позволяет дать их физическую интерпретацию. Других работ, где проводилась бы численная оценка подвижности носителей зарядов в гибридных графен-нанотрубных структурах, обнаружено не было.

Цель данной работы — выявление закономерностей подвижности носителей заряда в гибридных структурах ОУНТ/ГН в зависимости от топологических параметров ОУНТ и ГН, входящих в состав этих структур. В качестве объекта исследования выбрана 1D-гибридная структура, образованная одностенной трубкой и графеновой нанолентой, присоединенной ковалентно к боковой поверхности трубки. Диаметр трубок находится в диапазоне от 6.264 до 12.529 Å, ширина ГН — в диапазоне от 9.81 до 22.17 Å.

2. Методы исследования

Моделирование гибридных наноструктур проводилось с помощью теории функционала плотности (DFT) в рамках приближения обобщенного градиента (GGA) в формулировке Пердю, Бурке и Эрнзерхофа (PBE) в программном пакете SIESTA (version 4.1.5) [22]. Для оценки

энергии взаимодействия листов графена и углеродных трубок применялись псевдопотенциалы с базисным набором типа DZP (двойная ξ плюс поляризация) [23]. При нахождении равновесной атомной конфигурации суперъячеек интегрирование в обратном пространстве по первой зоне Бриллюэна было выполнено методом Монхорст–Пака с разбиением сетки на 16 точек вдоль оси трансляции. При расчете зонной структуры использовалось более точное разбиение на 200 точек. Отсечка для кинетической энергии составляла 600 Р (Ридберг) Ry, сходимости по величине силы не превышала 0.001 эВ/Å .

Для расчета подвижности носителей заряда использовалась формула, полученная для 1D-структур [24] в рамках теории деформационного потенциала Бардина и Шокли [25], разработанной для оценки подвижности носителей заряда кристаллов:

$$\mu_{\beta}^{1D} = \frac{e\hbar^2 C_{1D}^{\beta}}{(2\pi k_{BT})^{1/2} m^{*3/2} E_{\beta}^2}, \quad (1)$$

где \hbar — приведенная постоянная Планка, k_B — постоянная Больцмана, T — температура, C_{1D}^{β} — константа упругости, E^{β} — деформационный потенциал, m^* — эффективная масса носителей заряда (дырок либо электронов).

Константа упругости C_{1D}^{β} характеризует взаимодействие электронов с фононами и определяется при растяжении и сжатии суперъячейки наноструктуры согласно формуле

$$C_{1D}^{\beta} = \frac{1}{l_0} \frac{\partial^2 E}{\partial (\partial l/l_0)^2}, \quad (2)$$

где E — полная энергия, l_0 — вектор трансляции 1D-структуры. Величина $\partial l/l_0$ задает растяжение (в 1.0025 и 1.005 раз) и сжатие (в 0.995 и 0.9975 раз) суперъячейки структуры вдоль вектора трансляции.

Деформационный потенциал E^{β} задается следующим образом:

$$E^{\beta} = \frac{\Delta V_i}{\Delta l/l_0}, \quad (3)$$

где ΔV_i — изменение энергии i -й подзоны при растяжении и сжатии суперъячейки $\Delta l/l_0$ вдоль направления β .

Эффективная масса носителей заряда m^* определяется как

$$m^* = \frac{\hbar^2}{(d^2 E)/(dk^2)}. \quad (4)$$

Для того чтобы вычислить $(d^2 E)/(dk^2)$, из рассчитанной зонной структуры выделяется нижняя подзона зоны проводимости (дно зоны проводимости) и верхняя подзона валентной зоны (потолок валентной зоны). К каждой из двух выделенных подзон применяется параболическая интерполяция, что является необходимым условием при вычислении изотропного переноса носителей заряда [24,25]. Вторая производная $(d^2 E)/(dk^2)$ вычисляется вблизи точки Γ в зонной структуре, при

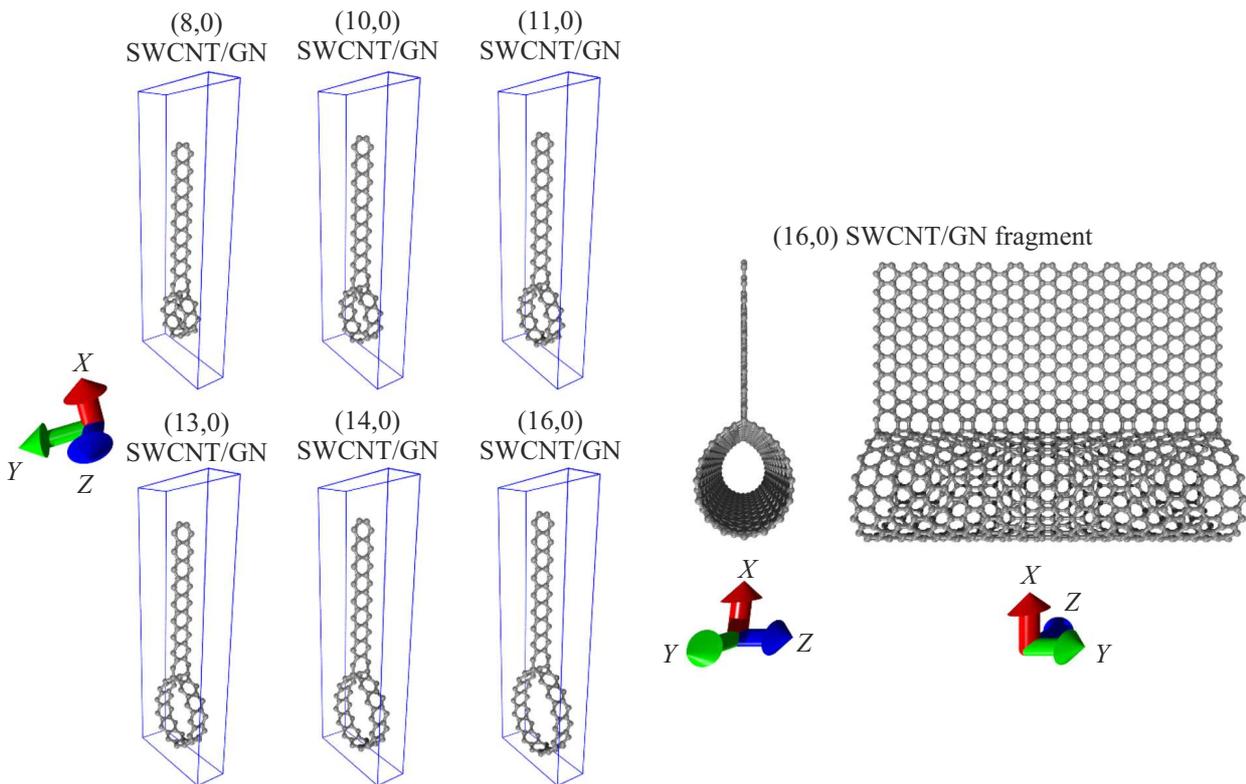


Рис. 1. Равновесные конфигурации суперрешечек гибридных структур ОУНТ/ГН с нанотрубками различной хиральности и нанолентами фиксированной ширины (22.17 Å), а также расширенный фрагмент графен-нанотрубной 1D-структуры, состоящий из нескольких суперрешечек (16,0) ОУНТ/ГН. (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

этом эффективная масса электронов m_e^* вычисляется по нижней подзоне зоны проводимости, а эффективная масса дырок m_h^* — по верхней подзоне валентной зоны.

