МИНИСТРЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Южно-Уральского государственного университета (НИУ)»
«Институт естественных и точных наук»
Физический факультет
Кафедра физики наноразмерных систем

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой д.ф-м.н. проф.

_____/Воронцов А.Г.

«___»_____2020г.

Вольт-амперная характеристика углеродной нанотрубки (6,6):

неэмпирическое моделирование

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ
ЮУрГУ – 11.03.04.2020.453 ПЗ ВКР

Руководитель к.ф-м.н., доцент

_____/Созыкин С.А.

«___»_____2020г.

Автор, студент группы ЕТ-453

_____/ Латыпов Р.М.

«___»_____2020г.

Нормоконтроллер к.т.н., доцент

_____/Колмакова Н.С.

«___»_____2020г.

Челябинск, 2020

Аннотация

Латыпов Р.М. Вольт-амперная характеристика углеродной нанотрубки (6,6): неэмпирическое моделирование. – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ; 2020, 63 с. 51 ил., 8 табл., библиогр. список – 36 наим.

В работе представлен литературный обзор по исследованию контактных явлений углеродных нанотрубок с различными конфигурациями и материалами электродов. Приводятся методические рекомендации к выбору параметров моделирования с использованием пакета SIESTA. Получены вольт-амперные характеристики углеродной нанотрубки (6,6) при двух вариантах ориентации электрода в форме аналогичной нанотрубки. Характер ВАХ – линейный, подтверждается баллистический режим проводимости ОУНТ (6,6).

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 6

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ 8

1.1 Контакт металлов с углеродными нанотрубками 8

1.2 Применение углеродных нанотрубок 20

1.3 Проводимость одностенных углеродных нанотрубок 31

2. МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОЛЬТ-АМПЕРНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОУНТ (6,6) 38

2.1 Оптимизация геометрии ОУНТ (6,6) 38

2.2 Расчет электродных систем 42

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 59

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК 60

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки, открытые Иджимой [1] в 1991 году, на протяжении практически 30 лет активно исследуются, не теряя своей актуальности. Это удивительный материал, свойства которого зависят от его атомной конфигурации. Наномасштабные размеры (диаметр варьируется от 0,14 до ~10 нм, в длину от нескольких Å до метров) и квантовые свойства располагают УНТ для использования в различных устройствах наноэлектроники. Конечно, существует такое мнение в научных кругах, что данная область за 30 лет почти никуда не продвинулась, в виду отсутствия каких-либо групповых технологий производства таких приборов, однако, буквально месяц назад, в июне 2020 года вышла работа [2], предлагающая способ массового изготовления приборов на углеродных нанотрубках, используя технологии, уже имеющиеся на заводах, занимающихся производством полупроводниковых приборов.

Для использования нанотрубки в каком-либо приборе, её необходимо привести в контакт с каким – либо проводящим материалом, вопрос только в том, какие материалы подходят и какова конфигурация такого контакта? Конечно, накопленные за 30 лет результаты исследований частично дают ответы, но полного понимания пока не достигнуто. Поиск ещё осложняется самим уникальным свойством углеродных нанотрубок, ведь в зависимости от атомной конфигурации, УНТ может проявлять как металлические, так и полупроводниковые свойства. В свою очередь, полупроводниковые УНТ тоже различные, их ширина запрещённой зоны варьируется от нескольких мэВ до единиц эВ. Требуется проводить исследования для каждого конкретного случая, поэтому данное направление – исследование контактных явлений на границе УНТ – электрод до сих пор остаётся актуальным.

Цель работы: изучить контактные явления ОУНТ с аналогичной ОУНТ, обусловленные различными атомными конфигурациями интерфейса (место контакта) при концевом типе контакта.

Для достижения данной цели были поставлены задачи:

1) Провести аналитический обзор литературных источников по контактным явлениям углеродных нанотрубок;

2) Освоить программное обеспечение, позволяющее создавать модели контактов углеродных нанотрубок;

3) Провести моделирование электродной системы, состоящей из ОУНТ (6,6), с различными конфигурациями интерфейса.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Контакт металлов с углеродными нанотрубками

При соединении различных по свойствам материалов важно помнить, что на контакте могут возникать дополнительные эффекты, например, барьер Шоттки. Свойства контакта металл – полупроводник описывались моделью Шоттки – Мотта, где высота барьера зависит от работы выхода металла. Однако, экспериментальные исследования не подтверждали данную модель: высота барьера не зависит (или очень слабо зависит) от работы выхода металла, откуда следует, что уровень Ферми практически не изменяет положение («закреплён») на поверхности полупроводника. Данное противоречие имеет место из-за наличия поверхностных электронных состояний у полупроводника. Равновесное состояние системы устанавливается благодаря обмену электронами между металлом и поверхностными состояниями, практически не затрагивая полупроводник, тем самым наблюдается очень слабое изменение исходной высоты барьера. Данное обстоятельство учитывает модель Бардина, которая используется для описания контакта металл – полупроводник планарных электронных устройств [3].

Для углеродных нанотрубок (УНТ) ситуация иная. В работе [4] показано, что эффект «закрепления» уровня Ферми для УНТ имеет локальный характер, на расстоянии более 2 нм от интерфейса (места контакта) высота барьера приближается к значению, которое соответствует модели Шоттки – Мотта. Следовательно, высота барьера зависит от работы выхода металла, тем самым возможно выбирать её, варьируя металлы. Это открывает возможности выбора порогового напряжения в устройствах, основанных на УНТ, что недоступно в классической микроэлектронике. Вычисления были проведены для бесконечной УНТ в контакте на концах

трубки с металлом с небольшим легированием n-типа (10^{-4} атомная фракция), но предполагается, что это справедливо для нелегированной УНТ любой длины. Для демонстрации представлены вольт-амперные характеристики полупроводниковой УНТ при комнатной температуре с разной высотой барьера (рис.1.1).

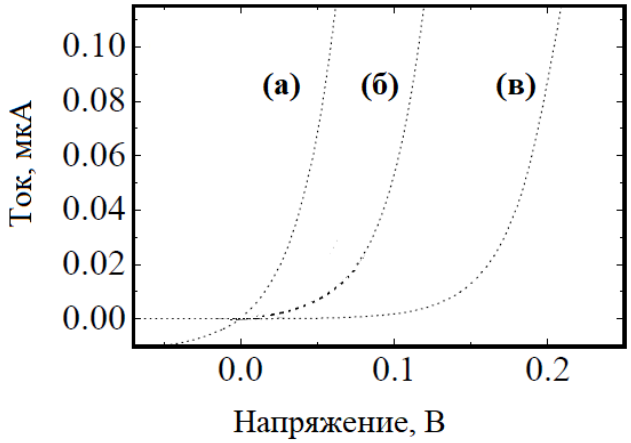


Рис. 1.1. Вольт-амперные характеристики полупроводниковой УНТ в контакте с металлом с различной высотой барьера: (а) – 0,15 эВ; (б) – 0,21 эВ; (в) – 0,29 эВ; из работы [4]

В работе [5] вычисления из первых принципов подтверждают вышесказанное. Для контакта, где УНТ лежит на металле также наблюдается зависимость высоты барьера Шоттки от металла и атомной конфигурации (кристаллографической ориентации в данном случае) в интерфейсе. Вычисления проведены для полупроводниковой УНТ (8,0) в контакте с 3 металлами (золото, палладий, платина) с различными кристаллографическими ориентациями (111, 100). Результаты приведены в таблице 1, наиболее низкая высота барьера в контакте с палладием (100).

Таблица 1. Высота барьера Шоттки в контакте УНТ с различными металлами при разных кристаллографических ориентациях

Металл (ориентация)	Высота барьера Шоттки, эВ
Золото (111)	0,23
Золото (100)	0,42
Палладий (111)	0,26
Палладий (100)	0,15
Платина (111)	0,35
Платина (100)	0,29

В работе [6] рассматриваются химические связи в месте контакта фрагмента УНТ (10,0) длиной 2,5 нм с металлом. Для этого используются вычисления из первых принципов в пакете Car–Parrinello Molecular Dynamics [18]. Модель концевого контакта нанотрубки с алюминием и палладием приведена на рис. 1.2. На рис. 1.3 изображена модель бокового контакта. Результаты расчёта высоты барьера Шоттки приведены в таблице 2. Низкая высота барьера в контакте с палладием согласуется с экспериментом.

Рис. 1.2. Модели контактов УНТ (10,0) с алюминием (справа) и палладием (слева), из работы [6]

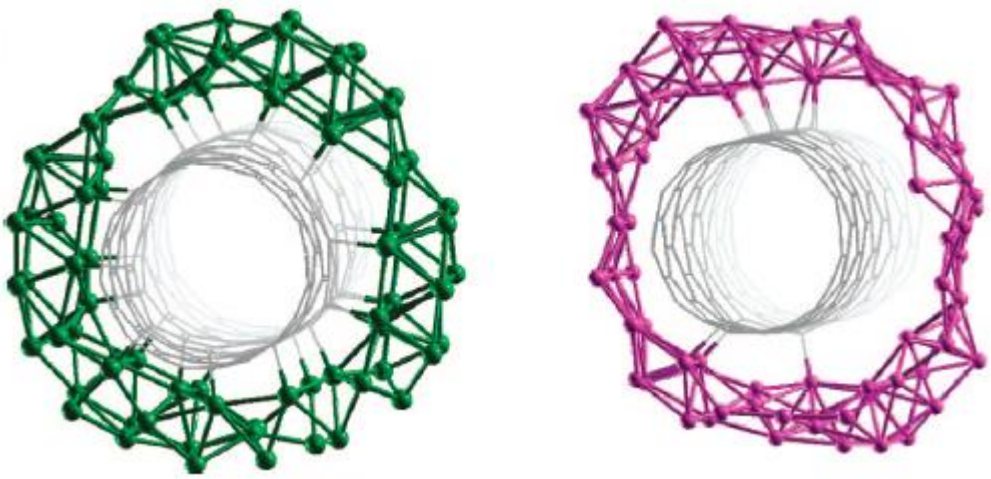


Рис. 1.3. Модели контактов УНТ (10,0) с алюминием (справа) и палладием (слева), вид сбоку, из работы [6]

Таблица 2. Значения высоты барьера Шоттки (в эВ) для различных конфигураций контакта (крайний и боковой), разного количества атомов металла (N)

N	Pd концевой	Pd боковой	Al концевой	Al боковой
40	0,07	0,06	0,44	0,12
80	0,07	0,06	0,56	0,13

Авторы показывают, что от того, как формируются химические связи между атомами металла и УНТ зависит высота барьера. В случае с палладием связь π – подобная (Pd – C – C угол ~ 90°), что способствует низкой высоте барьера, у алюминия связь σ – подобная (Al – C – C угол ~ 110°), высота барьера выше, чем в контакте с палладием.

Завершая разговор о барьере Шоттки, обратим внимание на обзорную работу [7], где авторы обобщают исследования по данной теме. В целом, возможно получить «хороший» контакт металла с УНТ с требуемой высотой барьера, особенно для УНТ с достаточно большим диаметром (более 1,6 нм, например, УНТ (20,0)), однако больший разброс в теоретических и экспериментальных данных говорит о недостатке понимания формирования барьера Шоттки в случае контакта УНТ с металлами. Требуется более точное

вычисление высоты барьера в наноустройствах. Например, метод, основанный на измерении энергии активации, ёмкостных или оптических характеристик, а для теоретических расчётов необходимо использовать несколько методов на одном образце, чтобы подтвердить полученную высоту барьера. В работе [7] приведена зависимость высоты барьера от диаметра УНТ, представленная на рис. 1.4. Значения согласуются с представленными выше, например, для УНТ (10,0), имеющей диаметр ~0,8 нм, с высотой барьера ~0,6 эВ в контакте с алюминием (из работы [6]). С помощью палладия можно формировать полупроводниковые наноустройства с малой величиной порогового напряжения.

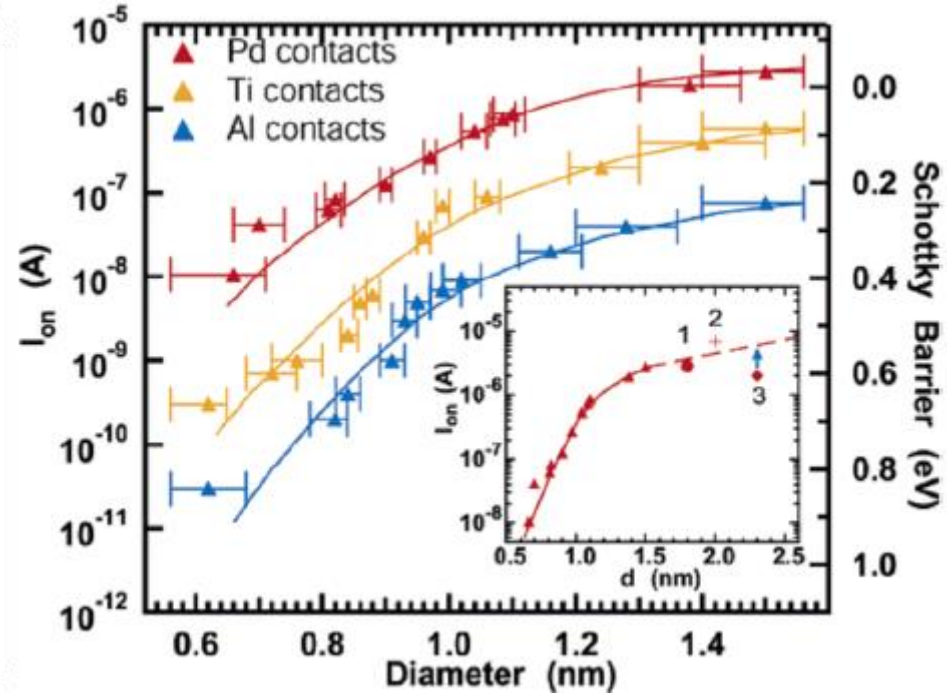


Рис. 1.4. Зависимость высоты барьера от диаметра УНТ. Высота барьера вычислена из тока включения, из работы [7]

В случае с металлическими ОУНТ, контакт с металлом может уменьшить собственную проводимость УНТ. Например, в работе [8] рассматривается распределение проводимости кресловидной УНТ (5,5) по энергиям в контакте с алюминием, золотом и титаном с ориентацией (111). Для реализации расчётов по теории функционала плотности и метода

функций Грина использовался пакет GAUSSIAN98 [9], структура модели приведена на рис. 1.5.

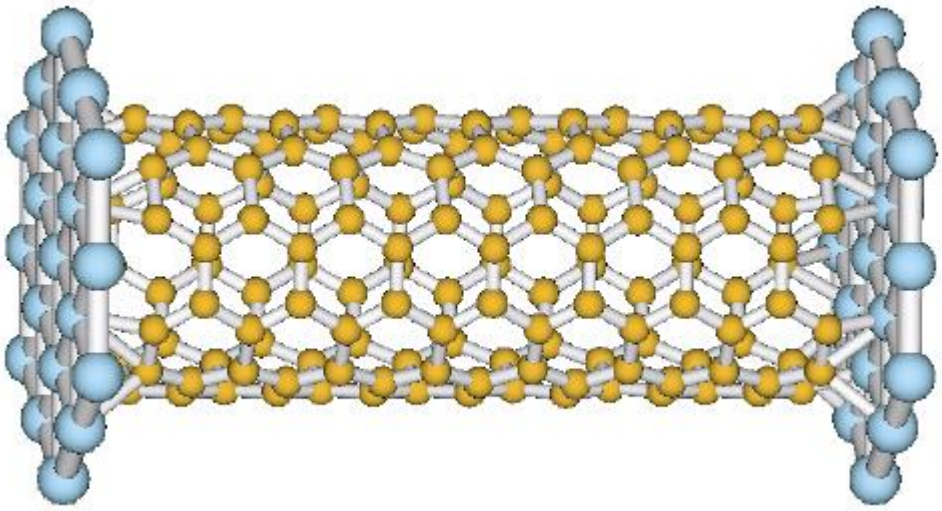


Рис. 1.5. Структура контакта УНТ с плоскостью металла (111), из работы [8]

Для всех металлов наблюдалось падение до менее половины кванта проводимости $\frac{2e^2}{h}$, однако у титана это менее выражено, что делает данный металл более приемлемым для применения в наноустройствах с УНТ. Данный вывод подтверждается работой [10], где также моделировали ОУНТ (7,7) и (13,0) в контакте с титаном и палладием. Структура модели приведена на рис.1.6, для моделирования использовали пакет SEQQUEST [11] со следующими параметрами: DZP – базис, приближение обобщенных градиентов (GGA) с обменно-корреляционным функционалом PBE.

Рис. 1.6. Поперечное сечение структуры контакта УНТ с металлом, из работы [10]

На рис. 1.7 приведены полученные в работе [10] вольт-амперные характеристики. Контактные сопротивления титан – ОУНТ (7,7) и палладий – ОУНТ (7,7) составили 6,9 кОм (3% отличие от собственного сопротивления металлической нанотрубки) и 63,7 кОм (падение проводимости до 9 раз) соответственно, однако для полупроводниковой УНТ (13,0) титан, хоть и способен формировать требуемую высоту барьера Шоттки [7], не подходит, так как он увеличил проводимость УНТ и свёл её характер скорее к полуметаллическому типу, а палладий, наоборот, не повлиял на характер проводимости УНТ (13,0).

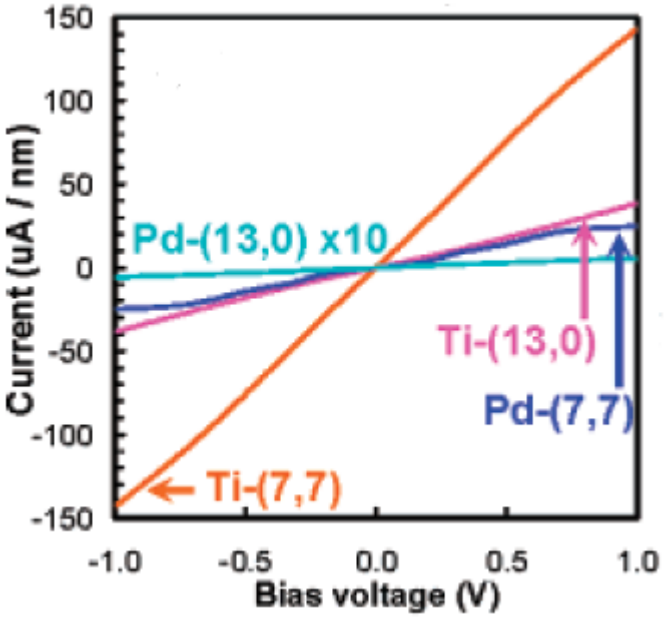


Рис. 1.7. Вольт-амперные характеристики ОУНТ (7,7) и (13,0) с контактами из титана и палладия, из работы [10]

Авторы приводят такой ряд металлов, которые лучше всего подходят как электроды для металлических УНТ: Ti >> Pd > Pt > Cu > Au. Однако, из-за высокой реактивности титана может произойти его окисление, или формирование карбида титана при взаимодействии с УНТ. Работа [12] косвенным образом подтверждает данный ряд. В данной работе моделировали контакт ОУНТ (6,0) с металлическим типом проводимости с различными металлами, используя пакет Atomistix ToolKit (ATK) [13] с

параметрами: приближение GGA с обменно-корреляционным функционалом PBE, *T*=300 К в распределении Ферми-Дирака. Структура модели приведена на рис. 1.8.

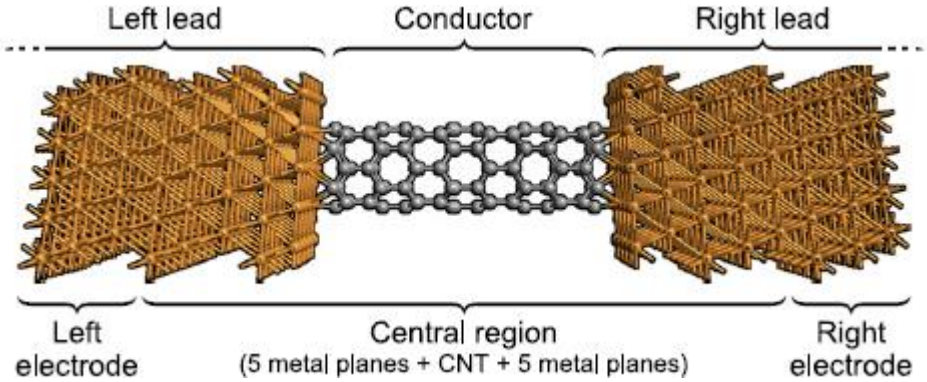


Рис. 1.8. Атомная структура модели контакта УНТ (6,0) с металлом (изображена медь), из работы [12]

Проводимость такой системы в контакте с разными металлами приведена в таблице 3.

