

ЭНЕРГИЯ ФЕРМИ ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК СТРУКТУРНОГО ТИПА “ARMCHAIR” В ПРИБЛИЖЕНИИ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

А. А. Захарченко, Б. К. Петров

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 05.04.2013 г.

Аннотация: для однослойных углеродных нанотрубок структурного типа “armchair” установлено монотонное уменьшение энергии Ферми с увеличением длины углерод–углеродной связи.

Ключевые слова: однослойная углеродная нанотрубка, уровень Ферми.

Abstract: the monotonic decrease of Fermi energy while increasing of carbon-carbon bond length is determined for single-walled carbon nanotubes with the structural type "armchair".

Keywords: single walled carbon nanotube, Fermi level.

ВВЕДЕНИЕ

Однослойные углеродные нанотрубки (ОСУНТ) обладают рядом уникальных электрофизических характеристик и являются перспективным материалом твердотельной электроники, микро- и нанoeлектроники. Благодаря большим значениям предельно допустимых плотностей токов ($\sim 10^8 - 10^9$ А/см²) использование ОСУНТ должно способствовать увеличению быстродействия и надёжности, уменьшению линейных размеров СБИС [1]. Способность испускать электроны под воздействием сравнительно небольших полей (< 10 В/мкм, [2]) можно применять при производстве низковольтных эмиссионных дисплеев [3, 4], точечных источников электронов [4], катодолуминесцентных источников света с низким энергопотреблением [3]. Однослойная углеродная нанотрубка может быть использована в качестве токопроводящей жилы нанокабеля [5]. Полимерные композиты, содержащие ОСУНТ, в силу своей лёгкости и хорошей электрической проводимости способны стать идеальными материалами, экранирующими от СВЧ-излучения [6]. Очевидно, что для успешного серийного применения ОСУНТ в перечисленных областях, в первую очередь должны быть детально изучены электронные свойства самих нанотрубок.

В нашей работе [7] была предложена простая модель однослойной углеродной нанотрубки, основанная на приближении свободных электронов (СЭ). На наш взгляд эта модель должна являться основой для инженерных расчетов электрофизических параметров ОСУНТ с металлическим типом проводимости. Представленные результаты моделирования качественно согласуются с известными теоретическими и экспериментальными данными; более того, дальнейший анализ показал, что для нанотрубок (4,4), (5,5), (6,6) и (7,7) достигнуто хорошее количественное согласие. В частности, вычисленные нами значения баллистического сопротивления, представленные в работах [8 – 11], совпадают с результатами более сложных расчетов [12, 13]. Полученные нами значения энергии Ферми E_F отличаются от значений, вычисленных в рамках весьма точного метода линеаризованных присоединённых цилиндрических волн (ЛПЦВ) [14], не более чем на 5 эВ; при

этом относительная разница не превышает 20%, что вполне допустимо для инженерных расчетов. Эту разницу в дальнейшем мы считаем погрешностью модели, основанной на приближении СЭ.

Основным направлением развития нашей работы [7] стало детальное исследование электронных характеристик нанотрубок (4,4), ..., (7,7) в рамках приближения СЭ. Здесь необходимо отметить, что согласно результатам работ [15 – 17] наиболее распространённым структурным типом ОСУНТ является тип “armchair”. Выбранные нами нанотрубки относятся к структурному типу “armchair”, поэтому исследование их свойств является действительно важной задачей, решение которой способствует ускорению серийного применения углеродных нанотрубок в гибридных СБИС и электронных приборах нового поколения.

Настоящая работа является следующим шагом развития нашей базовой работы [7] и посвящена исследованию поведения уровня Ферми с изменением длины углерод–углеродной связи l_{C-C} . Этот энергетический параметр важен при моделировании автоэмиссионных и контактных явлений. Несмотря на качественную простоту модели ОСУНТ в приближении СЭ, явного аналитического выражения для E_F нет; этот параметр определяется численными методами, не очень удобными для быстрого освоения. Поэтому была поставлена задача найти простые приближенные выражения для зависимости энергии Ферми от длины углерод–углеродной связи и индексов хиральности f и g . При этом особое внимание уделялось точности, а именно: чтобы разницей между значениями, определенными численными методами и при помощи приближенного выражения, можно было пренебречь, эта разница должна быть на порядок меньше погрешности самой модели. Таким образом, в настоящей работе представлены результаты моделирования влияния длины углерод–углеродной связи на положение уровня Ферми ОСУНТ (4,4), ..., (7,7) и впервые представлена зависимость E_F от l_{C-C} и индексов хиральности.

ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ УГЛЕРОД–УГЛЕРОДНОЙ СВЯЗИ НА ПОЛОЖЕНИЕ УРОВНЯ ФЕРМИ

Выражение для приближенной зависимости энергии Ферми от длины углерод–углеродной связи и индексов хиральности находилось по следующей схеме:

- для каждой ОСУНТ путём численного решения уравнения (9), представленного в работе [7], определялось значение E_F при каждом участвовавшем в расчетах значении l_{C-C} ; эти значения в дальнейшем называются точными модельными;

- на основании результатов вычисления точных модельных значений для каждой ОСУНТ строилась индивидуальная приближенная функция зависимости энергии Ферми от длины углерод–углеродной связи $E_F^{\Pi}(l_{C-C})$; каждая такая зависимость в качестве параметров содержала набор коэффициентов μ_1, \dots, μ_k , индивидуальных для каждой нанотрубки;

- коэффициенты μ_1, \dots, μ_k рассматривались как функции f и g , находились выражения для приближенных зависимостей этих коэффициентов $\mu_1^{\Pi}(f, g), \dots, \mu_k^{\Pi}(f, g)$ и все полученные выражения объединялись одной общей приближенной зависимостью $E_F^{\Pi.O.}(l_{C-C}, f, g)$.

Длина углерод–углеродной связи варьировалась от 0,141 нм до 0,143 нм. Выбор границ изменения l_{C-C} основан на следующем соображении. Известно, что длина углерод–углеродной связи равна 0,142 нм [3, 18, 19]. Но, поскольку о погрешности измерения этой величины не сообщается, мы полагаем, что она составляет единицу младшего разряда, т.е. 0,001 нм. Таким образом, значение l_{C-C} должно находиться в пределах $0,142 \pm 0,001$ нм, то есть, принадлежать выбранному нами интервалу.

Значения энергии Ферми, вычисленные для каждой ОСУНТ на первом этапе, представлены точками на рис. 1–4.

Из этих рисунков видно, что для каждой нанотрубки энергия Ферми монотонно убывает с ростом длины углерод–углеродной связи.

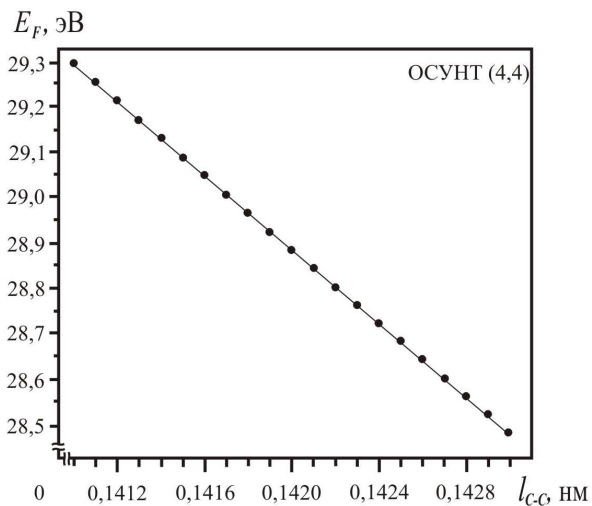


Рис. 1. Зависимость энергии Ферми от длины углерод-углеродной связи для ОСУНТ (4,4)

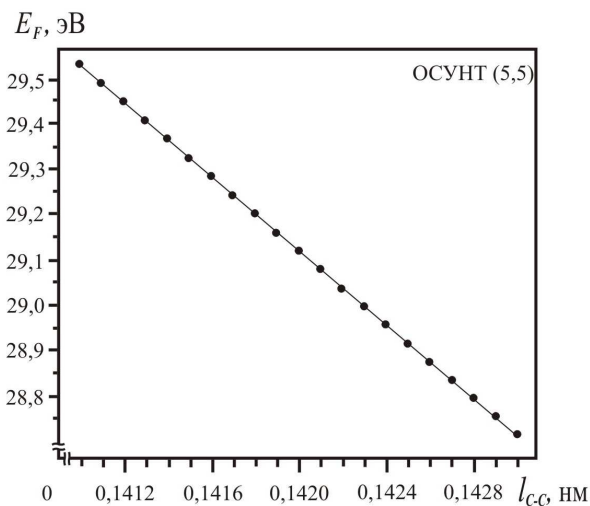


Рис. 2. Зависимость энергии Ферми от длины углерод-углеродной связи для ОСУНТ (5,5)