Вычисление подвижности носителей заряда в гибридных структурах ОУНТ/ГН производилось по следующему алгоритму:

- получение равновесной атомистической конфигурации гибридной структуры ОУНТ/ГН;
- вычисление эффективной массы носителей заряда m^* гибридной структуры ОУНТ/ГН;
- растяжение и сжатие суперрешечки гибридной структуры ОУНТ/ГН. Для каждой суперрешечки исследуемой структуры рассматривалось 4 различных случая деформации вдоль направления вектора трансляции: сжатие в 0.995 и 0.9975 раз, растяжение в 1.0025 и 1.005 раз;
- вычисление полной энергии каждой из рассматриваемых суперрешечек гибридной структуры ОУНТ/ГН. Расчет константы упругости C_{1D}^β ;
- построение для каждой из рассматриваемых суперрешечек гибридной структуры ОУНТ/ГН зонной структуры и определение потолка валентной зоны и дна зоны проводимости. Расчет деформационного потенциала E^β ;
- вычисление подвижности носителей заряда μ_β^{1D} гибридной структуры ОУНТ/ГН по известным значениям m^* , C_{1D}^β , E^β .

3. Результаты

3.1. Построение суперрешечек 1D-структур графен-УНТ

Для построения суперрешечек гибридных структур ОУНТ/ГН использовались ОУНТ с индексами хиральности (8,0), (10,0), (11,0), (13,0), (14,0) и (16,0) полупроводникового типа проводимости. Трубки типа „зигзаг“ были выбраны по причине малого числа атомов в составе их суперрешечек по сравнению с хиральными трубками. Например, суперрешечка (8,4) ОУНТ содержит 112 атома, в то время как суперрешечка самой большой нанотрубки (16,0) среди исследуемых в данной работе содержит всего 64 атома. В процессе построения суперрешечек ГН типа „кресло“ присоединялась к стенке ОУНТ ковалентными связями, образуя октагональное соединение. На рис. 1 показаны равновесные атомные конфигурации построенных суперрешечек гибридных структур ОУНТ/ГН с нанолентами фиксированной ширины (22.17 Å) и расширенный фрагмент структуры, состоящий из нескольких суперрешечек (16,0) ОУНТ/ГН. Хорошо видно, что в процессе образования устойчивого по энергии ковалентного соединения между ГН и ОУНТ нанотрубка сильно вытянулась в направлении оси X, приобретая близкую к эллипсу геометрическую форму

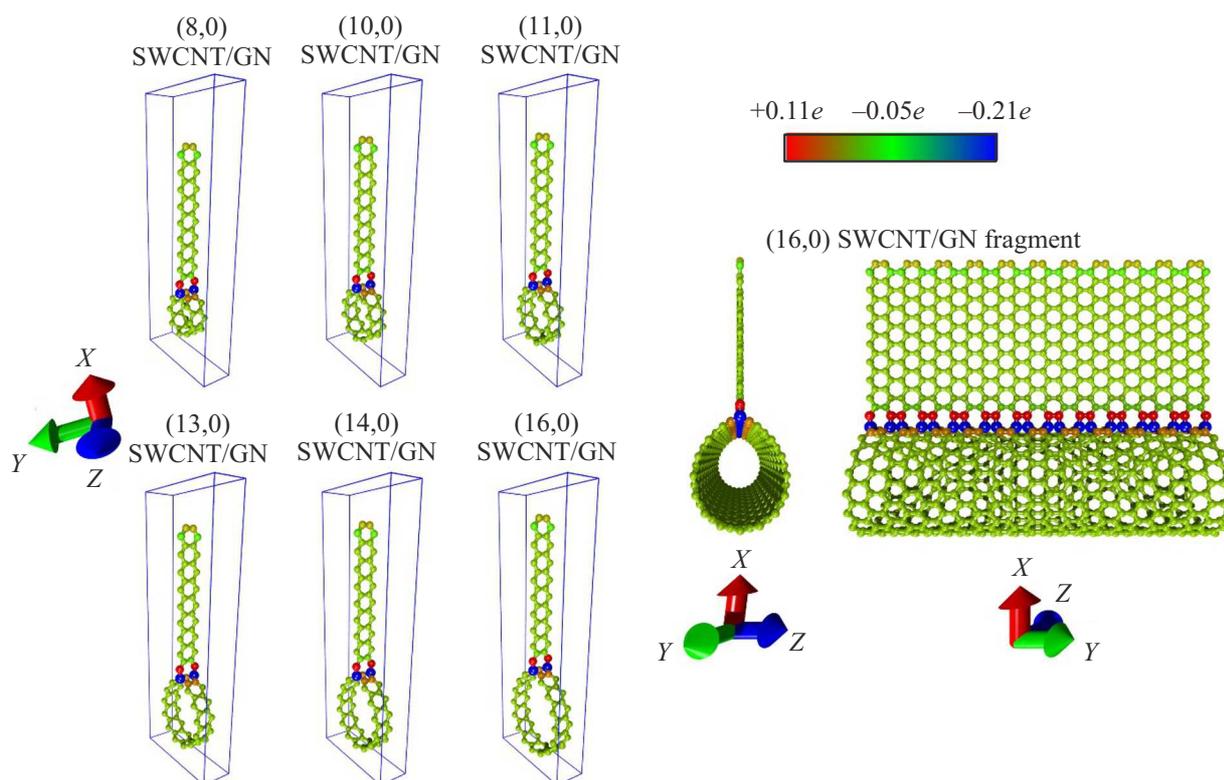


Рис. 2. Распределение плотности электронного заряда по Малликену по атомам суперъячеек гибридных структур ОУНТ/ГН с нанотрубками различной хиральности.

вместо цилиндрической формы у недеформированной нанотрубки. Нами не проводилась пассивация краев наноленты атомами водорода в неперпериодическом направлении (ось X), поскольку углеродные атомы в этом направлении образуют край в форме „кресло“ и, согласно данным работы [26], характеризуются sp -гибридизацией вследствие сильной димеризации, поэтому не содержат ненасыщенных связей.

Вектор трансляции гибридных структур ОУНТ/ГН направлен вдоль оси Y (зеленая ось на рисунке). Длина этого вектора составила 4.294, 4.293, 4.293, 4.292, 4.291, 4.290 Å для гибридных структур с ОУНТ (8,0), (10,0), (11,0), (13,0), (14,0) и (16,0) соответственно. Как можно заметить, вектор трансляции гибридной структуры ОУНТ/ГН уменьшается с ростом диаметра трубки, что, как будет показано далее, связано с возрастанием константы упругости. Таким образом, число атомов для графен-нанотрубных структур с ОУНТ (8,0), (10,0), (11,0), (13,0), (14,0) и (16,0) составило 68, 76, 80, 88, 92, 100 соответственно.

3.2. Влияние диаметра ОУНТ на подвижность носителей заряда в гибридных структурах ОУНТ/ГН

На рис. 2 представлены распределения плотности электронного заряда по Малликену по атомам суперъячеек

гибридных структур ОУНТ/ГН. Как видно из рисунка, наибольший заряд локализуется в области октагонального соединения, при этом на ГН формируется область избыточного положительного заряда (на рисунке представлена красным цветом), а на ОУНТ — область отрицательного заряда (на рисунке представлена синим цветом). Также обращают на себя внимание 2 крайних слоя атомов углерода вдоль направления „кресло“ гексагональной решетки ГН. Атомы на вершине острия ГН (желто-зеленые на рисунке) приобретают суммарный заряд величиной $0.05e$. Атомы соседнего с ними слоя (ярко-зеленые на рисунке) приобретают суммарный заряд величиной $-0.06e$. Все остальные атомы суперъячеек остаются электронейтральными.

