

МОДЕЛИРОВАНИЕ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ КРЕМНИЕВЫХ НАНОТРУБОК

В. В. Филиппов¹, Е. Н. Бормонтов²

¹Липецкий государственный педагогический университет

²Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 27.10.2011 г.

Аннотация. В данной работе на основе квантовомеханических представлений рассмотрена атомная структура и важнейшие электронные свойства кремниевых нанотрубок. Представлены выражения для плотности электронных состояний и проводимости, заполненных металлами нанотрубок.

Ключевые слова: кремний, углерод, нанотрубка, плотность состояний.

Abstract. In this paper, based on quantum mechanical concepts discussed atomic structure and electronic properties of silicon nanotubes. The expressions for the density of electron states and conduction-filled metal nanotubes.

Key words: silicon, carbon nanotubes, the density of states.

ВВЕДЕНИЕ

Открытие углеродных нанотрубок (УНТ) привело к появлению исследований, направленных на синтез и изучение других химических элементов нанотубулярной формы [1—4]. Интерес к наноструктурированным материалам в форме нанотрубок обусловлен возможностью регулирования электронных, механических, магнитных и др. свойств при незначительном изменении структуры или допированием примесями [5—7]. Так, например, УНТ, заполненные атомами металлов, обладают проводниковыми свойствами и обладают большей устойчивостью, по отношению к «чистым» УНТ. При исследовании неуглеродных НТ возникают следующие основные направления исследований: экспериментальные методы синтеза НТ, теоретическое обоснование существования таких структур, теоретический анализ и прогнозирование свойств НТ, а также экспериментальное исследование получаемых структур и их возможные практические применения. При интегрировании углеродных наноструктур в кремниевую наноэлектронную приборную базу возникает проблема устойчивости контактов, решение в данном случае может быть найдено путем применения наноструктурированных материалов на основе кремния, в частности кремниевых нанотрубок (КНТ).*

Целью настоящей работы является построение физико-математической модели электронной структуры однослойных кремниевых нанотрубок. Выражения, полученные для плотности электронных состояний и проводимости, не зависят от рода вещества, заполняющего нанотрубку и могут быть применимы для различных типов легированных НТ.

МОДЕЛЬ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ КРЕМНИЕВЫХ НАНОТРУБОК

В ряде теоретических работ отмечается, что атомная структура КНТ может быть построена аналогично УНТ (рис. 1) [2, 3], однако для кремния наиболее стабильным типом связи является sp^3 , в отличие от углерода, для которого более энергетически выгодной является sp^2 -связь. В связи с указанным, построение атомной структуры одностенных КНТ можно рассматривать на основе сворачивания фрагментов квадратной решетки (рис. 2, 3).

Рассмотрим процедуру сворачивания плоской квадратной решетки. Пусть \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 – базисные векторы решетки (рис. 3), тогда базисный вектор \mathbf{V} , соединяющий узлы, переходящие друг в друга при сворачивании, определяется следующим образом:

$$\mathbf{V} = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2, \quad (1)$$

где величины m, n принадлежат множеству целых чисел. Построим параллельные прямые

