08

Электрофизические свойства гибридных графен-нанотрубных квази-2D-структур

© М.М. Слепченков[1], П.В. Барков[1], О.Е. Глухова[1,2]

[1] Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия
[2] Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, Москва, Россия

E-mail: slepchenkovm@mail.ru

Поступила в Редакцию 30 апреля 2025 г.
В окончательной редакции 8 сентября 2025 г.
Принята к публикации 11 ноября 2025 г.

Представлены результаты исследования влияния структурных особенностей на электрофизические свойства гибридных тонкопленочных графен-нанотрубных структур. Объектом исследования являются квази-2D-пленки, образованные двухслойным графеном и хиральными одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТ) суб- и нанометрового диаметров. В качестве структурных особенностей рассматриваются индексы хиральности и диаметр нанотрубки, тип укладки слоев графена, взаимное расположение нанотрубок и графена в составе гибрида графен-ОУНТ. Электрофизические свойства оцениваются по рассчитанным значениям электропроводности и вольт-амперным характеристикам.

Ключевые слова: графен-нанотрубные гибриды, квантовый электронный транспорт, функция пропускания, вольт-амперные характеристики.

DOI: 10.61011/FTT.2025.12.62442.8104k-25

1. Введение

Углеродные наноматериалы являются предметом многих теоретических и экспериментальных исследований благодаря большому разнообразию аллотропных форм углерода, предопределяющему богатый спектр их свойств [1]. Среди аллотропных модификаций углерода пристальное внимание исследователей и разработчиков в настоящее время привлекают графен и нанотрубки [2]. Объединение графена и углеродных нанотрубок (УНТ) в гибридную структуру стимулировало появление нового класса углеродных наноматериалов, наделенных многообещающими свойствами [3–6]. Синергетический эффект от интеграции двумерного графена и одномерных нанотрубок позволяет улучшить механические, электрохимические, электрические и оптические свойства графен-нанотрубных гибридов по сравнению с изолированными углеродными компонентами [7–10]. В связи с этим гибридные углеродные структуры находят применение в различных электронных, оптоэлектронных и энергонакопительных устройствах, таких как суперконденсаторы, логические инверторы, оптоэлектронная память, фотодетекторы, электролюминесцентные излучатели света [11,12].

Выделяют три топологических типа гибридной структуры графен–УНТ [10]: 1) УНТ, размещенные горизонтально по отношению к графеновой плоскости; 2) УНТ, размещенные вертикально по отношению к графеновой плоскости; 3) УНТ, обернутые графеном. Первые два топологических типа являются более распространенными по сравнению с третьим и выступают объектом исследований во многих научных статьях [4,5]. Современные технологий синтеза графена и УНТ позволяют получать нанотрубки различной хиральности и диаметра, графен в виде монослоя и слоистой структуры с различными типами укладки слоев, а также реализовывать разные варианты взаимного расположения графена и УНТ в составе гибрида и способы их соединения [4,5,11]. Следовательно, можно говорить о потенциальном геометрическом и топологическом многообразии структурных конфигураций графен-нанотрубных гибридов. В связи с этим, важная роль отводится исследованиям, выполняемым методами атомистического моделирования, которые позволяют прогнозировать, какие типы структурных конфигураций гибрида графен-УНТ демонстрируют наиболее выгодные физико-химические свойства. При конструировании электронных наноустройств на основе графен-нанотрубных гибридов важно понимать роль особенностей их атомного строения в транспорте электронов через устройство. Различные исследовательские группы работают над решением данного вопроса, используя методы атомистического моделирования [12–14]. В опубликованных работах объектами исследования являются графен-нанотрубные гибриды с нанотрубками armchair или zigzag и с однослойным графеном. В то же время, ряд ключевых особенностей строения синтезируемых графена и нанотрубок не учитывались авторами при построении атомистических моделей графен-нанотрубных структур. В частности, большинство получаемых в ходе синтеза ОУНТ являются хиральными трубками диаметром 0.7−1.3 nm. Так-

же экспериментально показано, что бислойный графен характеризуется более высокой стабильностью по сравнению с монослойным [15]. Объектом исследования в данной работе являются квази-2D-пленки, образованные бислойным графеном и хиральными ОУНТ суб- и нанометрового диаметров. Целью настоящего исследования является выявление закономерностей влияния структурных особенностей на электрофизические свойства гибридных тонкопленочных структур бислойный графен-ОУНТ. Под структурными особенностями понимаются индексы хиральности и диаметр нанотрубки, тип укладки слоев графена, взаимное расположение нанотрубок и графена в составе гибрида.