Таблица 3. Проводимость и сопротивление ОУНТ в контакте с различными металлами

Металл	Проводимость, $\frac{G}{G_0}$	Сопротивление, кОм
Al	1,44	10,5
Cu	0,554	34,3
Pd	1,12	15,7
Pt	1,09	17,4
Ag	0,329	61,8
Au	0,345	52,3

Это справедливо для достаточно коротких УНТ (до 10 элементарных ячеек).

Контакт полупроводниковой ОУНТ (п-ОУНТ) с металлом может увеличить проводимость и повлиять на её характер, как это уже наблюдалось выше с титаном. В следующих работах наблюдается существенное повышение проводимости п-ОУНТ. В работе [14] моделировали ОУНТ

(10, 0) в контакте с медью в различных конфигурациях, представленных на рис. 1.9, с помощью пакета АТК [13] с параметрами: DZP базис, приближение GGA, обменно-корреляционный функционал PBE. Приводится вольт-амперная характеристика, представленная на рис. 1.10. Для обоих контактов наблюдается значительное повышение проводимости. Для контакта, изображенного на рис. 1.9 (а), сопротивление составляет 3,64 кОм, а для изображенного на рис. 1.9 (б) – 7,84 кОм, что существенно превосходит собственную проводимость п-ОУНТ (10,0) с шириной запрещённой зоны 0,69 эВ [15] (вольт-амперная характеристика подобной п-ОУНТ (13,0) с шириной запрещённой зоны 0,7 эВ приведена на рис. 1.11)

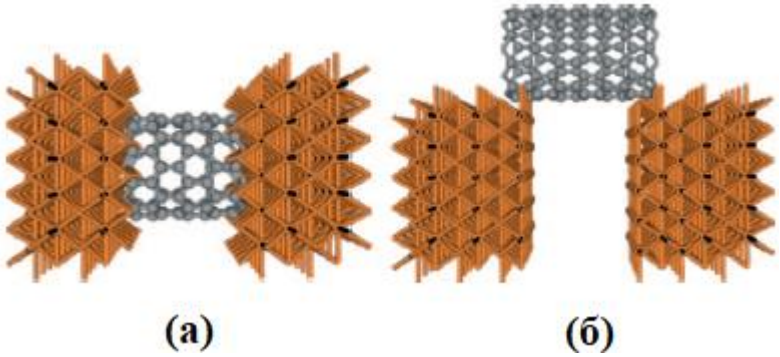


Рис. 1.9. Структура контакта УНТ (10,0) с медью, (а) концевой контакт, (б) боковой контакт, из работы [14]

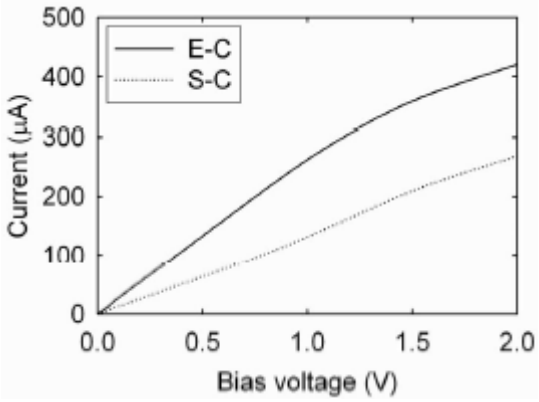


Рис. 1.10. Вольт-амперная характеристика ОУНТ (10,0) в различных конфигурациях контакта с медью, E-C: рис. 1.9 (а), S-C: рис. 1.9 (б), из работы [14]

На рис. 1.11 можно увидеть ВАХ ОУНТ (12,0), у которой проводимость выше, чем у кресловидной (14,14). У ОУНТ (12,0) ширина запрещённой зоны составляет порядка 10 мэВ, HOMO (Highest occupied molecular orbital) и LUMO (Lowest unoccupied molecular orbital) уровни дважды вырождены, таким образом, большее количество электронов может участвовать в переносе при приложении напряжения, поэтому и наблюдается повышенная до двух раз проводимость ОУНТ (12,0).

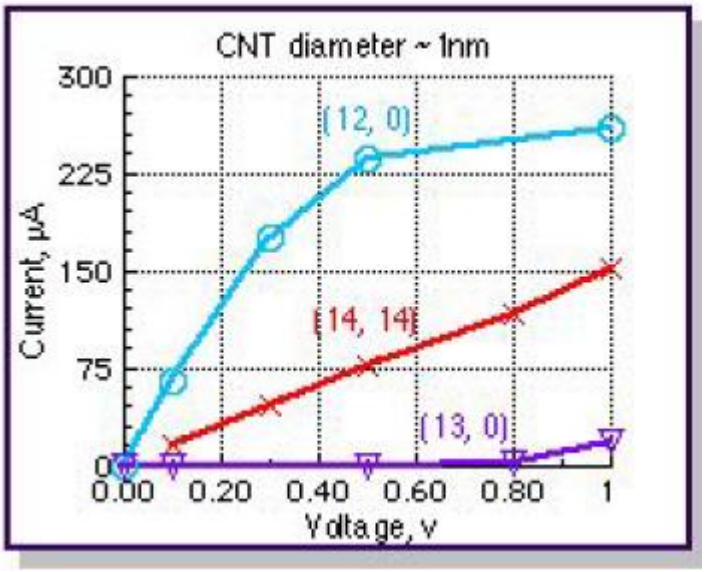


Рис. 1.11. Вольт-амперные характеристики идеальных ОУНТ (12,0), (13,0), и (14,14), из работы [16]

Однако, у ОУНТ (10,0) ширина запрещённой зоны достаточно большая. Вероятно, медь вносит дополнительные состояния в энергетический спектр нанотрубки.

Теми же авторами была проведена работа [17], где варьировалась не структура контакта, а тип металла: алюминий и палладий. Структура модели приведена на рис. 1.12, использовали пакет АТК [13] с параметрами из работы [14].

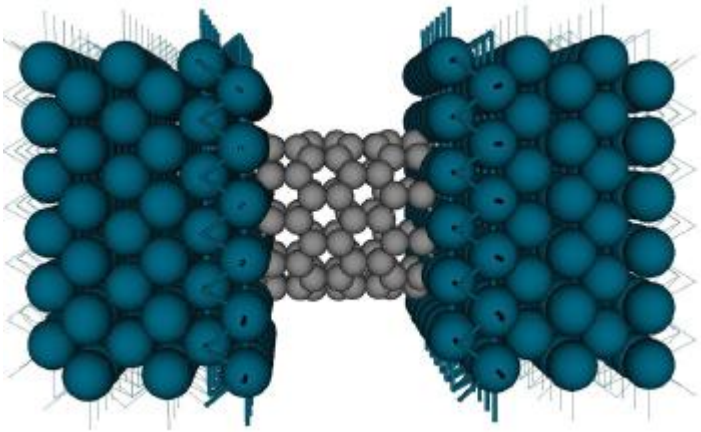


Рис. 1.12. Структура контакта УНТ (10,0) с металлом, из работы [17]

Вольт-амперная характеристика приведена на рис. 1.13, сопротивление систем Al – ОУНТ (10,0) и Pd – ОУНТ (10,0) составляет 8,2 кОм и 4,0 кОм, соответственно. Для данной нанотрубки контакт с медью обладает наибольшей проводимостью, с алюминием соответственно – наименьшей. По данным двум работам хорошо видно, как конфигурация контакта и различные металлы влияют на проводимость углеродных нанотрубок.

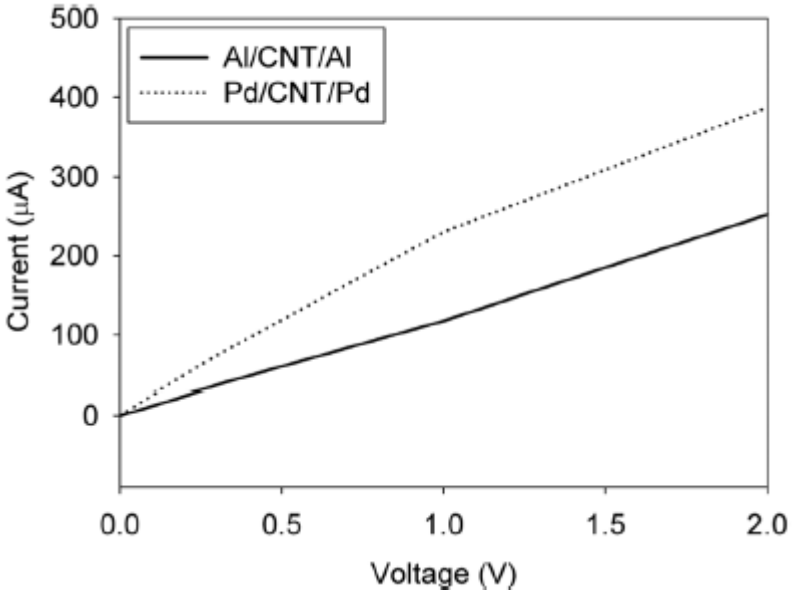


Рис. 1.13. Вольт-амперная характеристика ОУНТ (10,0) с алюминием (сплошная линия) и палладием (пунктирная линия)

Действительно, имеется значительный разброс в теоретических данных касательно различных характеристик системы ОУНТ – металл. Это

связано с идеальностью исследуемых моделей, различных подходов к выбору таких параметров, как расстояние между металлом и ОУНТ, конфигурацией контакта, и вычислений конкретных характеристик. Пока можно сказать, что наиболее приемлемым металлом для кресловидных ОУНТ является титан, для зигзагообразных ОУНТ с широкой запрещённой зоной – палладий.

1.2 Применение углеродных нанотрубок

УНТ за счёт своих наномасштабных размеров и квантовых свойств прежде всего пытаются применить в устройствах наноэлектроники, пытаясь отойти от применения классических полупроводников. Как уже обсуждалось в предыдущем разделе, на основе УНТ возможно создавать приборы с практически нулевым пороговым напряжением, тем самым значительно уменьшая питание таких устройств, и всей микросхемы, состоящей из огромного количества таких устройств, в целом. Далее будет рассмотрено несколько работ, относящиеся к созданию транзисторов и диодов на углеродных нанотрубках.

В работе [19] формировали транзисторы и диоды Шоттки на сильно легированной примесью n-типа кремниевой подложке с 900 нм оксидным слоем, УНТ химически осаждали из газовой фазы, электроды создавали обратной электронно-лучевой литографией. Использовали различные металлы для электродов, у диодов Шоттки электроды из разных металлов (один для формирования барьера Шоттки, второй для омического контакта). Изображение транзистора, полученное сканирующим электронным микроскопом, представлено на рис. 2.1, схема диода Шоттки на рис. 2.2.

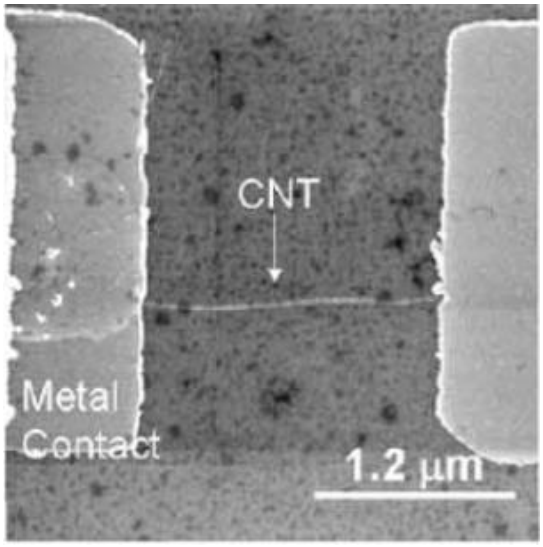


Рис. 2.1. Полевой транзистор на одностенной углеродной нанотрубке, из работы [19]

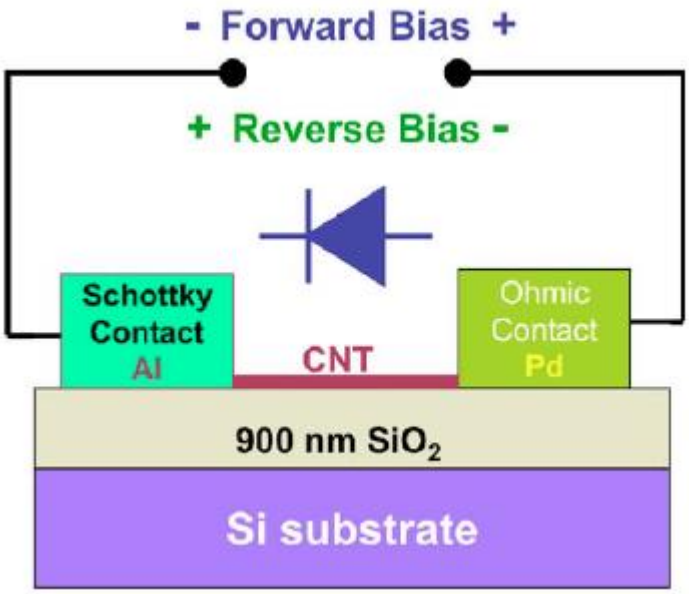


Рис. 2.2. Структура диода Шоттки, для выпрямляющего контакта используется алюминий, для омического палладий, из работы [19]

Палладий, титан и алюминий использовали для электродов транзистора. Были получены выходные характеристики при комнатной температуре, представленные на рис. 2.3 (а) – (в). ОУНТ в контакте с палладием проявляет характеристику р-типа (то есть основные носители заряда – дырки), соотношение токов во включенном и выключенном состоянии ($K_{on/off}$) порядка 10^6, по сути не влияя на характер проводимости п-ОУНТ, так как у собственных п-ОУНТ проводимость р-типа. В контакте с титаном характеристика амбивалентная, с $K_{on/off}$ порядка 10^4. В контакте с алюминием картина более интересная, в области отрицательных значений напряжения затвора (р-область работы) $K_{on/off}$ порядка 10^3, а в области положительных значений (n-область работы) $K_{on/off}$ порядка 10^6, получается амбивалентная характеристика, но с сильным уклоном в проводимость n-типа. Такие характеристики получаются из-за различных работ выхода металлов, например, у титана она составляет 4,33 эВ, в контакте с УНТ для электронов и дырок формируется одинаковой высоты барьер, а в случае с алюминием, у которого работа выхода 3,9 – 4,2 эВ, в контакте с УНТ для дырок формируется высокий барьер, а для электронов нет, данные умозаключения и

объясняют полученные характеристики. У диода Шоттки пороговое напряжение в пределах 0,1 – 0,2 В. Его вольт амперная характеристика представлена на рис. 2.4. Коэффициент выпрямления при V_g = 10 В равен ~ 10^3, при прямом токе практически линейная ВАХ с небольшой зависимостью от V_g.

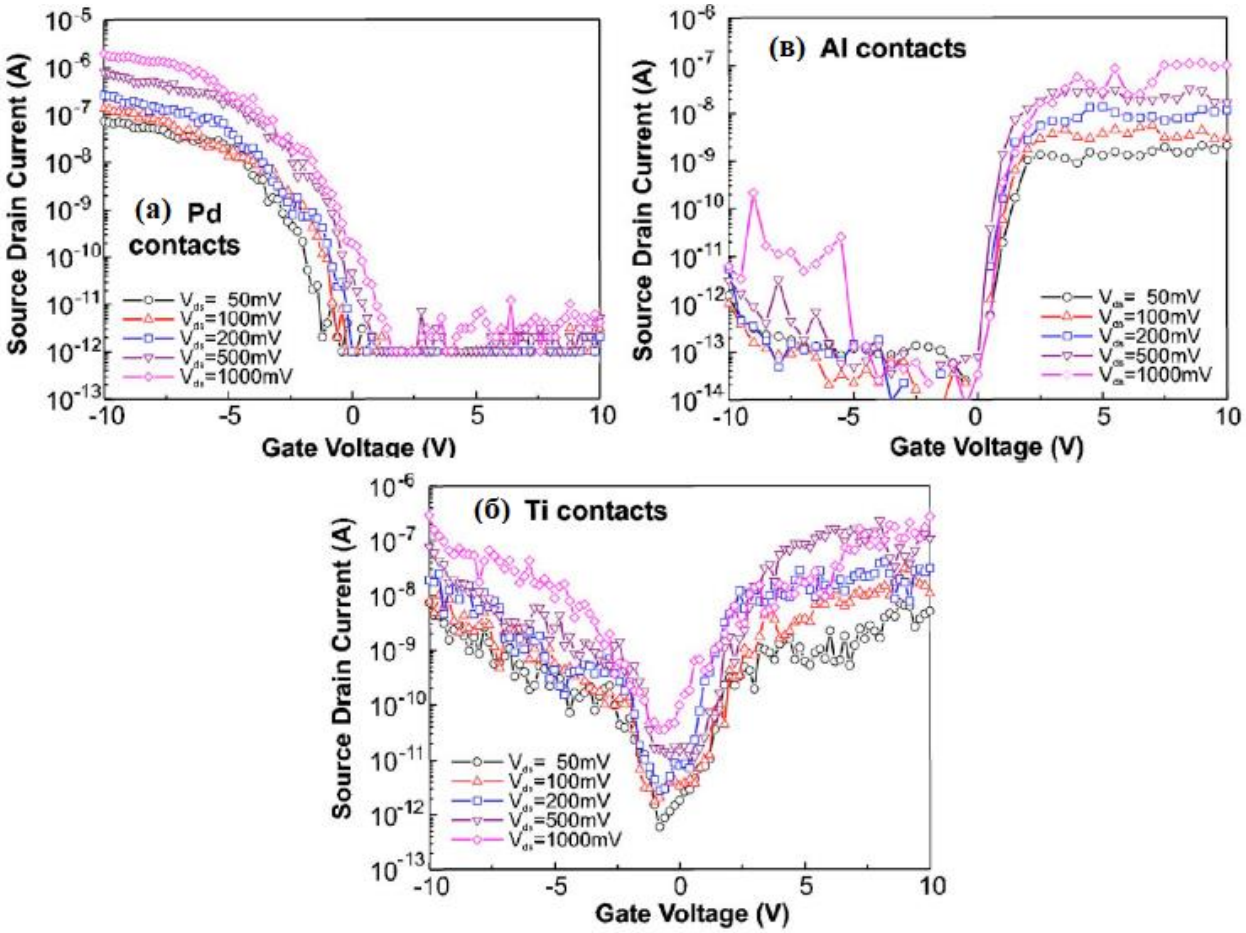


Рис. 2.3. Зависимость тока сток исток от напряжения затвора при различных напряжениях сток исток (V_{DS}) транзистора на ОУНТ в контакте с (а) палладием, (б) титаном, (в) алюминием, из работы [19]

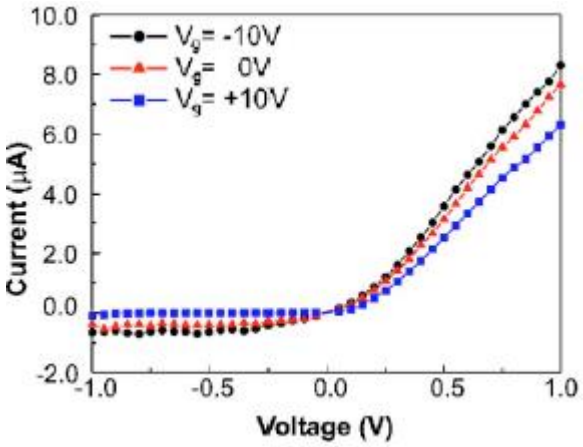


Рис. 2.4. Вольт-амперная характеристика диода Шоттки на ОУНТ в контакте с алюминием и палладием при различных напряжениях затвора (V_g), из работы [19]

Помимо материала электрода, у него имеются и другие характеристики, такие как размер и конфигурация контакта с ОУНТ. В работе [20] обсуждаются данные параметры. Рассматриваются две конфигурации контакта, представленные на рис. 2.5 (а) и (б).

