САГАЛЯНОВ ІГОР ЮРІЙОВИЧ. Назва дисертаційної роботи: "ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ГРАФЕНУ З РІЗНИМИ РОЗПОДІЛАМИ ДЕФЕКТІВ ЗАМІЩЕННЯ ТА АДСОРБОВАНИХ АТОМІВ"

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

Сагалянов Ігор Юрійович

УДК 539.19;538.9;539.2

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ГРАФЕНУ З РІЗНИМИ РОЗПОДІЛАМИ ДЕФЕКТІВ

ЗАМІЩЕННЯ ТА АДСОРБОВАНИХ АТОМІВ

01.04.07 – фізика твердого тіла

Дисертація

на здобуття наукового ступеня кандидата

фізико-математичних наук

Науковий керівник:

Прилуцький Юрій Іванович

доктор фізико-математичних наук,

професор

Київ – 2015

2

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ 4

ВСТУП 5

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД 10

1.1. Структура графену 10

1.2. Електронні властивості графену 11

1.3. Точкові дефекти у графені 19

1.3.1. Дефекти заміщення 19

1.3.2. Адсорбційні дефекти 23

1.4. Висновки 28

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЧИСЕЛЬНИХ

РОЗРАХУНКІВ

30

2.1. Моделювання дефектної структури ґратки графену 30

2.2. Розрахунок провідності 33

2.3. Розрахунок густини електронних станів 34

2.4. Процедура тридіагоналізації 36

2.5. Метод ланцюгових дробових виразів 38

2.6. Коефіцієнт дифузії та режими провідності 40

2.7. Моделювання еволюції хвильового пакету в часі 42

2.8. Перехід від густини електронних станів до електронної

концентрації

45

2.9. Висновки 46

РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ ДЕФЕКІВ ЗАМІЩЕННЯ НА

ПРОВІДНІСТЬ ГРАФЕНУ (НА ПРИКЛАДІ НІТРОҐЕНУ)

47

3.1. Моделювання просторового розподілу Нітроґену у ґратці

графену

47

3.2. Вплив різних типів заміщення Нітроґену у ґратці графену на

його електропровідність

48

3.2.1. Потенційно можливі типи заміщення 48

3

3.2.2. Моделювання вакансій 52

3.2.3. Розсіювальний потенціал для графену, допованого Нітроґеном

за різних конфіґурацій

54

3.2.4. Густина електронних станів графену, допованого Нітроґеном

за різних конфіґурацій

57

3.2.5. Коефіцієнт дифузії електронів для графену, допованого

Нітроґеном за різних конфіґурацій

60

3.2.6. Провідність графену для різних типів заміщення Нітроґеном 64

3.3. Висновки 68

РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ АДСОРБЦІЙНИХ ДЕФЕКТІВ НА

ПРОВІДНІСТЬ ГРАФЕНУ (НА ПРИКЛАДІ АДАТОМІВ

КАЛІЮ)

70

4.1. Моделювання розсіювального потенціалу для адсорбованого

Калію на поверхні графену

70

4.2. Розсіювальний потенціал для графену з Калієвими адатомами 72

4.3. Густина електронних станів для графену з адсорбованим

Калієм

74

4.4. Коефіцієнт дифузії електронів у графені з Калієвими

адатомами

77

4.5. Провідність адсорбованого атомами Калію графену 78

4.6. Висновки 84

ВИСНОВКИ 85

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ 86

ДОДАТОК А 102

ДОДАТОК Б 103

ДОДАТОК В 109

ДОДАТОК Г 110

ДОДАТОК Ґ 112

ДОДАТОК Д 113

4

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

СТМ — сканувальний тунельний мікроскоп

DFT — теорія функціоналу електронної густини

σ — провідність

 — циклотронна маса

 — питомий електричний опір

 — напруга на затворі

 — швидкість Фермі

 — абсолютна температура

 — енергія

 — кількість вузлів у ґратці графену

 — кількість точкових дефектів у ґратці графену

 — концентрація атомів Нітроґену, вакансій і загальна концентрація

точкових дефектів у ґратці графену, відповідно

 — розсіювальний потенціал в -му вузлі

 — радіус кореляції

 ̂ — гамільтоніан системи

 ̂ — нормований гамільтоніан системи

 та — максимальне та мінімальне значення енергії

 — інтеґрал перескоку для ґратки графену

 ̂ — оператор координати

 ̂ — еволюційний оператор

 — густина електронних станів (DOS)

