

Аннотация

В работе представлены результаты теоретического исследования электронной структуры гетероструктур на основе хирально-отобранных одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) с хиральностью (10,3) и молекулярного слоя хирального мезо-иптицена (метод Alignment Relay Technique, ART). Предложено теоретическое обоснование механизмов выравнивания нанотрубок, используемых при изготовлении полевых транзисторов (FET) и химорезистивных сенсоров аммиака.

Тема работы: Полевые транзисторы из хирально-сепарированных углеродных нанотрубок, ориентированных при помощи иптицена.

Состав коллектива:

Попов Захар Иванович, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, в.н.с., к.ф.-м.н.

Суханова Екатерина Владимировна, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, с.н.с., к.ф.-м.н.

Финансовая поддержка: Государственное задание ИБХФ РАН.

Научное содержание работы:

1 Постановка задачи

Хирально-сепарированные (10,3) углеродные нанотрубки обладают аномально высокой подвижностью носителей заряда, однако практическое применение сдерживается низкой плотностью и хаотической ориентацией нанотрубок на подложке. В представленной работе предложен метод Alignment Relay Technique (ART), в котором хиральный мезо-иптицен используется в качестве молекулы-ориентатора, выравнивающей одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) в параллельные линейные ансамбли за счёт π - π взаимодействий и хирального распознавания. Задачи расчётного блока: (а) рассчитать электронную структуру (VBM/CBM) полупроводниковых ОУНТ с хиральностью (11,0), (8,4), (10,3), (13,0) и (10,5), и диаметром около 1 нм, близким к экспериментальному; (б) сравнить её с уровнями HOMO/LUMO молекулы иптицена в общей вакуумной шкале; (в) определить тип выравнивания (тип I / тип II) гетероструктуры «ОУНТ/иптицен»; (г) обосновать отсутствие барьера для переноса заряда в канале FET.

2 Современное состояние проблемы

Одностенные углеродные нанотрубки являются идеальными кандидатами на роль полупроводниковых материалов для полевых транзисторов (FET) в посткремниевую эпоху благодаря своей квазиодномерной трубчатой структуре, наноразмерной толщине и высокой подвижности носителей заряда. Однако по-прежнему существуют проблемы, связанные с однородностью и размером нанотрубок, а также с конфигурацией устройства. Во-первых, для повышения эффективности управления затвором и уменьшения разброса характеристик от устройства к устройству необходимо разделять нанотрубки с одинаковой хиральностью и, следовательно, одинаковыми электрическими свойствами. Во-вторых, для достижения высокого тока необходимо выровнять несколько нанотрубок между истоком и стоком. Выбор хиральности углеродных нанотрубок имеет решающее значение для конечного применения в электронике.

К моменту начала работы экспериментальные образцы FET на ОУНТ демонстрировали низкую подвижность носителей заряда, что объяснялось взаимодействиями между трубками, дефектами контактов и ориентационным беспорядком. А в литературе практически отсутствовали теоретические работы, в которых одновременно рассчитывалась электронная структура полупроводниковой ОУНТ и молекулярного хирального ориентатора с последующим анализом типа выравнивания электронных уровней.

3 Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

Квантово-химические расчёты выполнены методом теории функционала плотности (DFT) в расчётной программе VASP (Vienna Ab initio Simulation Package). Обменно-корреляционный функционал — аппроксимация обобщённого градиента (GGA) в параметризации PBE, с использованием присоединённых плоских волн (PAW), с энергией обрезания $E_{\text{cut}} = 400$ эВ. Первая зона Бриллюэна дискретизирована по схеме Монкхорст-Пак. Геометрии мономерного иптицена и отдельных ОУНТ оптимизированы в вакууме; затем получены плотности электронного состояния (PDOS) и границы валентной зоны (VBM) и проводимости (CBM) гетероструктуры «ОУНТ/иптицен»; уровни HOMO/LUMO молекул и VBM/CBM ОУНТ приведены в общей вакуумной шкале для построения карт выравнивания.

4 Полученные результаты

Было обнаружено, что во всех случаях VBM и CBM рассматриваемых ОУНТ находятся в интервале между HOMO/LUMO молекул, присутствующих в системе, что указывает на выравнивание типа I в совместных системах, подтверждая π - π взаимодействие для эффективного выравнивания. В то же время, взаимодействие ОУНТ с иптиценом не приводит к значительному изменению соотношения VBM/CBM по сравнению с отдельными ОУНТ (Рисунок 1).

