
Bogdan Popović

Ispitivanje elektronskih karakteristika nanoporoznog grafena

Sinteza idealnog grafena, tj. veoma tankog sloja grafita, nastaje mala količina ovog materijala. Sa povećanjem obima proizvodnje, dolazi do pojave raznih defekata. Pored defekata kao što su nedostatak atoma u čvoru rešetke, mogu nastati i krupni defekti u vidu nanopora. Postoje metode sinteze grafena kojim se precizno kreiraju periodične pore i time dobija nanoporozni grafen. Ovako dobijeni materijal može imati drugačije osobine od idealnog grafena i time i primenu. U ovom radu je ispitan uticaj pora na elektronske karakteristike grafena. Za analizu sistema je korišćen program TBtrans koji izvršava numeričku simulaciju transporta elektrona na osnovu modela jakih veza. Transportne karakteristike grafena se izračunavaju koristeći neravnotežne Grinove funkcije. U ovom radu analizirana je zavisnost transmisije i refleksije elektrona od poluprečnika i broja pora u sistemu. Na osnovu oblika pora, sistemi su svrstani u nekoliko kategorija. Rezultati pokazuju da poluprečnici pora i broj pora značajno utiču na elektronske karakteristike grafena, dok međusobna udaljenost između pora ima zanemarljiv uticaj.

Uvod

Grafen predstavlja dvodimenzionalni kristal koji je sačinjen od atoma ugljenika koji su raspoređeni u šestougonoj rešetki. Debljina celog kristala je jednaka debljini jednog atoma ugljenika. Zbog posedovanja izuzetnih elektronskih, optičkih, termalnih i mehaničkih karakteristika,

grafen je u fokusu mnogih istraživanja (Akinwande *et al.* 2014). Jedna od prepreka zbog koje grafen nije u širokoj upotrebi je sam postupak sinteze. Koristeći raspoložive metode, moguće je napraviti savršeni grafen reda veličine nanometara i to u malim količinama. Kada se skala pri kojoj se proizvodi grafen povećava, dolazi do pojave raznih defekata koji menjaju njegove karakteristike. Mogu nastati defekti kao što su nedostatak atoma u čvoru rešetke, rotacija jedne veze atoma ugljenika (Stone-Wales defekt) i još mnogo drugih (Tian *et al.* 2017). Krupni defekti kao što su nanopore mogu nastati kada nedostaje više atoma sa susednih čvorova rešetke. Tako nastale nanopore nisu simetrične i pojavljuju se na nasumičnim mestima u rešetki. Kako se ovim putem ne kontrolišu parametri nanopora, njihov uticaj na grafen je nepredvidljiv. Ukoliko se koriste metode za precizno formiranje identičnih i periodičnih nanopora, mogu se kontrolisano menjati karakteristike grafena.

Do sada je ispitan uticaj nasumičnih defekata na termalne i elektronske karakteristike grafena (Haskins *et al.* 2011). Primećeno je da se variranjem dimenzija grafena može promeniti energetska razlika između valentne i provodne zone (Han *et al.* 2007). U literaturi postoje ispitivanja uticaja ivica grafena na njegove elektronske karakteristike (Areshkin *et al.* 2007; Nakada *et al.* 1996). Analizirana je pojava Talbot efekta u nanoporoznom grafenu (Calogero *et al.* 2019). U ovom radu je ispitan uticaj pora na elektronske karakteristike grafena.

Bogdan Popović (2001), Jagodina, učenik 3. razreda Elektrotehničke i građevinske škole „Nikola Tesla” u Jagodini

MENTORSTVO:

dr Jakša Vučićević, Institut za fiziku u Beogradu

dr Jelena Pajović, Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu

Metod

Za simulaciju grafena koriste se programi TBtrans (Papior *et al.* 2017) i SISL (Papior 2019). TBtrans služi za izračunavanje transmisije i refleksije elektrona, gustine stanja i interpolaciju strujno-naponskih grafika. SISL je python biblioteka koja omogućava jednostavno formiranje rešetke grafena i odgovarajućeg hamiltonijana. Grafen se simulira koristeći model jakih veza (engl. tight-binding – TB). Transportne karakteristike se izračunavaju koristeći neravnotežnu Grinovu funkciju (engl. nonequilibrium Green's functions – NEGF) (Papior *et al.* 2017).