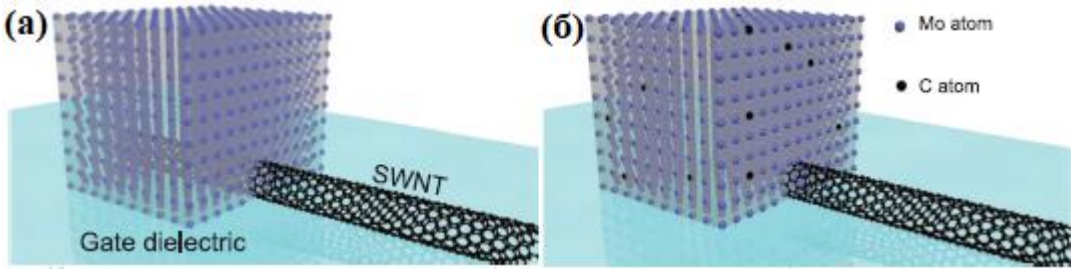


Рис. 2.5. Контакт электрода с ОУНТ в различных конфигурациях (а) металл покрывает стенки ОУНТ (боковой), (б) металл соединен с концом трубки (концевой), из работы [20]

Для конфигурации рис. 2.5 (а), контактное сопротивление $2R_C$ зависит от размера электрода (длина L_C, вдоль нанотрубки) и варьируется от 5 кОм для длинных контактов (L_C > 200 нм) до 65 кОм при L_C равным 9 нм [21], что неприемлемо для устройств нанометрового масштаба. Однако, для второй конфигурации рис. 2.5 (б), где перенос электронов осуществляется через квази нольмерный интерфейс (контакт), не должно наблюдаться зависимости

от размера электрода L_C. Для проверки данного утверждения была сформирована структура, представленная на рис. 2.6. Образец нагревали до высоких температур (но не выше 800 °C, иначе ОУНТ разрушаются), чтобы углерод из ОУНТ диффундировал в молибденовые электроды.

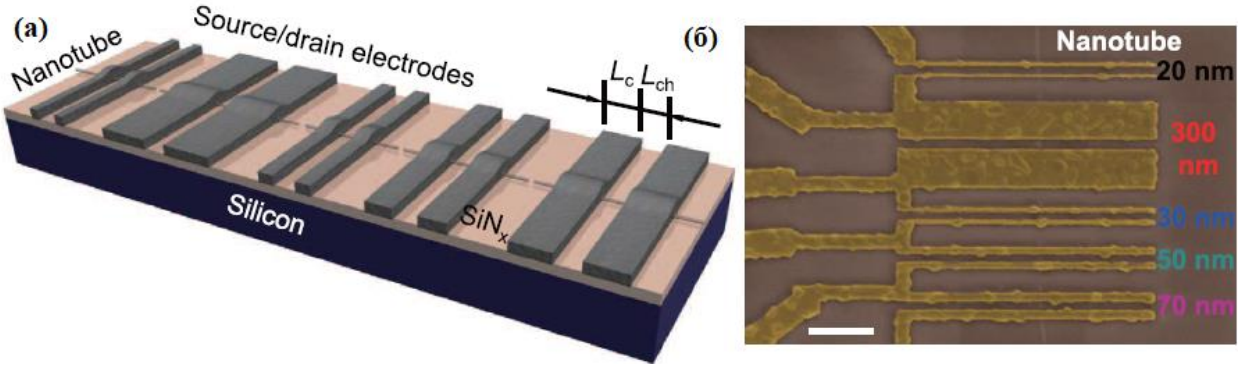


Рис. 2.6. (а) Схематическое и (б) полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (цвета не соответствуют действительности) изображение структуры электродов в контакте с ОУНТ с разными размерами L_C, из работы [20]

Зависимость тока сток исток I_{DS} от напряжения затвора V_{OV} приведена на рис. 2.7. Действительно, не прослеживается зависимости характеристики от длины электродов L_C, что говорит о независимости контактного сопротивления от размера электродов при данной конфигурации контакта. Это справедливо только для металлов, формирующих проводимость p – типа. Ибо для металлов с низкой работой выхода (из них формируется проводимость n – типа, имеется тенденция сначала окисляться, только затем взаимодействовать с углеродом. Но, возможность сформировать такого рода контакт имеется, если применять электростатическое легирование атомов углерода в электроды металла.

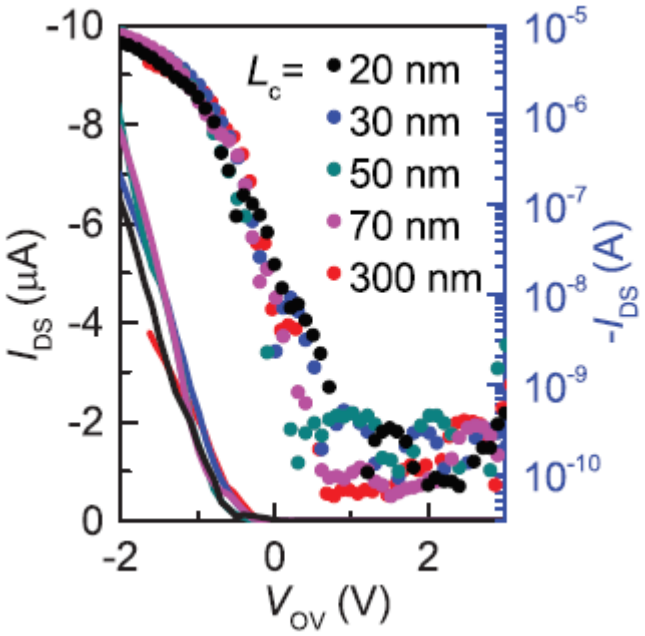


Рис. 2.7. Зависимость тока сток исток I_{DS} от напряжения затвора V_{OV}, при напряжении сток исток -0,5 В, левая шкала линейная (данные обозначены линией), правая шкала логарифмическая (данные обозначены точками), из работы [20]

Данных по формированию транзисторов на УНТ с требуемыми параметрами на момент 2019 оказалась достаточно, чтобы создать первый 16 битный микропроцессор на архитектуре RISC-V [22], состоящий примерно из 14 тысяч транзисторов на УНТ, однако мы рассмотрим более простые прототипы устройств на УНТ. Например, в работе [23] на основе тонкой плёнки, состоящей из УНТ, создали динамик, не требующий магнитов. Тонкую плёнку из УНТ можно напрямую получить из массива УНТ, выращенного на кремниевой подложке, в данном случае массив был длиной 4 дюйма, ширина плёнки достигала 10 см. Пленка прозрачная (78% для фотонов с λ = 550 нм - зелёный свет), легкая (плотность 1,5 $\frac{\text{мкграмм}}{\text{см}^2}$), достаточно проводящая (1 $\frac{\text{кОм}}{\square}$). Импеданс данной пленки чисто резистивный, не имеет зависимости от частоты в диапазоне до 1 МГц. Для

динамика требуется лишь два электрода и сама плёнка, что позволяет создавать различные формы, представленные на рис. 2.8.

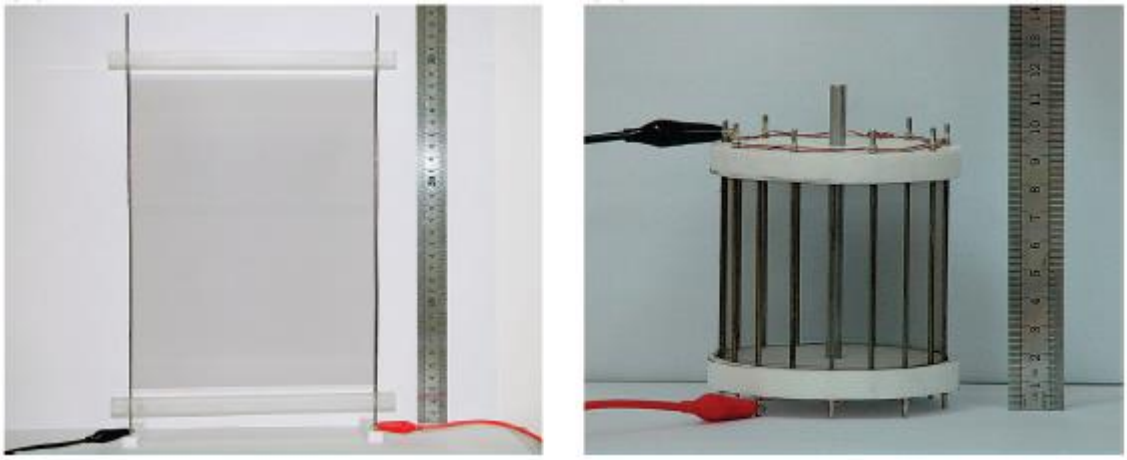


Рис. 2.8. Различные конфигурации динамика, слева плёнка размером бумаги формата А4, справа цилиндрическая система, из работы [23]

Для снятия характеристик данной плёнки, организовали установку, представленную на рис. 2.9 (а). Тестировали динамики с различным количеством слоев пленки (1 и 4), данные представлены на рис. 2.9 (б) – (г).

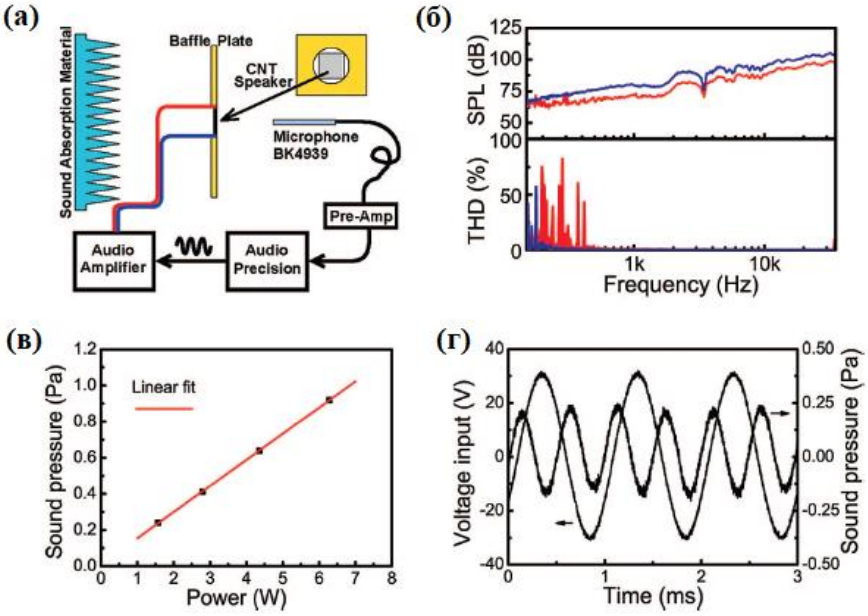


Рис. 2.9. (а) Схема установки для теста динамиков, (б) зависимость уровня звукового давления (громкости звука) и коэффициента нелинейных искажений от частоты входного сигнала, (в) зависимость звукового давления от входной мощности, (г) характеристика входного сигнала по времени и выходного давления звука из микрофона для четырехслойного динамика, демонстрирующие удвоение частоты звука, из работы [23]

Входные мощности для рис. 2.9 (б) 3 Вт и 12 Вт для однослойного и четырехслойного динамика соответственно. Наблюдаются достаточно большие искажения на низких частотах, имеется линейная зависимость громкости звука от входной мощности, что позволит сделать динамик с любой требуемой громкостью, просто варьируя размеры пленки. Наблюдается также удвоение частоты звука, однако, по утверждению авторов, эту проблему может решить простая электрическая схема, которая намного проще, чем в обычных динамиках.

Более практичным для массового потребителя являются наушники – капельки, в работе [24] авторы создали наушники такого типа, основанные на нитях из углеродных нанотрубок, расположенных на чипе. Структурная схема данного чипа представлена на рис. 2.10 (а), изображение наушника на рис 2.10 (б). Снимали различные характеристики данного динамика аналогично предыдущей работе. Зависимость громкости звука от частоты приведена в более широком интервале частот на рис. 2.11. Также присутствует эффект удвоение частоты и аналогичная линейная зависимость давления звука от входной мощности. На момент написания статьи, наушники стабильно проработали около года.

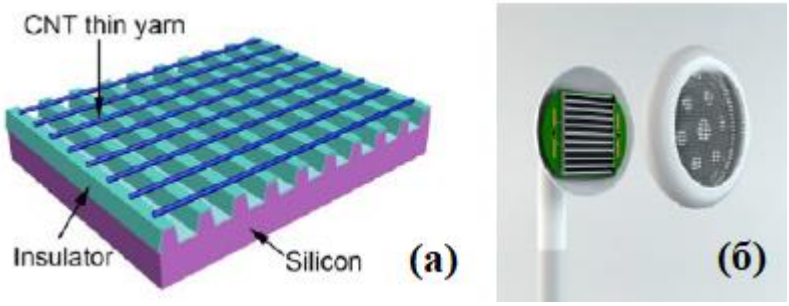


Рис. 2.10. (а) Структурная схема кремниевого чипа с нитями из массивов УНТ, (б) изображение наушников – капелек, из работы [24]

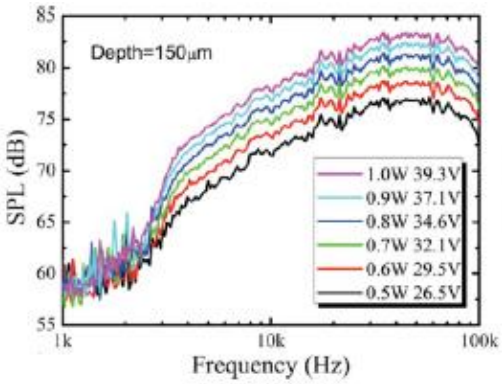


Рис. 2.11. Зависимость уровня давления звука от частоты входного сигнала при разных входных мощностях и напряжениях, из работы [24]

В текущем 2020 году вышли интересные работы [25] и [26], где с помощью ОУНТ определяют тип нуклеотида, тем самым готовя базу для создания ДНК анализатора на углеродных нанотрубках. Для моделирования электродной системы используют метод TranSIESTA [27], встроенного в пакет SIESTA [28], структура моделей представлена на рис. 2.12, параметры моделирования: DZP базис, приближение GGA, обменно-корреляционный функционал PBE.

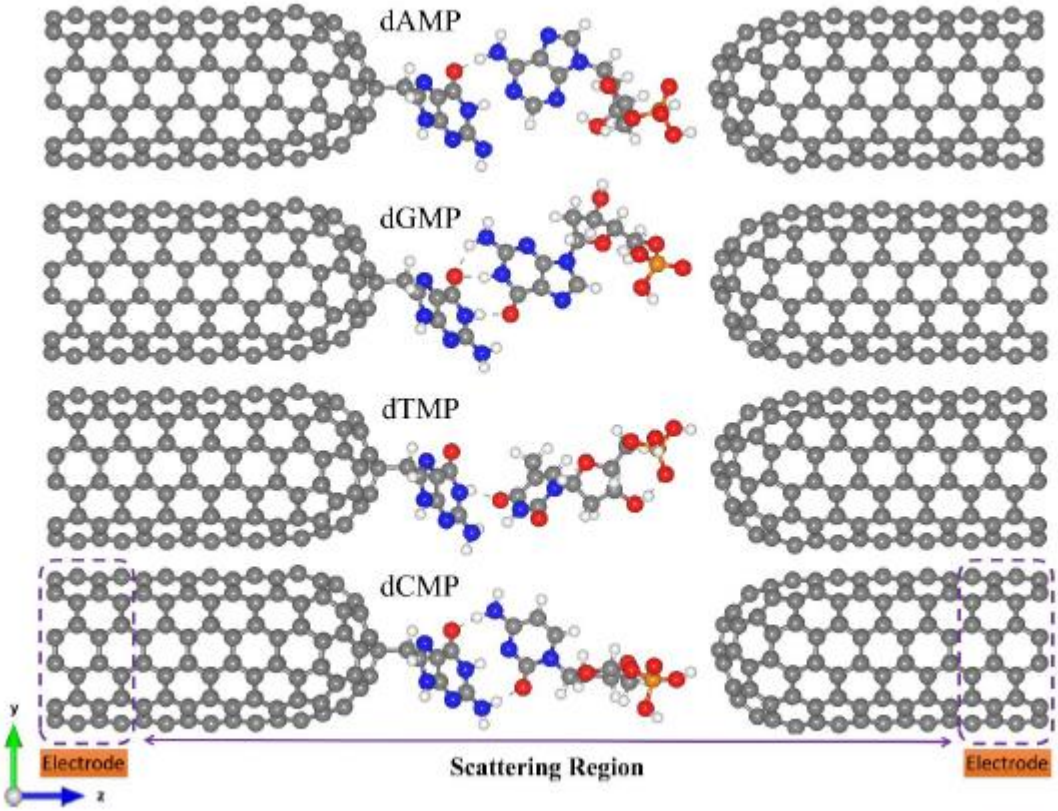


Рис. 2.12. Модели электродных систем для расчёта, в качестве электродов используются ОУНТ (6,6) с закрытыми концами, нуклеотиды: dAMP – Аденин, dGMP - Гуанин, dTMP – Тимин, dCMP – Цитозин, из работы [25]

Четыре модели используются для получения ВАХ системы с 4 различными нуклеотидами. Результаты представлены на рис. 2.13. На основе данных ВАХ предлагается следующий алгоритм определения нуклеотида, представленный на рис. 2.14.

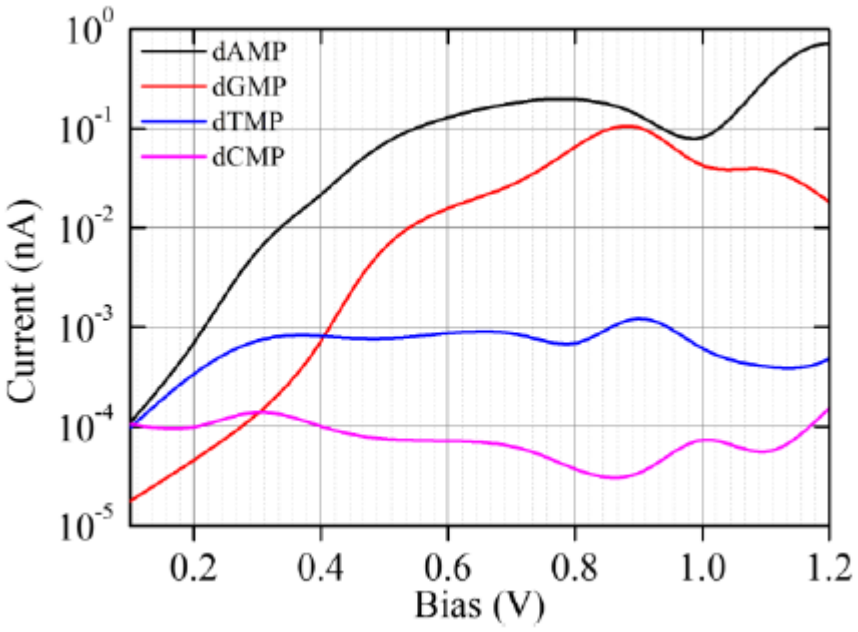


Рис. 2.13. Вольт-амперная характеристика систем с различными нуклеотидами, из работы [25]

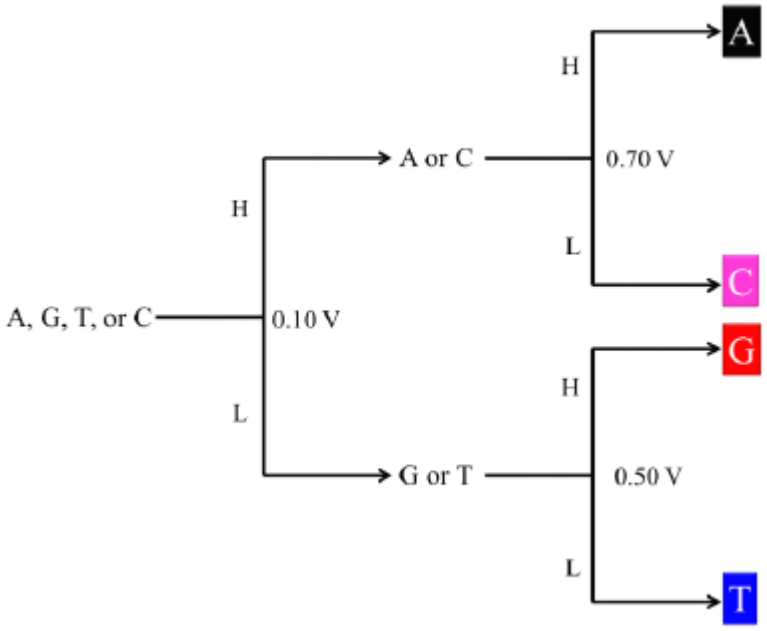


Рис. 2.14. Схема определения нуклеотида по значению тока при конкретном напряжении, H и L это высокое и низкое значение тока соответственно, из работы [25]

В работе [26] проводят аналогичные вычисления, только в качестве электродов выступает ОУНТ (3,3). Предлагается другая схема определения, основанная на определении коэффициента выпрямления при подаче в

систему прямоугольных сигналов, у всех 4 нуклеотидов различный коэффициент выпрямления. Также, не обнаружилось значительного влияния окружения (электролитов, соседних нуклеотидов) на определение нуклеотидов.