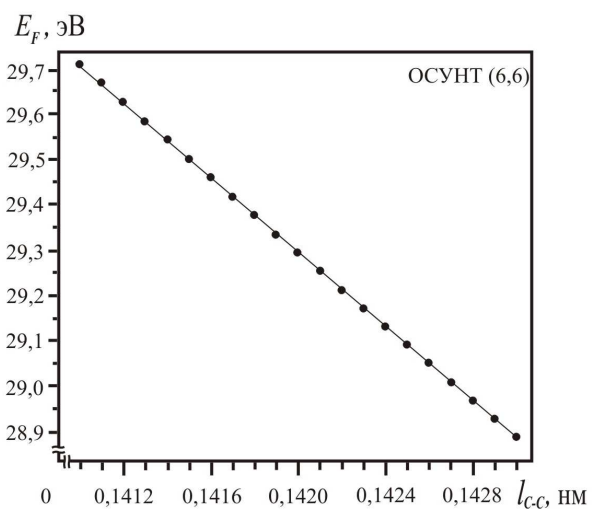


Рис. 3. Зависимость энергии Ферми от длины углерод-углеродной связи для ОСУНТ (6,6)

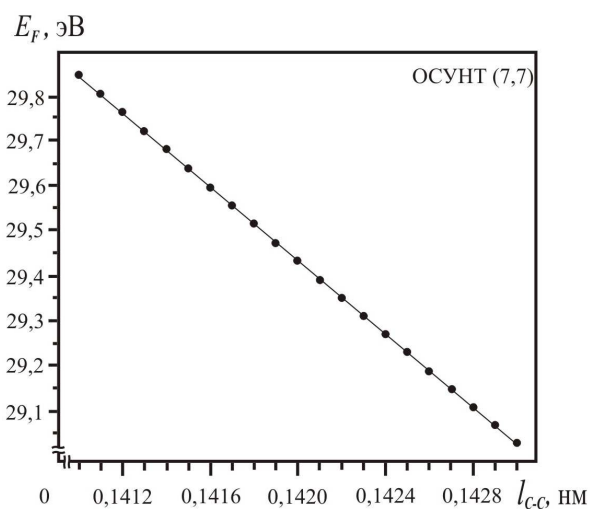


Рис. 4. Зависимость энергии Ферми от длины углерод-углеродной связи для ОСУНТ (7,7)

Построение индивидуальных зависимостей $E_F^{\Pi}(l_{C-C})$ осуществлялось при помощи метода наименьших квадратов (МНК). Как видно из рис. 1–4, для каждой ОСУНТ, вычисленные точные модельные значения хорошо укладываются на прямую. Поэтому каждая зависимость $E_F^{\Pi}(l_{C-C})$ искалась в виде:

$$E_F^{\Pi}(l_{C-C}) = \mu_1 l_{C-C} + \mu_2, \quad (1)$$

где μ_1 и μ_2 – коэффициенты, значения которых определяются из условия минимума суммы квадратов отклонений. Это условие выглядит следующим образом:

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^{k^l} (E_{Fi}(l_{C-Ci}) - (\mu_1 l_{C-Ci} + \mu_2)) l_{C-Ci} = 0 \\ \sum_{i=1}^{k^l} (E_{Fi}(l_{C-Ci}) - (\mu_1 l_{C-Ci} + \mu_2)) = 0 \end{cases}, \quad (2)$$

где k^l – число точек, в которых вычислялись точные модельные значения, $k^l = 21$;

l_{C-Ci} – i -ое значение длины углерод–углеродной связи;

$E_{Fi}(l_{C-Ci})$ – точное модельное значение энергии Ферми в точке l_{C-Ci} .