Transmisija elektrona definiše stopu prelaska elektrona sa jedne na drugu elektrodu. Metod koji je korišćen za proračun transmisije je detaljno opisan u referentnim radovima (Karamitaheri 2013; Datta 2005). Transmisija T_{el} se definiše kao trag proizvoda Grinovih funkcija i proširivajućih matrica elektroda:

$$T_{el}(E) = \text{Tr}[\Gamma_s G_{ch} \Gamma_d G_{ch}]$$

gde je $T_{el}(E)$ transmisija, G_{ch} Grinova funkcija, $\Gamma_{s/d}$ proširivajuće matrice za izvornu/odredišnu elektrodu. Grinova funkcija je korelaciona funkcija koja se koristi za opisivanje kretanja elektrona. Kako nisu uzete u obzir interakcije između elektrona, Grinova funkcija sadrži sve informacije potrebne za proračun transmisije elektrona:

$$G_{ch}(E) = [EI_{n_d \times n_d} - H_{ch} - \Sigma_s - \Sigma_d]^{-1}$$

gde je E energija, $I_{n_d \times n_d}$ jedinična matrica, H_{ch} matrica Hamiltonijana za prostor kroz koji prolaze elektroni, $\Sigma_{s/d}$ je hibridizacija za izvornu/odredišnu elektrodu.

Hibridizacija predstavlja efektivnu sopstvenu energiju (engl. self-energy) i opisuje prelazak elektrona sa rešetke grafena na elektrodu i obrnuto. Kuplovanje grafena sa elektrodama unosi izmenu u Grinovu funkciju koja se takođe predstavlja pomoću hibridizacije. Sa tom izmenom, dobijamo sve informacije potrebne za dalji proračun transportnih karakteristika u sistemu sa elektrodama.

Možemo definisati proširivajuću matricu $\Gamma_{s/d}$ (engl. broadening matrix) kao funkciju hibridizacije na sledeći način:

$$\Gamma_{s/d} = i[\Sigma_{s/d} - \Sigma_{s/d}^\dagger]$$

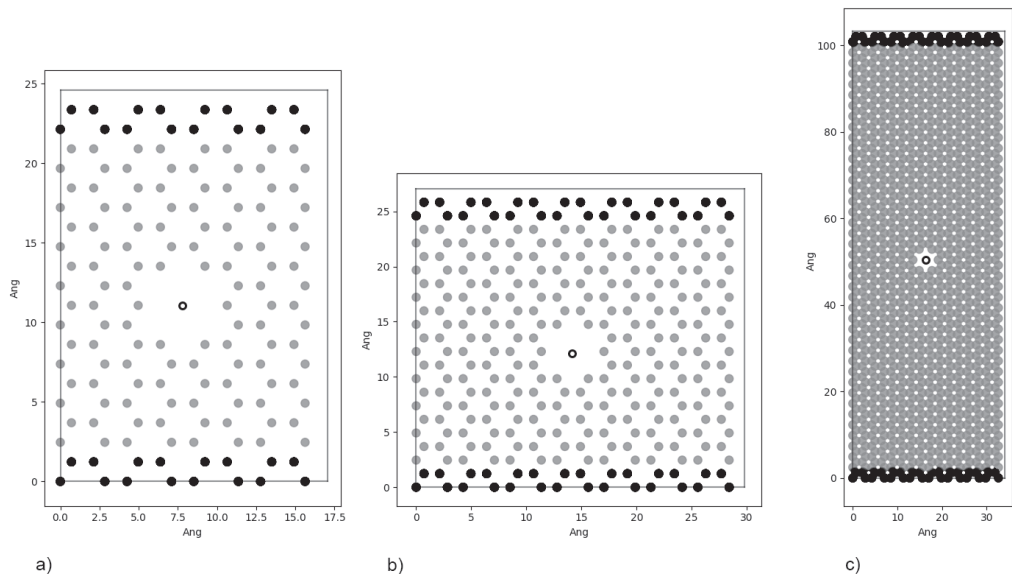
Matrica hamiltonijana je formirana na osnovu TB modela:

$$H = \varepsilon \sum_i c_i^\dagger c_i + t \sum_{\langle i,j \rangle} c_i^\dagger c_j$$

gde je ε potencijalna energija elektrona koja potiče od čvora rešetke, c_i^\dagger kreacioni operator za čvor i , c_i anihilacioni operator za čvor i , dok t predstavlja energiju koju elektron dobije pri prelasku između orbitala, a $\langle i,j \rangle$ označava da se vrši prebrojavanje po parovima (i,j) koji predstavljaju sve parove susednih čvorova i i j .

U modelu jakih veza, kretanje elektrona se predstavlja kao preskakanje elektrona sa jednog na drugi čvor rešetke. U našem metodu, preskakanje elektrona je jedino moguće između najbližih suseda (engl. nearest-neighbour hopping). Parametar ε predstavlja potencijalnu energiju elektrona koja potiče od Kulonove interakcije sa čvorovima rešetke. U našim simulacijama, ε ima istu vrednost za svaki čvor, jer se u svakom čvoru nalazi isti atom ugljenika. Parametar t definiše energiju koju elektron dobija preskakanjem sa jednog na drugi čvor rešetke (engl. hopping parameter). Izračunava se pomoću integrala preklapanja atomskih orbitala na susednim čvorovima rešetke (engl. overlap integral). Kreacioni i anihilacioni operatori se definišu za svaki čvor rešetke. Kreacioni operator služi za dobijanje stanja u kome se nalazi elektron na odgovarajućem čvoru rešetke, dok anihilacioni operator služi za dobijanje stanja u kome nema elektrona na odgovarajućem čvoru. Kombinacijom ova dva operatora, dobijamo kretanje elektrona duž rešetke tako što elektron nestane sa jednog i pojavi se na drugom čvoru rešetke.