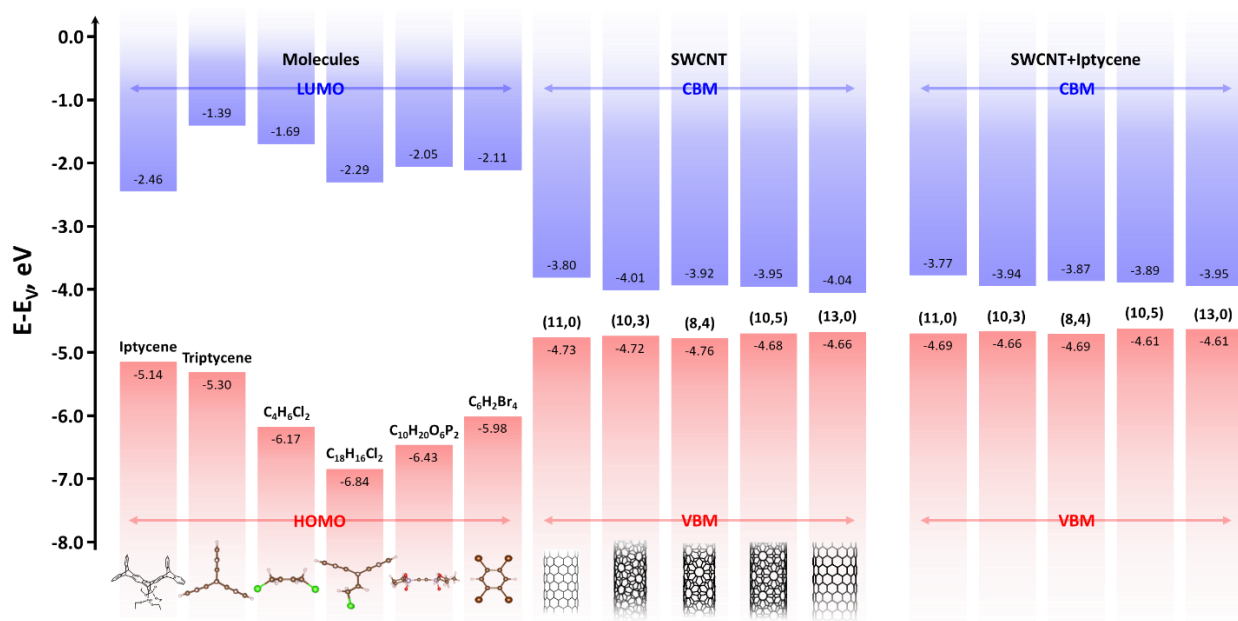


Рисунок 1. Уровни HOMO и LUMO молекул, которые могут присутствовать в конечной смеси после синтеза, а также в потенциальных остаточных загрязнителях в смеси иптиценов, таких

как триптицен, 1,4-дихлор-2-бутен ($C_4H_6Cl_2$), 11,12-Бис (хлорметил)-9,10-дигидро-9,10-этаноксифосфорил)ацетилен ($C_{10}H_{20}O_6P_2$) и 1,2,4,5-тетрабромбензола ($C_6H_2Br_4$) по сравнению с уровнями VBM и CBM в исходных ОУНТ. Правая панель соответствует уровням VBM/CBM в совместных системах ОУНТ/иптицен. Уровни НОМО (VBM) и LUMO (CBM) отмечены красным и синим цветами.

Такой тип выравнивания не создаёт барьера для переноса заряда и согласуется с хорошими характеристиками экспериментального FET.

Для более детального изучения их взаимодействия был проведен анализ перераспределения электронной плотности в области раздела ОУНТ/иптицен (см. рисунок 2). На границе раздела наблюдается потеря электронов ОУНТ (обозначенная голубыми облаками) ближе к поверхности ОУНТ, в то время как область, расположенная ближе к молекуле иптицена, характеризуется избытком электронов (желтые облака). Чтобы компенсировать потерю электронов, атомы углерода ОУНТ, расположенные на границе раздела, притягивают плотность электронов из области ОУНТ, расположенной за пределами общей области пересечения, обозначенной маленькими желтыми участками на поверхности ОУНТ (нижняя панель на рисунке 2). Основываясь на выравнивании зон в системе ОУНТ/иптицен и перераспределении заряда, влияние молекул пинцета на электронную структуру ОУНТ незначительно, что согласуется с экспериментальными результатами аналогичной подвижности носителей.