Путём решения системы уравнений (2) найдены следующие выражения для μ_1 и μ_2 :

$$\mu_1 = \frac{\sum_{i=1}^{k^l} E_{Fi}(l_{C-Ci}) \times \sum_{i=1}^{k^l} l_{C-Ci} - k^l \sum_{i=1}^{k^l} E_{Fi}(l_{C-Ci}) l_{C-Ci}}{\left(\sum_{i=1}^{k^l} l_{C-Ci}\right)^2 - k^l \sum_{i=1}^{k^l} l_{C-Ci}^2}, \quad (3)$$

$$\mu_2 = \frac{\sum_{i=1}^{k^l} E_{Fi}(l_{C-Ci}) - \mu_1 \sum_{i=1}^{k^l} l_{C-Ci}}{k^l}. \quad (4)$$

Значения коэффициентов μ_1 и μ_2 для каждой исследованной ОСУНТ представлены в таблице 1.

Таблица 1. Значения коэффициентов μ_1 и μ_2 для исследованных ОСУНТ.

(f, g)	$\mu_1, \text{эВ /нм}$	$\mu_2, \text{эВ}$
(4,4)	-406,786990	86,647470
(5,5)	-409,994770	87,340617
(6,6)	-412,563680	87,880819
(7,7)	-414,532190	88,296062

Таблица 2. Максимальное значение модуля разности приближенного значения и точного модельного значений энергии Ферми.

(f, g)	$\max \{ E_{Fi}(l_{C-C}) - E_{Fi}^{\Pi}(l_{C-C}) \}, \text{эВ}$	$l_{C-C}^M, \text{нм}$
(4,4)	0,0026	0,1410
(5,5)	0,0029	0,1410
(6,6)	0,0024	0,1429
(7,7)	0,0031	0,1410

Найденные значения коэффициентов μ_1 и μ_2 были использованы для вычисления приближенных значений энергии Ферми по формуле (1), затем был проведён анализ точности полученных

значений. Результаты анализа представлены в табл. 2, где для каждой нанотрубки указано максимальное значение модуля разности приближенного значения от точного модельного; эта величина обозначена $\max \{|E_{Fi}(l_{C-C}) - E_{Fi}^{\Pi}(l_{C-C})|\}$. Помимо этого в таблице указана длина углерод-углеродной связи l_{C-C}^M , при которой достигается максимальное различие. Для каждой ОСУНТ величина $\max \{|E_{Fi}(l_{C-C}) - E_{Fi}^{\Pi}(l_{C-C})|\}$ на 3 порядка меньше погрешности модели. На рис. 1-4 приближенные зависимости $E_F^{\Pi}(l_{C-C})$ обозначены пунктирными линиями.

Затем коэффициенты μ_1 и μ_2 были рассмотрены как функции индексов хиральности. Поскольку в случае нанотрубок структурного типа "armchair" значения индексов хиральности совпадают, мы ограничились рассмотрением зависимостей только от одного индекса f . Эти зависимости показаны точками на рис. 5-6.

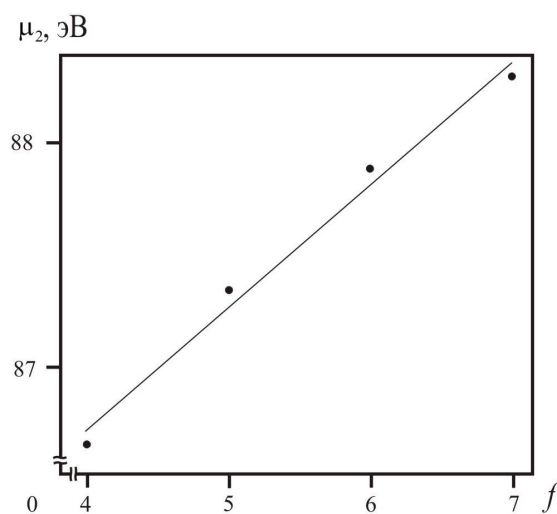
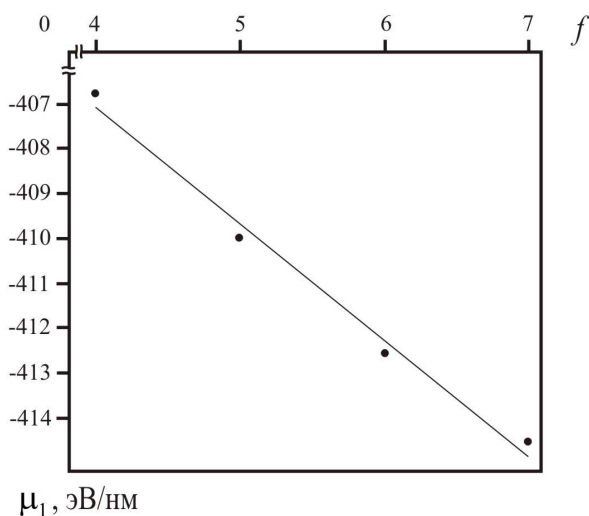


Рис. 5. Зависимость коэффициента μ_1 от индекса хиральности f .