 та — матричні елементи тридіагоналізованого гамільтоніану

 — перший діагональний матричний елемент функції Ґріна

 — коефіцієнт дифузії

 — поліноми Чебишова

 — концентрація носіїв заряду

 — параметр ґратки графену

5

ВСТУП

Актуальність роботи. Серед різних за симетрією двовимірних систем

графен є наразі одним з найактуальніших об’єктів у фізиці твердого тіла [1].

Найважливішою властивістю атомів Карбону є здатність утворювати міцні

ковалентні зв’язки між собою чи з атомами інших елементів (щоб розірвати

такий C–C-зв’язок, необхідно розігріти структуру до температури К). Це

уможливлює створення різноманітних впорядкованих або розгалужених

структур, надаючи Карбону не лише перевагу в побудові органічного світу, але

й можливість мати власні алотропні модифікації, кожній з яких притаманні

унікальні фізичні властивості (наприклад, фулерени [2–4], нанотрубки [5]).

Графен утворює двовимірну мережу з «правильних» шестикутників (і є

основною структурною складовою графітової ґратки), у вузлах яких кожний

атом Карбону зв’язаний через -гібридизацію орбіталей з трьома іншими

атомами C. Внаслідок слабкої Ван-дер-Ваальсівської («дисперсійної») взаємодії

між шарами Карбону у графіті, з’явилась технологічна можливість одержати

ізольований шар — графен [1].

Одержання стабільних двовимірних ґраток скінченних розмірів [6]

свідчить про можливість створення на їх основі нового класу матеріалів, що є

перспективним для різних нанотехнологій. Леґування (допування) графенового

шару, наприклад, атомами заміщення (B [7,8] чи N [9]), може бути

стабілізувальним або ж реґуляторним чинником, що сприятиме

цілеспрямованій зміні його механічних і електрофізичних властивостей. Наразі

дослідження таких ефектів є актуальним, адже встановлено, що графен — не

лише найміцніший (за певних умов на Землі) матеріал, а й найкращий (за

кімнатної температури) провідник [10]. Зокрема, леґування здатне змінити не

тільки графенову зонну електронну структуру, яка істотно залежить від

порядку розташування атомів заміщення, а й електропровідність. Водночас

важливо розуміти, що неоднорідності леґованої графенової структури

спричинюють появу додаткових каналів розсіяння електронів провідності і

відповідне зменшення електропровідності. На це обов’язково потрібно зважати

6

при доцільному проектуванні наноелектронних пристроїв на графеновій основі.

Відкриття надпровідності у CaC6 [11–13] свідчить про те, що для відповідних

прошарків графітових сполук можливе досягнення критичних температур

надпровідності аж до 15 К. Наявність графенових монопрошарків [14,15] та

можливість осадження на них домішкових атомів істотно розширили число

графітових сполук. Дійсно, обмеження для осадження атомів на графен є

«м’якішими», аніж для осадження на графітові прошарки [16]. Це означає, що

для легованої графенової структури температура надпровідності може

виявитися навіть вищою [16]. Зокрема, як свідчать експериментальні дані з

кутової фотоемісії [17], висока критична температура надпровідності для

леґованої Кальцієм графенової структури зі складом CaC6 зумовлена істотним

зростанням електрон-фононної взаємодії.