1.3 Проводимость одностенных углеродных нанотрубок

Атомная структура ОУНТ однозначно определяется и описывается целочисленными индексами хиральности n_1 и n_2. Они вводятся как коэффициенты разложения хирального вектора, $\mathbf{C} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2$, по единичным векторам решётки графена $\mathbf{a}_1$ и $\mathbf{a}_2$. ОУНТ формируется сворачиванием графена таким образом, что два атома углерода, соединяемые вектором **C**, совпадали. На рис. 3.1. Показан вектор для ОУНТ (7,1). ОУНТ с индексами скручивания (n, n) и (n, 0) называются кресловидной и зигзагообразной ОУНТ, соответственно.

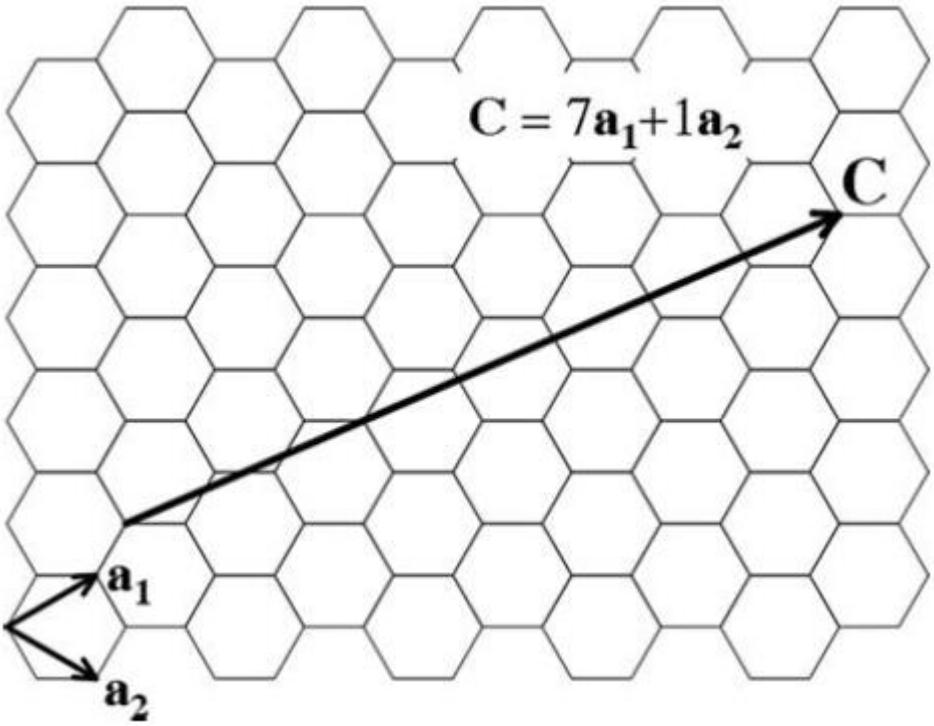


Рис. 3.1. Схема определения ОУНТ хиральным вектором **C**. На данном рисунке представлен развёрнутый лист ОУНТ с индексами хиральности (7,1), $\mathbf{a}_1$ и $\mathbf{a}_2$ – единичные векторы решётки графена

Так как ОУНТ — это свёрнутый графен, зонную структуру можно получить из оной графена, выбирая подходящие граничные условия для ОУНТ. Если рассматривать ОУНТ как бесконечно длинный цилиндр, то можно определить 2 волновых вектора, связанные с ним. Волновой вектор $k_{||}$,

параллельный оси ОУНТ, непрерывный, так как ОУНТ предполагается бесконечно длинной, а волновой вектор $k_\perp$, который направлен по окружности ОУНТ должен удовлетворять периодичному граничному условию (то есть волновая функция повторяет себя при повороте на 2π вокруг ОУНТ),

$$k_\perp \bullet \mathrm{C} = \pi d k_\perp = 2\pi m, \qquad (1)$$

где – d диаметр ОУНТ, а m – целое. Это граничное условие ведёт к квантованию значений для разрешенных $k_\perp$ ОУНТ. Далее, одномерная зонная структура ОУНТ получается путём срезов поперечного сечения энергетического распределения двумерного графена в точках разрешённых $k_\perp$ состояний, как показано на рис. 3.2. Это называется схемой свёртки зон для получения зонной структуры ОУНТ или подзонной теорией. Каждый срез поперечного сечения даёт одномерную подзону. Поэтому, одномерные зонные структуры ОУНТ определяются расстоянием между разрешенными $k_\perp$ состояниями и угла по отношению с поверхности зоны Бриллюэна графена, который определен диаметром и хиральностью ОУНТ, то есть индексами хиральности. Зонная структура вблизи уровня Ферми, наиболее относящаяся к транспортным характеристикам, описывается разрешенными $k_\perp$ состояниями, ближайшими к К точкам (граничные точки зоны Бриллюэна, где пересекаются валентные зоны и зоны проводимости).

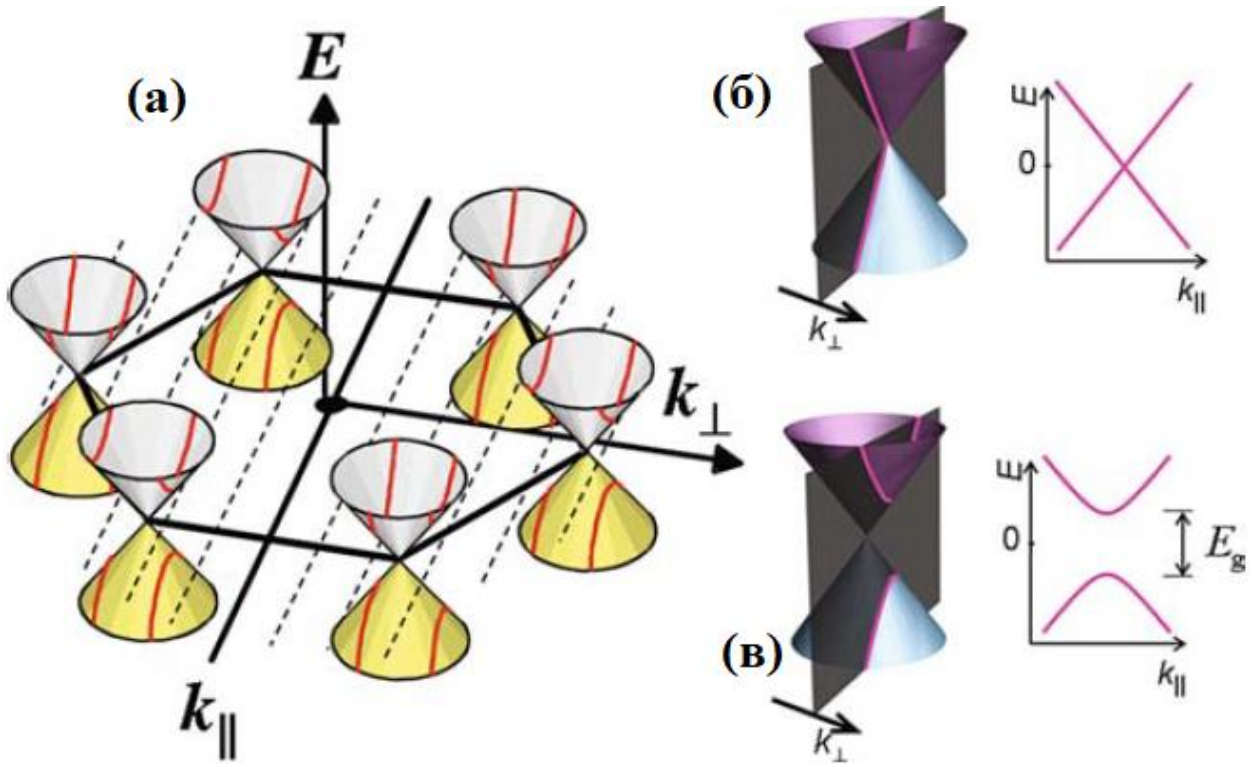


Рис. 3.2. (а) Первая зона Бриллюэна графена с коническим распределением энергии в 6 К точках. Разрешенные $k_\perp$ состояния ОУНТ обозначены пунктирными линиями. Зонные структуры (б) металлической ОУНТ и (в) полупроводниковой ОУНТ получаются из сечений поверхности *E(k)* для графена плоскостями разрешенных $k_\perp$

Когда разрешенные $k_\perp$ состояния проходят напрямую через К точки, как показано на рис. 3.2(б), на энергетической диаграмме видны две линейные зоны, пересекающиеся на уровне Ферми без щели. Однако, если разрешенные $k_\perp$ состояния не попадают в К точки, как показано на рис. 3.2(в), то видны 2 параболические одномерные зоны с энергетической щелью. Поэтому различают ОУНТ с металлическим типом электрической проводимости (без энергетической щели, рис.3.2(б)) и с полупроводниковым типом проводимости (в энергетическом спектре присутствует щель, рис. 3.2(в)). Тип электрической проводимости зависит от индексов хиральности. ОУНТ с индексами хиральности 6,6 является металлической.

Из-за одномерной структуры ОУНТ, только малая часть подзон участвует в переносе электронов при приложении напряжения. Перенос электронов через конечное число одномерных подзон хорошо описан формулой Ландаурера, её мы и обсудим.

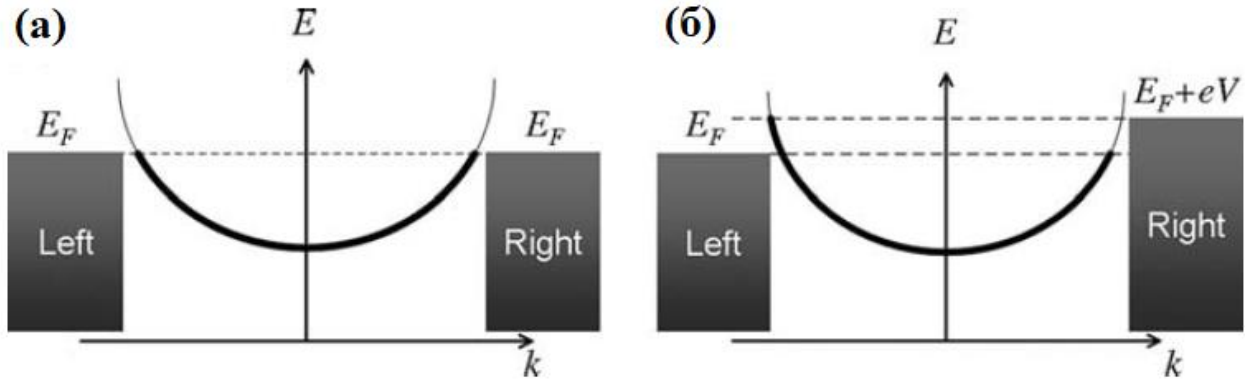


Рис. 3.3. Дисперсионное соотношение одномерной подзоны с уровнем Ферми E_F электронных резервуаров при (а) равновесии (нет смещения) и (б) малом приложенном напряжении V между резервуарами

Рассмотрим одномерную систему с 1 параболической подзоной и баллистическим переносом электронов. Проводимость между двумя электронными резервуарами через такую систему изображена на рис. 3.3. При термическом равновесии (нет приложенного напряжения к резервуарам), будет равное число электронов, движущихся налево и направо; поэтому, ток отсутствует. Резервуары с обеих сторон термализуют входящие электроны к их собственным электрохимическим потенциалам (уровню Ферми). Как только малое смещение V приложено к правому резервуару по отношению к левому, квазиуровень Ферми правого резервуара смещается на величину eV, порождая течение тока.

Ток вычисляется:

$$I = \Delta nev = \frac{DeV}{2}eV = \frac{2}{hv}ve^2V = \frac{2e^2}{h}V, \qquad (2)$$

где Δn – избыток электронной плотности, e – заряд электрона, v – скорость заряженной частицы, D – одномерная плотность электронных состояний

(свободных электронов), и $D/2$ – используется, так, как только электроны с левого резервуара вносят вклад в ток. Из выражения (2), видно, что ток зависит только от напряжения и не зависит от скорости заряда в одномерной системе (предполагаем баллистическую проводимость). Далее, проводимость I/V и сопротивление V/I идеальной одномерной системы с 1 подзоной и без рассеяния вычисляются из выражения (2) следующим образом:

$$G_{\mathrm{Q}} = \frac{2e^2}{h}, \qquad R_{\mathrm{Q}} = \frac{h}{2e^2} = 12.9 \text{ кОм}. \tag{3}$$

Видно, что одномерный канал с идеальным пропусканием (баллистическая проводимость) имеет конечную проводимость и сопротивление, которые называют квант проводимости G_{Q} и квант сопротивления R_{Q} соответственно. Полный ток I_{T}, текущий через несколько одномерных каналов, это ток на каждый канал, умноженный на число каналов N:

$$I_{\mathrm{T}} = N\frac{2e^2}{h}V. \tag{4}$$

Подставляя вероятность пропускания $T_{\mathrm{i}}(E_{\mathrm{F}})$ электронов на каждый канал, эффект рассеивания носителей заряда можно учесть в формуле следующим образом:

$$I_{\mathrm{T}} = \frac{2e^2}{h}V\sum_i T_i\,. \tag{5}$$

Для баллистической проводимости, $\sum T = N$, что соответствует выражению (4). Это выражение часто называют формулой Ландауера. В металлических ОУНТ имеется две одномерные подзоны на уровне Ферми, участвующие в переносе электронов при низком приложенном напряжении. Если перенос баллистический, ожидаемое сопротивление для ОУНТ равно $\frac{R_{\mathrm{Q}}}{2} \approx 6{,}5$ кОм [29].

Моделирование вольт-амперной характеристики металлических ОУНТ из первых принципов проводилось в работе [16] при использовании пакета

TranSIESTA, основанного на теории функционала электронной плотности и методов функций Грина. Модель представляет собой систему электроды – трубка (рис.3.4), состоящую из элементарных ячеек (по одной на каждый элемент системы) УНТ. Параметры моделирования: базис SZ, обменно-корреляционный функционал LDA-PZ, mesh cutoff 150 Ry.

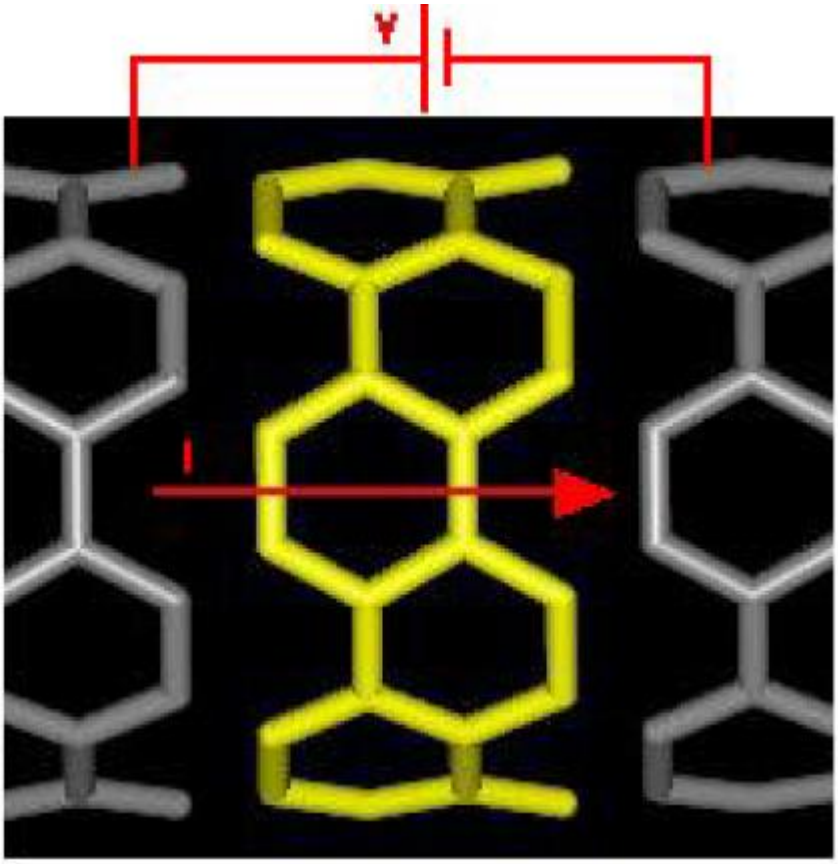


Рис. 3.4. Модель электродной системы из работы [16]

Использовались УНТ с различными индексами хиральности, результаты расчётов их сопротивления представлены в таблице 4.

Таблица 4. Сопротивление ОУНТ с различными индексами хиральности

Индексы УНТ	R при 0,1 В, кОм	δ, %	R при 1 В, кОм	δ, %
(4,4)	6,52	1	6,59	2
(8,8)	6,69	4	6,60	2
(10,10)	6,52	1	6,59	2
(12,12)	6,52	1	6,56	2
(14,14)	6,52	1	6,57	2

Результаты соответствуют теории с достаточной точностью, подтверждая квантовый характер проводимости ОУНТ. Также, в работе варьировали размер центральной трубки от одной до четырёх элементарных ячеек. Как и ожидалось из теории, сопротивление УНТ от размера ячейки не зависело, тем самым подтверждается баллистический характер проводимости.

2. МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОЛЬТ-АМПЕРНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОУНТ (6,6)

2.1 Оптимизация геометрии ОУНТ (6,6)

Для моделирования вольт-амперной характеристики ОУНТ (6,6) в качестве электродов также используется ОУНТ (6,6). Расчёты проводились с использованием пакета SIESTA [28]. Оптимизация геометрии методом диагонализации. Начальные атомные структуры и их изображения получены в программе GUI4dft [30], атомные структуры электродных систем получены в программе NanoView [31].

Для начала требуется оптимизировать атомные структуры электрода и исследуемой трубки. Стартовая модель электрода изображена на рис. 1.1. Данная модель также будет использоваться для исследуемой трубки. Модель состоит из 72 атомов, её диаметр 8,141 Å, размер по оси z (совпадает с осью нанотрубки) составляет 6,20 Å.

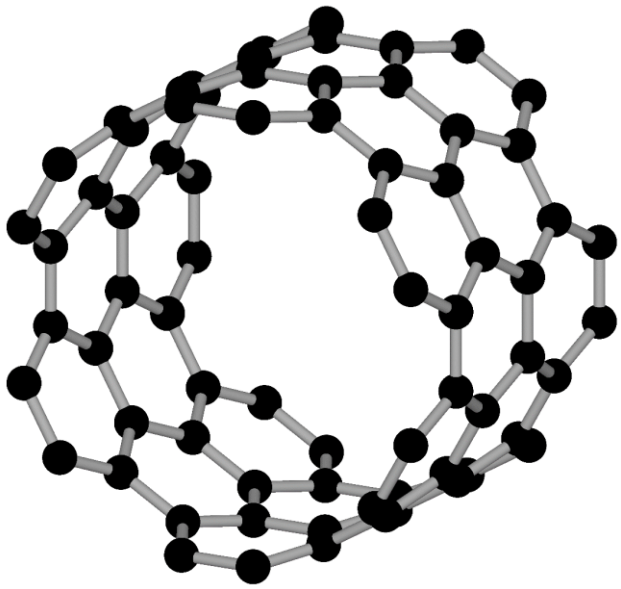


Рис. 1.1. Модель 72 атома ОУНТ (6,6)

Расчёты были проведены в приближении локальной электронной плотности (LDA) с параметризацией обменно-корреляционного функционала CA (Сиперли - Олдер) [32] и в приближении обобщённых градиентов (GGA) с параметризацией обменно-корреляционного функционала LYP(BLYP)

(объединяет обменный функционал Беке и корреляционный функционал Ли, Янг и Парр. Модифицирован функционал Милич, Савин, Стол и Прейс [33]. На рис. 1.2 и 1.3 представлены зависимости энергии ΔE_{tot} модели от параметра решётки a_z по оси z. Энергия ΔE_{tot} отсчитывается от полной энергии при равновесном параметре решетки. Здесь и далее, параметры решётки по оси x и y равны 90 Å. Это сделано для того, чтобы взаимодействием нанотрубки с её транслированной копией можно было пренебречь. То есть для того, чтобы исследовать индивидуальную углеродную нанотрубку, а не пучок нанотрубок.

