

# ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И КОНДАКТАНС ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК СТРУКТУРНОГО ТИПА «ARMCHAIR» В ПРИБЛИЖЕНИИ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

А. А. Захарченко, Б. К. Петров, С. И. Курганский, А. Ф. Клиньских

*Воронежский государственный университет*

В работе представлена модель однослойных углеродных нанотрубок с металлическим типом проводимости, построенная в приближении свободных электронов; описан метод расчета электронной структуры и кондактанса, основанный на этой модели, и представлены результаты расчета электронной структуры и кондактанса однослойных углеродных нанотрубок структурного типа «armchair», полученные в рамках представленной модели.

## ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки, обладающие металлическим типом проводимости, рассматриваются в настоящее время в качестве перспективного конструкционного материала микро- и наноэлектроники, поскольку уже в ближайшем будущем предполагается их широкое использование в качестве соединительных дорожек между различными элементами интегральных схем. Это предположение обусловлено тем, что миниатюризация электронных приборов, приводящая к увеличению плотностей токов, не позволяет применять традиционный материал — медь — для изготовления соединительных дорожек между элементами интегральных микросхем из-за разрушения медных дорожек вследствие электродиффузии уже при плотностях токов  $\sim 10^6$  А/см<sup>2</sup>; применение же соединительных дорожек, выполненных из углеродных нанотрубок с металлическим типом проводимости, должно обеспечить увеличение плотностей токов до  $10^8$  А/см<sup>2</sup> и, следовательно, способствовать дальнейшему уменьшению размеров сверхбольших интегральных схем [1]. Таким образом, изучение электронных свойств углеродных нанотрубок является важной задачей, решение которой необходимо для успешного развития микро- и наноэлектроники.

В данной работе предложена модель однослойных углеродных нанотрубок (ОСУНТ) с металлическим типом проводимости, основанная на приближении свободных электронов, описан метод расчета электронной структуры и электрической проводимости (кондактанса) и представлены результаты расчета электронной

структуры и кондактанса ОСУНТ структурного типа «armchair» различных диаметров. Отличие предлагаемой методики от существующих состоит в большой экономии вычислительного времени ЭВМ, что делает ее привлекательной для применения в прикладных расчетах, целью которых является исследование электрофизических характеристик нанотрубок, обладающих металлическим типом проводимости.

## МЕТОД РАСЧЕТА

Модель ОСУНТ представляет собой цилиндрический слой пространства бесконечной длины с внутренним радиусом  $a$  и внешним  $b$ . Фрагмент структуры модели показан на рис. 1.

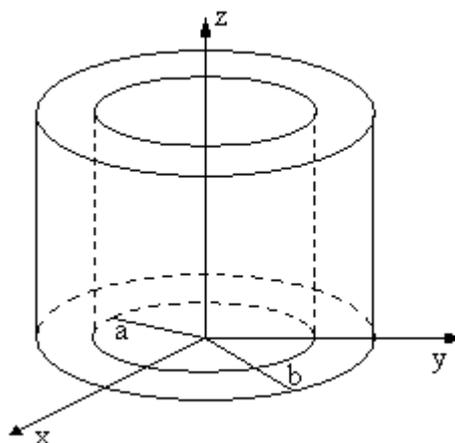


Рис. 1. Фрагмент структуры модели ОСУНТ

Параметры  $a$  и  $b$  выбираются таким образом, чтобы толщина цилиндрического слоя  $b - a$  была не менее одного атомного диаметра, за который принимается длина углерод-углеродной связи. Потенциал внутри цилиндрического слоя считается периодичным в направлении оси

цилиндра с периодом  $a_{wz}$ , равным высоте ячейки Вигнера—Зейтца, и обладает настолько малым абсолютным значением, что при решении уравнения Шрёдингера для указанной области он не учитывается. В остальной области пространства потенциал считается стремящимся к бесконечности. Таким образом, нанотрубка представляет собой глубокую потенциальную яму, обладающую цилиндрической симметрией. Столкновения электрона с другими электронами и стенками трубки являются абсолютно упругими, таким образом, в рамках описанной модели перенос заряда имеет баллистический характер.

Физическое обоснование выбранных значений потенциала состоит в следующем: в работах, посвященных изучению транспортных свойств углеродных нанотрубок [2, 3], сообщается о баллистическом характере движения электронов, что в первом приближении можно рассматривать как свободное движение электронов внутри нанотрубок; ненулевая работа выхода электрона из ОСУНТ в первом приближении устремляется к бесконечности, что соответствует бесконечному значению потенциала за пределами цилиндрического слоя пространства, отождествляемого с нанотрубкой. К выводу о периодичности потенциала в направлении оси нанотрубки можно прийти из соображений трансляционной симметрии в данном направлении.