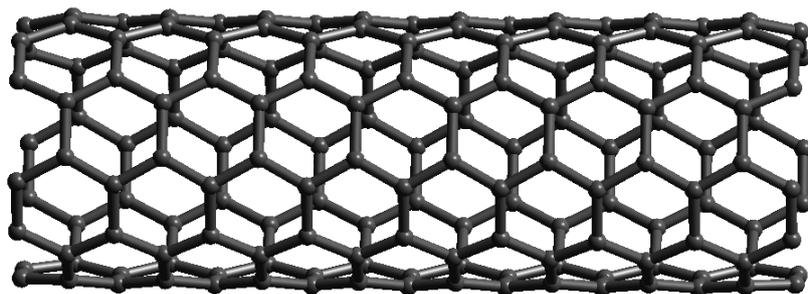


Рис. 1. Атомная структура фрагмента однослойной НТ $C_{170}(5,5)$ с sp^2 связями

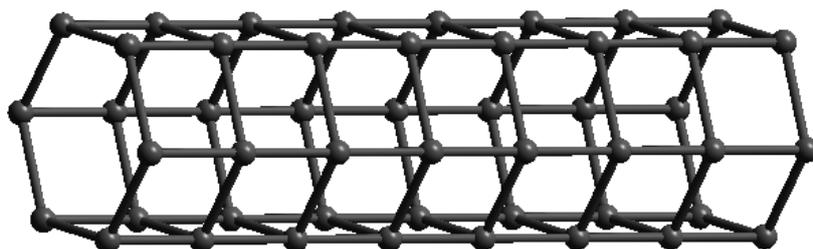


Рис. 2. Атомная структура фрагмента однослойной НТ $Si_{48}(6,0)$ с sp^3 связями

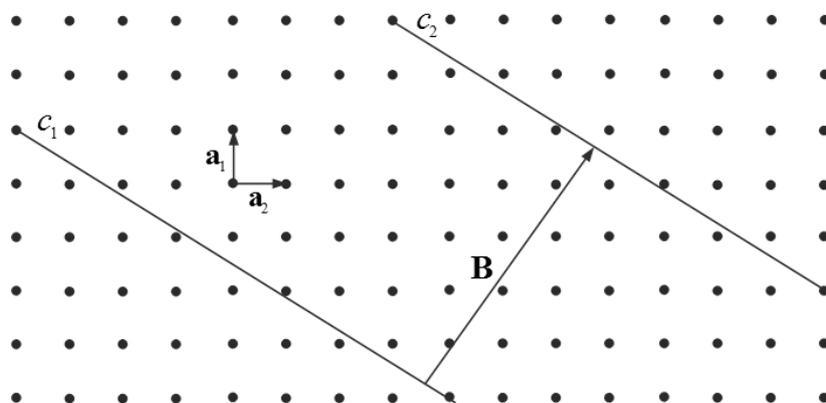


Рис. 3. Схема получения нанотрубки, состоящей из квадратных ячеек.

c_1 , c_2 , проходящие через начало и конец перпендикулярного им базисного вектора \mathbf{B} . Сворачивание сводится к тому, что каждая точка прямой c_1 , переходит в точку прямой c_2 , находящейся на расстоянии l от c_1 .

В указанных обозначениях радиус нанотрубки определяется выражением

$$R = \frac{a}{2\pi} \sqrt{m^2 + n^2}. \quad (2)$$

Период идентичности квадратной решетки с характерным размером ячейки $|\mathbf{a}_i| = a$ определяется как

$$p = a \sqrt{\left(\frac{m}{GSD(m,n)}\right)^2 + \left(\frac{n}{GSD(m,n)}\right)^2}, \quad (3)$$

где $GSD(m,n)$ – наибольший общий делитель (greatest common divisor) m и n .

Для расчета зонной структуры периодических структур зачастую необходимо знать число узлов решетки, принадлежащих ячейке Вигнера—Зейтца [8, 9]:

$$N_{zw} = \frac{m^2 + n^2}{GSD(m,n)}. \quad (4)$$

Пример структуры хиральной кремниевой НТ представлен на рис. 2. Устойчивость кремниевых нанотрубок со структурой подобной приведенной на данном рисунке подтверждается теоретическими расчетами [2], а также известной стабильностью квадратного кремниевого кластера Si^- [10].

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОТРУБОК ЗАПОЛНЕННЫХ АТОМАМИ МЕТАЛЛОВ

Нанотрубки могут заполняться примесными атомами либо в процессе изготовления, либо путем вскрытия торцов пустых трубок и наполнения их, например, за счет капиллярного эффекта [11—13]. Известно, что при заполнении УНТ атомами металлов свободные электроны из металлической части частично переходят на поверхность НТ [14, 15]. Таким образом, поверхность нанотрубки заряжается отрицательно, а ее внутренность — положительно. Известно, что большинство металлов проявляют донорные свойства в кристаллическом кремнии [10, 16]. Соответственно, будем полагать при дальнейших расчетах, что положительный заряд внутри нанотрубки распределен равномерно по объему, отрицательный — по поверхности НТ. При расчетах не будем останавливаться на атомной структуре нанотрубки и ее внутреннего строения.