Вясним закономерности формирования зонной структуры гибридов ОУНТ/ГН на примере суперъячеек ОУНТ (8,0)/ГН и ОУНТ (16,0)/ГН. На рис. 3 представлены фрагменты зонных структур вблизи уровня Ферми (смещен на графиках в 0эВ) для указанных суперъячеек ОУНТ/ГН, а также для входящих в их состав ОУНТ и ГН. Как можно видеть из рисунка, энергетический профиль валентной зоны и зоны проводимости гибридных структур ОУНТ/ГН формируется из фрагментов энергетических профилей составляющих их ОУНТ и ГН. В частности, можно отметить, что параболическая подзона, являющаяся дном зоны проводимости в зонной структуре ГН (на рисунке выделена

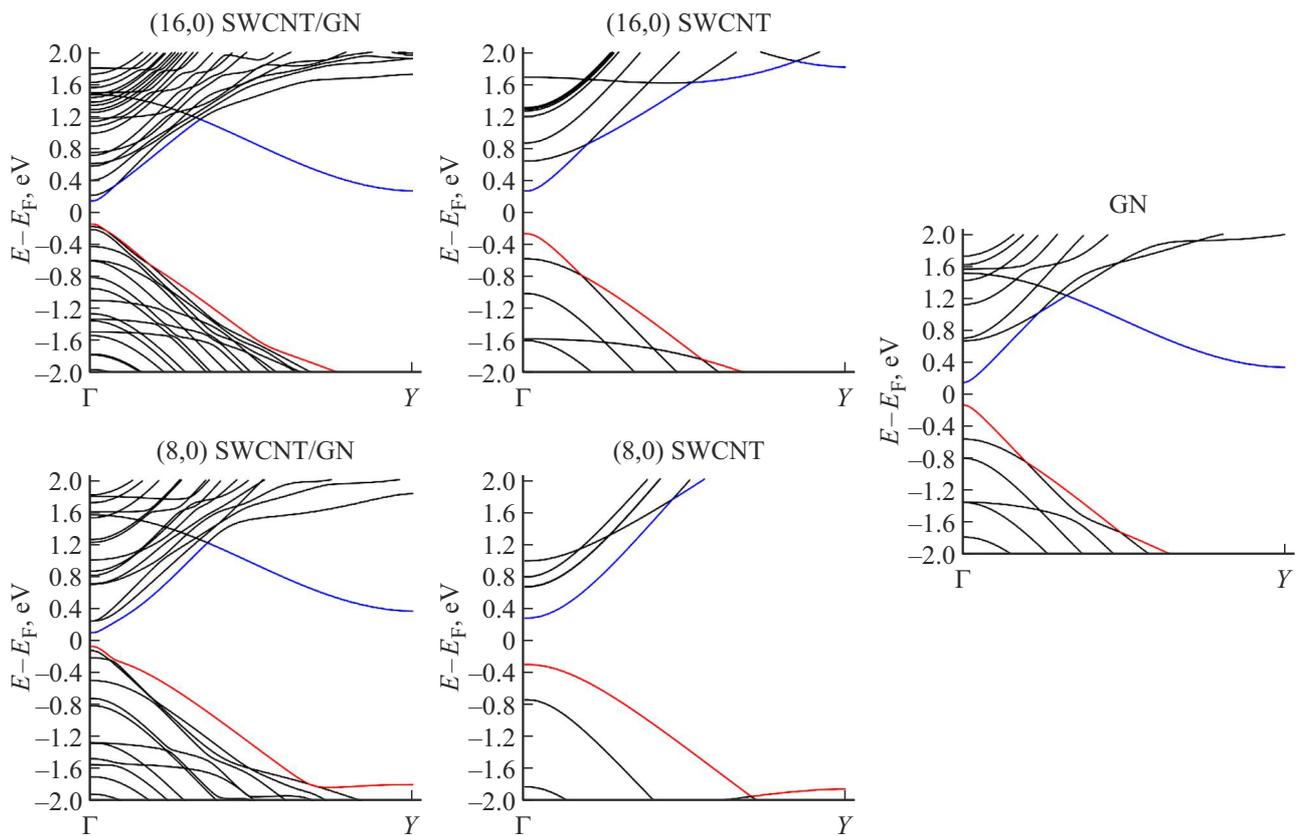


Рис. 3. Фрагменты зонных структур вблизи уровня Ферми E_F (смещен на графиках в 0 эВ) для суперъячеек ОУНТ (8,0)/ГН и ОУНТ (16,0)/ГН, а также входящих в их состав ОУНТ и ГН. Синим цветом показано дно зоны проводимости, красным — потолок валентной зоны. Точка Y соответствует границе первой зоны Бриллюэна.

синим), присутствует на том же месте и в зонной структуре ОУНТ/ГН. Появление этой подзоны приводит к заметному сокращению ширины запрещенной зоны E_g гибридных структур ОУНТ/ГН по сравнению с показателями индивидуальных ОУНТ. Например, для гибридной структуры ОУНТ (16,0)/ГН значение E_g составляет 0.28 эВ, а для входящих в ее состав ОУНТ (16,0) и ГН — 0.53 и 0.28 эВ соответственно. Для гибридной структуры ОУНТ (8,0)/ГН значение E_g составляет 0.17 эВ, тогда как для индивидуальных ОУНТ (8,0) и ГН — 0.58 и 0.28 эВ соответственно. Аналогичная тенденция наблюдалась и для суперъячеек ОУНТ/ГН с другими нанотрубками: расхождение в значениях E_g между ОУНТ/ГН и индивидуальными ГН составляет в среднем 0.04 эВ. Таким образом, можно говорить о том, что значение E_g гибридных структур ОУНТ/ГН стремится к значению E_g ГН, входящих в их состав. Также можно отметить сходство в значениях производной (угол наклона вблизи точки Γ) энергии подзоны, являющейся потолком валентной зоны, у ОУНТ/ГН и присутствующих в их составе нанотрубок. Отмеченные закономерности будут в дальнейшем проявляться и в рассчитанных значениях эффективной массы носителей заряда в гибридных структурах ОУНТ/ГН и их составляющих.

По значениям энергии дна зоны проводимости и потолка валентной зоны производился расчет эффективной массы носителей заряда (электронов m_e^* и дырок m_h^*) в гибридных структурах ОУНТ/ГН и составляющих их ОУНТ и ГН. Результаты расчетов представлены в табл. 1, из которой следует, что эффективная масса носителей заряда в гибридных структурах не имеет строгой корреляции с диаметром трубки и в среднем составляет 2.67 [0.01 m_0] для электронов и 2.15 [0.01 m_0] для дырок. В то же время для ОУНТ, входящих в состав суперъячеек ОУНТ/ГН структур, эффективная масса электронов составляет 3.86 [0.01 m_0], дырок m_h^* — 3.78 [0.01 m_0]. Также следует отметить, что и эффективная масса электронов m_e^* , и эффективная масса дырок m_h^* ОУНТ меняется скачкообразным образом с ростом диаметра нанотрубок, причем для ОУНТ $(n, 0)$, где $n = 3q + 1$ ($q = 2-5$) $m_e^* > m_h^*$, а для ОУНТ $(n, 0)$, где $n = 3q + 2$ ($q = 2m_e^* < m_h^*$).