Ispitivani sistem se sastoji od rešetke grafena koja je povezana na dve elektrode, kao što je prikazano na slici 1. Definiše se kao sistem sa otvorenim granicama, tj. sama rešetka grafena se ne ponavlja periodično duž ivica, već su njeni krajevi priključeni na beskonačno velike elektrode. Ispitivane su karakteristike grafena kada nije postavljen napon na elektrodama (zero-bias režim). Atomi koji su u kontaktu sa elektrodama su prikazani na slici 1 kao crni čvorovi u rešetki. Napravljene su tri rešetke različitih dimenzija i time i ukupnog broja atoma. Sistem 1 (slika 1a) sadrži rešetku koja se sastoji od 160 ugljenikovih atoma i dimenzija je 1.56×2.34 nm (širina elek-

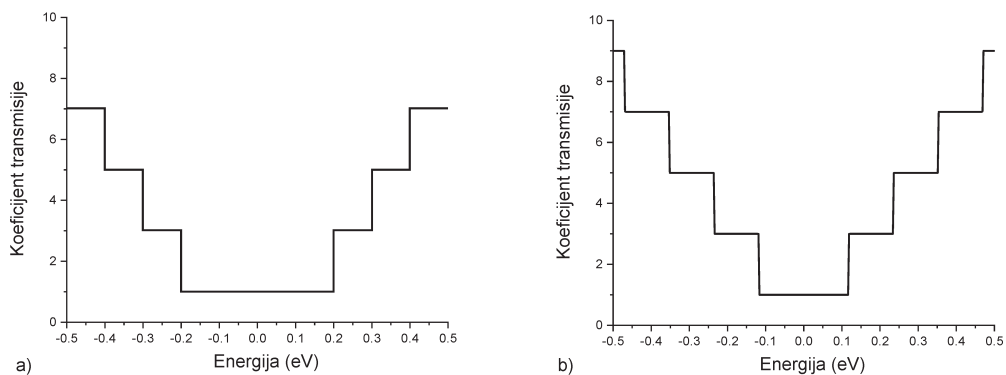


Slika 1. Prikaz rešetke grafena veličine (a) 160 atoma u sistemu 1, (b) 308 atoma u sistemu 2 i (c) 1344 atoma u sistemu 3, sa obeleženim elektrodama

Figure 1. Graphene lattice consisting of (a) 160 atoms in system 1, (b) 308 atoms in system 2 and (c) 1344 atoms in system 3, with labeled electrodes

trode \times udaljenost između elektroda). Sistem 2 (slika 1b) sadrži rešetku od 308 atoma dimenzija 2.84×2.58 nm. Sistem 3 (slika 1c) sadrži pravougaonu rešetku od 1344 atoma dimenzija 3.27×10.21 nm. Na slici je prikazan izgled rešetki koje

sadrže pore poluprečnika 1.42 angstroma. Centar pore se postavlja u centar šestougla kog čine atomi ugljenika, i na slici je označen kružićem. Same pore su nastale uklanjanjem atoma koji su najbliži susedi centru pore.



Slika 2. Zavisnost transmisije od energije u sistemu iz referentnog rada (Haskins *et al.* 2011) (a) i koju smo dobili primenom naše metode na isti sistem (b)

Figure 2. Transmission dependence of energy in the system simulated in Haskins *et al.* (2011) (a) and obtained by using our method to the same system (b)