Число свободных электронов считается равным числу атомов нанотрубки, так как предполагается, что из четырех внешних электронов атома углерода три участвуют в химических связях с ближайшими атомами, а оставшийся один электрон в химических связях не участвует и является общим для всей нанотрубки. Таким образом, вклад в число «обобщенных» электронов от каждого атома составляет один электрон.

«Обобщение» электронов, принятое для описанной модели, характерно для веществ с металлическим типом проводимости, поэтому описанная модель может быть использована для расчетов электронных характеристик углеродных нанотрубок структурного типа «armchair», о металлических свойствах которых неоднократно сообщалось [1,4].

Теперь перейдем к анализу решения уравнения Шрёдингера

$$H\psi = E\psi, \quad (1)$$

где  $H$  — одноэлектронный гамильтониан;  $\psi$  — волновая функция электрона;  $E$  — значение энергии электрона.

За пределами цилиндрического слоя, отождествляемого с нанотрубкой, в силу бесконечного значения потенциала  $\psi = 0$ .

Для области цилиндрического слоя из соображений удобства гамильтониан уравнения (1) записывается в цилиндрической системе координат, само уравнение (1) записывается в атомной системе единиц, в которой численное значение постоянной Планка, массы электрона и его заряда равны единице:

$$-\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi = \varepsilon \psi, \quad (2)$$

где  $\rho, \varphi, z$  — цилиндрические координаты;  $\varepsilon$  — численное значение энергии электрона.

Решением уравнения (2) является функция:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2\pi a_{wz}}} \times \\ \times \left( C_{m,n}^J J_m(\chi_{m,n}\rho) + C_{m,n}^Y Y_m(\chi_{m,n}\rho) \right) e^{i(k_l z + m\varphi)}, \quad (3)$$

где  $J_m(x), Y_m(x)$  — бесселевы функции порядка  $m$  первого и второго рода соответственно;  $C_{m,n}^J, C_{m,n}^Y$  — константы, определяемые из условия нормировки (их аналитические выражения не приводятся из-за громоздкости);  $k_l$  — разрешенные значения волнового вектора;  $m$  — квантовое число,  $m = 0, \pm 1$  и т.д.;  $\chi_{m,n}$  — параметр, определяемый из условия непрерывности волновой функции на границах скачка потенциала.

Разрешенные значения волнового вектора  $k_l$  определяются из циклических условий Борна—Кармана и имеют вид:

$$k_l = \frac{2\pi}{L} l, \quad (4)$$

где  $L$  — большое число, принимаемое за длину нанотрубки;  $l$  — квантовое число,  $l = 0, \pm 1$  и т.д.;

Периодичность потенциала позволяет рассматривать только те значения волнового вектора, которые принадлежат первой зоне Бриллюэна.

Значения параметра  $\chi_{m,n}$  определяются из условия непрерывности функции (3) в точках скачка потенциала и находятся путем решения уравнения:

$$J_m(\chi_{m,n} a) Y_m(\chi_{m,n} b) = Y_m(\chi_{m,n} a) J_m(\chi_{m,n} b). \quad (5)$$

Энергия одноэлектронного состояния представляется в виде:

$$\varepsilon = \frac{\chi_{m,n}^2}{2} + \frac{k_l^2}{2}, \quad (6)$$

С учетом спина каждой энергетической зоне, характеризуемой квантовыми числами  $m$  и  $n$ , соответствует интегральная плотность состояний  $S_{m,n}(\varepsilon)$ , равная числу разрешенных одноэлектронных состояний с энергией меньшей или равной  $\varepsilon$ , приведенному к одной элементарной ячейке:

$$S_{m,n}(\varepsilon) = \begin{cases} 0 & \text{при } \varepsilon < \frac{\chi_{m,n}^2}{2} \\ \frac{a_{WZ}}{\pi} \sqrt{8\left(\varepsilon - \frac{\chi_{m,n}^2}{2}\right)} & \text{при } \frac{\chi_{m,n}^2}{2} \leq \varepsilon \leq \frac{\chi_{m,n}^2}{2} + \frac{1}{2} \frac{\pi^2}{a_{WZ}^2} \\ 2 & \text{при } \varepsilon > \frac{\chi_{m,n}^2}{2} + \frac{1}{2} \frac{\pi^2}{a_{WZ}^2} \end{cases} \quad (7)$$

Полная интегральная плотность состояний  $S_T(\varepsilon)$  определяется как сумма интегральных плотностей электронных состояний, соответствующих каждой энергетической зоне:

$$S_T(\varepsilon) = \sum_{m,n} S_{m,n}(\varepsilon). \quad (8)$$

Уровень Ферми определяется из условия, что в основном состоянии число занятых одноэлектронных состояний, заполненных в соответствии с принципом минимума энергии, равно числу электронов нанотрубки. С учетом того, что полная интегральная плотность состояний приведена к одной элементарной ячейке, уравнение для определения уровня Ферми имеет вид:

$$S_T(E_F) = n_{UC}, \quad (9)$$

где  $n_{UC}$  — число электронов, приходящееся на одну элементарную ячейку.