Наблюдаемые закономерности изменения эффективных масс носителей заряда в ОУНТ типа „зигзаг“ хорошо согласуются с полученными ранее результатами численных исследований, выполненных другими авторами также в рамках теории деформационного потенциала Бардина и Шокли [27,28]. В то же время в значениях m_e^* и m_h^* у ОУНТ $(n, 0)$ есть различия между

Таблица 1. Значения эффективной массы электронов m_e^* и дырок m_h^* (в единицах массы электрона m_0), константы упругости C_{1D}^β , деформационного потенциала электронов E_e^β и дырок E_h^β , подвижности электронов μ_e^* и дырок μ_h^* в гибридных структурах ОУНТ ГН и их структурных составляющих

	$m_e^*, 0.01m_0$	$m_h^*, 0.01m_0$	$C_{1D}^\beta \cdot 10^{11}, \text{эВ/см}$	$E_e^\beta, \text{эВ}$	$E_h^\beta, \text{эВ}$	$\mu_e^*, \text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	$\mu_h^*, \text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$
(8,0) ОУНТ/ГН	3.87	6.57	0.92	11.98	6.57	0.67	6.56
(10,0) ОУНТ/ГН	2.29	1.21	0.97	4.61	8.38	10.53	8.28
(11,0) ОУНТ/ГН	2.50	1.21	1.04	6.70	9.45	4.64	6.89
(13,0) ОУНТ/ГН	2.69	1.22	1.24	2.89	9.03	22.33	9.00
(14,0) ОУНТ/ГН	2.07	1.05	1.28	4.05	10.20	20.67	7.09
(16,0) ОУНТ/ГН	2.61	1.64	1.32	2.60	8.04	36.98	9.77
ОУНТ							
(8,0) ОУНТ	4.38	6.91	0.42	7.25	3.89	0.69	1.21
(10,0) ОУНТ	2.69	2.66	0.55	5.49	5.50	3.25	3.31
(11,0) ОУНТ	6.83	4.56	0.60	6.20	6.27	0.70	1.25
(13,0) ОУНТ	2.29	2.69	0.70	5.52	5.57	5.28	4.07
(14,0) ОУНТ	5.04	3.58	0.77	6.18	6.12	1.42	2.42
(16,0) ОУНТ	1.90	2.28	0.89	5.59	5.64	8.68	6.47
ГН	2.67	1.32	0.44	5.61	7.08	2.52	4.56

всеми тремя работами — нашей, [27] и [28]. Продемонстрируем их на примере ОУНТ (13,0): $m_e^* = 6.91$ [0.01 m_0], $m_h^* = 6.89$ [0.01 m_0] в работе [27], $m_e^* = 25$ [0.01 m_0], $m_h^* = 25$ [0.01 m_0] в работе [28], $m_e^* = 2.29$ [0.01 m_0], $m_h^* = 2.69$ [0.01 m_0] в нашей работе. Различия в значениях могут быть объяснены следующим образом. Во-первых, несмотря на одинаковые индексы хиральности у ОУНТ типа „зигзаг“ во всех трех работах, атомные структуры нанотрубок имеют серьезные отличия. В работе [27] рассматривались нанотрубки, содержащие точечные дефекты типа Стоуна–Уэльса и типа 5-8-5 различной концентрации, а в работе [28] объектом исследования являлись бездефектные нанотрубки, однако ее авторы не привели никаких данных ни о векторах трансляции рассчитываемых суперъячеек, ни о том, что собой представляла каждая ячейка и сколько атомов входило в ее состав. Кроме того, в работах [27,28] предполагалось, что нанотрубки имели идеальную цилиндрическую форму. В рамках нашего исследования расчеты проводились для геометрических моделей нанотрубок, „вырезанных“ из суперъячеек гибридных структур ОУНТ/ГН. Как уже отмечалось ранее в разд. 3.1, нанотрубки сильно деформировались в процессе образования ковалентного соединения с ГН. В частности, если ввести в рассмотрение параметр a/b , представляющий собой отношение максимальных размеров для суперъячеек трубок вдоль осей X и Z , как показано на рис. 4, a на примере ОУНТ (13,0), то для всех фрагментов ОУНТ, входящих в состав суперъячеек гибридных структур ОУНТ/ГН, он составляет 1.25, тогда как для нанотрубок идеальной цилиндрической формы $a/b = 1$. Различаются и длины С–С-связей между атомами внутри гексагонов у ОУНТ, вырезанных из суперъячеек гибридных структур, и у ОУНТ, изначально не являющихся частью составного объекта. На рис. 4, b

демонстрируются эти различия на примере гексагона ОУНТ, атомы которого образуют ковалентные связи с графеном в составе гибрида ОУНТ/ГН. Помимо разницы в длинах С–С-связей на данном рисунке видна и разница в значениях валентных углов между С–С-связями при вершине рассматриваемого гексагона: 106° для ОУНТ в составе гибрида ОУНТ/ГН, 118° для обычной ОУНТ. Как известно, электронно-энергетические характеристики нанотрубок, в том числе зонные диаграммы, крайне чувствительны к изменениям их геометрических параметров. Следовательно, определяемые на основании зонных диаграмм энергетические величины также будут в значительной степени определяться геометрическими параметрами рассчитываемых суперъячеек. Во-вторых, расчеты зонных диаграмм наноструктур чувствительны к точности разбиения первой зоны Бриллюэна, определяемой количеством используемых точек в k -пространстве, и к выбору базисных наборов и функционалов, используемых в рамках теории DFT и определяющих точность вычислений. В частности, в работе [27] использовался гибридный эмпирический функционал B3LYP, в то время как нами и авторами работы [28] использовался более современный неэмпирический GGA-корреляционный функционал PBE. Функционал PBE обеспечивает хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных по электронной структуре углеродных нанотрубок [29] и широко применяется для расчета зонных диаграмм углеродных наноструктур [30–33]. Также различались и используемые наборы базисных функций: в работе [27] использовались гауссовы функции с добавлением поляризационных функций 6-21G(d), в работе [28] — базисы плоских волн и нами использовались слейтеровские функции с добавлением двойного набора поляризационных функций DZP „зета“. Разбиение первой зоны Бриллюэна в работе [27] было

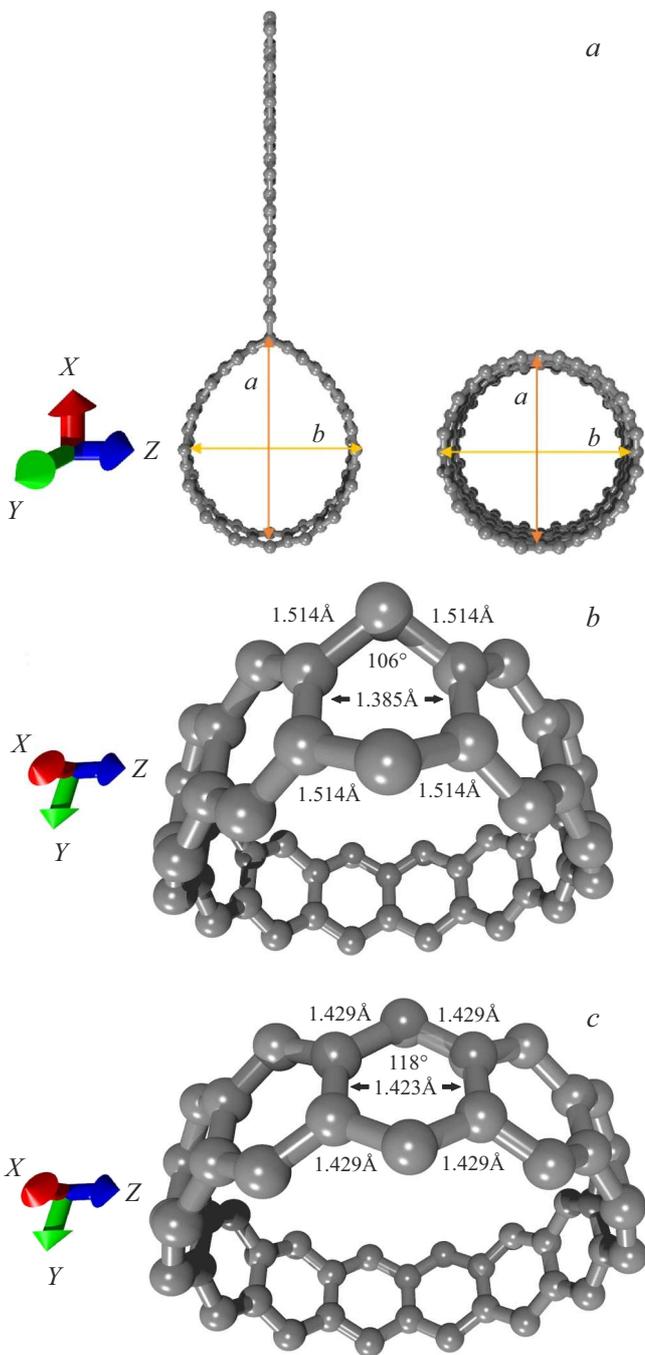


Рис. 4. *a* — суперъячейки ОУНТ (13,0) и гибридной структуры ОУНТ (13,0)/ГН с обозначением параметра a/b , где a — размер суперъячейки вдоль оси X , b — вдоль оси Z ; b — суперъячейки ОУНТ (13,0), находящейся в составе гибридной структуры ОУНТ (13,0)/ГН, и обычной ОУНТ (13,0).