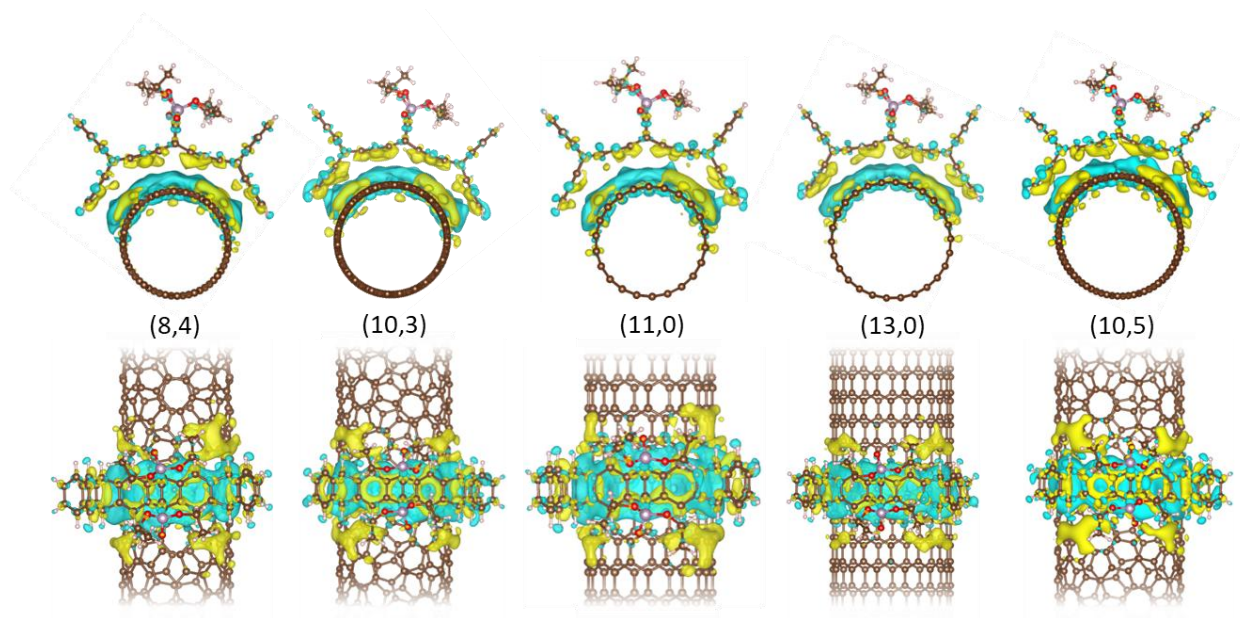


Рисунок 2. Вид сбоку (верхняя панель) и сверху (нижняя панель) на перераспределение заряда между молекулой иптицена и углеродными нанотрубками с индексами хиральности (8,4), (10,3), (11,0), (13,0) и (10,5) диаметром около 1 нм. Желтым и голубым цветом обозначены области накопления и потери электронов. Уровень изоповерхности равен $10^{-4} e/\text{\AA}^3$.

Энергетическая диаграмма уровней НОМО/LUMO для изолированной молекулы иптицена, VBM/CBM изолированной полупроводниковой (10,3) ОУНТ сравнивается с VBM/CBM гетероперехода ОУНТ/иптицен на рисунке 3.