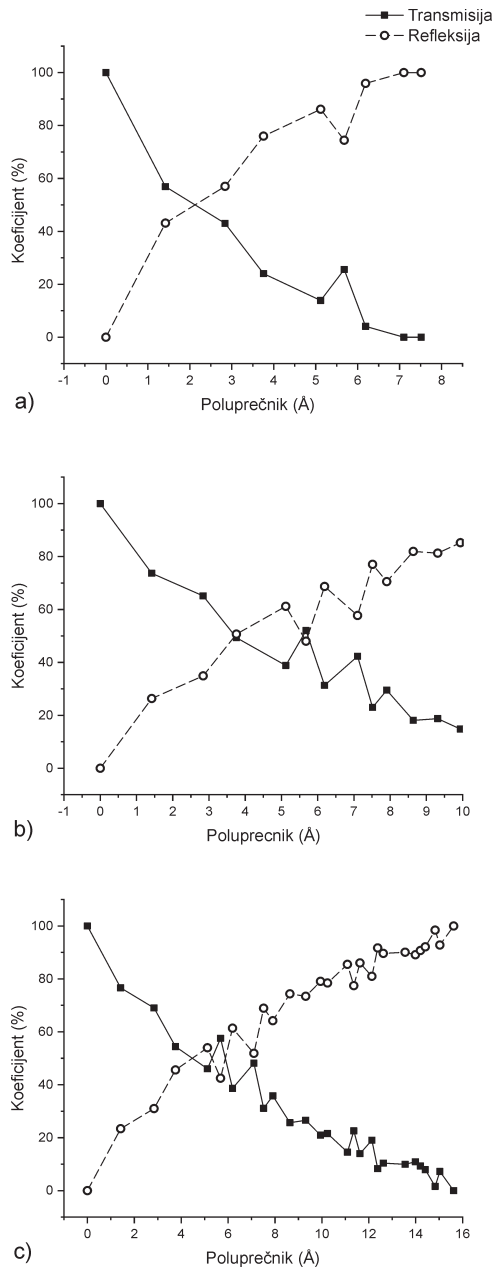
Rezultati i diskusija

Provera tačnosti modela

Radi ispitivanja tačnosti metode, izračunate transmisije elektrona upoređene su sa rezultatima iz referentnog rada (Haskins *et al.* 2011). U oba slučaja je korišćena ista rešetka za simulacije, dimenzija 15×100 nm, koja sadrži 58464 atoma ugljenika i nema pora ni defekata. Zavisnost transmisije od energije iz referentnog rada je prikazana na slici 2a, dok je ista zavisnost dobijena metodom koja je korišćena u ovom radu prikazana na slici 2b. Naši rezultati su istog reda veličine kao i referentni. Primećuje se da oba sistema dostižu iste vrednosti transmisije, ali ne za iste opsege energije. U referentnom rezultatu (Haskins *et al.* 2011) minimalna transmisija je prisutna na širem opsegu energije nego u našem. Očekivano, grafici nisu identični, jer nisu svi parametri simulacije isti, ali pokazuju isti trend zavisnosti transmisije od energije, čime smo potvrdili ispravnost naše metode.

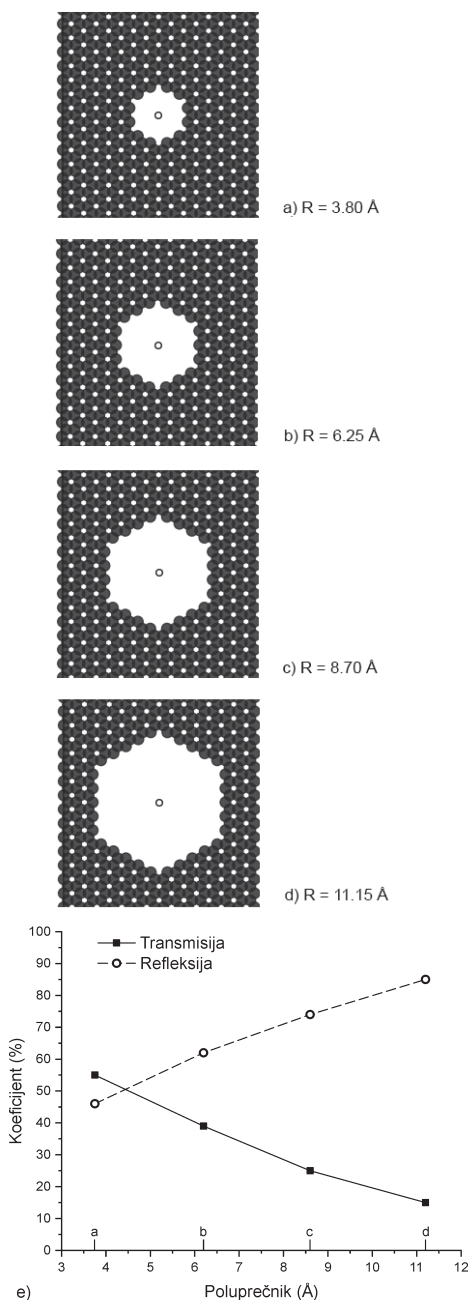
Uticaj poluprečnika pora na transmisiju elektrona

Proučavana je zavisnost transmisije i refleksije elektrona od poluprečnika pora. Refleksija se definiše kao prelazak elektrona sa jedne elektrode u sistem i nazad u istu elektrodu tj. ona obuhvata elektrone koji se odbiju od pore i vrata na izvornu elektrodu. U daljim rezultatima, na graficima se prikazuju normirani koeficijenti transmisije i refleksije u sistemu sa porom u odnosu na transmisiju i refleksiju sistema koji ne sadrži pore. Prikazana su tri grafika koja odgovaraju sistemima definisanih u delu Metod. U svakom sistemu se nalazi jedna pora. Poluprečnik pore se definiše kao udaljenost centra pore od najudaljenijeg uklonjenog atoma ugljenika. Na graficima sa slike 3 se uočava trend smanjenja transmisije, odnosno porasta refleksije sa povećanjem poluprečnika pore. Vrednost transmisije dostiže 0% kada prečnik pore postane dovoljno veliki da podeli rešetku na dva dela i time onemogućujući prelazak elektrona na susednu elektrodu. Sistemi 1 i 2 poseduju sličnu udaljenost između elektroda, dok je širina elektroda oko dva puta



Slika 3. Zavisnost transmisije i refleksije od poluprečnika pore za: a) sistem 1 sa 160 atoma, b) sistem 2 sa 308 atoma, c) sistem 3 sa 1344 atoma.