2. Методика расчетов

Для проведения расчетов использовался метод функционала плотности в приближении сильной связи с самосогласованным вычислением заряда (SCC-DFTB) [16], реализованный в программном пакете DFTB+ [17]. Ван-дер-ваальсовый характер взаимодействия между бислойным графеном и нанотрубкой в составе супер-ячейки графен-нанотрубного гибрида учитывался в рамках схемы коррекции дисперсии Леннарда-Джонса [18]. Электропроводность исследуемых структур рассчитывалась в рамках формализма Ландауэра–Буттикера [19] по формуле вида

$$G = 2e^2/h \int_{-\infty}^{\infty} T(E)F_T(E - E_{\mathrm{F}})dE, \qquad (1)$$

где $T(E)$ — усредненная функция пропускания электронов, E_{F} — уровень Ферми электродов, e^2/h — квант проводимости, F_T — функция теплового уширения энергетических уровней, определяемая как

$$F_T = \frac{1}{4k_{\mathrm{B}}T}\mathrm{sech}^2\left(\frac{E - E_{\mathrm{F}}}{2k_{\mathrm{B}}T}\right), \qquad (2)$$

где k_{B} — постоянная Больцмана, T — температура.

Функция пропускания электронов $T(E)$ определяется выражением вида

$$T(E) = \mathrm{Tr}\left(\Gamma_{\mathrm{S}}(E)G_{\mathrm{C}}^{\mathrm{A}}(E)\Gamma_{\mathrm{D}}(E)G_{\mathrm{C}}^{\mathrm{R}}(E)\right), \qquad (3)$$

где $G_{\mathrm{C}}^{\mathrm{A}}(E)$ и $G_{\mathrm{C}}^{\mathrm{R}}(E)$ — опережающая и запаздывающая матрицы Грина, описывающие взаимодействие моделируемой системы с электродами, а $\Gamma_{\mathrm{S}}(E)$ и $\Gamma_{\mathrm{D}}(E)$ — матрицы уширения энергетических уровней электродов истока и стока. Расчеты электропроводных характеристик выполнялись при температуре 300 K.

3. Выбранные конфигурации

Исследования проводились для двух структурных конфигураций графен-нанотрубной пленки, образованной бислойным графеном с порядком чередования слоев AB и хиральными ОУНТ. На рис. 1 показаны супер-ячейки рассматриваемых конфигураций, полученных в

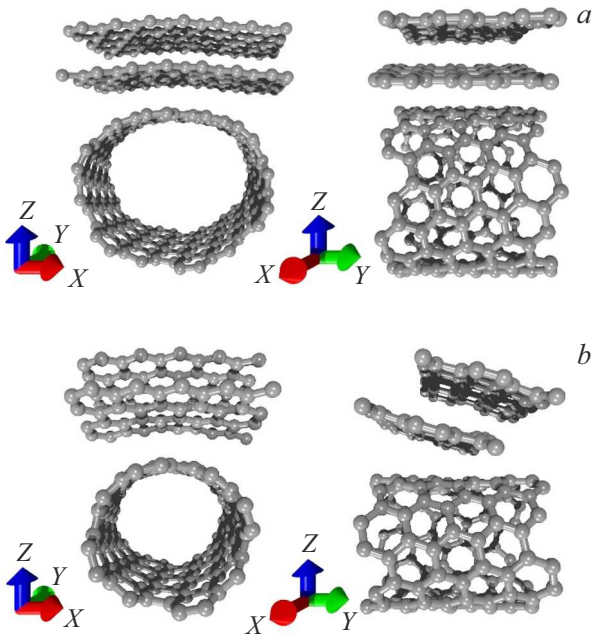


Рис. 1. Супер-ячейки квази-2D-пленок: a — бислойный графен-ОУНТ (12,6) и b — бислойный графен-ОУНТ (8,4).