Рассмотрим фрагмент одиночной НТ, радиус R которой много меньше её длины L . Будем считать, что N_0 поверхностных атомов кремния захватывают один электрон. Согласно описанной модели потенциальная энергия электронов внутри нанотрубки квадратично зависит от расстояния $r < R$ до центра нанотрубки [17]:

$$U(r) = \begin{cases} -e \cdot K_i \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right), & r \leq R, \\ 0, & r > R. \end{cases} \quad (5)$$

где e — заряд электрона, K_i — абсолютное значение поверхностной плотности заряда НТ. Здесь $i = 1$ для НТ, построенной из шестиугольных граней кремния (рис. 1), $i = 2$ для НТ, построенной из квадратных ячеек (рис. 2). Величина K_i подсчитывается как число атомов кремния на единицу длину, деленному на число атомов N , принявших один электрон металла и умноженному на заряд электрона e .

В случае нанотрубки $(n, 0)$ с sp^2 связями получаем:

$$K_{1,1} = e \frac{\chi_{1,1}}{3a_0 N}, \chi_{1,1} = \frac{8 R n \sin(\pi/n)}{a_0 \sqrt{3}} \approx \frac{8\pi R}{a_0 \sqrt{3}}, \quad (6)$$

где a_0 — расстояние между ближайшими атомами, a_0 — число вершин n -угольника, образующего поперечное сечение нанотрубки. Указанное значение K_1 определено для аксиально-симметричной ячейки нанотрубки с периодом трансляции $3a_0$. Известно, что радиус нанотрубки, образованной в результате сворачивания графитового слоя определяется выражением [20, 21]:

$$R = \frac{\sqrt{3}a_0}{2\pi} \sqrt{m^2 + n^2 + mn}. \quad (7)$$

Следовательно, для хиральной нанотрубки (n, n) получаем

$$K_{1,2} = e \frac{\chi_{1,2}}{2a_0 N}, \chi_{1,2} = 4n = \frac{8\pi R}{3a_0}. \quad (8)$$

Соответственно, для КНТ $(n, 0)$ с sp^3 связями (рис. 2, 3) имеем:

$$K_{2,1} = \frac{\chi_{2,1}}{N} \frac{e}{a_0}, \chi_{2,1} = n = \frac{2\pi R}{a_0} \quad (9)$$

для зигзагообразной НТ (n, n) с квадратными ячейками:

$$K_{2,2} = \frac{\chi_{2,2}}{N} \frac{e}{a_0 \sqrt{2}}, \chi_{2,2} = 2n = \frac{2\sqrt{2}\pi R}{a_0}. \quad (10)$$

Отмечаем, что для КНТ $(n, 0)$ и (n, n) с квадратными ячейками $K_{2,1} = K_{2,2} = K_2$.

Видно, что глубина потенциальной ямы прямо пропорциональна радиусу нанотрубки. Необходимо также указать, что выбранное приближение (5) отражает среднее распределение электронной плотности, поэтому процедура согласования с учетом атомного строения при таком выборе потенциала теоретически не обоснована.

Определим энергетический спектр электрона в потенциальной яме в цилиндрической системе координат с помощью уравнения Шредингера. В приближении эффективной массы уравнение, описывающее состояния электрона имеет вид:

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi, \quad \mathbf{H} = \left[-\frac{\hbar}{2m_{\perp}} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) - \frac{\hbar}{2m_{\parallel}} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + U(r) \right], \quad (11)$$

где (r, Θ, z) — координаты движения электрона, $(m_{\perp}, m_{\parallel})$ — поперечная и продольная эффективные массы электрона, $U(r)$ — потенциальная энергия определяемая согласно (5).