Figure 3. Graph of transmission and reflection dependence on pore radius for systems: a) System 1 with 160 atoms, b) System 2 with 308 atoms, c) System 3 with 1344 atoms.



Slika 4. Cik-cak pore sa poluprečnicima: a) 3.80, b) 6.25, c) 8.70, d) 11.15 angstroma; e) zavisnost transmisije od poluprečnika pore.

Figure 4. Zig-zag pores with a radius of: a) 3.80, b) 6.25, c) 8.70, d) 11.15 angstroms; e) Transmission dependence on pore radius.

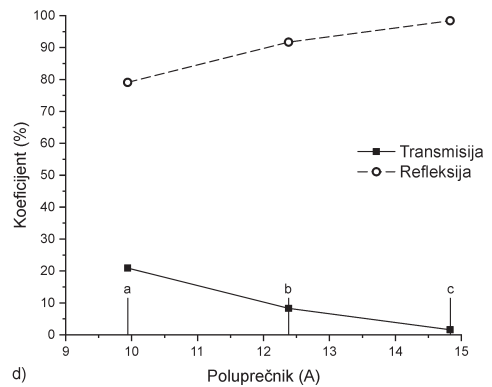
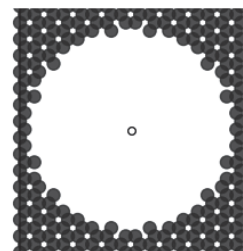
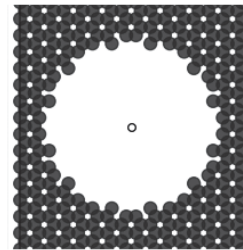
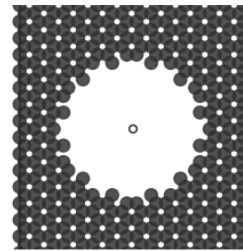
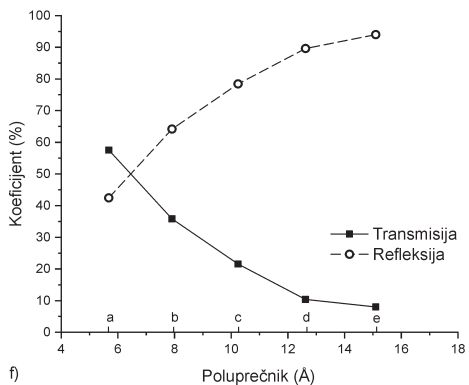
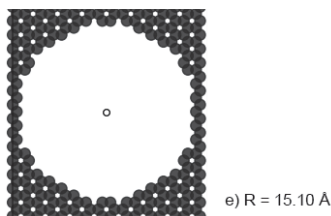
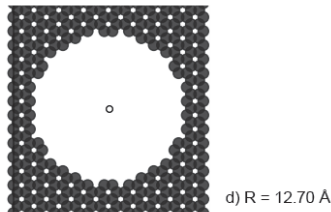
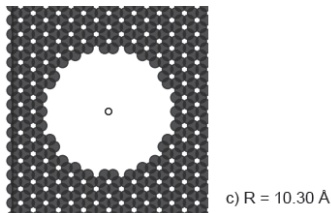
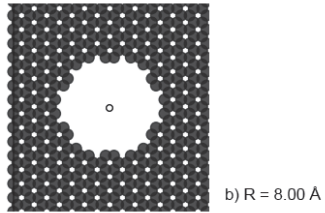
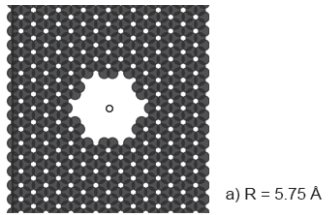
veća u sistemu 2 (sistem 1 je dimenzija $1.56 \times 2.34 \text{ nm}$, a sistem 2 je $2.84 \times 2.58 \text{ nm}$). Kada uporedimo njihove zavisnosti (slika 3a i 3b), vidimo da transmisija znatno brže opada u sistemu 1. S druge strane, sistemi 2 i 3 su sličnih širina (sistem 3 je dimenzija $3.27 \times 10.21 \text{ nm}$), dok je udaljenost između elektroda oko četiri puta veća u sistemu 3 u odnosu na sistem 2. Iako se njihove rešetke dosta razlikuju, njihovi grafici su veoma slični (slika 3b i 3c), što nije slučaj kada se uporede sistemi 1 i 2. Može se zaključiti da širina elektroda utiče na brzinu smanjenja transmisije, dok udaljenost između elektroda nema značajan uticaj na transmisiju. Na graficima je prisutna nemonotonost za određene poluprečnike pora koja opstaje nezavisno od dimenzija sistema. Oblik pora predstavlja jedan od potencijalnih uzroka nemonotone zavisnosti, jer se prilikom formiranja pora, menja i njihov oblik sa povećanjem poluprečnika.