Рис. 6. Зависимость коэффициента μ_2 от индекса хиральности f .

При помощи того же МНК были установлены следующие аналитические выражения для $\mu_1^{\Pi}(f)$ и $\mu_2^{\Pi}(f)$:

$$\mu_1^{\Pi} = \mu_{1,1}f + \mu_{2,1}, \quad (5)$$

где $\mu_{1,1} = -2,580451$ эВ/нм; $\mu_{2,1} = -396,776930$ эВ/нм.

$$\mu_2^{\Pi} = \mu_{1,2}f + \mu_{2,2}, \quad (6)$$

где $\mu_{1,2} = 0,548598$ эВ; $\mu_{2,2} = 84,523954$ эВ.

Зависимости $\mu_1^{\Pi}(f)$ и $\mu_2^{\Pi}(f)$ показаны на рис.5 и 6 сплошными линиями.

В итоге, с учетом (5) и (6), обобщенное выражение для приближенного значения энергии Ферми $E_F^{\Pi.O.}$ приобрело следующий вид:

$$E_F^{\Pi.O.} = \mu_{1,1}fl_{C-C} + \mu_{2,1}l_{C-C} + \mu_{1,2}f + \mu_{2,2}, \quad (7)$$

В таблице 3 для каждой исследованной ОСУНТ представлены значения максимального модуля разницы между точным модельным значением и значением, вычисленным согласно (7); эта величина обозначена как $\max \{|E_{Fi}(l_{C-C}) - E_{Fi}^{\Pi.O.}(l_{C-C})|\}$. Также указана длина углерод-углеродной связи $l_{C-C}^{M.O.}$, при которой достигается максимальное различие. Из таблицы видно, что максимальная разница на 2 порядка меньше погрешности модели.

Таблица 3. Максимальное значение модуля разности приближенного значения, вычисленного по обобщенной формуле, и точного модельного значений. энергии Ферми.

(f, g)	$\max \{ E_{Fi}(l_{C-C}) - E_{Fi}^{M.O.}(l_{C-C}) \}, \text{ эВ}$	$l_{C-C}^{M.O.}, \text{ нм}$
(4,4)	0,02831371	0,1420
(5,5)	0,03210727	0,1410
(6,6)	0,02465536	0,1410
(7,7)	0,02620967	0,1420

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты проделанной работы следующие:

- установлено, что с ростом длины углерод–углеродной связи от 0,141 до 0,143 нм энергия Ферми для каждой ОСУНТ (4,4), (5,5), (6,6) и (7,7) монотонно убывает;
- установлено, что в этом интервале изменения длины связи энергия Ферми хорошо аппроксимируется линейной зависимостью (7), погрешность, вносимая этой зависимостью на 2 порядка меньше погрешности самой модели.