Для вычисления кондактанса  $C$  в нашем расчете нельзя использовать известную зависимость:

$$C = \sigma \frac{S}{L}, \quad (10)$$

где  $\sigma$  — удельная проводимость;  $S$  — площадь сечения проводника;  $L$  — длина проводника; поскольку движение электрических зарядов в рамках указанной модели и согласно формуле (10) имеет качественное отличие. Это отличие

состоит в том, что внутри нанотрубной модели электроны испытывают лишь упругие столкновения, в то время как зависимость (10) описывает наличие неупругих столкновений электронов во время дрейфа, вызванного электрическим полем; а также проявляется в том, что кондактанс баллистического проводника не зависит от длины образца, для проводника же, обладающего центрами неупругого рассеяния, зависимость электрической проводимости от длины описывается формулой (10).

Для расчета кондактанса был использован формализм Ландауэра, учитывающий баллистический характер движения электронов. Согласно подходу, описанному в [5], величина электрической проводимости зависит от числа баллистических каналов, равного числу зон, пересекающих уровень Ферми, и определяется зависимостью:

$$C = C_0 N_S, \quad (11)$$

где  $C_0$  — квант проводимости, равный  $1/12906 \text{ Ом}^{-1}$ ;  $N_S$  — число зон, пересекающих уровень Ферми.

Теперь перейдем к обсуждению параметров, необходимых для проведения расчета и зависящих от геометрических характеристик моделируемых образцов — ОСУНТ структурного типа «armchair».

Связь между диаметром нанотрубки  $D$  и индексами хиральности, устанавливается соотношением [1]:

$$D = \frac{d_0 \sqrt{(f^2 + fg + g^2)}}{\pi}, \quad (12)$$

где  $d_0$  — параметр решетки;  $f, g$  — индексы хиральности.

Для структурного типа «armchair»  $f = g$ , поэтому связь между диаметром нанотрубки  $D$  и индексом хиральности взаимно однозначная и определяется соотношением, являющимся следствием (12):

$$D = \frac{\sqrt{3}d_0 f}{\pi}, \quad (13)$$

где  $f$  — индекс хиральности.

Число электронов  $n_{UC}$ , приходящихся на одну элементарную ячейку нанотрубки, находится из простых геометрических соображений и выражается зависимостью:

$$n_{UC} = 4f. \quad (14)$$

Значения полярных радиусов начала и конца потенциальной ямы  $a$  и  $b$  в данной работе

выбирались таким образом, чтобы ширина цилиндрического слоя пространства, отождествляемого с нанотрубкой, была равна атомному диаметру, равному длине углерод-углеродной связи  $d_{C-C}$ , то есть:

$$a = \frac{D}{2} - \frac{d_{C-C}}{2}, \quad (15a)$$

$$b = \frac{D}{2} + \frac{d_{C-C}}{2}. \quad (15b)$$

Площадь сечения нанотрубки определяется по формуле

$$S = \pi(b^2 - a^2). \quad (16)$$

Наконец, полная схема вычислений выглядит следующим образом. Входным параметром является диапазон диаметров нанотрубок, наиболее часто упоминаемый в экспериментальных работах. По формуле (13) определяется диапазон индексов хиральности, примерно соответствующий входному диапазону диаметров нанотрубок. Затем отдельно для каждого значения индекса хиральности при помощи формулы (13) определяется точное значение диаметра нанотрубки  $D$ , и именно это значение используется в дальнейшем расчете свойств конкретной нанотрубки. Значения  $a$  и  $b$ , вычисленные при помощи (15а) и (15б), применяются для расчета разрешенных значений параметра  $\chi_{m,n}$  путем численного решения уравнения (5). Параметр  $L$ , принимаемый в условиях Борна—Кармана за длину нанотрубки и определяющий разрешенные значения волнового вектора  $k_l$ , выбирался равным 1 мкм. Электронная структура образца не зависит от того, какое достаточно большое число принимается за длину нанотрубки, поэтому выбор этого параметра достаточно произволен. Таким образом, вычисленные при помощи (4) и (5)  $k_l$  и  $\chi_{m,n}$  полностью определяют все разрешенные одноэлектронные энергетические состояния. При помощи (6) строится зонная диаграмма, а при помощи (8) вычисляется интегральная плотность состояний.