Kategorije pora

Sa promenom poluprečnika pore menja se i njen oblik. Ispitan je uticaj oblika pora na transmisiju i refleksiju. Sve pore koje imaju isti oblik su svrstane u istu kategoriju. Napravljeno je pet kategorija pora koje su nazvane: cik-cak, zaliv, zaliv sa fjordom, fjord, fjord sa estuarom. Prikazani su rezultati samo za sistem 3 i slični rezultati se dobijaju i za manje sisteme. Izabrali smo najveći od tri ispitivana sistema zbog mogućnosti da se napravi najveći broj pora različitih oblika. Na slikama 4-8 su prikazani grafici zavisnosti transmisije i refleksije od poluprečnika pora za svaku kategoriju pora. Primećuje se velika razlika između njih i grafika 3c. Unutar iste kategorije je prisutan monotonni pad transmisije, odnosno rast refleksije. Rezultati pokazuju da oblik pore igra značajnu ulogu u transportu elektrona i da se njegov uticaj ne može zanemariti.

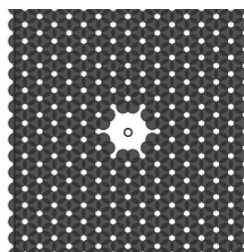
Slika 5 (naspramna strana). Pore u obliku zaliva sa poluprečnicima: a) 5.75, b) 8.0, c) 10.3, d) 12.70, e) 15.10 angstroma; f) grafik zavisnosti transmisije od poluprečnika pore.

Figure 5 (opposite page). Gulf pore shape, radius: a) 5.75, b) 8.0, c) 10.3, d) 12.70, e) 15.10 angstroms; f) Transmission dependence on pore radius.

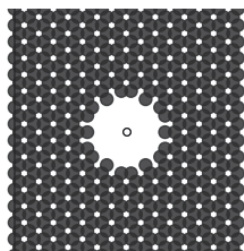


Slika 6 (gore). Pore u obliku zaliva sa fjordom poluprečnika: a) 10.0, b) 12.45, c) 14.90 angstroma; d) grafik zavisnosti transmisije od poluprečnika pore.

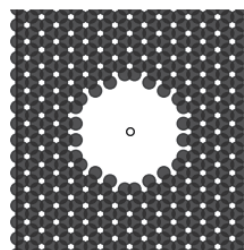
Figure 6 (above). Gulf with a fjord pore shape, radius: a) 10.0, b) 12.45, c) 14.90 angstroms; d) Transmission dependence on pore radius.



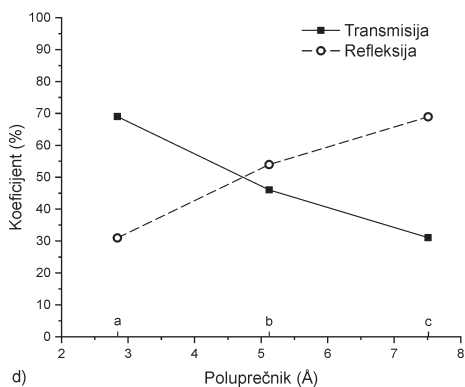
a) $R = 3.00 \text{ \AA}$



b) $R = 5.20 \text{ \AA}$

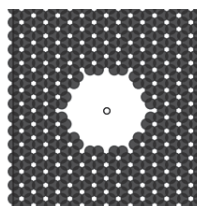


c) $R = 7.60 \text{ \AA}$

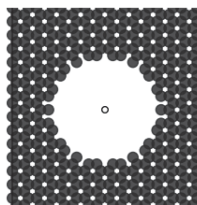


Slika 7. Pore u obliku fjorda sa poluprečnikom: a) 3.0, b) 5.2, c) 7.6 angstroma; d) grafik zavisnosti transmisije od poluprečnika pore.

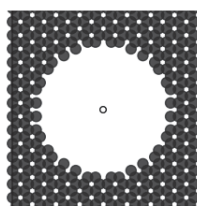
Figure 7. Fjord shape, radius: a) 3.0, b) 5.2, c) 7.6 angstroms; d) Transmission dependence on pore radius.