Поскольку операторы проекций квазиимпульса и момента импульса на ось z коммутируют с гамильтонианом (11) и между собой, то считая m_{\perp} и m_{\parallel} постоянными, представим функцию состояния электрона в виде произведения независимых собственных функций, определяющих волновые функции продольного и поперечного движения:

$$\begin{aligned} \Psi(r, \Theta, z) &= \psi_r \cdot \psi_{\Theta} \cdot \psi_z = \\ &= A \exp \left(i \left(\frac{p_z}{\hbar} \sqrt{\frac{m_{\perp}}{m_{\parallel}}} z + m_z \Theta \right) \right) \cdot \psi_{n, m_z}(r), \end{aligned} \quad (12)$$

где A — постоянная нормировки, p_z — значение оператора проекции импульса на ось z , $n = 1, 2, 3, \dots$ — главное квантовое число, $m_z = 0, 1, 2, \dots, n-1$ — азимутальное квантовое число.

Волновой функции (12) соответствуют энергия электрона:

$$E(n, m_z, p_z) = E_0(n, m_z) + \frac{p_z^2}{2m_{\parallel}}, \quad (13)$$

где $E_0(n, m_z)$ определяет энергетический спектр поперечного движения электрона в НТ и находится как собственное значение оператора:

$$\mathbf{H}_r = \frac{\hbar}{2m_{\perp}} \left(-\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{m_z^2}{r^2} \right) + U(r). \quad (14)$$

Для произвольного азимутального числа m_z точное решение задачи о нахождении оператора (14) в известной литературе отсутствует. Однако, возможно определение спектра энергии задачи для основного состояния ($n = 1, m_z = 0$).

В декартовой системе координат уравнение Шредингера, определяющее спектр поперечного движения основного состояния, с учетом (5) примет вид:

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar}{2m_{\perp}} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) - eK_i \left(1 - \frac{x^2 + y^2}{R^2} \right) \right] \times \\ \times \psi_{f_1}(x) \psi_{f_2}(y) = E_{f_1+f_2} \psi_{f_1}(x) \psi_{f_2}(y). \end{aligned} \quad (15)$$

Следовательно, спектр электронов у дна локализирующего потенциала имеет вид двумерного гармонического осциллятора [22]:

$$E_f = (f+1)\hbar\omega - e \cdot K_i, \quad (16)$$

где $f = f_1 + f_2$ — номер осцилляторного уровня, $f_1, f_2 = 0, 1, 2, \dots$, $\omega = \sqrt{2eK_i / (4\pi\epsilon_0 R^2 m_{\perp})}$ — частота нулевых колебаний электрона. Соответственно полная энергия электрона с квазиимпульсом p_z определяется выражением:

$$\begin{aligned} E &= E_f + \frac{p_z^2}{2m_{\parallel}} = \\ &= \frac{(f+1)\hbar}{R} \sqrt{\frac{eK_i}{2\pi\epsilon_0 m_{\perp}}} - \frac{e \cdot K_i}{4\pi\epsilon_0} + \frac{p_z^2}{2m_{\parallel}}. \end{aligned} \quad (17)$$

Отметим, что расстояние между уровнями пропорционально величине $R^{-1/2}$, а, соответственно, число уровней пропорционально $R^{3/2}$.

Определим размещение по подзонам и плотность квазиодномерных состояний в НТ в рамках одноэлектронного приближения. В случае продольного движения электронов внутри нанотрубки, согласно [16] определяем квазиимпульс Ферми:

$$p_F = \frac{\pi^2 \hbar \rho R^2}{2}, \quad (18)$$

где ρ — плотность (концентрация) электронов проводимости. Следовательно, условие заполнения электронами только одной подзоны имеет вид:

$$E_F < \hbar\omega \Rightarrow \frac{\pi^2 \hbar^2 \rho^2 R^4}{8m_{\parallel}} < \hbar\omega. \quad (19)$$