Для нахождения уровня Ферми при помощи (14) вычисляется число электронов, приходящихся на одну элементарную ячейку, и полученное значение  $n_{UC}$  используется для вычисления  $E_F$ , согласно (9). Затем определяется число зон  $N_S$ , пересекающих уровень Ферми. На основании полученных данных по формуле (11) вычисляется кондактанс нанотрубки.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА

Зонная структура ОСУНТ структурного типа «armchair» представляет собой систему непересекающихся парабол одинаковой формы, смещенных друг относительно друга вдоль оси энергии. Энергетическая диаграмма нанотрубки с  $D = 0,678$  нм представлена на рис. 2, на котором из соображений удобства не показан энергетический интервал с нулевой плотностью электронных состояний. Для правильной интерпретации этого рисунка необходимо учесть, что  $\chi_{m,n} = \chi_{-m,n}$ , и каждая изображаемая на этом рисунке кривая, соответствующая  $m \neq 0$ , отображает две зоны. Энергетические зависимости, вычисленные для других нанотрубок, в данной работе не представляются, поскольку отличие зонных диаграмм исследуемых моделей заключается в различных смещениях зон друг относительно друга, форма же зон не зависит от диаметра образца. Величины взаимного смещения зон определяются спектром  $\chi_{m,n}$ .

Зависимость числа частично заполненных зон  $N_S$  от диаметра нанотрубки представлена на рис. 3. Легко обнаружить, что  $N_S$  является неубывающей функцией диаметра.

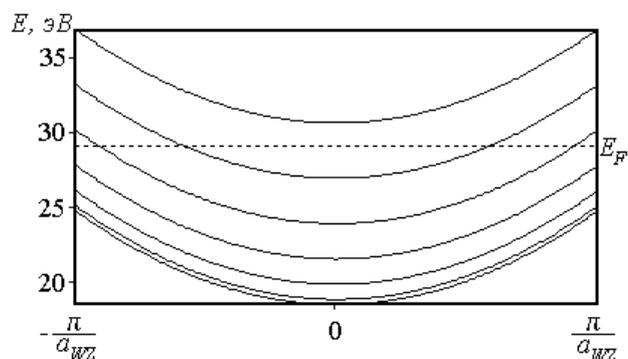


Рис. 2. Зонная диаграмма ОСУНТ структурного типа «armchair» с  $D = 0,678$  нм

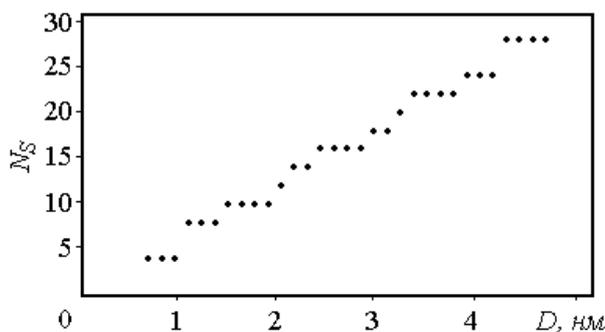


Рис. 3. Зависимость числа частично заполненных энергетических зон  $N_S$  от диаметра нанотрубки  $D$

Энергия Ферми  $E_F$  является не монотонной, а осциллирующей функцией диаметра нанотрубки, что видно из рис. 4. Точные значения  $E_F$  для некоторых нанотрубок представлены в табл. 1.

Зависимость кондактанса  $C$  от диаметра нанотрубки  $D$  представлена на рис. 5. Характер зависимости подобен зависимости  $N_S(D)$ , что объясняется линейной зависимостью между кондактансом и числом частично заполненных энергетических зон, согласно формуле (11).

Точные значения кондактанса и электрического сопротивления некоторых нанотрубок представлены в табл. 2.