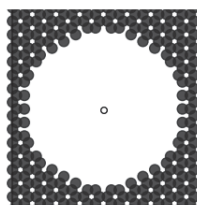
a) $R = 7.20 \text{ \AA}$



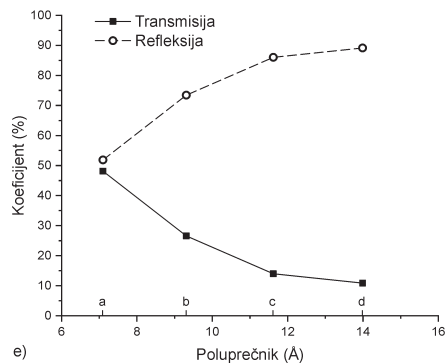
b) $R = 9.40 \text{ \AA}$



c) $R = 11.70 \text{ \AA}$

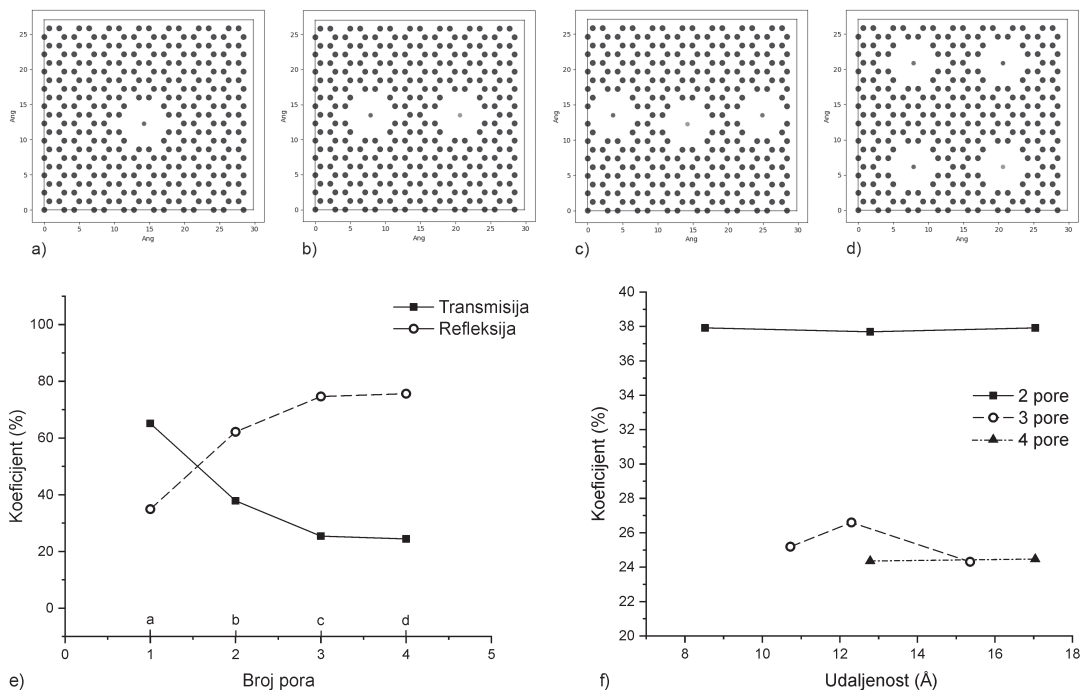


d) $R = 14.05 \text{ \AA}$



Slika 8. Pore u obliku fjorda sa estauarom poluprečnika: a) 7.2, b) 9.4, c) 11.70, d) 14.05 angstroma; e) grafik zavisnosti transmisije od poluprečnika pore.

Figure 8. The pore shape fjord and estuaries, radius: a) 7.2, b) 9.4, c) 11.70, d) 14.05 angstroms; e) Transmission dependence on pore radius.



Slika 9. Prikaz rešetki koje sadrže: a) 1 poru, b) 2 pore, c) 3 pore, d) 4 pore; e) grafik zavisnosti transmisije i refleksije od broja pora; f) grafik zavisnosti transmisije od međusobne udaljenosti pora.

Figure 9. Lattice containing: a) 1 pore, b) 2 pores, c) 3 pores, d) 4 pores; e) dependence of transmission and reflection on pore number; f) dependence of transmission on the inter-pore distance.

Zavisnost transmisije i refleksije od broja pora

Ispitivana je zavisnost transmisije i refleksije od broja pora i njihove međusobne udaljenosti. Rezultati u ovom odeljku su dobijeni za sistem 2. Poluprečnici svih pora su 2.84 angstroma i sve pore pripadaju kategoriji oblika fjord. Na slici 9e prikazan je grafik na kome se uočava monoton pad transmisije i rast refleksije sa povećanjem broja pora. Pad transmisije sa povećanjem broja pora sa 3 na 4 iznosi 0.96%. Zbog malih dimenzija rešetke, sa povećanjem broja pora sa 3 na 4, menja se i njihov raspored tako da iz jednog reda one prelaze u dva reda (slika 9 a-d). Kako su pore međusobno približavane i udaljavane po x osi u sistemu koji je prikazan na slici 9b, pojavila se zanemarljivo mala promena transmisije i refleksije koja je prikazana na slici 9f. Isti rezultati su

dobijeni pomeranjem pora u sistemu koji je prikazan na slici 9d. Pore unutar sistema sa slike 9c pomerane su po y osi i pritom su transmisija i refleksija varirale za 1% (slika 9f). Može se zaključiti da je u ispitivanom sistemu uticaj međusobne udaljenosti pora na transmisiju i refleksiju zanemarljivo mali. Stoga, moguće je upoređivati sisteme istih dimenzija rešetke i pora, a različitog rasporeda pora.