довольно грубым и осуществлялось с использованием всего 41 точки в k -пространстве, в работе [28] использовалось 150 точек, нами — 200 точек. Таким образом, проведенные нами расчеты атомной структуры суперъячеек и зонных диаграмм характеризуются наибольшей точностью по сравнению с работами [27,28].

В соответствии с описанным выше алгоритмом расчета подвижности носителей (разд. 2. Методы исследования) суперъячейки гибридных структур ОУНТ/ГН подвергались сжатию и растяжению вдоль направления трансляции (вдоль оси Y). Результаты расчета величины C_{1D}^{β} представлены в табл. 1. Как можно заметить, при увеличении диаметра нанотрубки наблюдается рост C_{1D}^{β} . Это приводит к падению деформационного потенциала, т.е. снижению влияния акустических волн, которые препятствуют прохождению носителей заряда в гибридных структурах ОУНТ/ГН. Можно предположить, что подвижность носителей в гибридных структурах ОУНТ/ГН будет расти с увеличением диаметра ОУНТ, что и будет показано в дальнейшем.

Далее для деформированных суперъячеек гибридных структур ОУНТ/ГН была рассчитана зонная структура, по фрагменту которой вблизи уровня Ферми определялись дно зоны проводимости (для расчета деформационного потенциала электронов) и потолок валентной зоны (для расчета деформационного потенциала дырок). Рассчитанные энергетические диаграммы вблизи уровня Ферми представлены на рис. 5. Из рисунка видно, что для гибридных структур ОУНТ/ГН с нанотрубками (8,0), (11,0) и (14,0) характерна более заметная деформация энергетических подзон вблизи дна зоны проводимости и вблизи потолка валентной зоны по сравнению с гибридными структурами ОУНТ/ГН с нанотрубками (10,0), (13,0) и (16,0). Таким образом, при деформации гибридных структур ОУНТ/ГН с нанотрубками (8,0), (11,0) и (14,0) энергетические подзоны разделены друг от друга большим интервалом. Наблюдаемые различия связаны с тем, что явление ароматичности, заключающееся в том, что орбитали соседних атомов в углеродных кольцах образуют общее электронное облако, имеет место при индексах хиральности ОУНТ, изменяющихся с определенной периодичностью [34,35]. Наличие общего электронного облака увеличивает силу связи между соседними атомами и, соответственно, снижает деформационный потенциал. Результаты расчета деформационного потенциала представлены в табл. 1. Можно отметить, что деформационный потенциал гибридных структур ОУНТ/ГН с ОУНТ (8,0), (11,0) и (14,0) выше по сравнению с потенциалом гибридных структур ОУНТ/ГН с ОУНТ (10,0), (13,0) и (16,0). При увеличении диаметра ОУНТ деформационный потенциал для электронов уменьшается с 11.98 до 2.60 эВ, в то время как деформационный потенциал для дырок не имеет строгой зависимости от диаметра ОУНТ. При этом среднее значение деформационного потенциала для дырок (8.61 эВ) выше, чем для электронов (5.47 эВ). В случае индивидуальных ОУНТ наблюдается обратная закономерность: среднее значение деформационного потенциала для дырок и электронов составляет 5.50 и 6.04 эВ соответственно. Это связано с влиянием, которое оказывает ГН на деформационный потенциал

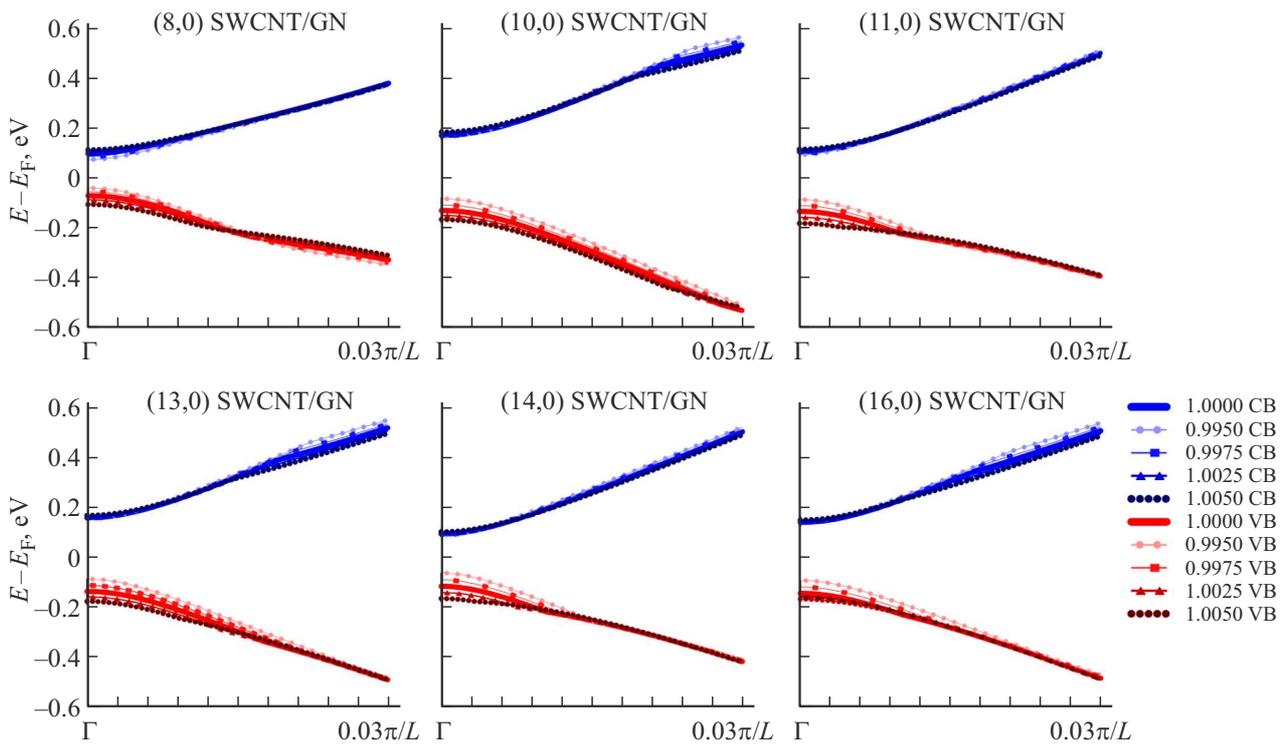


Рис. 5. Энергетические диаграммы вблизи потолка валентной зоны (оттенки красного цвета) и дна зоны проводимости (оттенки синего цвета) для деформированных суперрешечек гибридных структур ОУНТ/ГН с разной хиральностью ОУНТ. Зонная структура представлена в интервале от точки Γ до $0.03\pi/L$ (L — вектор трансляции вдоль трубки). (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