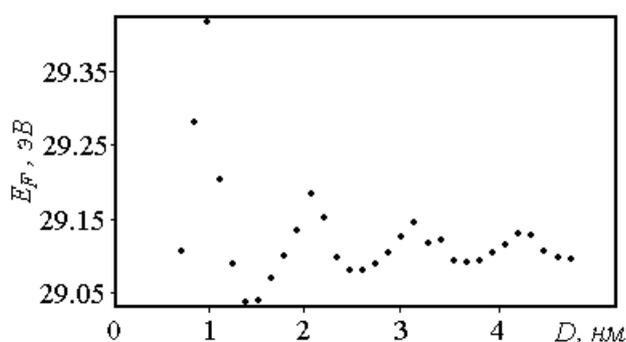


Рис. 4. Зависимость энергии Ферми от диаметра нанотрубки  $D$

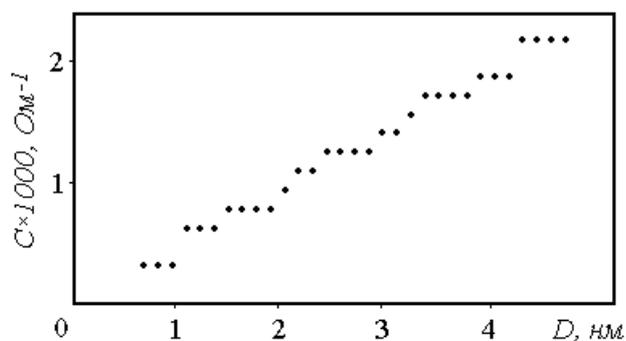


Рис. 5. Зависимость кондактанса  $C$  от диаметра нанотрубки  $D$

Зависимость кондактанса  $C$  от площади сечения нанотрубки, определяемой по формуле (16), представлена на рис. 6. Из рисунка видно, что эта зависимость не описывается классической формулой (10), соответствующей модели Друде—Лоренца.

Качественное поведение — неубывание — кондактанса с увеличением диаметра нанотрубки находится в согласии с экспериментальными данными, например с исследованиями [6]. Однако анализ численного соответствия полученных в данной работе значений кондактанса и экспериментальных данных провести затруднительно, поскольку в предложенной модели принимается во внимание только баллистический перенос, при котором кондактанс образца не зависит от длины, кондактанс же реальных нанотрубок зависит от длины, согласно формуле (10), что объясняется рассеянием электронов на примесях при низких температурах и фононах при увеличении температуры [6]. Таким образом, полученные значения  $C$  нужно интерпретировать как кондактанс идеальных ОСУНТ структурного типа «armchair» при температурах, стремящихся к абсолютному нулю.

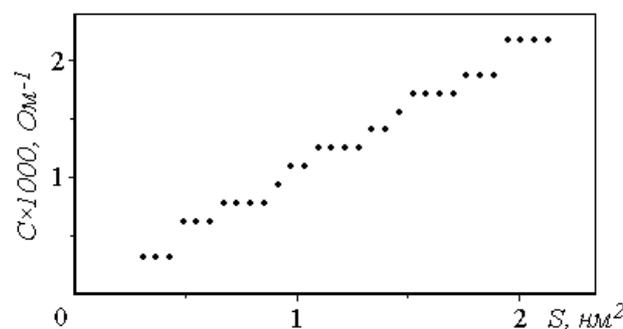


Рис. 6. Зависимость кондактанса  $C$  от площади сечения нанотрубки  $S$

Таблица 1

Точные значения энергии Ферми для некоторых нанотрубок структурного типа «armchair»

$D$ , нм	0,678	1,356	2,035	2,713	3,391	4,069	4,748
$E_F$ , эВ	29,105	29,037	29,183	29,088	29,122	29,115	29,096

Таблица 2

Точные значения кондактанса и электрического сопротивления некоторых нанотрубок структурного типа «armchair»

$D$ , нм	0,678	1,356	2,035	2,713	3,391	4,069	4,748
$C$ , Ом <sup>-1</sup>	0,00031	0,00062	0,00093	0,00124	0,00171	0,00186	0,00217
$R$ , Ом	3225,0	1612,5	1075,0	806,3	586,4	537,5	460,7

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры / П. Харрис. — М. : Техносфера, 2003. — 336 с.
2. Quantum Interference and Ballistic Transmission in Nanotube Electron Waveguides / J. Kong [et al.] // Physical review letters. — 2001. — Vol. 87. — P. 106801.
3. White C. T. Carbon nanotubes as long ballistic conductors / C. T. White, T. N. Todorov // Nature. — 1998. — Vol. 393. — P. 240.
4. Золотухин И.В. Углеродные нанотрубки и нановолокна / И. В. Золотухин, Ю. И. Калинин. — Воронеж : Воронеж. гос. техн. ун-т, 2006. — 228 с.
5. Имри Й. Введение в мезоскопическую физику / Й. Имри. — М. : ФИЗМАТЛИТ, 2004. — 304 с.
6. Scaling of Resistance and Electron mean Free Path of Single-Walled Carbon Nanotubes / M. Purewal [et al.] // Physical Review Letters. — 2007. — Vol. 98. — P. 186808.