Zaključak

U ovom radu je analiziran uticaj nanopora na transportne karakteristike grafena. Ispitane su rešetke grafena raznih dimenzija i pora pomoću programa TBtrans. Pokazano je da pored poluprečnika i broja pora, na transmisiju ima veliki uticaj i oblik pora, dok je uticaj međusobne udaljenosti pora zanemarljiv. Dalja istraživanja

moгу biti orijentisana ka ispitivanju uticaja većeg broja pora u većim sistemima (sistemima koji sadrže desetine pora različitog oblika). Takođe je moguće ispitati uticaj malih promena na ivicama pora (defekata) na transportne karakteristike grafena. Time bi bio ispitan realističniji slučaj nego ovde analiziran, jer se prilikom sinteze grafena javljaju manji defekti i na ivicama pora. Pretpostavljamo da bi ti defekti značajno promenili oblik pora, a time i transportne karakteristike grafena. Takođe se dalja istraživanja mogu baviti ispitivanjem uticaja pora na strujno-naponsku karakteristiku grafena.

Zahvalnost. Zahvaljujem se mentorima dr Jeleni Pajović i dr Jakši Vučićeviću na pruženoj pomoći pri radu na projektu. Takođe se zahvaljujem Luki Blagojeviću, Mariji Šindik i ostalim saradnicima sa seminara fizike za pruženu podršku prilikom realizacije ovog projekta.

Literatura

- Akinwande D., Petrone N., Hone J. 2014. Two-dimensional flexible nanoelectronics. *Nature Communications*, **5** (1): 5678.
- Areshkin D. A., Gunlycke D., White C. T. 2007. Ballistic transport in graphene nanostrips in the presence of disorder: Importance of edge effects. *Nano Letters*, **7** (1): 204.
- Calogero G., Papior N. R., Kretz B., Garcia-Lekue A., Frederiksen T., Brandbyge M. 2019. Electron transport in nanoporous graphene: Probing the talbot effect. *Nano Letters*, **19** (1): 576.
- Datta S. 2005. *Quantum Transport: Atom to Transistor*. Cambridge: Cambridge University Press
- Han M. Y., Özyilmaz B., Zhang Y., Kim P. 2007. Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons. *Physical Review Letters*, **98**: 206805.
- Haskins J., Kinaci A., Sevik C., Sevinçli H., Cuniberti G., Çagin T. 2011. Control of thermal and electronic transport in defect-engineered graphene nanoribbons. *ACS Nano*, **5** (5): 3779.
- Karamitaheri H. 2013. Thermal and Thermoelectric Properties of Nanostructures. Doktorska disertacija. Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik (Technischen Universität Wien), Gußhausstraße 30 4, 1040 Wien, Austria

Nakada K., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S. 1996. Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. *Physical Review B*, **54** (24): 17954.

Papior N., Lorente N., Frederiksen T., García A., Brandbyge M. 2017. Improvements on non-equilibrium and transport green function techniques: The next-generation transiesta. *Computer Physics Communications*, **212**: 8.

Papior N. 2019. sisl: v0.9.7.
<https://doi.org/10.5281/zenodo.3461774>

Tian W., Li. W., Yu. W., Liu. X. 2017. A review on lattice defects in graphene: types, generation, effects and regulation. *Micromachines*, **8**: 163.

Bogdan Popović

Investigation of Electronic Properties of Nanoporous Graphene

The synthesis of ideal graphene, a very thin layer of graphite, produces a small amount of this material. As the production increases, various defects might appear. In addition to smaller defects such as single vacancies, larger defects in the form of nanopores can also occur. Also, there are methods of graphene synthesis that create specific periodic pores fabricating nanoporous graphene. The resulting material may have different properties and therefore possible applications. In this paper, we investigated the influence of the nanopores on the electronic characteristics of graphene. Analysis of the system was done using the program TBtrans which performs a numerical simulation of electron transport based on the tight-binding model. Transport characteristics of graphene were calculated using non-equilibrium Green's functions. The dependence of the electron transmission and reflection on the radius and number of pores in the system was examined. Based on the shape of the pores, the systems were classified into several categories. The results showed that the pore radii and the number of pores significantly affected the electronic characteristics of graphene, while the inter-pore distance had a negligible effect. 