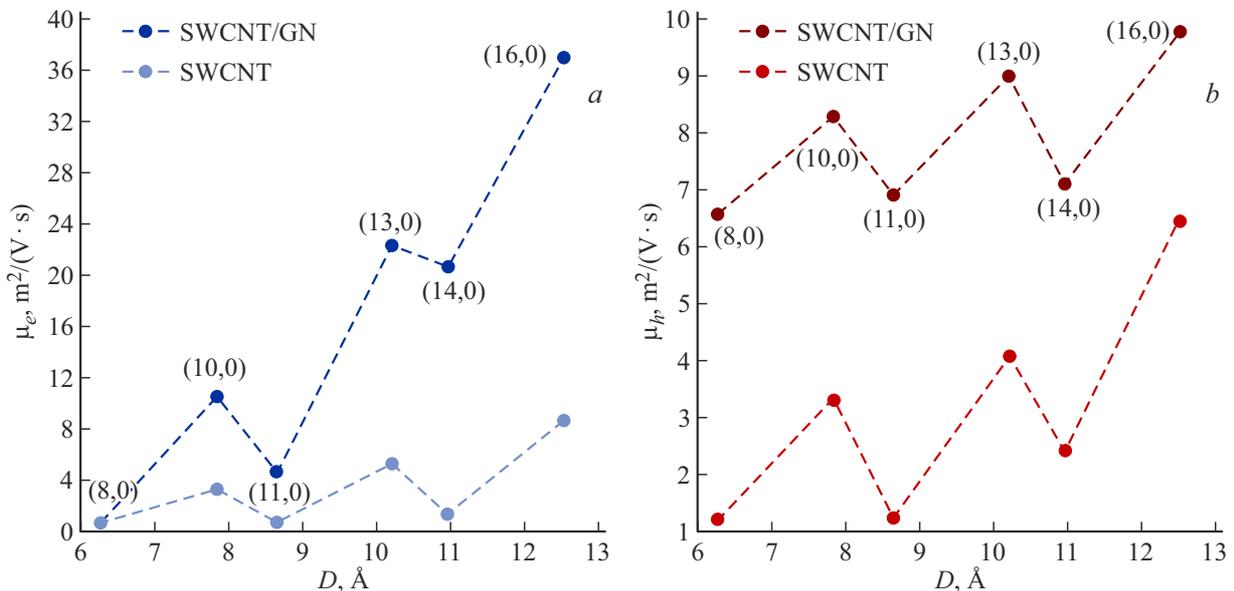


Рис. 6. Графики зависимости подвижности (а) электронов и (б) дырок в гибридных структурах ОУНТ/ГН и ОУНТ от диаметра ОУНТ.

гибридных структур ОУНТ/ГН. Для ГН деформационный потенциал составляет 7.08 и 2.99 эВ для дырок и электронов соответственно.

После получения данных о величине деформационного потенциала носителей заряда была рассчитана

подвижность электронов и дырок в гибридных структурах ОУНТ/ГН. Для сравнения также рассчитывалась подвижность носителей заряда отдельно для ОУНТ и ГН, которые входят в состав суперрешечек гибридных структур ОУНТ/ГН. На рис. 6 представлены графики,

Таблица 2. Константа упругости C_{1D}^β , эффективная масса электронов m_e^* и дырок m_h^* (в единицах массы электрона m_0), деформационный потенциал электронов E_e^β и дырок E_h^β гибридной структуры (16,0) ОУНТ ГН с изменяющейся шириной ГН

Ширина ленты, Å	$m_e^*, 0.01m_0$	$m_h^*, 0.01m_0$	$C_{1D}^\beta \cdot 10^{11}, \text{эВ/см}$	$E_e^\beta, \text{эВ}$	$E_h^\beta, \text{эВ}$	$\mu_e^*, \text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	$\mu_h^*, \text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$
9.81	4.75	4.47	1.15	3.11	2.13	9.12	21.15
12.26	4.25	4.53	1.10	2.97	2.12	11.24	20.17
14.70	2.85	4.20	1.15	3.13	4.43	19.26	5.41
17.16	2.16	2.38	1.20	3.66	5.69	22.50	8.02
19.16	4.33	5.42	1.33	2.09	3.23	26.88	8.06
22.17	2.61	1.64	1.32	2.60	8.04	36.98	7.77

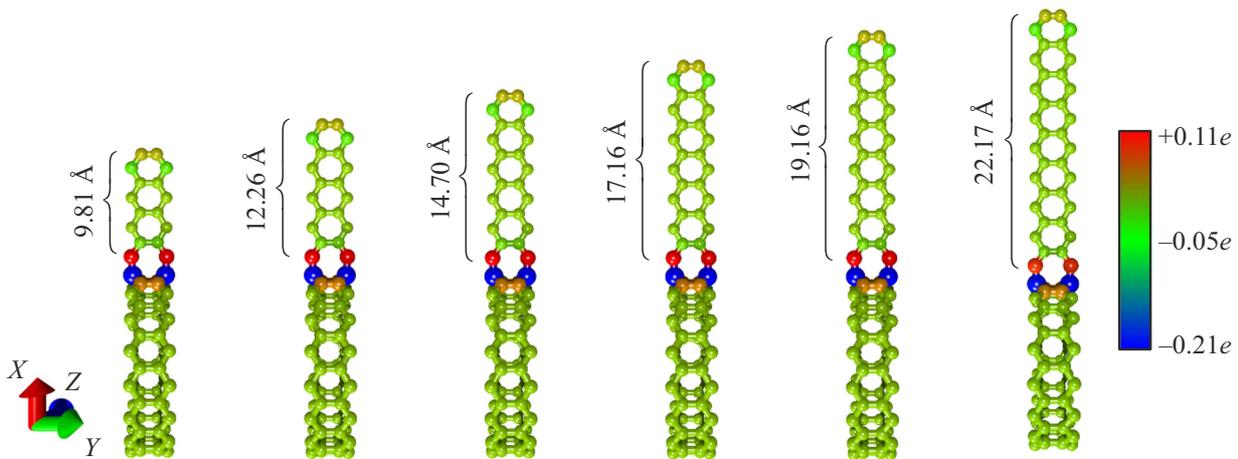


Рис. 7. Распределение плотности электронного заряда по Малликену по атомам суперъячеек гибридных структур (16,0) ОУНТ/ГН с нанолентами различной ширины.

иллюстрирующие зависимости подвижности носителей заряда от диаметра ОУНТ. Как можно видеть из рисунка, изменение подвижности носит осциллирующий характер как для гибридов ОУНТ/ГН, так и для нанотрубок, входящих в их состав, что свидетельствует о весомом вкладе нанотрубок в электрофизические свойства графен-нанотрубных 1D-структур. В случае нанотрубок, входящих в состав гибрида ОУНТ/ГН, также можно отметить, что для ОУНТ $(n, 0)$, где $n = 3q + 1$ ($q = 2-5$) $\mu_e^* > \mu_h^*$, а для ОУНТ $(n, 0)$, где $n = 3q + 2$ ($q = 2-5$) $\mu_e^* < \mu_h^*$, что качественно хорошо согласуется с результатами работ [27,28]. Количественные различия в значениях подвижностей μ_e^* и μ_h^* с работами [27,28] объясняются теми же причинами, что и описанные выше различия в значениях эффективных масс m_e^* и m_h^* . Наблюдаемые осцилляции значений подвижности могут быть объяснены свойством ароматичности углеродных колец [34,35]. При этом средняя величина подвижности электронов ($15.97 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$) в гибридах ОУНТ/ГН выше, чем средняя величина подвижности дырок ($7.93 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$), за счет более высокого значения деформационного потенциала для дырок по сравнению с электронами. Подвижности электронов и дырок индивидуальной ГН составляют 2.52 и $4.56 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ соответственно. В целом можно отметить, что синергетический

эффект, вызванный объединением ОУНТ и ГН, приводит к увеличению в несколько раз подвижности носителей заряда в гибридных структурах ОУНТ/ГН по сравнению с отдельными графеном и нанотрубкой. Наибольшей подвижностью носителей заряда характеризуется гибридная структура (16,0) ОУНТ /ГН.