результате оптимизации атомной структуры, которая осуществлялась достижением глобального минимума полной энергии. Первая конфигурация (модель V1) образована бислойным графеном с величиной сдвига верхнего слоя относительно нижнего ~ 0.1 nm и металлической ОУНТ (12,6) диаметром ~ 1.2 nm (рис. 1, a). Вторая конфигурация (модель V2) образована бислойным графеном с величиной сдвига верхнего слоя относительно нижнего ~ 0.3 nm и полупроводниковой ОУНТ (8,4) диаметром ~ 0.8 nm (рис. 1, b). Выбранные нанотрубки (12,6) и (8,4) являются одними из наиболее часто синтезируемых ОУНТ с высокой чистотой (больше 90 %) [20]. Кроме того, выбраны нанотрубки разного типа проводимости, чтобы показать, как тип проводимости ОУНТ влияет на электрофизические свойства гибридной графен-нанотрубной пленки. В обеих конфигурациях графеновый бислой располагался над ОУНТ, однако в случае модели V2 слои графена располагались под углом к поверхности нанотрубки. Следует подчеркнуть, что такое наклонное расположение слоев является результатом оптимизации геометрических параметров супер-ячейки. Равновесное расстояние между бислойным графеном и ОУНТ составляет 0.33 nm для модели V1 и 0.28 nm для модели V2, тогда как между слоями графена — 0.36 nm для V1 и 0.32 nm для V2. Из рис. 1 также можно увидеть, что при формировании гибридной углеродной структуры фрагменты бислойного графена и ОУНТ деформировались. Степень деформации нанотрубки, оцениваемая по соотношению между радиусами в направлении осей X и Z, составила 1.2 для модели V1 и 1.1 для модели V2. Построенные супер-ячейки прошли проверку на термодинамическую

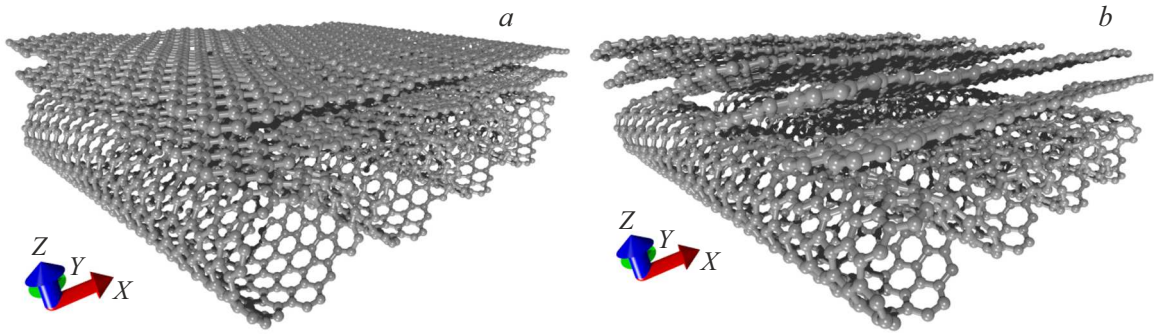


Рис. 2. Расширенные фрагменты квази-2D-пленок: *a* — бислойный графен-ОУНТ (12,6) и *b* — бислойный графен-ОУНТ (8,4), полученные в результате трансляции супер-ячеек вдоль осей *X* и *Y*.

устойчивость, которая оценивалась по величине энергии связи E_b. Для супер-ячейки модели V1 E_b составляет ~ -0.14 eV/atom, для супер-ячейки модели V2 E_b составляет ~ -0.18 eV/atom. Отрицательные значения энергии связи свидетельствуют о том, что исследуемые структуры являются стабильными по энергии.

На рис. 2 представлены расширенные фрагменты графен-нанотрубных пленок, полученные в результате трансляции супер-ячеек вдоль осей *X* и *Y*. Хорошо видно, что в модели V2 графен представлен в виде слоев конечной ширины (3 гексагона) в направлении armchair (ось *Y*), но бесконечно протяженных в направлении zigzag (ось *X*) гексагональной решетки подобно графеновым нанолентам типа zigzag. В модели V1 графен имеет бесконечно протяженные слои в направлениях zigzag и armchair.