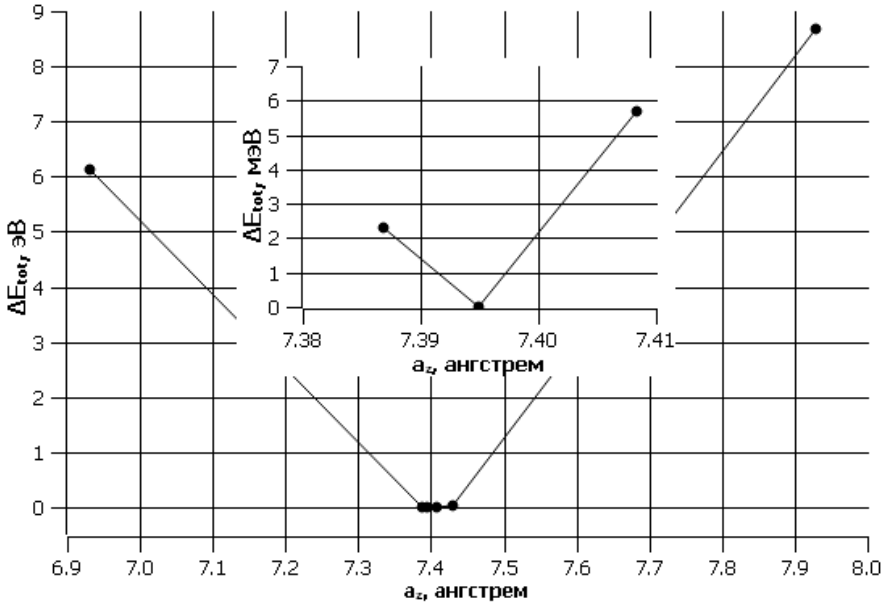


Рис. 1.2. Модель 72 атома, LDA

Равновесный параметр решётки составил 7,39 Å и 7,46 Å, средняя длина C-C связей 1,423 Å и 1,436 Å в приближениях LDA и GGA, соответственно. Выбор оптимального количества k-точек для данной модели обсуждается далее.

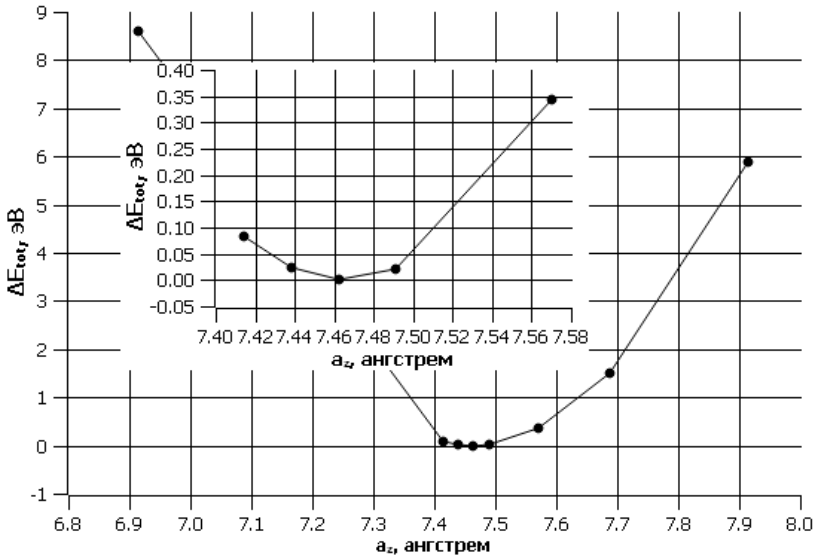


Рис. 1.3. Модель 72 атома, GGA

Вторая модель УНТ(6,6) состоит из 96 атомов, её диаметр 8,141 Å, размер по оси z составляет 8,67 Å. Атомная структура этой модели приведена на рис. 1.4.

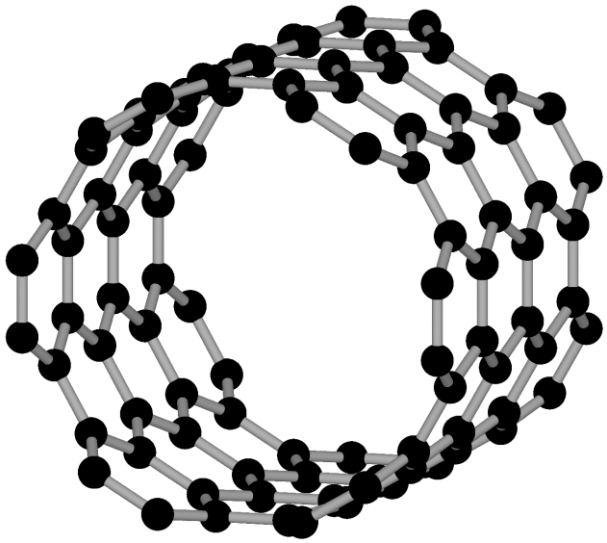


Рис. 1.4. Модель 96 атома ОУНТ (6,6)

Расчёты были проведены в аналогичных случаю модели из 72 атомов приближениях. Результаты расчёта по поиску равновесного параметра решётки по оси z представлены на рис. 1.5 и 1.6 в приближении LDA и GGA, соответственно. Равновесный параметр решётки составил 9,79 Å и 9,89 Å,

средняя длина C-C связей 1,418 Å и 1,432 Å в приближении LDA и GGA, соответственно.

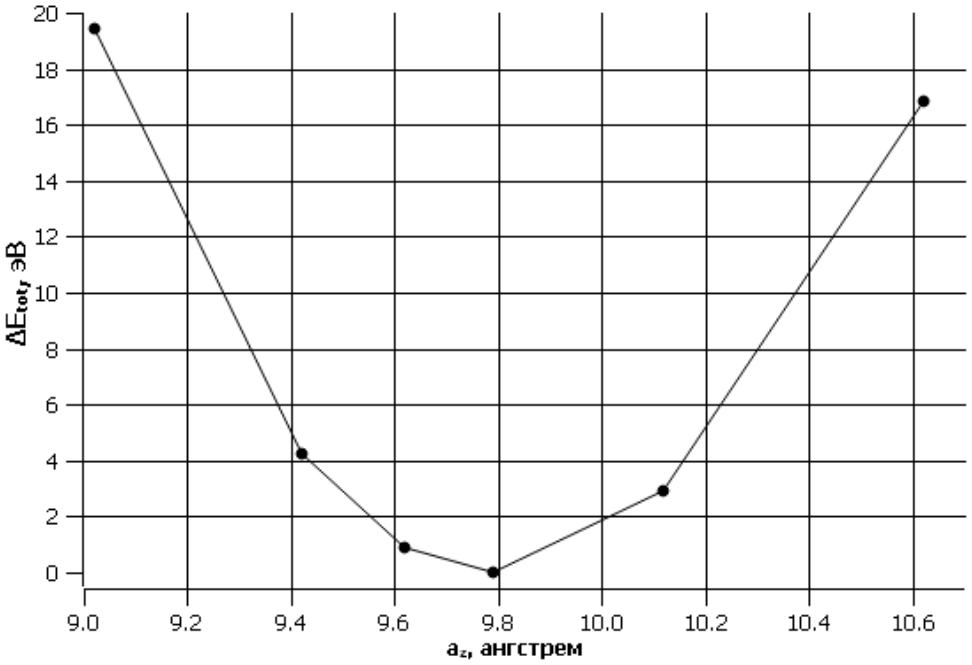


Рис. 1.5. Модель 96 атома LDA

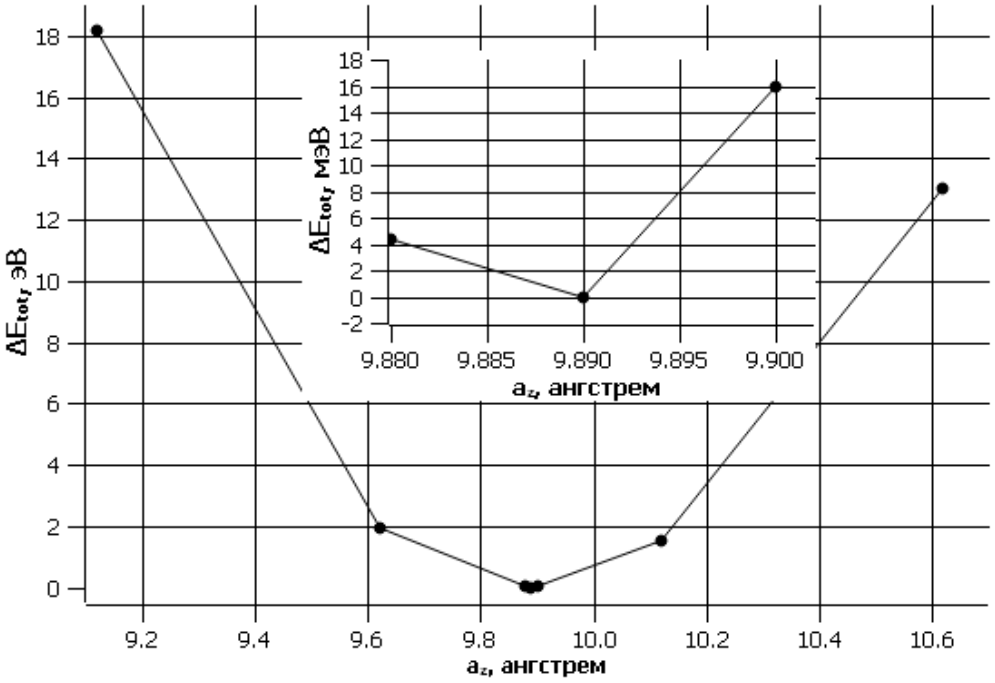


Рис. 1.6. Модель 96 атома GGA

Результаты расчётов по поиску оптимального количества k-точек приведены на рис.1.7 (а) и (б) для LDA и GGA, соответственно. k_z -

количество точек обратной решётки по оси z, энергия ΔE_{tot} отсчитывается от полной энергии при k_z=40. Был выбран k_z = 30. Погрешность определения энергии 0,05 эВ и 0,0002 эВ для LDA и GGA, соответственно. Для модели с 72 атомами был выбран идентичный k_z для согласования количества к-точек электродов и исследуемой трубки.

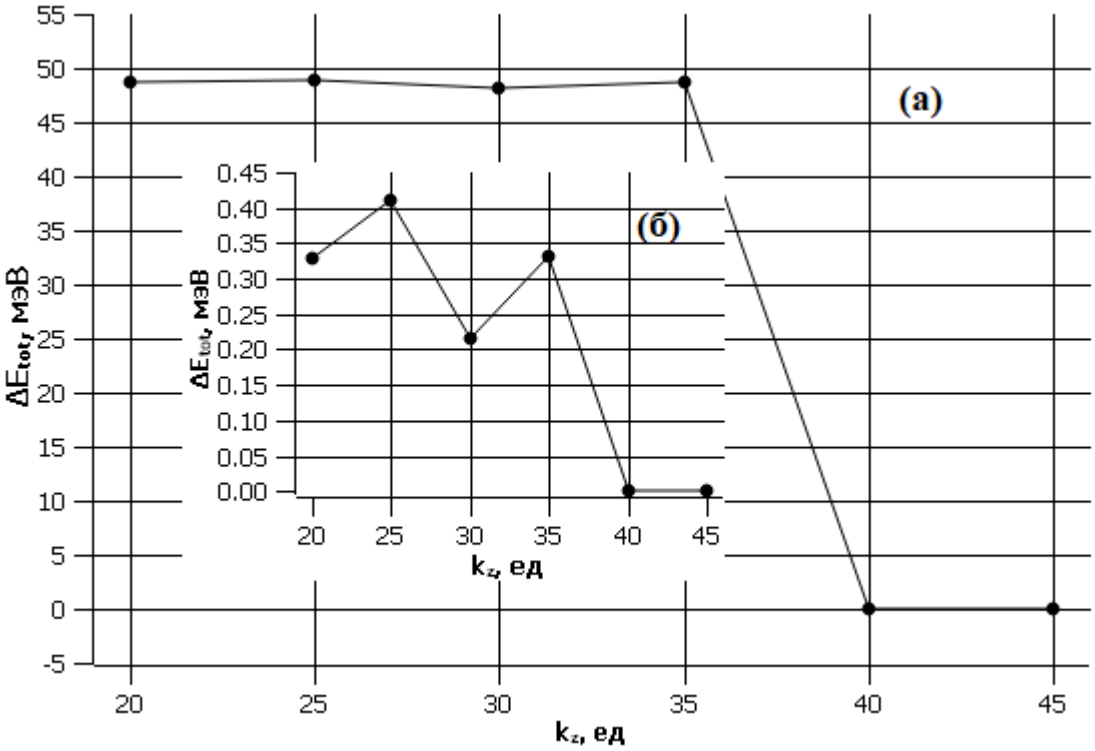


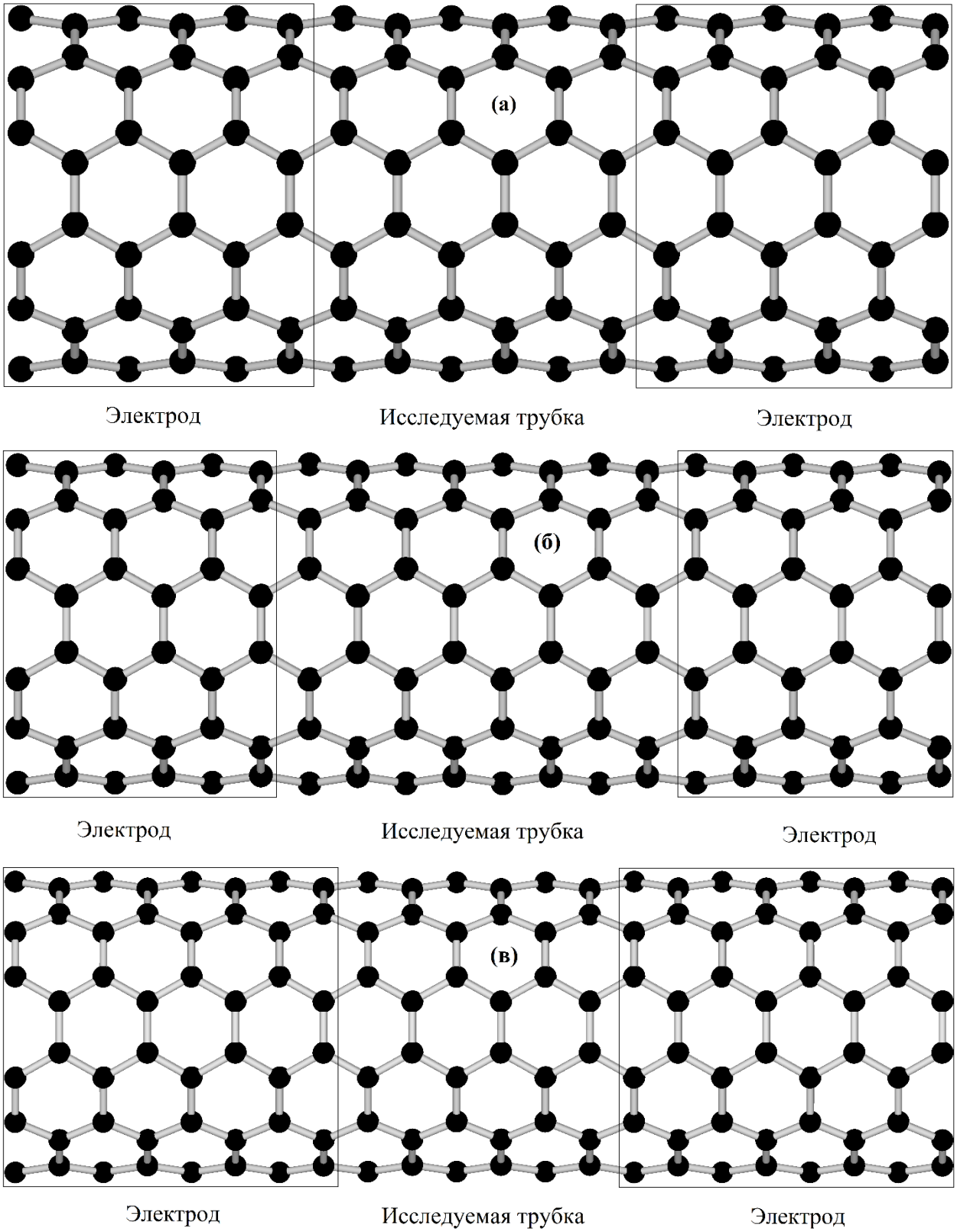
Рис. 1.7. Модель 96 атомов, (а) LDA, (б) GGA

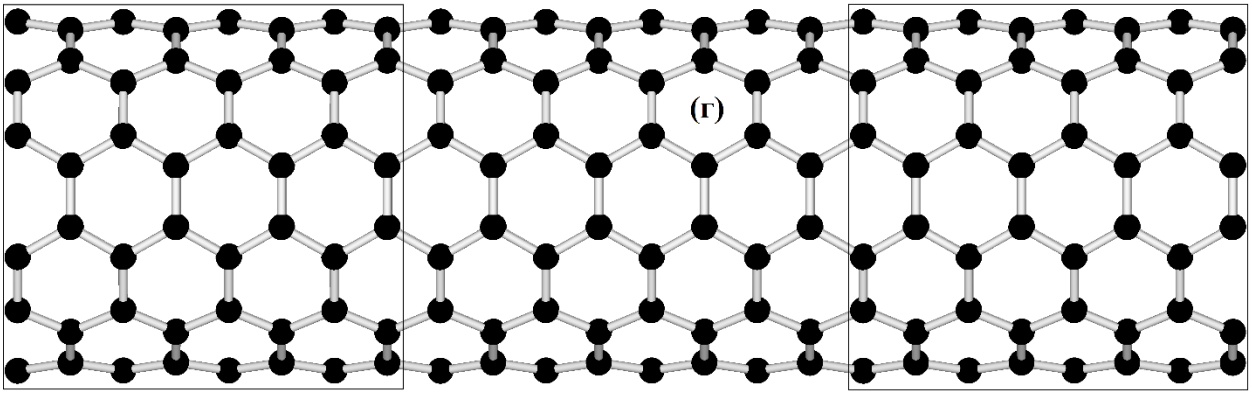
2.2 Расчет электродных систем

Далее, из оптимизированных геометрий составляется система электроды – исследуемая трубка. Получается 8 систем: 72-72, 72-96, 96-72, 96-96 (количество атомов в модели, первое значение для электродов, второе для исследуемой трубки) в приближении LDA и GGA. Расчёт гамильтониана электродной системы при заданных значениях прикладываемого напряжения проводился методом TranSIESTA [27], расчёт тока электродной системы постпроцессинговой программой tbtrans [34].

Во-первых, следует определить, на каком расстоянии расположить электроды и исследуемую трубку друг от друга. Было выбрано среднее

значение расстояния между кольцами исследуемой трубки. Оно составляет 1,231 Å и 1,242 Å для LDA и GGA соответственно. Атомная структура систем представлены на рис. 2.1 (а), (б), (в) и (г).