Ввиду одномерного характера движения электронов вдоль нанотрубки значения квазиимпульсов в первой подзоне принимают значения $-p_F \leq p_z \leq p_F$, соответственно, поверхность Ферми вырождается на две изолированные точки $E_F(-p_F)$ и $E_F(p_F)$, а энергия уровня Ферми, находящегося посередине между первым и вторым уровнями поперечного движения определяется как

$$E_F = \hbar\omega / 2. \quad (20)$$

С ростом концентрации электронов проводимости или радиуса НТ электроны начинают размещаться и во второй подзоне, соответственно число состояний увеличивается на величину $2(p_F - \sqrt{2m_{\parallel}\hbar\omega})L/(\pi\hbar)$, где L — длина НТ. Тогда, с учетом двукратного вырождения второго осцилляторного уровня условие для определения квазиимпульса Ферми принимает вид:

$$\pi^2 \hbar \rho R^2 / 2 = p_F + 2(p_F - \sqrt{2m_{\parallel}\hbar\omega}). \quad (21)$$

Откуда получаем квазиимпульс Ферми в первой подзоне с учетом размещения электронов в двух подзонах:

$$p_F = \frac{\pi^2 \hbar \rho R^2}{6} + \frac{2}{3} \sqrt{2m_{\Pi} \hbar \omega}. \quad (22)$$

В случае произвольного числа подзон $N(R)$ несложно показать, что взаимосвязь квазиимпульса в первой подзоне и $N(R)$ определяется системой уравнений:

$$\begin{cases} \frac{p_F^2}{2m_{\Pi}} = N \hbar \omega; \\ p_F = \frac{\pi^2 R^2 \hbar \rho}{N(N+1)} + \frac{2\sqrt{2m_{\Pi} \hbar \omega}}{N(N+1)} \sum_{s=1}^{N-1} \{(s+1)\sqrt{s}\}. \end{cases} \quad (23)$$

Согласно [23] для одной подзоны с квантовым числом f плотность состояний в интервале энергии dE определяется следующим образом:

$$g_f(E) dE = \frac{4L(f+1)}{2\pi \hbar} dp_z. \quad (24)$$

С учетом (17) получаем плотность одноэлектронных состояний в наполненной металлом НТ:

$$g_f(E) = \frac{L\sqrt{2m_{\Pi}}}{\pi \hbar} \sum_{\substack{f \\ E_f < E}} \{(f+1)\sqrt{E-E_f}\}, \quad (25)$$

где E_f определяется выражением (16).

Определим электропроводимость наполненной металлом НТ. Согласно теории Ландауэра [24, 25], проводимость квантового канала задается выражением

$$G = G_0 T_i. \quad (26)$$

где $G_0 = 2e^2 / (2\pi \hbar)$ – квант проводимости, а T_i – коэффициент проницаемости канала для i -ой моды поперечного квантования; суммирование ведется по всем модам, дающим вклад в проводимость. В рассматриваемом случае число мод с учетом кратности вырождения определяется как $N(N+1)/2$. Следовательно, считая коэффициенты проницаемости каналов близкими к единице, получаем:

$$G = \frac{2e^2}{2\pi \hbar} \frac{N(R) \cdot (N(R)+1)}{2}. \quad (27)$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, получены выражения, позволяющие определять положение уровня Ферми, плотность электронных состояний и число