4. Результаты и обсуждение

На рис. 3 представлены вольт-амперные характеристики (ВАХ) для моделей V1 и V2 графен-нанотрубных пленок, рассчитанные при токопереносе вдоль нанотрубок. Из рисунка видно, что модель V1 характеризуется бóльшими значениями тока по сравнению с моделью V2 при одних и тех же значениях напряжений. Наибольшая разница в значениях токов между моделями наблюдается в интервале напряжений до 1 V. В частности, при напряжении 0.4 V она достигает 50 раз, при напряжении 0.6 V — 70 раз. Величина электропроводности G составляет 43.4 μS для модели V1 и 3.8 μS для модели V2. Для анализа полученных результатов для каждой из моделей были построены графики функции пропускания $T(E)$, которая характеризует вероятность прохождения электронов через потенциальный барьер (рис. 4). На графики, помимо изображений функций $T(E)$ графен-нанотрубных пленок, также нанесены функции $T(E)$ фрагментов бислойного графена и нанотрубки, входящих в состав супер-ячеек рассматриваемых структурных конфигураций. Из рис. 4, *a* видно, что профиль функции $T(E)$ пленки бислойный графен-ОУНТ (12,6) повторяет

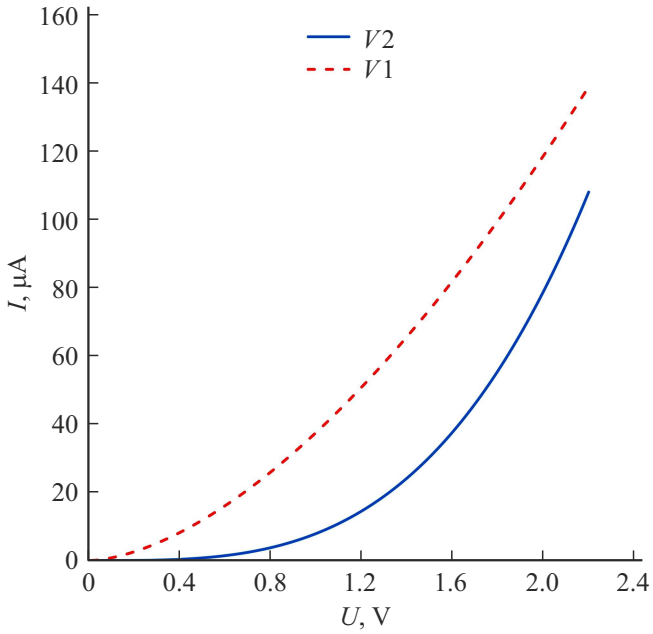


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики квази-2D-пленок бислойный графен-ОУНТ (12,6) (модель V1) и бислойный графен-ОУНТ (8,4) (модель V2) при токопереносе вдоль нанотрубок (ось *Y*).

контуры профиля $T(E)$ бислойного графена, однако сам график сдвинут по оси ординат на 2 единицы за счет влияния металлической нанотрубки (12,6), которая имеет постоянную функцию $T(E)$, равную двум, в рассматриваемом интервале энергий вблизи уровня Ферми (-4.68 eV). В случае пленки бислойный графен-ОУНТ (8,4) (рис. 4, *b*) профиль $T(E)$ вблизи уровня Ферми (-4.86 eV) полностью повторяет профиль $T(E)$ полупроводниковой нанотрубки (8,4), которая характеризуется наличием транспортной щели, размер которой (0.7 eV) полностью совпадает с размером транспортной щели пленки графен-ОУНТ (8,4). Вклад бислойного графена в данном случае не существенен, поскольку, как отмечалось выше, в состав супер-ячейки модели V2