Експериментальні [18–21] та теоретичні [22–24] результати вказують на

те, що мобільність носіїв заряду суттєво залежить від наявності дефектів у

графені. Точкові дефекти можна умовно поділити на два типи — дефекти

заміщення, які вбудовуються у ґратку замість атомів Карбону та адсорбційні

атоми, які можуть знаходитись не лише у різних положеннях відносно вузлів

ґратки, а й на деякій відстані від площини графену. В процесі адсорбції атомів

Калію формуються стабільні структури, які складаються з графенового шару та

адсорбованих атомів (найчастіше в серединах шестикутників) [25–28].

Експериментальні дослідження виявили, що має місце істотне (в чотири рази)

підвищення провідності у випадку корельованого розташуванням адатомів

Калію порівняно з випадковим розташуванням на поверхні графену [29–33]. Це

відкриває шлях до ефективного використання графену із зарядженими

домішками у наноелектроніці. Керування електропровідністю графену за

допомогою просторового (пере)розподілу точкових дефектів, таких як атоми

заміщення, вакансії або адсорбційні атоми, є наразі актуальною

фундаментальною і прикладною проблемами, розв’язання яких лише

починаються.

7

Зв’язок роботи з науковими планами, програмами, темами.

Дисертаційну роботу виконано в рамках держбюджетної теми ―Фундаментальні

дослідження в галузі фізики конденсованого стану і елементарних частинок,

астрономії і матеріалознавства для створення основ новітніх технологій‖,

№11БФ051–01 (№ держ. реєстрації 0106U006392, 2011–2014рр.) та як частину

досліджень спільних науково-дослідних проектів: УНТЦ №4908 «Новітні

нанокарбон-полімер композити з підвищеними екрануючими та тепловими

властивостями‖ (2010–2013 рр.), ‖Новітні нанокомпозитні матеріали на основі

низькорозмірних вуглецевих систем для електромагнітних екранів‖ в рамках

міжнародної програми НАТО „Наука за мир та безпеку‖ (грант №984243) та

держбюджетної теми для молодих вчених №15БФ051–02.

Мета дослідження: з’ясувати вплив точкових дефектів (атомів

заміщення, вакансій або адатомів) на електронну структуру і

електропровідність графену. Для досягнення цієї мети були поставлені та

розв’язані наступні задачі:

1) з’ясувати вплив випадкового, корельованого і впорядкованого

просторових розподілів Нітрогенових атомів заміщення у графені на його

електротранспортні властивості;

2) з’ясувати вплив комплексних дефектів з атомів Нітрогену та вакансій на

густину електронних станів та електропровідність графену;

3) розрахувати електропровідність графену з адсорбованими атомами Калію

залежно від їх просторового розподілу.

Об’єкт дослідження — електронна структура та електропровідність

графену з точковими дефектами.

Предмет дослідження — залежність електропровідності від

просторового розподілу точкових дефектів у графені.

Методи дослідження: методологія Кубо–Ґрінвуда у наближенні сильного

зв’язку та функціоналу електронної густини.

8

Наукова новизна одержаних результатів:

 встановлено зв’язок між типом заміщення точкових дефектів

(корельоване або впорядковане) у ґратці графену та його

електропровідністю, який полягає у підвищенні електропровідності у

цьому випадку до 30 разів порівняно з випадковим розподілом дефектів;

 вперше проаналізовано вплив різних комплексів з вакансій і атомів

заміщення на електронну структуру та електротранспортні властивості

графену;

 вперше з’ясовано залежність електропровідності графену від

просторового розташування адатомів відносно вузлів ґратки, включаючи

положення та висоту адсорбції.

 встановлено чинники, які впливають на появу та величину забороненої

зони в випадку впорядкованого розподілу точкових дефектів.

Практичне значення одержаних результатів. Варіювання просторових

розподілів точкових дефектів у ґратці графену уможливлює керування його

електротранспортними властивостями без зміни концентрації дефектів. Таким

чином, наведені модельні розрахунки слугуватимуть основою для створення

композиційних наноматеріалів з різними властивостями, але однаковим

складом, що може бути використано в електронній та комп’ютерній

технологіях.