каналов проводимости. Представленные результаты дают возможность прогнозировать свойства УНТ и КНТ, с учетом анизотропии эффективной массы в канале наноструктуры. Показано, что электронными свойствами нанотрубок, наполненных металлами, можно управлять, изменяя радиус НТ или выбирая различные материалы для их наполнения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ивановский А. Л.* Неуглеродные нанотрубки: синтез и моделирование / А. Л. Ивановский // Успехи химии. — 2002. — Т. 71. — № 3. — С. 203—224.
2. *Мазуренко Е. А.* Синтез свойства и моделирование кремниевых и германиевых нанотрубок / Е. А. Мазуренко, М. Н. Дорошенко, А. И. Герасимчук // Украинский химический журнал. — 2008. — Т. 74. — № 11. — С. 3—15.
3. *Герасименко Н. Н.* Кремний, материал нанoeлектроники / Н. Н. Герасименко, Ю. Н. Пархоменко. — М.: Техносфера, 2007. — 352 с.
4. *Perepichka, D. E.* Silicon Nanotubes / D. E. Perepichka, F. Rosei // Small. — 2006. — V. 2. — № 1. — P. 22—25
5. *Елецкий А. В.* Углеродные нанотрубки / А. В. Елецкий // Успехи физич. наук. — 1997. — Т. 167. — № 9. — С. 945—972.
6. *Елецкий А. В.* Транспортные свойства углеродных нанотрубок / А. В. Елецкий // Успехи физич. наук. — 2009. — Т. 179. — № 3. — С. 225—242.
7. *Воробьева А. И.* Электродные системы к углеродным нанотрубкам и методы их изготовления / А. И. Воробьева // Успехи физич. наук. — 2009. — Т. 179. — № 3. — С. 243—253.
8. *Ашкрофт Н.* Физика твердого тела. Т. 1. / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. — М.: Мир, 1979. — 400 с.
9. *Харрисон У.* Теория твердого тела / У. Харрисон. — М.: Мир, 1972. — 616 с.
10. *Бацанов С. С.* Структурная химия. Факты и зависимости / С. С. Бацанов. — М.: Диалог-МГУ, 2000. — 292 с.
11. *Раков Э. Г.* Химия и применение углеродных нанотрубок / Э. Г. Раков // Успехи химии. — 2001. — Т. 70. — № 10. — С. 934—973.
12. *Елецкий А. В.* Эндоедральные структуры / А. В. Елецкий // Успехи физич. наук. — 2000. — Т. 170. — № 2. — С. 113—142.
13. *Cook J.* Opening and filling carbon nanotubes / J. Cook, J. Sloan, M. L. H. Green // Fullerene Sci. Technol. — 1997. — Т. 5. — № 4 — P. 695—704.
14. *Lin M. F.* Magnetization of graphene tubules / M. F. Lin, K. W.-K. Shung // Phys. Rev. B. — 1995. — Т. 52. — № 11. — P. 8423—8438.
15. *Ionic cohesion and electron doping of thin carbon tubules with alkali atoms / Y. Miyamoto [et*

al.] // Phys. Rev. Lett. — 1995. — V. 74. — № 15. — P. 2993—2996.

16. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. — М.: Наука, 1978. — 792 с.

17. Батыгин В. В. Сборник задач по электродинамике / В. В. Батыгин, И. Н. Топтыгин. — М.: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2002. — 640 с.

18. Киттель Ч. Квантовая теория твердых тел / Ч. Киттель. — М.: Наука, 1967. — 492 с.

19. Анималу А. Квантовая теория кристаллических твердых тел / А. Анималу. — М.: Мир, 1981. — 574 с.

20. Дьячков П. Н. Электронные свойства и применение нанотрубок / П. Н. Дьячков. — М.: Бином. Лаборатория знаний, 2011. — 488 с.

21. Харрис П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры / П. Харрис. — М.: Техносфера, 2003. — 336 с.

22. Галицкий В. М. Задачи по квантовой механике / В. М. Галицкий, Б. М. Карнаков, В. И. Коган. Ч. 1. — М.: Едиториал УРСС, 2001. — 304 с.

23. Yu P. Y. Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties / P. Y. Yu, M. Cardona. — Berlin: Springer. — 1996. — 617 p.

24. Landauer R. Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction / R. Landauer // IBM Journal of Research and Development. — 1957. — V. 1. — № 3. — P. 223—231.

25. Landauer R. Spatial Variation of Currents and Fields Due to Localized Scatterers in Metallic Conduction / R. Landauer // IBM Journal of Research and Development. — 1988. — V. 32. — № 3. — P. 306-316.

Филиппов Владимир Владимирович — к.ф.-м.н., доцент, Липецкий государственный педагогический университет

Тел. (4742)-328385

E-mail: wvfilippow@mail.ru

Filippov Vladimir V. — candidate of physics and mathematics science, associate professor, Lipetsk state pedagogical university

Tel. (4742)-328385

E-mail: wvfilippow@mail.ru

Бормонтов Евгений Николаевич — д.ф.-м.н., профессор, Воронежский государственный университет

Тел. (4732)-208633

E-mail: me144@phys.vsu.ru

Bormontov Evgeniy N. — doctor of physics and mathematics science, professor, Voronezh state university

Tel.: (4732)-208633

E-mail: me144@phys.vsu.ru