Электрод Исследуемая трубка Электрод

Рис. 2.1. Сверху вниз: (а) система 72-72, (б) система 72-96, (в) система 96-72, (г) система 96-96

Все предыдущие расчёты проводились с размером базисного набора DZP – Double ξ базисный набор с добавлением поляризованных орбиталей. Базисный набор – комбинация аналитических функций, использующаяся для аппроксимации волновых функций. В пакете SIESTA имеются готовые базисные наборы, которые выбираются из соображения простоты описания реальных физических систем [35]. Результаты расчётов систем с DZP базисом показывали экстремально низкие значения тока – на 6 порядков меньше ожидаемых. Поэтому, были проведены расчёты для системы 72-72 с различными базисными наборами для определения оптимального в приближении LDA.

Использованы следующие базисные наборы:

- SZ – Single ξ базисный набор;
- SZP – Single ξ базисный набор с добавлением поляризованных орбиталей;
- DZ – Double ξ базисный набор;
- DZP – Double ξ базисный набор с добавлением поляризованных орбиталей.

Контрольной точкой является приложенное напряжение 0,1 В, и в таблице 5 представлены результаты расчётов тока и сопротивления при различных

базисных наборах. В качестве истинного значения сопротивления взято ожидаемое сопротивление ОУНТ, равное 6450 Ом.

Таблица 5. Значения тока I при различных базисных наборах под напряжением 0,1 В

Базисный набор	I, мкА	R, Ом	δ, %
SZ	15,45996	6468,32	0,28
SZP	15,48429	6458,16	0,13
DZ	15,49184	6455,01	0,08
DZP	0,0004	2500000000	38759589

Был выбран базисный набор DZ и все последующие расчёты проводятся при данном наборе. Аномалия при базисном наборе DZP требует отдельного изучения.

Для расчётов тока в программе tbtrans требуется указывать диапазон энергий, для которого рассчитывается функция пропускания [35]. Данный параметр влияет на точность и время расчёта, поэтому для оптимизации расчётов был проведён анализ данного параметра для некоторых систем. Очевидно, что чем больше диапазон, тем точнее результат, но тем больше времени затрачивается на расчёт.

Для системы 72-72 при приложенном напряжении 0,1 В варьировались диапазоны энергии (например, диапазон -0,5 эВ – 0,5 эВ записывается как 0,5 эВ для упрощения записи). Полученные результаты представлены на рис. 2.2. ΔI – разность I при диапазоне энергии 0,8 эВ и I при данном диапазоне энергии.

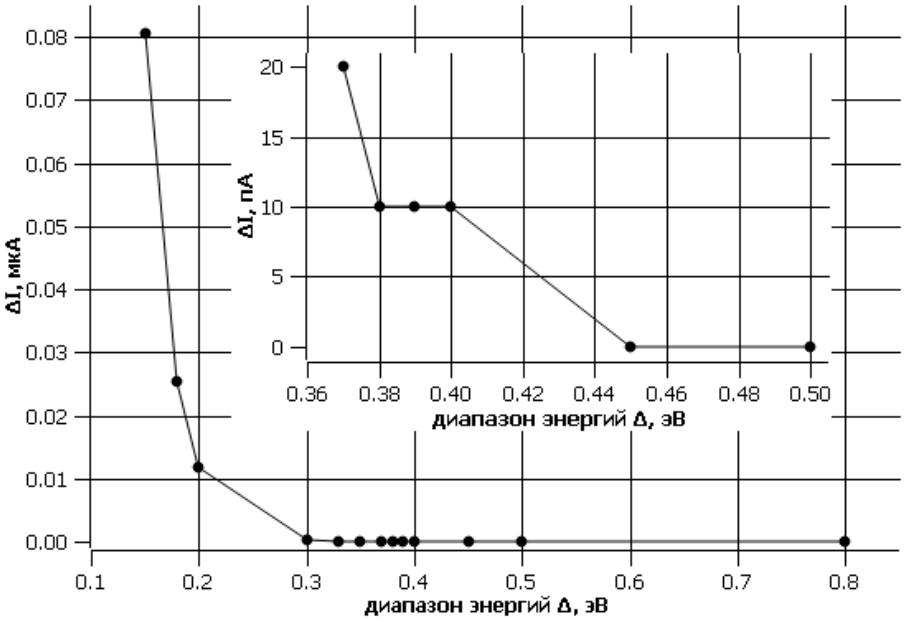


Рис. 2.2. Система 72-72, LDA

Оптимальным диапазоном энергии был выбран 0,38 эВ с погрешностью определения тока 10^{-5} мкА. Данный параметр отличается от энергии приложенного напряжения 0,1 эВ на 0,28 эВ. Поэтому для других систем при различных приложенных напряжениях были выбраны диапазоны энергии: значение приложенного напряжения в единицах энергии + 0,28 эВ. Результаты представлены в таблице 5.

Таблица 5. Наиболее точное значение тока для конкретного приложенного напряжения и системы — это значение при наибольшем диапазоне

Система	Приложенное напряжение, В	Диапазон энергий, эВ	Значение тока I, мкА	Разница текущего значения тока с наиболее точным значением, мкА
72-72	0,1	0,38	15,49182	$2 \cdot 10^{-5}$
72-72	0,1	0,8	15,49184	-
72-96	0,1	0,38	15,46287	$2 \cdot 10^{-5}$
72-96	0,1	0,5	15,46289	-
96-72	0,1	0,38	15,49582	$2 \cdot 10^{-5}$

96-72	0,1	0,50	15,49584	-
96-96	0,1	0,38	15,49397	$2 \cdot 10^{-5}$
96-96	0,1	0,50	15,49399	-
72-96	0,8	0,8	123,6962	0
72-96	0,8	1,08	123,6962	0
72-96	0,8	2	123,6962	-
72-72	-0,1	0,38	-15,49182	$2 \cdot 10^{-5}$
72-72	-0,1	0,50	-15,49184	-
72-96	-0,1	0,38	-15,46287	$2 \cdot 10^{-5}$
72-96	-0,1	0,50	-15,46289	-
96-72	-0,1	0,38	-15,49582	$2 \cdot 10^{-5}$
96-72	-0,1	0,50	-15,49584	-
96-96	-0,1	0,38	-15,4940	$2 \cdot 10^{-5}$
96-96	-0,1	0,50	-15,4942	-
72-96	-0,8	0,8	-123,6961	0
72-96	-0,8	1,08	-123,6961	-

Также, диапазон энергий делится с конкретным шагом, получается количество точек разбиения данного диапазона. Для системы 72-72 при напряжении 0,1 В и диапазоне 0,18 эВ значения тока при разбиении 100 точек и при разбиении 200 точек не отличаются, при диапазоне 0,38 эВ аналогичная ситуация. Поэтому для всех последующих расчётов был выбран стандартный шаг 0,01 эВ.

Далее рассмотрим ВАХ для систем в целом. На приведённых ниже графиках (рис. 2.3–2.10) откладываются расчётные значения тока, интерполированные с помощью tbtrans значения тока, теоретическая прямая ВАХ (коэффициент наклона $\frac{10^6}{6450}$), также указывается сопротивление

исследуемой трубки и её погрешность относительно теоретического значения, вычисленное из коэффициента наклона аппроксимирующей расчётные значения прямой. В таблице 6 сведена информация о сопротивлении и погрешности исследуемой трубки в системах.