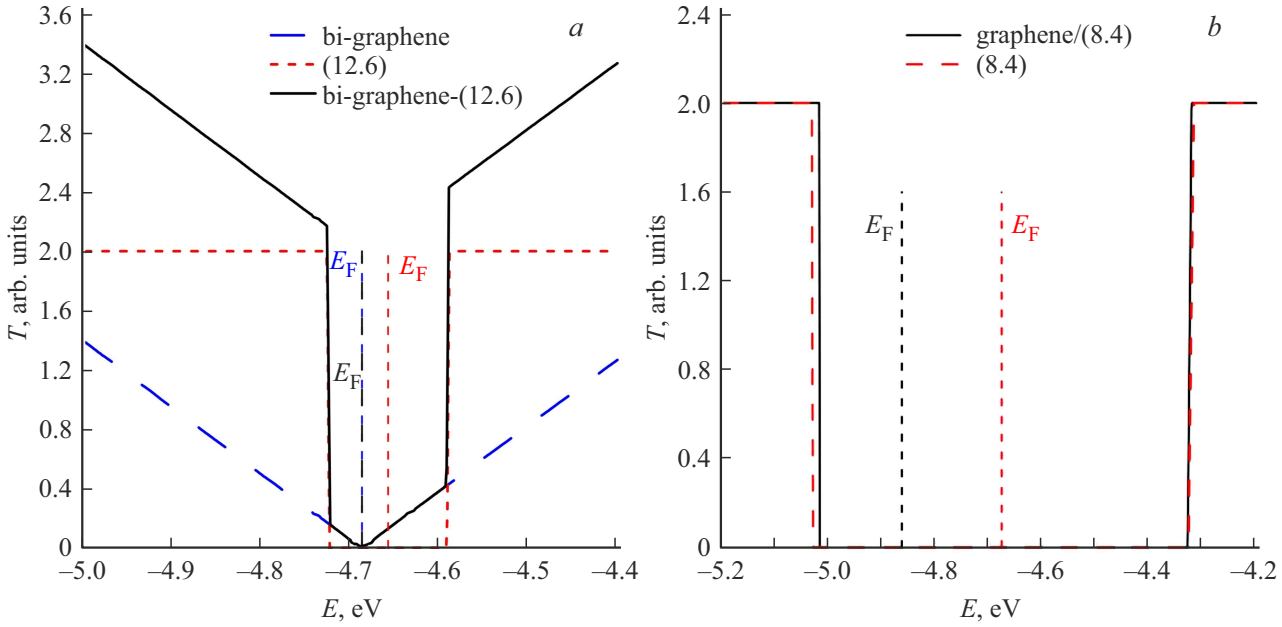


Рис. 4. Графики функции пропускания электронов $T(E)$ квази-2D-пленок: *a* — бислойный графен-ОУНТ (12,6); *b* — бислойный графен-ОУНТ (8,4), а также фрагментов бислойного графена и нанотрубки, входящих в состав их супер-ячеек. Вертикальными пунктирными линиями показаны уровни Ферми пленок графен-ОУНТ (черный цвет), бислойного графена (синий) и нанотрубок (красный).

входят фрагменты графена виде нанолент типа zigzag, проводящие ток в направлении zigzag (перпендикулярно нанотрубкам) гексагональной решетки.

5. Заключение

Таким образом, наряду с проводящими свойствами бислойного графена и ОУНТ, определяемыми их структурными особенностями (тип укладки слоев в бислойном графене и величина сдвига между слоями, тип проводимости и диаметр ОУНТ), важную роль в формировании электрофизических свойств графен-нанотрубных пленок играет взаимное расположение бислойного графена и нанотрубок в составе гибридной архитектуры. Наклонное расположение листов графена по отношению к поверхности ОУНТ (8,4), достигаемое при величине сдвига между слоями графена ~ 0.3 nm в составе супер-ячейки бислойный графен-ОУНТ (8,4), а также полупроводниковый тип проводимости ОУНТ (8,4) обусловили меньшую величину тока модели V2 (в 50 раз при 0.4 V, в 6 раз при 0.8 V, в 2.5 раза при 1 V) по сравнению с моделью V1. Выявленные закономерности топологического управления электропроводностью открывают новые возможности при проектировании наноэлектронных устройств на основе гибридных углеродных пленок. В частности, такие пленки могут быть использованы в нанотранзисторах и в наномасштабных логических элементах. Подбирая соответствующим образом структурные особенности графен-нанотрубных гибридных пленок, можно управлять токовыми характеристиками устройств на их основе.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 24-79-10316), https://rscf.ru/project/24-79-10316/.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] O.S. Ayanda, A.O. Mmuoegbulam, O. Okezie, N.I. Durumin Iya, S.E. Mohammed, P.H. James, A.B. Muhammad, A.A. Unimke, S.A. Alim, S.M. Yahaya, A. Ojo, T.O. Adaramoye, S.K. Ekundayo, A. Abdullahi, H. Badamasi. J. Nanopart. Res. **26**, *5*, 106 (2024). https://doi.org/10.1007/s11051-024-06006-2

[2] Ю.А. Баимова, Р.Р. Мулюков. Графен, нанотрубки и другие углеродные наноструктуры. РАН, Москва (2018). 212 с.