3.3. Влияние ширины ГН на подвижность носителей заряда в гибридных структурах ОУНТ/ГН

На предыдущем этапе исследования нами было показано, что наибольшая подвижность носителей заряда в гибридной структуре ОУНТ/ГН достигается при ОУНТ (16,0). Следующим шагом стало установление характера влияния топологических особенностей ГН на подвижность носителей в гибридных структурах ОУНТ/ГН. Были построены 6 суперъячеек гибридных структур (16,0) ОУНТ/ГН с шириной ГН, изменяющейся в пределах от 9.81 до 22.1 Å, и найдены их равновесные конфигурации. Распределения плотности электронного заряда по Малликену по атомам построенных суперъячеек гибридных структур (16,0) ОУНТ/ГН представлены на рис. 7. Анализ полученных результатов расчетов показывает, что ширина ГН не влияет на характер

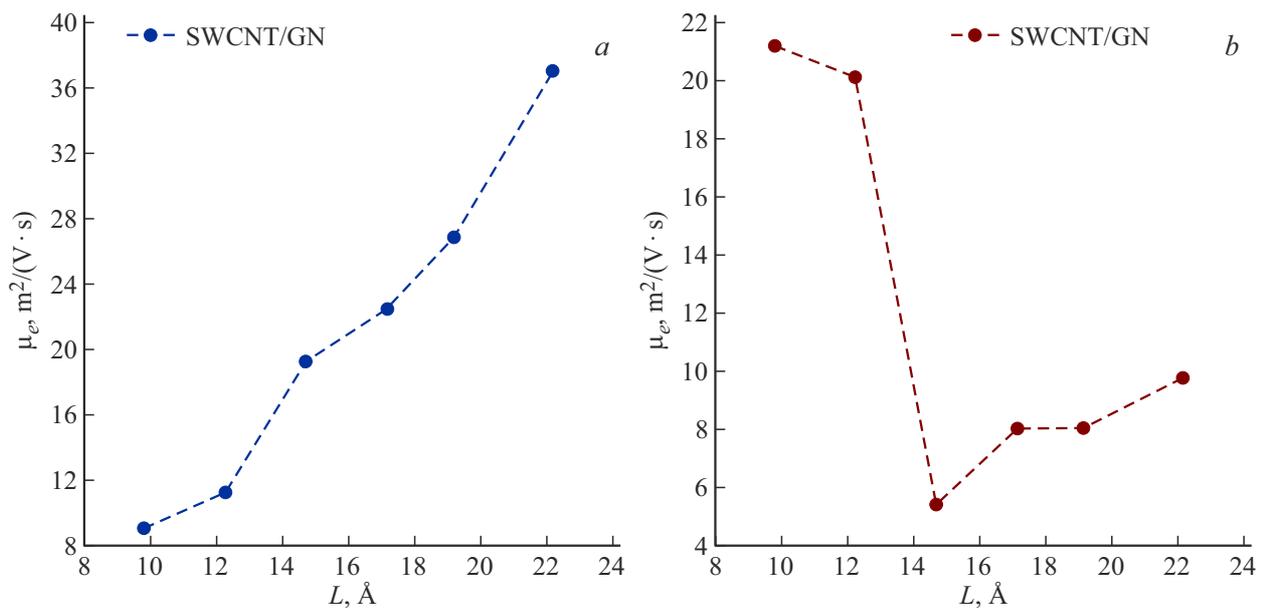


Рис. 8. Подвижность (а) электронов и (б) дырок в гибридных ОУНТ/ГН и ОУНТ структурах в зависимости от ширины ленты.

распределения парциального заряда в гибридных структурах ОУНТ/ГН.

Рассчитанные значения константы упругости, эффективной массы и деформационного потенциала для суперъчеек гибридных структур ОУНТ (16,0)/ГН представлены в табл. 2. Из данных таблицы следует, что ширина ГН не оказывает существенного влияния на значения эффективной массы носителей заряда в гибридных структурах ОУНТ/ГН. Средние значения эффективной массы дырок и электронов составляют $3.49 [0.01m_0]$ и $4.05 [0.01m_0]$ соответственно, что почти в 2 раза превышает показатели гибридных структур ОУНТ/ГН с увеличивающимся диаметром ОУНТ (см. табл. 1). Увеличение ширины ГН приводит к увеличению константы упругости с $1.15 \cdot 10^{11}$ до $1.32 \cdot 10^{11}$ эВ/см, снижению деформационного потенциала для электронов от 3.11 до 2.60 эВ и его увеличению для дырок от 2.13 до 8.04 эВ.

Результаты расчета подвижности носителей в гибридных структурах (16,0) ОУНТ/ГН с изменяющейся шириной наноленты представлены на рис. 8. Из рисунка видно, что при увеличении ширины ГН подвижность электронов возрастает почти по линейному закону в интервале от 9.12 до $36.98 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. В то же время подвижность дырок изменяется немонотонно: резкий спад до величины $5.41 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при ширине ГН 14.70 Å сменяется довольно плавным ростом при ширине ГН в интервале 14.70–22.17 Å. Максимальная подвижность дырок 21.15 и $20.17 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ наблюдается при значениях ширины ГН 9.81 и 12.26 Å — соответственно.

Высокая подвижность дырок при малой ширине ГН объясняется установленными ранее закономерностями распределения заряда в гибридной структуре (16,0) ОУНТ/ГН (рис. 6). Как видно из рис. 6, на атомах

бесшовного октагонального соединения ОУНТ и ГН локализуется область избыточного положительного заряда. С уменьшением ширины ГН эта область сдвигается ближе к вакуумному слою (на краю ГН), в котором не могут распространяться акустические волны, препятствующие распространению дырок.

4. Заключение

В рамках DFT-исследования с применением теории Бардина и Шокли для расчета подвижности носителей заряда в гибридных ОУНТ/ГН были выявлены следующие закономерности:

- 1) константа упругости для гибридных структур ОУНТ/ГН возрастает при увеличении диаметра ОУНТ/ГН (с 6.264 до 12.529 Å) в 1.43 раза (с 0.92 до 1.32 эВ/см) и при увеличении ширины ленты ГН (с 9.81 до 22.17 Å) в 1.15 раза (с 1.15 до 1.32 эВ/см);
- 2) увеличение диаметра ОУНТ, входящей в состав гибридной структуры ОУНТ/ГН в 2 раза (с 6.264 до 12.529 Å), увеличивает подвижность электронов в ~ 55 раз (с 0.67 до $36.98 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$) и подвижность дырок в ~ 1.5 раза (с 6.56 до $9.77 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$);
- 3) увеличение ширины ленты ГН в ~ 2.26 раза (с 9.81 до 22.17 Å) повышает подвижность электронов в ~ 4 раза (с 9.12 до $36.98 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$) и снижает подвижность дырок в ~ 2.7 раза (с 21.15 до $7.77 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$).

Наблюдаемая разница в поведении подвижности для электронов и для дырок объясняется более высокими значениями деформационного потенциала для дырок по сравнению с электронами.