Результаты этой работы представляют интерес для исследователей, изучающих транспортные, температурные и автоэмиссионные свойства углеродных нанотрубок и специалистов, осуществляющих инженерные расчеты параметров гибридных СБИС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Zhang M. Radio–frequency characterization for the single-walled carbon nanotubes / M. Zhang [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2006. – Vol. 88. – P. 163109-1–163109-3.
- [2] Татаренко Н. И. Автоэмиссионные наноструктуры и приборы на их основе / Н.И. Татаренко, В.Ф. Кравченко. – М. : Физматлит, 2006. – 192 с.
- [3] Елецкий В.А. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // А.В. Елецкий // УФН. – 2002. – Т. 172. – № 4. – С. 401-438.
- [4] Фурсей Г.Н. Низкопороговая автоэлектронная эмиссия из углеродных нанокластеров, полученных методом холодной деструкции графита / Г.Н. Фурсей, В.И. Петрик, Д.В. Новиков // ЖТФ. – 2009. – Т. 79, вып. 7. – С. 122-126.
- [5] Packing C₆₀ in Boron Nitride Nanotubes / W. Mickelson [et al.] // Science. – 2003. – Vol. 300. – P. 467–469.
- [6] Hu H. Microwave shielding of transparent and conducting single-walled carbon nanotube films / H. Hu, S. M. Anlage // Appl. Phys. Lett. – 2007. – Vol. 90. – P. 183119-183123.
- [7] 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 // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер. Физика, математика. – 2008. – № 1. – С. 29–34.
- [8] Смотрова В.А. Влияние длины углерод–углеродной связи на баллистическое сопротивление углеродной нанотрубки (4,4) / В.А. Смотрова, А.А. Захарченко, Б.К. Петров // Образование и наука: современное состояние и перспективы развития: сб. науч. тр. по мат-лам Междунар. науч.-практ. конф. 28 февраля 2013 г.: Часть 3 ; М-во обр. и науки РФ. Тамбов: Изд-во ТРОО “Бизнес-Наука-Общество”, 2013. – С. 157–158.
- [9] Смотрова В.А. Влияние длины углерод–углеродной связи на баллистическое сопротивление углеродной нанотрубки (5,5) / В.А. Смотрова, А.А. Захарченко, Б.К. Петров // Перспективы

развития науки и образования: сб. науч. тр. по мат-лам Междунар. науч.-практ. конф. 28 сентября 2012 г.: в 14 частях. Часть 11 ; М-во обр. и науки РФ. Тамбов: Изд-во ТРОО “Бизнес-Наука-Общество”, 2012. — С. 124–125.

[10] Смотров В.А. Влияние длины углерод–углеродной связи на баллистическое сопротивление углеродной нанотрубки (6,6) / В.А. Смотров, А.А. Захарченко, Б.К. Петров // Наука и образование в жизни современного общества: сб. науч. тр. по мат-лам Междунар. науч.-практ. конф. 29 октября 2012 г.: в 12 частях. Часть 9; М-во обр. и науки РФ. Тамбов: Изд-во ТРОО “Бизнес-Наука-Общество”, 2012. — С. 102–103.

[11] Смотров В.А. Влияние длины углерод–углеродной связи на баллистическое сопротивление углеродных нанотрубок (7,7) и (8,8) / В.А. Смотров, А.А. Захарченко, Б.К. Петров // Общество, современная наука и образование: проблемы и перспективы: сб. науч. тр. по мат-лам Междунар. науч.-практ. конф. 30 ноября 2012 г.: в 10 частях. Часть 6; М-во обр. и науки РФ. Тамбов: Изд-во ТРОО “Бизнес-Наука-Общество”, 2012. — С. 132–134.

[12] Савинский С.С. Кондактанс однослойной углеродной нанотрубки в однопараметрической модели сильной связи / С.С. Савинский, А.В. Белослудцев // ФТТ. — 2004. — Т. 46, вып. 7. — С. 1333–1338.

[13] Lin M. Magnetoconductance of carbon nanotubes / M.F. Lin, K.W. Shung // Phys. Rev. B. — 1995. — Vol. 51, № 12. — P. 7592–7597.

[14] Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения / П.Н. Дьячков. — М. : Бином, 2006. — 293 с.

[15] Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes / A. Thess [et al.] // Science. — 1996. — Vol. 273. — P. 483–487.

[16] Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes / A. M. Rao [et al.] // Science. — 1997. — Vol. 275. — P. 187–191.

[17] Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique / C. Journet [et al.] // Nature. — 1997. — Vol. 388. — P. 756–758.

[18] Saito R. Physical properties of carbon nanotubes / R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. — London: Imperial College Press, 1998. — 273 p.

[19] Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры / П. Харрис. — М. : Техносфера, 2003. — 336 с.

*Захарченко А. А., ассистент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники Воронежского государственного университета
E-mail: zalex@pisem.net
Тел.: 2-258-654*

*Zakharchenko A. A., Assistant to Chair of Physics of Semiconductors and Microelectronics of Voronezh State University
E-mail: zalex@pisem.net
Tel.: 2-258-654*

*Петров Б. К., профессор кафедры физики полупроводников и микроэлектроники Воронежского государственного университета
E-mail: zalex@pisem.net
Тел.: 2-208-633*

*Petrov B. K., Professor to Chair of Physics of Semiconductors and Microelectronics of Voronezh State University
E-mail: zalex@pisem.net
Tel.: 2-208-633*