[3] W. Du, Z. Ahmed, Q. Wang, C. Yu, Z. Feng, G. Li, M. Zhang, C. Zhou, R. Senegor, C.Y. Yang. 2D Mater. **6**, *4*, 042005 (2019). https://doi.org/10.1088/2053-1583/ab41d3

[4] V.T. Dang, D.D. Nguyen, T.T. Cao, P.H. Le, D.L. Tran, N.M. Phan, V.C. Nguyen. Adv. Natur. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. **7**, *3*, 033002 (2016). https://doi.org/10.1088/2043-6262/7/3/033002

[5] J. Sheng, Z. Han, G. Jia, S. Zhu, Y. Xu, X. Zhang, Y. Yao, Y. Li. Adv. Funct. Mater. **33**, *43*, 2306785 (2023). https://doi.org/10.1002/adfm.202306785
[6] A. Gbaguidi, S. Namilae, D. Kim. Nanotechnol. **31**, *25*, 255704 (2020). https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab7fcc
[7] I.N. Kholmanov, C.W. Magnuson, R. Piner, J.Y. Kim, A.E. Aliev, C. Tan, T.Y. Kim, A.A. Zakhidov, G. Sberveglieri, R.H. Baughman, R.S. Ruoff. Adv. Mater. **27**, *19*, 3053 (2015). https://doi.org/10.1002/adma.201500785
[8] B. Liu, J. Sun, J. Zhao, X. Yun. Adv. Compos. Hybrid Mater. **8**, *1*, 1 (2025). https://doi.org/10.1007/s42114-024-01074-3
[9] S. Pyo, Y. Eun, J. Sim, K. Kim, J. Choi. Micro & Nano Syst. Lett. **10**, *1*, 9 (2022). https://doi.org/10.1186/s40486-022-00151-w
[10] S.C. Qin, Y. Liu, H. Jiang, Y. Xu, Y. Shi, R. Zhang, F. Wang. Sci. China Inf. Sci. **62**, *12*, 220403 (2019). https://doi.org/10.1007/s11432-019-2676-x
[11] X. Wu, F. Mu, H. Zhao. J. Mater. Sci. Technol. **55**, 16 (2020). https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.05.063
[12] Б.Ю. Валеев, А.Н. Токсумаков, Д.Г. Квашнин, Л.А. Чернозатонский. Письма в ЖЭТФ **115**, *2*, 103 (2022). [B.Yu. Valeev, A.N. Toksumakov, D.G. Kvashnin, L.A. Chernozatonskii. JETP Lett. **115**, *2*, 93 (2022). https://doi.org/10.1134/S0021364022020114]
[13] J. Srivastava, A. Gaur. J. Chem. Phys. **155**, *24*, 244104 (2021). https://doi.org/10.1063/5.0077099
[14] A.B. Felix, M. Pacheco, P. Orellana, A. Latgé. Nanomater. **12**, *19*, 3475 (2022). https://doi.org/10.3390/nano12193475
[15] Y. Gao, T. Cao, F. Cellini, C. Berger, W.A. de Heer, E. Tosatti, E. Riedo, A. Bongiorno. Nature Nanotechnol. **13**, *2*, 133 (2018). https://doi.org/10.1038/s41565-017-0023-9
[16] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, Th. Frauenheim, S. Suhai, G. Seifert. Phys. Rev. B **58**, *11*, 7260 (1998). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.7260
[17] B. Hourahine, B. Aradi, V. Blum, F. Bonafé, A. Buccheri, C. Camacho, C. Cevallos, M.Y. Deshaye, T. Dumitrică, A. Dominguez, S. Ehlert, M. Elstner, T. van der Heide, J. Hermann, S. Irle, J.J. Kranz, C. Köhler, T. Kowalczyk, T. Kubař, I.S. Lee, V. Lutsker, R.J. Maurer, S.K. Min, I. Mitchell, C. Negre, T.A. Niehaus, A.M.N. Niklasson, A.J. Page, A. Pecchia, G. Penazzi, M.P. Persson, J. Řezáč, C.G. Sánchez, M. Sternberg, M. Stöhr, F. Stuckenberg, A. Tkatchenko, V. W.-z. Yu, T. Frauenheim. J. Chem. Phys. **152**, *12*, 124101 (2020). https://doi.org/10.1063/1.5143190
[18] A.K. Rappe, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard III, W.M. Skiff. J. Am. Chem. Soc. **114**, *25*, 10024 (1992). https://doi.org/10.1021/ja00051a040
[19] S. Datta. Quantum Transport: Atom to Transistor. Cambridge University Press: Cambridge, London, UK (2005). 404 p.
[20] M. Li, X. Liu, X. Zhao, F. Yang, X. Wang, Y. Li. Top. Curr. Chem. (Z) **375**, *2*, 29 (2017). https://doi.org/10.1007/s41061-017-0116-9

Редактор Е.В. Толстякова