Особистий внесок здобувача. Постановка мети досліджень і завдань,

підбір об’єктів і методів досліджень є результатом спільної роботи з науковим

керівником дисертанта проф. Прилуцьким Ю. І. Крім того дослідження

проводили у тісному співробітництві здобувача та його керівника з проф.

Татаренком В. А. та с.н.с. Радченком Т. М. з відділу теорії твердого тіла

Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України. Автором

самостійно проведено аналіз літературних джерел щодо сучасного стану

наукових досліджень за темою дисертації (Розділ 1). Більшість розрахункових

програм, які використовували у роботі, написані автором, зокрема побудовано

9

С++-коди за методами, наведеними у Розділі 2 (див. додатки), проведено їх

імплементацію та розрахунки, які висвітлені у Розділах 3 та 4. Крім того, для

чисельних розрахунків модельних параметрів у рамках пакету програми

Quantum ESPRESSO було задіяно потужний обчислювальний кластер

Київського національного університету (КНУ) імені Тараса Шевченка.

Здобувач брав активну участь в обговоренні та аналізі результатів, а також

готував статті до друку. Особисто автором підготовлено статті [34,35] та окремі

розділи у статтях [36–40]. Основна частина результатів роботи доповідалася

автором особисто на міжнародних і вітчизняних конференціях, наукових

семінарах Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України і кафедри

загальної фізики КНУ імені Тараса Шевченка.

Апробація результатів дисертації. Результати досліджень за темою

дисертації були представлені та обговорювалися на таких конференціях: 4th

German–Ukrainian symposium ―Physics and Chemistry of Nanostructures and

Nanobiotechnology‖ (Ilmenau, Germany, 2012); 2nd Ukrainian–French School

―Carbon Nanomaterials: Structure and Properties‖ (Beregove, Crimea, Ukraine,

2013); The 9th

Torunian Carbon Symposium: Carbon Materials in Science and

Technology (Torun, 2014); Ukrainian Conference with international participation

dedicated to the 85th anniversary of the birthday of Member of the N.A.S. of Ukraine

O.O. Chuiko "Chemistry, physics and technology of surface" (Kyiv, Ukraine, 2015).

Публікації. Основні результати опубліковано у 7 роботах, з яких 6 —

статті у реферованих журналах, 1 — глава у монографії.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі

вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних літературних

джерел із 179 найменувань та 6 додатків. Загальний обсяг становить 137

сторінок. Дисертація містить 41 рисунок, 5 таблиць.

ВИСНОВКИ

РозробленопрограмнийпакетСякийдозволяєефективнопроводити

моделюванняелектротранспортнихвластивостейдопованогографену

ВикористовуючиефективнийметодКубоГрінвудаунаближеннісильного

зв’язкудослідженовпливточковихдефектівзаміщенняіадсорбціїтаїх

просторовогорозподілунаелектротранспортнівластивостіграфенуЗокрема

встановлено

забороненазонавелектронномуенергетичномуспектріграфенуможе

відкриватисяпривпорядкуванніточковихдефектівзаміщеннятаадсорбційних

атомівякщоостаннірозташованінадвузламиієкороткодіючими

заневпорядкованогорозподілуадатомівнадграфеномйого

електропровідністьприблизнолінійнозалежитьвідїхньоїадсорбційноївисоти

азавпорядкованогорозподілу—практичнонезалежитьвіднеї

відмінністьвелектроннійтадірковійпровідностяхграфенупослаблюєтьсяз

підвищеннямкореляціїурозподілідомішковихатомівзаміщенняабоадатомів

особливозамаксимальногодалекогопорядкупризбільшенніадсорбційної

висотитачасткивакансійукомплекснихдефектах

кореляціятадалекийпорядокврозташуванніточковихдефектівзаміщення

таадатомівпідвищуютьпровідністьпорівнянозїхвипадковимрозподілому

декількаабодесяткиразівдляпотенціалурозсіяннязмалоювеликою

амплітудоютавеликиммалимефективнимрадіусомдії

Результатиодержанівдисертаціїопублікованіуроботах–