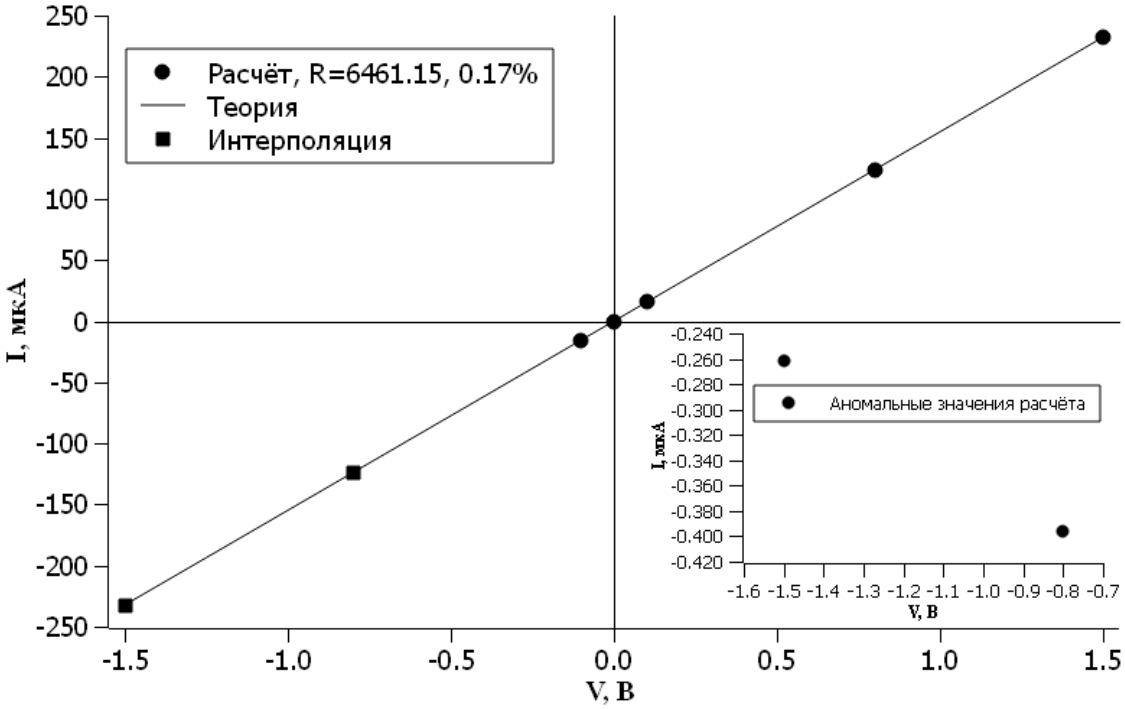


Рис. 2.3. Система 72-72, LDA

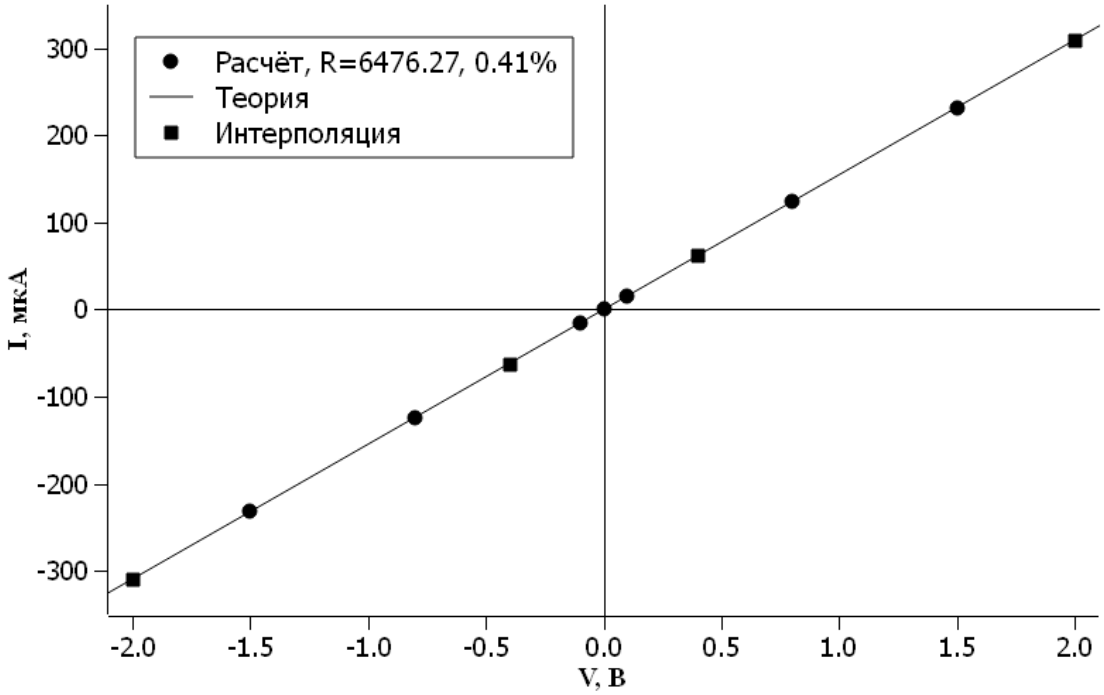


Рис. 2.4. Система 72-96, LDA

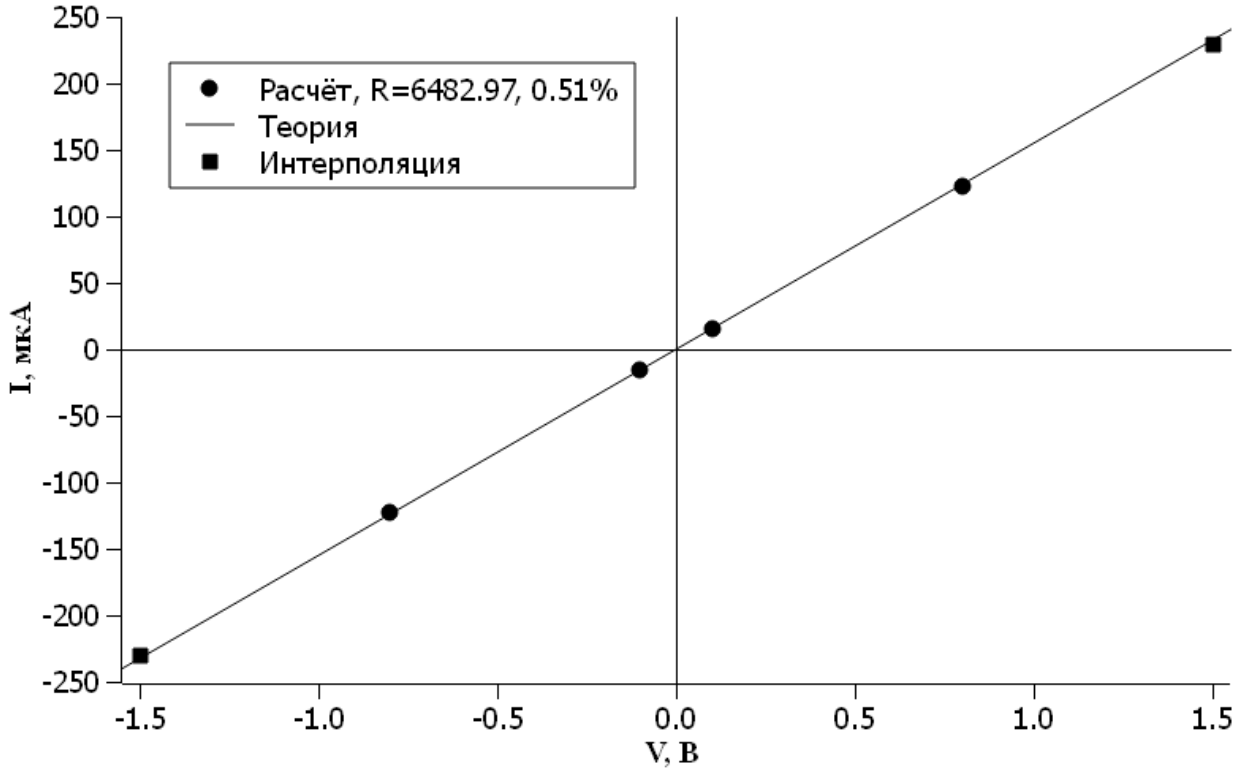


Рис. 2.5. Система 96-72, LDA

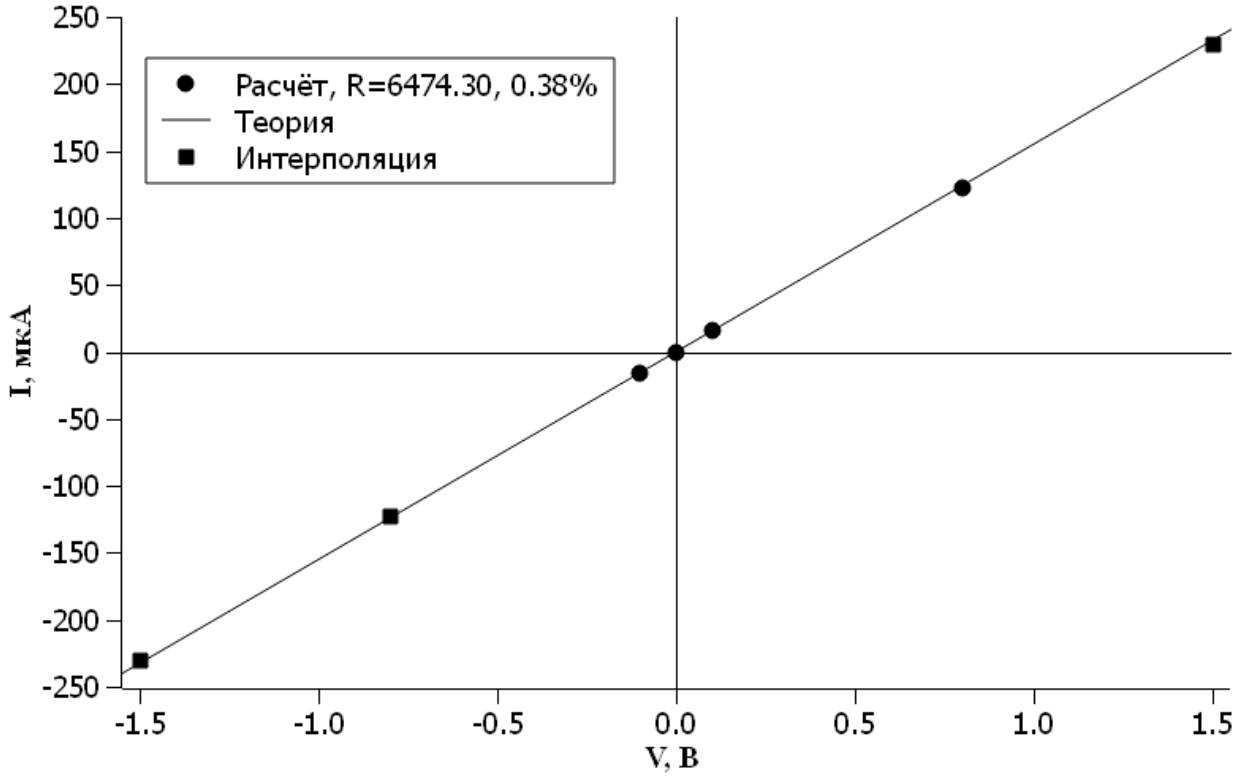


Рис. 2.6. Система 96-96, LDA

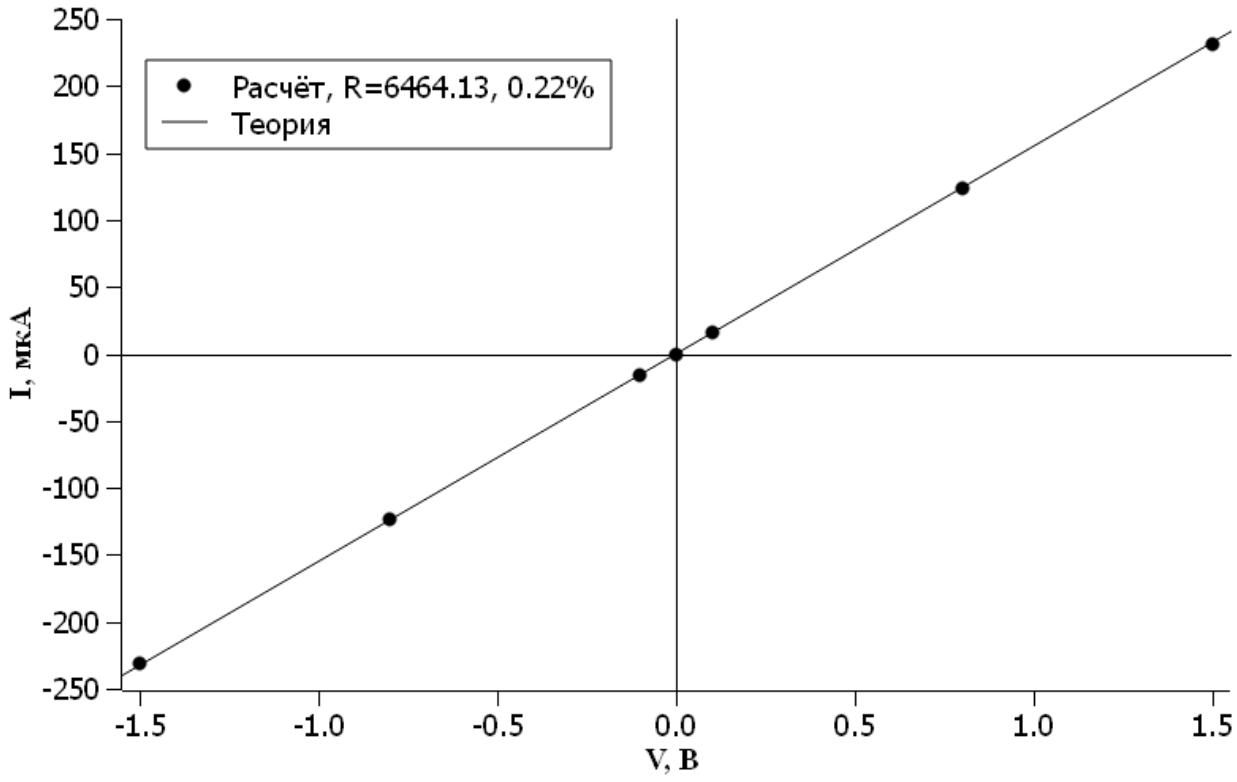


Рис. 2.7. Система 72-72, GGA

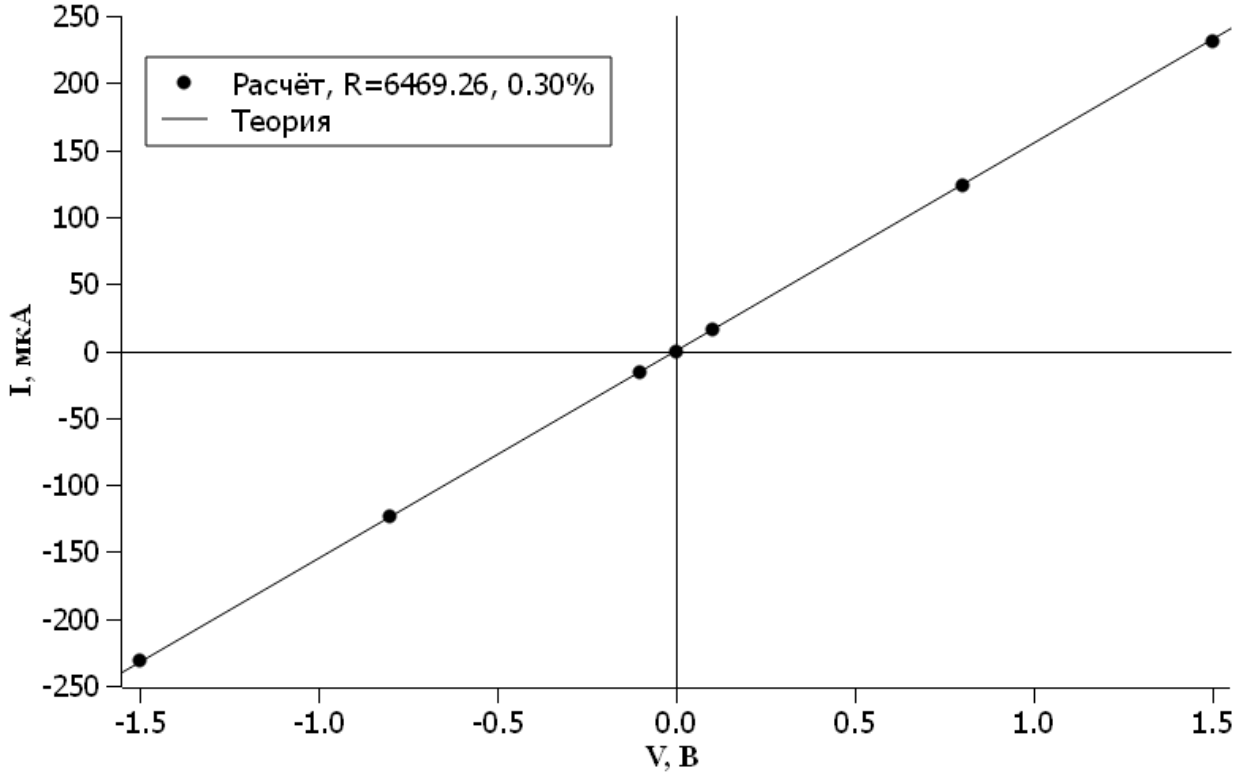


Рис. 2.8. Система 72-96, GGA

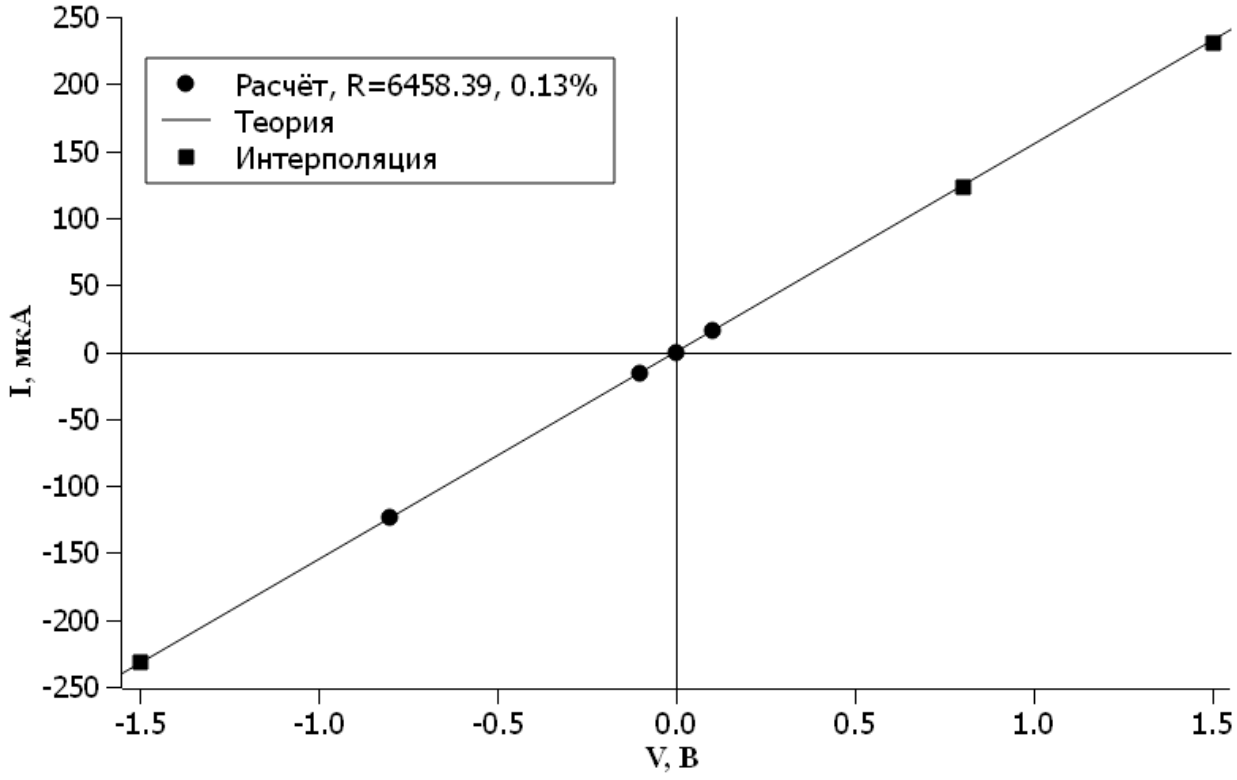


Рис. 2.9. Система 96-72, GGA

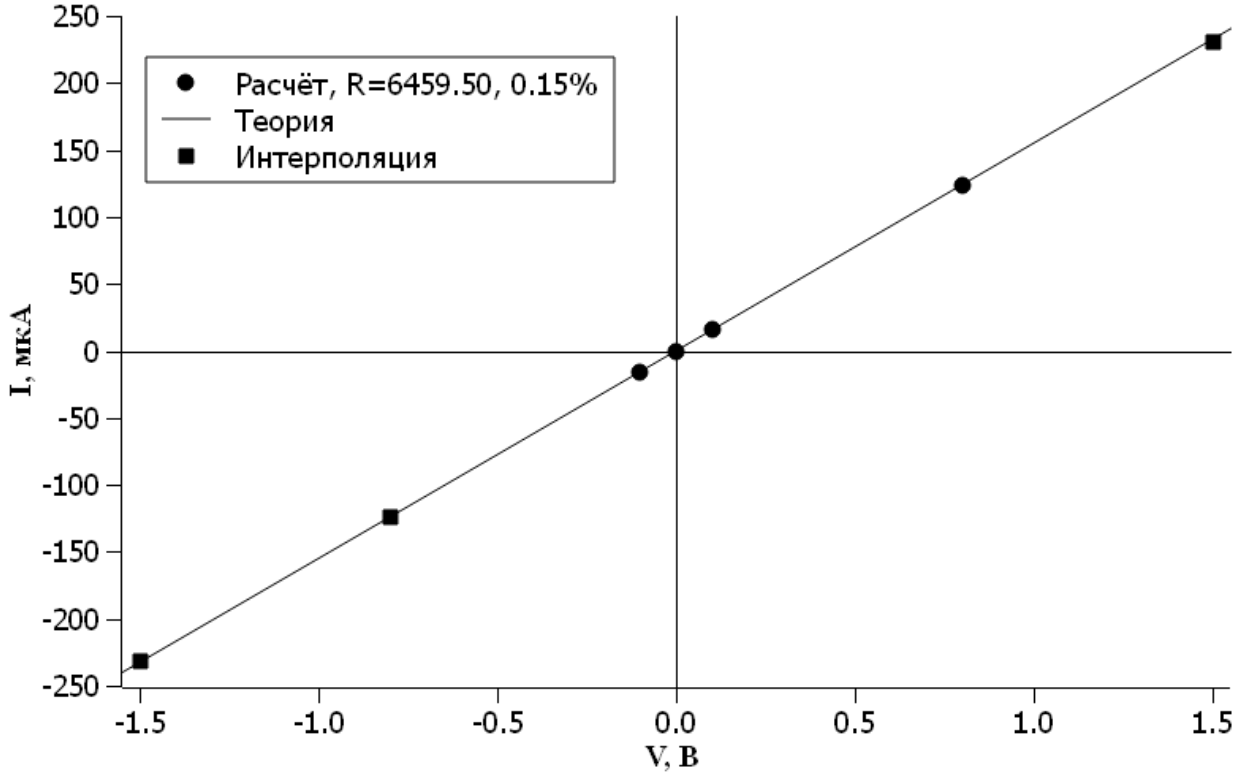


Рис. 2.10. Система 96-96, GGA

Таблица 6. Сопротивление исследуемой трубки в различных системах

Система, приближение	Сопротивление, Ом	Погрешность, %
72-72, LDA	6461,15	0,17
72-96, LDA	6476,27	0,41
96-72, LDA	6482,97	0,51
96-96, LDA	6474,30	0,38
72-72, GGA	6464,13	0,22
72-96, GGA	6469,26	0,30
96-72, GGA	6458,39	0,13
96-96, GGA	6459,50	0,15

Обсудим аномальные значения тока в системе 72-72, LDA. Как видно из графиков, были выбраны следующие значения напряжения: ±0,1 В, ±0,8 В и ±1,5 В TranSIESTA для расчёта системы с приложенным напряжением требуется гамильтониан системы с напряжением, наиболее близким по значению к прикладываемому. То есть для того, чтобы посчитать систему под напряжением 0,8 В, требуется гамильтониан системы под напряжением 0,1 В и так далее. Вероятно, аномальные значения возникли из-за большой разницы значений напряжения предыдущего шага и текущего. Для проверки данного предположения были проведены дополнительные расчёты, результаты представлены в таблице 7.

Таблица 7. V_x – напряжение рассчитываемого гамильтониана, V_b – напряжение гамильтониана (базовый), на основе которого рассчитывается гамильтониан с напряжением V_x, I – ток в системе гамильтониана с напряжением V_x, δ_I – погрешность тока относительного теоретического значения

Система	V_x, В	V_b, В	I, мкА	δ_I, %
72-72	-0,4	-0,1	-61,8932	0,2
72-72	-0,8	-0,4	-123,8278	0,17
72-72	-1,2	-0,8	Аномальное	-
72-72	-1	-0,8	-154,758	0,18

Следовательно, для системы с аномальными значениями требовалось выбирать более близкие друг к другу по значению напряжения. Также отметим, что чем больше значение напряжения, тем меньше должна быть разница напряжений рассчитываемого и базового гамильтонианов. Итоговая ВАХ системы 72-72, LDA представлена на рис. 2.11.

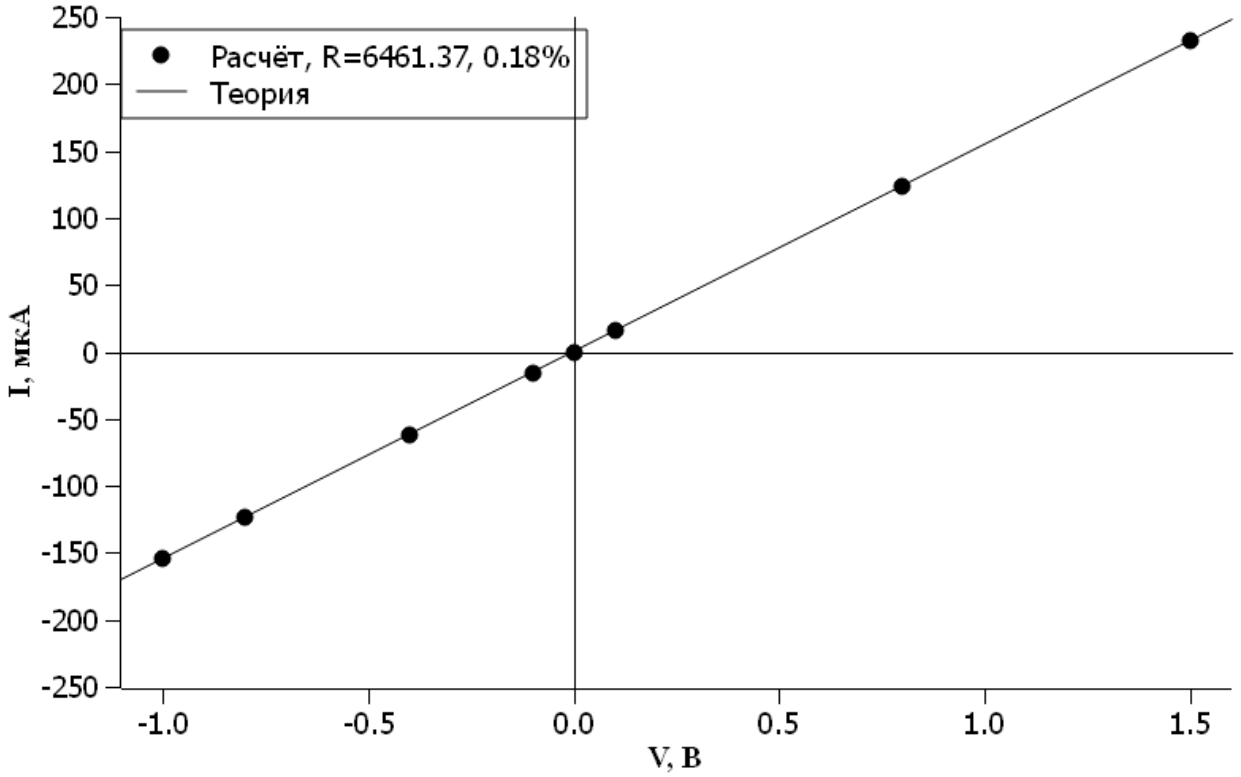


Рис. 2.11. Система 72-72, LDA

Рассмотрим качество интерполяции программы tbtrans. Она производится на основе гамильтонианов системы при других значениях напряжения. Наиболее подробно была исследована система 72-96 LDA. В таблице 8 представлены результаты интерполяции до напряжения ±0,8 В, используя различные комбинации гамильтонианов.

Таблица 8. Значения напряжения означают гамильтонианы системы при данных приложенных напряжениях. V_{Int} – значение напряжения, до которого производится интерполяция, V – значения напряжения используемых для интерполяции гамильтонианов, I_{Int} – полученное из интерполяции значение тока, I_H – значение тока, вычисленное из гамильтониана при данном напряжении, $\delta_Н$ – погрешность I_{Int} относительно I_H, $\delta_Т$ – погрешность I_{Int} относительно теоретического значения

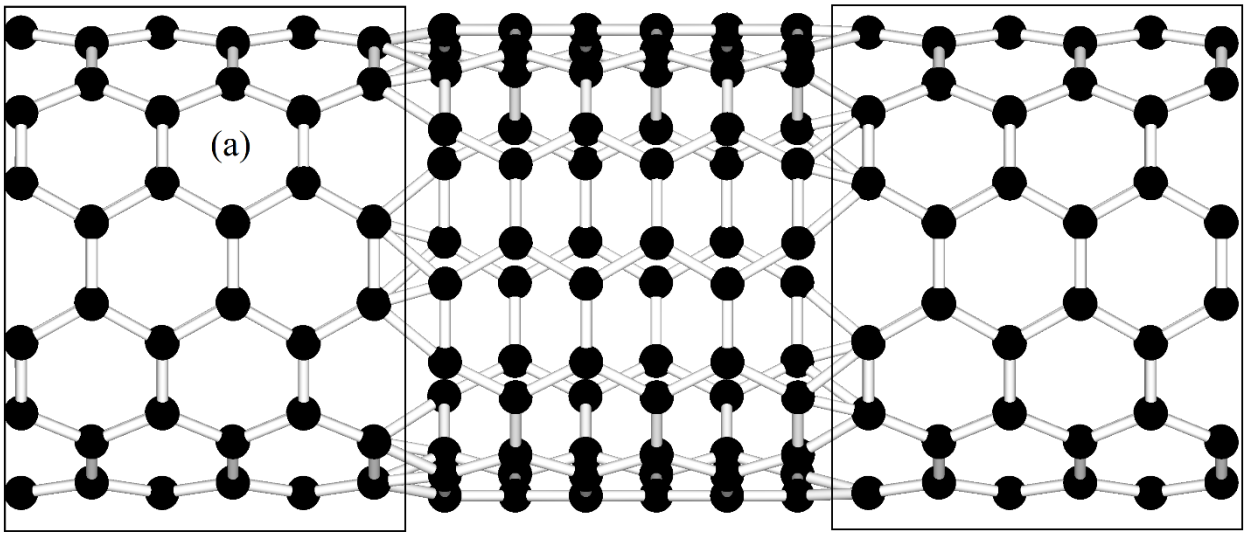
V_{Int}, В	V, В	I_{Int}, мкА	I_H, мкА	$\delta_Н$, %	$\delta_Т$, %
-0,8	-0,1; 0	-123,6981	-123,6961	0,0016	0,27
0,8		123,6982	123,6962	0,0016	
-0,8	0; 0,1	-123,6982	-123,6961	0,0017	
0,8		123,6981	123,6962	0,0015	
-0,8	-1,5; 0	-123,6922	-123,6961	0,0032	
0,8		123,6924	123,6962	0,0031	
-0,8	0; 1,5	-123,6924	-123,6961	0,0030	
0,8		123,6923	123,6962	0,0032	
-0,8	-1,5; -0,1	-123,6926	-123,6961	0,0028	
0,8		123,6912	123,6962	0,0040	
-0,8	0,1; 1,5	-123,6912	-123,6961	0,0040	
0,8		123,6926	123,6962	0,0029	
-0,8	-0,1; 1,5	-123,6934	-123,6961	0,0022	
0,8		123,6920	123,6962	0,0034	
-0,8	-1,5; 0,1	-123,6920	-123,6961	0,0033	0,27
0,8		123,6935	123,6962	0,0022	
0,8	-0,1; 0; 0,1	123,6981	123,6962	0,0015	
-0,8	-1,5; -0,1; 0; 0,1	-123,6946	-123,6961	0,0012	