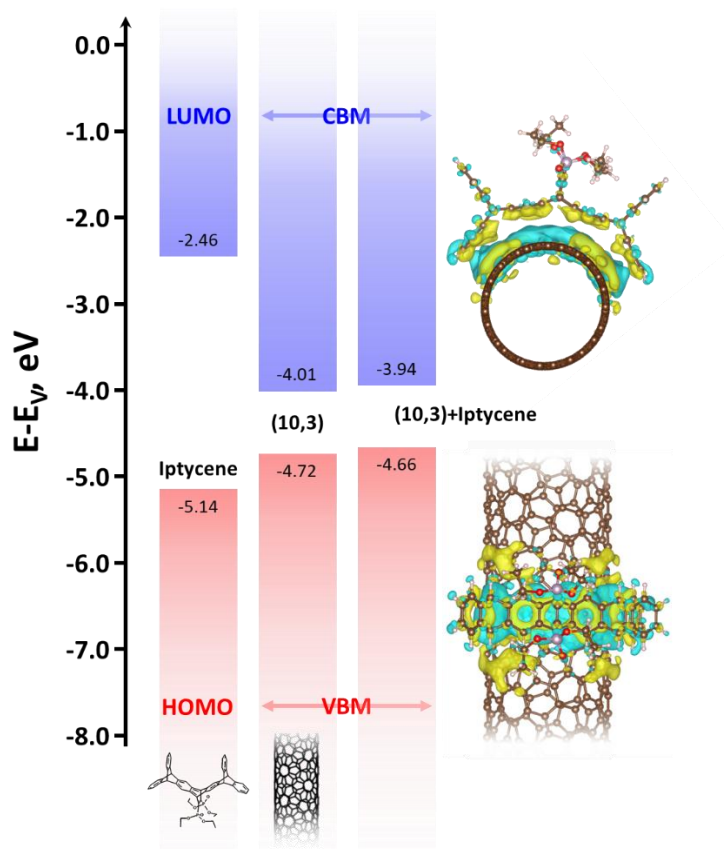


Рисунок 3. Электронная структура гибридной системы иптицен-ОУНТ. Энергетическая диаграмма уровней НОМО/LUMO для отдельной молекулы иптицена и VBM/CBM для полупроводниковой (10,3) ОУНТ и (10,3) ОУНТ с молекулой иптицена относительно уровня вакуума (принятого за нулевую энергию). Перераспределение заряда между (10,3) ОУНТ и иптиценом. Желтыми и сине-голубыми облаками показаны накопление и потеря электронов. Уровень изоповерхности составляет $10^{-4} e/\text{\AA}^3$.

В результате работы была подтверждена роль иптицена как «хирального» ориентатора: π -система обеспечивает достаточно сильное π - π взаимодействие для ориентационного процесса, а хиральное распознавание позволяет выбрать именно (10,3)-хиральные ОУНТ из смеси.

Проведенные экспериментальные измерения показали, что top-gated FET на выровненных (10,3) ОУНТ - $I_{\text{ON}} = 3,8 \text{ мкА}$, $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}} = 3,4 \times 10^6$, подвижность $\mu = 6,3 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (рост на два порядка против пучковой сети ОУНТ). А хеморезистивный сенсор способен детектировать 4 ppm аммиака (NH_3) с чувствительностью $0,43 \pm 0,04 \text{ \%/ppm}$.

Сопоставление теоретически предсказанного выравнивания уровней типа I с экспериментальной проводимостью FET подтверждает, что отсутствие барьера на границе (10,3)-ОУНТ/иптицен — существенный фактор высоких значений I_{ON} и подвижности.

Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Использование кластера ИВЦ НГУ позволило эффективно применить вычислительные пакеты для теоретического моделирования свойств вещества.

Перечень публикаций

1. Iptycene-Assisted Alignment of Chirality-Sorted SWCNTs for Field-Effect Transistors / Monika R Snowdon, Ekaterina V Sukhanova, Zakhar I Popov, Shisheng Li, Leanddas Nurdiwijayanto, Takaaki Taniguchi, Shinsuke Ishihara, Takeshi Tanaka, Hiromichi Kataura, Kazuhito Tsukagoshi, Robert LF Liang, Marina Freire-Gormaly, Derek J Schipper, Dmitry G Kvashnin, Dai-Ming Tang // ACS Applied Nano Materials 2025, 8, 2, 944–951 <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsanm.4c04305>, Impact Factor 5.8

Впечатления от работы вычислительной системы и деятельности ИВЦ НГУ

Авторы отчета выражают благодарность всему коллективу ИВЦ НГУ и персонально Владиславу Анатольевичу Калюжному за предоставленную возможность пользоваться вычислительными ресурсами и за проделанную работу по восстановлению работоспособности кластера: без неё завершить расчёты в отчётном периоде не удалось бы.