Таким образом, для увеличения подвижности носителей заряда обоих знаков в составе гибридных структур

ОУНТ/ГН следует использовать ОУНТ большего диаметра. Варьирование шириной ГН в составе гибридных структур ОУНТ/ГН по-разному сказывается на подвижности носителей заряда в них: подвижности электронов увеличиваются с ростом ширины ГН, а подвижность дырок уменьшается. Среди рассмотренных в работе топологических вариантов построения гибридных графен-нанотрубных 1D-структур конфигурация (16,0) ОУНТ/ГН с шириной ГН 22.17 Å показала наибольшую подвижность носителей обоих знаков.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания Министерства образования и науки FSRR-2023-0008.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Rathinavel, K. Priyadharshini, D. Panda. *Mater. Sci. Eng. B*, **268**, 115095 (2021).
- [2] Q. Ji, B. Wang, Y. Zheng, X. Yan, F. Zeng, B. Lu. *J. Alloys Compd.*, **897**, 163136 (2022).
- [3] P.N.D. Duoc, N.H. Binh, T. Van Hau, C.T. Thanh, P. Van Trinh, N.V. Tuyen, N. Van Quynh, N. Van Tu, V.D. Chinh, V.T. Thu, P.D. Thang, P.N. Minh, N. Van Chuc, *J. Hazard. Mater.*, **400**, 123185 (2020).
- [4] X. Zhang, X. Zhang, Y. Zhang, Y. Liu, W. Peng. *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **70**, 1 (2021).
- [5] Ö. Güler, Ç. Yavuz, Ö. Başgöz, S. Altın, I.S. Yahia. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **31**, 3184 (2020).
- [6] Y. Zhong, K. Deng, J. Zheng, T. Zhang, P. Liu, X. Lv, W.J. Ji. *J. Mater. Sci. Technol.*, **149**, 205 (2023).
- [7] Q. Ji, B. Wang, Y. Zheng, F. Zeng, B. Lu. *Diamond. Relat. Mater.*, **124**, 108940 (2022).
- [8] J.S. Han, S.H. Lee, H. Go, S.J. Kim, J.H. Noh, C.J. Lee. *ACS Nano*, **16** (7), 10231 (2022).
- [9] H.R. Lee, O.J. Hwang, B. Cho, K.C. Park. *Vacuum*, **182**, 109696 (2020).
- [10] T. Kim, S. Fan, S. Lee, M.K. Joo, Y.H. Lee. *Sci. Rep.*, **10** (1), 13101 (2020).
- [11] Darabi, M.R. Salehi, E. Abiri. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **11** (3), 031007 (2022).
- [12] X. Hong, W. Shi, H. Zheng, D. Liang. *Vacuum*, **169**, 108917 (2019).
- [13] M.N. Dang, M.D. Nguyen, N.K. Hiep, P.N. Hong, I.H. Baek, N.T. Hong. *Nanomaterials*, **10** (10), 1931 (2020).
- [14] J.Y. Oh, G. H. Jun, S. Jin, H. J. Ryu, S. H. Hong. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8** (5), 3319 (2016).
- [15] M.N. Barshutina, V.S. Volkov, A.V. Arsenin, D.I. Yakubovsky, A.V. Melezhhik, A.N. Blokhin, A.G. Tkachev, A.V. Lopachev, V.A. Kondrashov. *Nanomaterials*, **11** (5), 1143 (2021).
- [16] J. Foroughi, G.M. Spinks, D. Antiohos, A. Mirabedini, S. Gambhir, G.G. Wallace, S.R. Ghorbani, G. Peleckis, M.E. Kozlov, M.D. Lima, R.H. Baughman. *Adv. Funct. Mater.*, **24** (37), 5859 (2014).
- [17] M. Chen, L. Zhang, S. Duan, S. Jing, H. Jiang, C. Li. *Adv. Funct. Mater.*, **24** (47), 7548 (2014).
- [18] D.D. Nguyen, N.H. Tai, S.Y. Chen, Y.L. Chueh. *Nanoscale*, **4** (2), 632 (2012).
- [19] W.J. Yu, S.Y. Lee, S.H. Chae, D. Perello, G.H. Han, M. Yun, Y.H. Lee. *Nano Lett.*, **11** (3), 1344 (2011).
- [20] V.V. Ivanovskaya, A. Zobelli, P. Wagner, M.I. Heggie, P.R. Briddon, M.J. Rayson, C.P. Ewels. *Phys. Rev. Lett.*, **107** (6), 065502 (2011).
- [21] M.A. Akhukov, S. Yuan, A. Fasolino, M.I. Katsnelson. *New J. Phys.*, **14** (12), 123012 (2012).
- [22] The SIESTA group [Электронный ресурс]. Режим доступа: departments.icmab.es/leem/siesta/ (дата обращения: 03.07.2024). Загл. с экрана. Яз. — англ.
- [23] A. García, N. Papior, A. Akhtar, E. Artacho, V. Blum, E. Bosoni, P. Brandimarte, M. Brandbyge, J.I. Cerdá, F. Corsetti, R. Cuadrado, V. Dikan, J. Ferrer, J. Gale, P. García-Fernández, V.M. García-Suárez, S. García, G. Huhs, S. Illera, R. Korytár, P. Koval, I. Lebedeva, L. Lin, P. López-Tarifa, S.G. Mayo, S. Mohr, P. Ordejón, A. Postnikov, Y. Pouillon, M. Pruneda, R. Robles, D. Sánchez-Portal, J.M. Soler, R. Ullah, V. Wen-zhe Yu, J. Junquera. *J. Chem. Phys.*, **152** (20), 204108 (2020).
- [24] J. Xi, M. Long, L. Tang, D. Wang, Z. Shuai. *Nanoscale*, **4** (15), 4348 (2012).
- [25] J. Bardeen, W.J.P.R. Shockley. *Phys. Rev.*, **80** (1), 72 (1950).
- [26] A. Yamanaka, S. Okada. *Carbon*, **96**, 351 (2016).
- [27] H. Bai, H. Gao, Y. Ma, Q. Wang, Y. Wu. *Diamond Relat. Mater.*, **109**, 108013 (2020).
- [28] B. Xu, Y.D. Xia, J. Yin, X.G. Wan, K. Jiang, A.D. Li, D. Wu, Z.G. Liu. *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 183108 (2010).
- [29] G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, R. Saito. *Physical properties of carbon nanotubes* (Singapore, World Scientific, 1998).
- [30] S. Castan, G. Sigmund, T. Hüffer, N. Tepe, F. von Der Kammer, B. Chefetz, T. Hofmann. *Environ. Sci.: Process. Impacts*, **22** (9), 1888 (2020).
- [31] P.V. Avramov, K.N. Kudin, G.E. Scuseria. *Chem. Phys. Lett.*, **370**, 597 (2003). DOI: 10.1016/S0009-2614(03)00113-1
- [32] E.Y. Li. *Carbon*, **100**, 187 (2016). DOI: 10.1016/j.carbon.2015.12.083
- [33] F. Buonocore, A. Capasso, M. Celino, N. Lisi, O. Pulci. *J. Phys. Chem. C*, **125**, 16316 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c04397
- [34] S.M. Monavari, F. Marsusi, N. Memarian, M. Qasemnazhand. *Sci Rep.*, **13**, 3118 (2023). DOI: 10.1038/s41598-023-29862-9
- [35] H.M. Yu, S. Sharma, S. Agarwal, O. Liebmana, A.S. Banerjee. *RSC Adv.*, **14**, 963 (2024). DOI: 10.1039/D3RA06988E

Редактор Г.А. Оганесян

Electron and hole mobility in carbon hybrid structures

O.E. Glukhova^{1,2}, M.M. Slepchenkov¹, A.A. Petrunin¹

¹ Saratov State University,
410012 Saratov, Russia

² Sechenov First Moscow State Medical University,
119991 Moscow, Russia

Abstract Within the framework of density functional theory, we conducted a study of the influence of topological features on the mobility of electrons and holes in hybrid graphene-nanotube structures, where the vertically oriented graphene nanoribbon is covalently attached to the lateral surface of the single-walled carbon nanotubes. Topological features are understood as the diameter of the nanotube and the width of the nanoribbon. It has been established that increasing the diameter of the nanotube from 6.26 to 12.52 Å leads to an increase in electron mobility in hybrid structures by more than 50 times. With an increase in the width of the nanoribbon from 9.81 to 22.17 Å and a fixed diameter of the nanotube (12.52 Å), the electron mobility also increases, but only by ~ 1.5 times.