0,8		123,6981	123,6962	0,0015	
-0,8	-0,1; 0; 0,1; 1,5	-123,6981	-123,6961	0,0016	
0,8		123,6946	123,6962	0,0013	
-0,8	-1,5; -0,1; 0; 0,1; 1,5	-123,6946	-123,6961	0,0012	
0,8		123,6946	123,6962	0,0013	
-0,8	-1,5; -0,1; 0; 0,1; 0,8; 1,5	-123,6946	-123,6961	0,0012	
0,8	-1,5; -0,8; -0,1; 0; 0,1; 1,5	123,6946	123,6962	0,0013	
-0,4	-1,5; -0,8; -0,1; 0; 0,1; 0,8; 1,5	-61,8252	-	-	0,31
0,4		61,8252	-	-	
-2		-290,9740	-	-	6,16
2		290,9760	-	-	

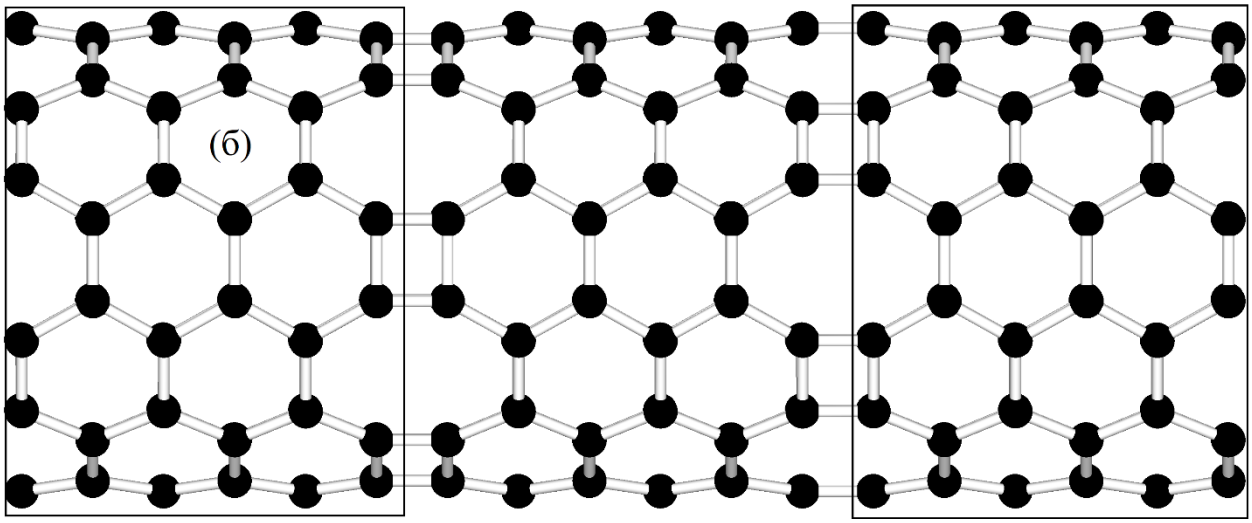
Понятно, что для линейной ВАХ хватит и двух гамильтонианов для интерполяции, всё укладывается в погрешность менее одного процента. Однако, для больших напряжений, которые превышают значения у гамильтонианов, используемых для интерполяции, имеется достаточно ощутимая погрешность в 6,16 %. Также, для остальных систем, где присутствуют аномальные значения, произведена интерполяция для получения полной ВАХ в диапазоне -1,5 – 1,5 В, проверялась такая возможность, что интерполяция также выдаст аномальные значения.

В целом, ВАХ всех систем укладываются в погрешность менее процента. Однако, наиболее устойчивые (малое время расчёта и отсутствие аномальных значений) являются системы 72-96 LDA и GGA, 72-72 GGA. По системам 72-96 LDA и GGA на основе погрешности можно сделать вывод, что приближение обобщённых градиентов больше подходит для моделирования данных электродных систем, а по системам 72-72 GGA и 72-96 GGA – чем меньше модель исследуемой трубки, тем более точное значение её сопротивления.

Теперь, на основе оптимальных моделей систем можно оценить влияние расположения исследуемой трубки относительно электродов по оси z, поворачивая на определённый угол. Структуры таких систем приведены на рис. 2.12 (а) – (г). Были выбраны углы 15° и 30°. Для угла 45° структура аналогична 15°, а при повороте на 60° получается исходная структура.



Электрод Исследуемая трубка Электрод



Электрод Исследуемая трубка Электрод

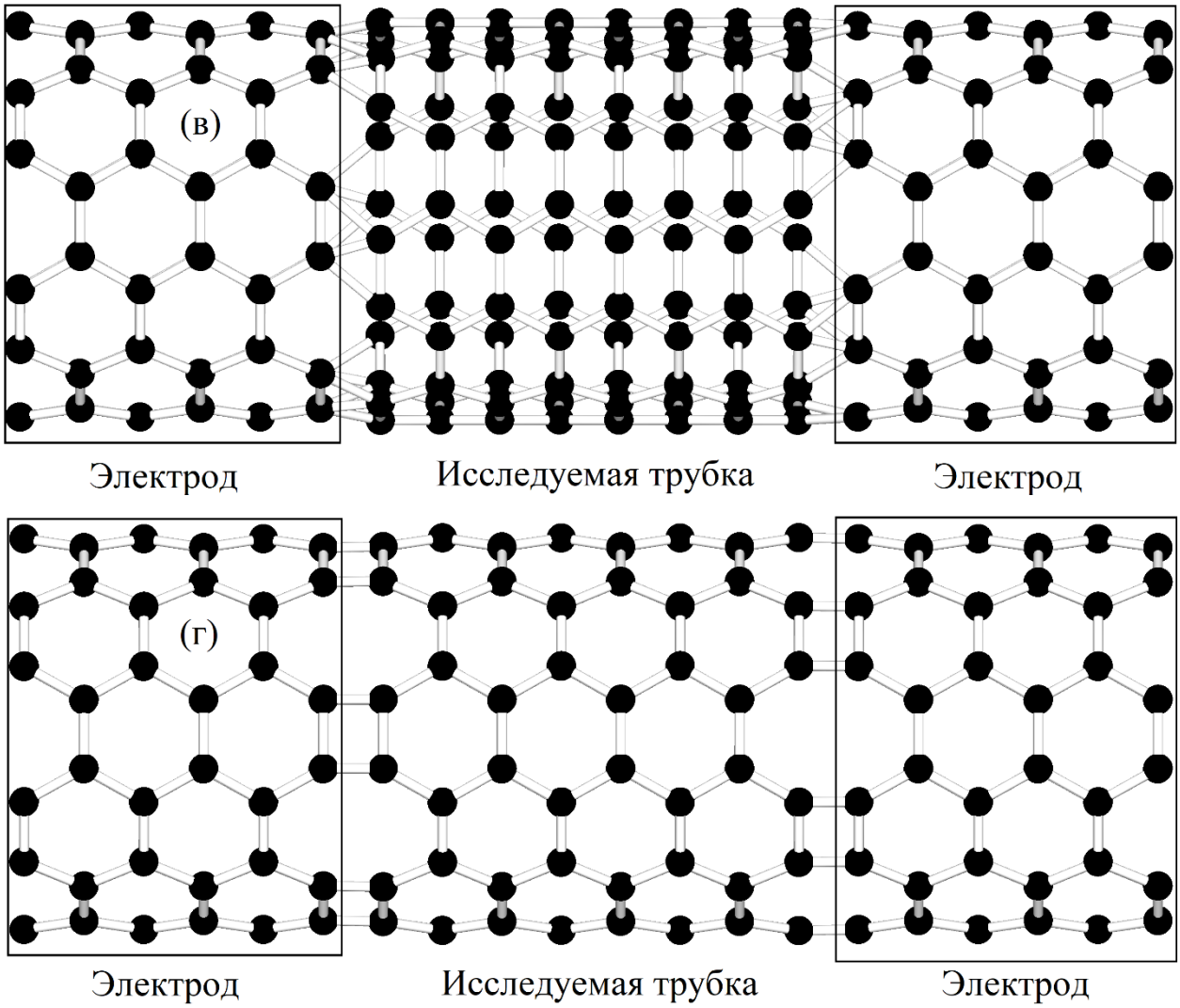


Рис. 2.12. 3 число показывает значение угла, (а) 72-72-15°, (б) 72-72-30°, (в) 72-96-15°, (г) 72-96-30°

Системы 72-72-15°, 72-72-30°, 72-96-15°, 72-96-30°, GGA и 72-96-30°, LDA оказались неустойчивыми при данных параметрах моделирования, получены результаты для системы 72-96-15°, LDA, ВАХ которой представлена на рис. 2.13. Сопротивление исследуемой трубки близко к 12900 Ом (1 квант проводимости), поэтому на графике отложена теоретическая прямая с коэффициентом наклона $\frac{10^6}{12900}$. Таким образом, проводимость ОУНТ зависит от атомной структуры контакта с электродами (интерфейса), при том, что электроды также являются ОУНТ.

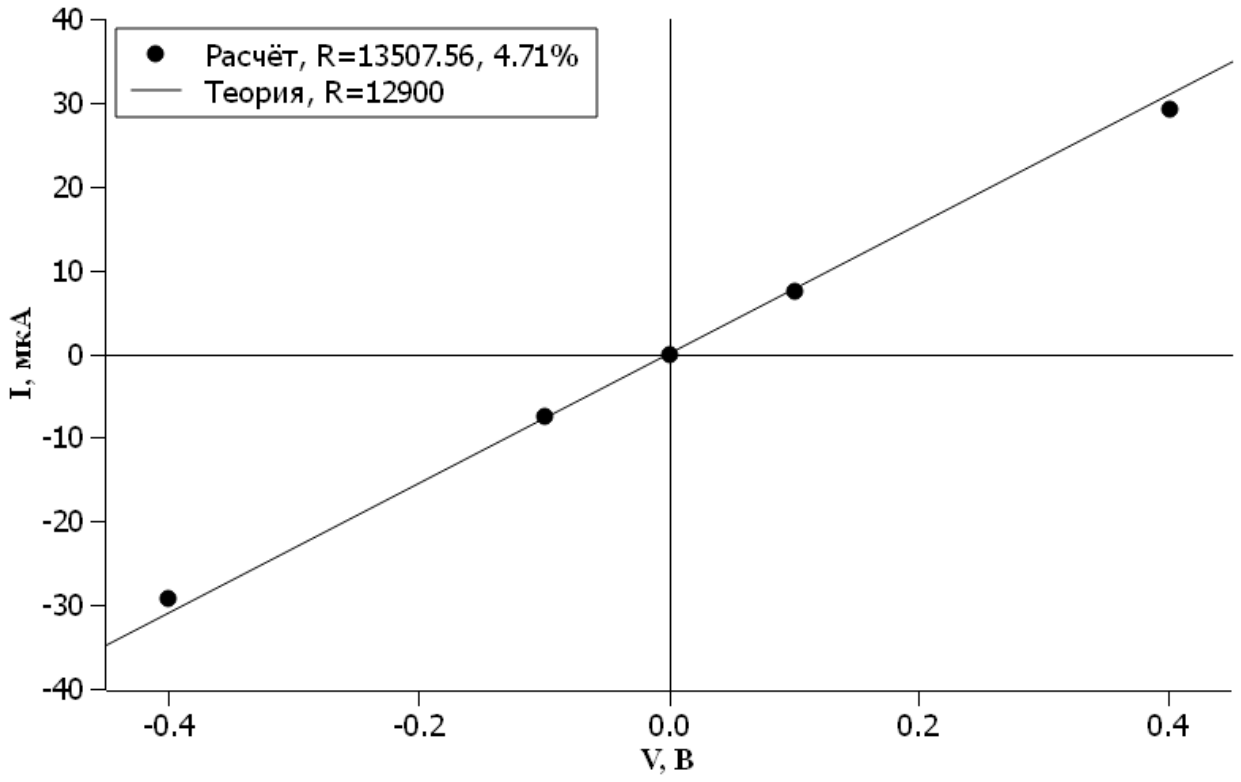


Рис. 2.13. Система 72-96-15°, LDA

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате аналитического обзора установлено присутствие пробелов в понимании формирования барьера Шоттки на контакте УНТ с металлами. По имеющимся данным можно заключить, что наиболее приемлемым металлом для кресловидных ОУНТ является титан, для зигзагообразных ОУНТ с широкой запрещённой зоной – палладий. Накопленный объём экспериментальных данных уже позволяет создавать сложные устройства электроники, такие как микропроцессоры, на основе углеродных нанотрубок.

В рамках работы освоены следующие программы. GUI4dft [30] является отличным инструментом для получения начальных атомных структур ОУНТ и их изображений. В NanoView [31] имеется возможность конфигурации электродной системы. sisl [36] использовался для конфигурации моделей в пространстве. С помощью пакета SIESTA [28] производилась оптимизация атомных структур ОУНТ (6,6), расчет электродных систем методом TranSIESTA [27]. Для расчета тока из гамильтониана электродной системы использовался tbtrans [34].

Проводимость ОУНТ (6,6) во всех восьми электродных системах укладывается в погрешность менее 1%, однако наиболее устойчивыми являются системы 72-72, GGA и 72-96 LDA и GGA при выбранных параметрах моделирования. Приближение обобщенных градиентов показало более точный результат. Большее количество атомов в модели электрода положительно влияет на результаты расчётов (более высокая точность), а в модели исследуемой трубки – ситуация обратная. Действительно, атомная конфигурация интерфейса влияет на проводимость ОУНТ(6,6), для случая, когда электрод повёрнут относительно нанотрубки на 15°, установлено падение проводимости нанотрубки в два раза.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature 354, 56–58 (1991).

2. Bishop, M.D., Hills, G., Srimani, T. et al. Fabrication of carbon nanotube field-effect transistors in commercial silicon manufacturing facilities. Nat Electron (2020).

3. Божков В.Г. Контакты металл–полупроводник: физика и модели. – Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2016. – 528 с.

4. Leonard Francois, Tersoff J. Role of Fermi-Level Pinning in Nanotube Schottky Diodes. Phys. Rev. Lett. 84, 4693 (2000).

5. Shan Bin, Kyeongjae Cho. Ab initio study of Schottky barriers at metal-nanotube contacts. Phys. Rev. B 70, 233405 (2004).

6. Vitale Vincenzo, Curioni Alessandro, and Andreoni Wanda. Metal-Carbon Nanotube Contacts: The Link between Schottky Barrier and Chemical Bonding. J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 18, 5848–5849 (2008).

7. Svensson Johannes, Campbell Eleanor E. B. Schottky barriers in carbon nanotube-metal contacts. Journal of Applied Physics 110, 111101 (2011).

8. Palacios J. J., Perez-Jimenez A. J., Louis E., SanFabian E., and Verges J. A. First-Principles Phase-Coherent Transport in Metallic Nanotubes with Realistic Contacts Phys. Rev. Lett. 90, 106801 (2003).

9. Frisch M. J. et al., GAUSSIAN98, Revision A.7, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.

10. Matsuda Yuki, Deng Wei-Qiao, and Goddard William A. Contact Resistance Properties between Nanotubes and Various Metals from Quantum Mechanics. J. Phys. Chem. C 2007, 111, 29, 11113–11116 (2007).

11. Schultz, P. A. SEQQUEST Code; Sandia National Labs: Albuquerque, NM, 2005. http://dft.sandia.gov/Quest/.

12. Zienert A., Schuster J., Gessner T. Metallic carbon nanotubes with metal contacts: electronic structure and transport. Nanotechnology 25, 425203 (2014).

13. Atomistix toolkit 12.2.2, QuantumWise A/S (www.quantumwise.com).

14. Gao Feng, Qu Jianmin, and Yao Matthew. Electronic structure and contact resistance at an open-end carbon nanotube and copper interface. Appl. Phys. Lett. 96, 102108 (2010).

15. Eunae Cho, Hanchul Kim, Changwook Kim, Seungwu Han. Ab initio study on the carbon nanotube with various degrees of functionalization. Chemical Physics Letters, vol. 419, Issues 1–3, pages 134-138 (2006).

16. H. S. Gokturk, "Electrical properties of ideal carbon nanotubes," 5th IEEE Conference on Nanotechnology, 2005., Nagoya, Japan, 2005, pp. 677-680 vol. 2

17. Gao Feng, Qu Jianmin, and Yao Matthew. Electrical Contact Resistance at the Carbon Nanotube/Pd and Carbon Nanotube/Al Interfaces in End-Contact by First-Principles Calculations. J. Electron. Packag. Jun 2011, 133(2): 020908 (4 pages).

18. R. Car and M. Parrinello. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. Phys. Rev. Lett. 55, 2471.

19. Yang M. H., Teo K. B. K., Milne W. I. Carbon nanotube Schottky diode and directionally dependent field-effect transistor using asymmetrical contacts. Appl. Phys. Lett. 87, 253116 (2005).

20. Cao Qing, Han Shu-Jen, Tersoff Jerry, Franklin Aaron D., Zhu Yu, Zhang Zhen, Tulevski George S., Tang Jianshi, Haensch Wilfried. End-bonded contacts for carbon nanotube transistors with low, size-independent resistance. Science 02 Oct 2015: Vol. 350, Issue 6256, pp. 68-72.

21. A. D. Franklin, Z. Chen. Length scaling of carbon nanotube transistors. Nature Nanotechnology volume 5, pages 858–862 (2010).

22. Hills Gage, Lau Christian, Wright Andrew, Fuller Samuel, Bishop Mindy D., Srimani Tathagata, Kanhaiya Pritpal, Ho Rebecca, Amer Aya , Stein Yosi,

Murphy Denis, Chandrakasan Arvind, Anantha, Shulaker Max M. Modern microprocessor built from complementary carbon nanotube transistors. Nature volume 572, pages 595–602 (2019).

23. Xiao Lin, Chen Zhuo, Feng Chen, Liu Liang, Bai Zai-Qiao, Wang Yang, Qian Li, Zhang Yuying, Li Qunqing, Jiang Kaili, Fan Shoushan. Flexible, Stretchable, Transparent Carbon Nanotube Thin Film Loudspeakers. Nano Lett. 2008, 8, 12, 4539–4545 .

24. Wei Yang, Lin Xiaoyang, Jiang Kaili, Liu Peng, Li Qunqing, and Fan Shoushan. Thermoacoustic Chips with Carbon Nanotube Thin Yarn Arrays. Nano Lett. 2013, 13, 10, 4795–4801.

25. Kumawat Rameshwar L., Pathak Biswarup. Functionalized Carbon Nanotube Electrodes for Controlled DNA Sequencing. arXiv:2003.07535. (2020).

26. Ivana Djurisic, Milos S. Drazi, Aleksandar Z. Tomovi, Marko Spasenovic, Zeljko Sljivancanin, Vladimir P. Jovanovi, Radomir Zikic. ACS Appl. Nano Mater. 2020, 3, 3, 3034–3043.

27. Brandbyge Mads, Mozos José-Luis, Ordejón Pablo, Taylor Jeremy, and Stokbro Kurt. Density-functional method for nonequilibrium electron transport. Phys. Rev. B 65, 165401 (2002).

28. Soler José M, Emilio Artacho, Gale Julian D, García Alberto, Junquera Javier, Ordejón Pablo and Sánchez-Portal Daniel. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. J. Phys.: Condens. Matter 14, 2745 (2002)

29. Javey Ali and Kong Jing (Eds.). Carbon Nanotube Electronics.
266 P.

30. GUI4dft - Визуализация и анализ результатов расчетов в рамках теории функционала электронной плотности: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020613506 / С.А. Созыкин. – заявл. 05.03.2020; зарег. 17.03.2020; опуб. 17.03.2020.

31. Пре – и постпроцессор для моделирования свободных и деформированных углеродных нанотрубок с помощью пакетов Firefly и Siesta: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2012616584 / С.А. Созыкин. – заявл. 29.05.2012; зарег. 20.07.2012; опуб. 20.12.2012; Бюл. Роспатента RU ОБПБТ № 4(81). – С. 142.

32. Perdew John P., Zunger Alex. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).

33. Miehlich, Burkhard, et al. "Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr." Chemical Physics Letters 157.3 (1989): 200-206.

34. Papior, Nick, et al. "Improvements on non-equilibrium and transport Green function techniques: The next-generation transiesta." Computer Physics Communications 212 (2017): 8-24.

35. Созыкин, С.А. Физика наноразмерных систем: учебное пособие / С.А. Созыкин, А.Н. Соболев. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2016. Ч. 1. –113 с.

36. Nick R. Papior. sisl, 2018. URL https://doi.org/10.5281/zenodo.597181.