

16,17

## Пьезорезистивный эффект в однослойных углеродных нанотрубках

© О.С. Ляпкосова, Н.Г. Лебедев

Волгоградский государственный университет,  
Волгоград, Россия

E-mail: lyarkosovaolga@mail.ru

(Поступила в Редакцию 18 ноября 2011 г.  
В окончательной редакции 29 декабря 2011 г.)

Представлены результаты теоретического исследования эффекта пьезосопротивления в однослойных углеродных нанотрубках двух структурных модификаций: arm-chair- и zig-zag-типов. Проанализировано изменение запрещенной зоны полупроводящих нанотрубок под влиянием деформаций сжатия и растяжения. Рассчитана основная количественная характеристика пьезорезистивного эффекта — продольная компонента тензора эластопроводимости, показана ее зависимость от диаметра полупроводниковых нанотрубок. Предложены варианты практического применения исследованного эффекта.

Работа проведена в рамках реализации ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.“ (проект № НК-16(3)).

### 1. Введение

В настоящей работе изучается изменение удельной проводимости однослойных углеродных нанотрубок (УНТ) [1], обусловленное приложением анизотропной деформации, так называемый эффект пьезосопротивления [2].

Открытый Смитом в 1954 г. в германии и кремнии, он стал началом исследования влияния одноосных деформаций на физические свойства полупроводников. Ученый открыл, что изменение электрического сопротивления кристаллов этих полупроводников при приложении механической нагрузки к ним может быть в несколько десятков раз большим, чем, например, для металлов [2].

Открытие Смита не осталось незамеченным, и всего через четыре года после публикации уже несколько компаний серийно выпускали полупроводниковые тензодатчики. Это открытие стало важнейшей предпосылкой для развития MEMS (MicroElectroMechanicalSystem) [3,4] — технологий и устройств, объединяющих в себе микроэлектронные и микромеханические компоненты. MEMS устройства обычно изготавливают на кремниевой подложке [4] с помощью технологии микрообработки, аналогичной технологии изготовления однокристалльных интегральных микросхем. С 1958 г. начинается первый этап микроэлектромеханической гонки, заканчивающийся в 1971 г., когда в Университете Case Western Reserve была произведена фактически первая полностью твердотельная завершенная MEMS — датчик давления с цифровым выходом [3].

В настоящей работе проведено теоретическое исследование пьезорезистивного эффекта в проводящих и полупроводниковых однослойных углеродных нанотрубках двух структурных модификаций: arm-chair- и zig-zag-типов.

### 2. Модель однослойных углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки принято классифицировать набором индексов хиральности  $(n, m)$ , которые характеризуют различные способы скручивания фрагмента графенового слоя в трубку. Эти два числа определяют так называемого хирального вектора, задающего ширину графитового слоя и, фактически, диаметр УНТ, по базисным векторам двумерной гексагональной решетки. Обычно нанотрубки с индексами  $(n, n)$  и  $(n, 0)$ , имеющие осевую симметрию, называются ахиральными или принадлежащими к arm-chair- и zig-zag-типам соответственно. Нанотрубки  $(n, m)$ -типа с отличающимися индексами образуют семейство хиральных нанотрубок, обладающих винтовой симметрией [1].

Для моделирования электронной структуры углеродных нанотрубок использована модель Хаббарда [5] в  $\pi$ -электронном приближении Хюккеля [6]. Традиционно эта модель применялась к описанию физических свойств  $d$ - и  $f$ -металлов [5]. Она относится к коллективизированным моделям, в которых исходят из существования зарядов, обеспечивающих проводимость, движущихся в кристаллической решетке безспиновых ионов и взаимодействующих между собой. В коллективизированной модели обычно различают два предельных случая — слабой и сильной связи, в зависимости от величины кулоновского взаимодействия зарядов [5]. Первый случай соответствует представлению о носителях заряда в кристаллах как идеальном Ферми-газе.

Необходимо отметить, что модель Хаббарда является частным случаем полярной модели Шубина–Вонсовского [7], предложенной ими за несколько десятилетий до появления модели Хаббарда и учитывающей кулоновское взаимодействие частиц, находящихся не только в

одном узле, но и в соседних узлах. Хаббарду принадлежат фундаментальные исследования этой модели в рамках гамильтонова подхода, которые и закрепили его имя за названием модели [5].

В модели, как сказано выше, используется приближение Хюккеля, т.е. учитывается кинетическая энергия электронов при переходе из одного узла в другой, соседний, и пренебрегается энергией электронов внутренних оболочек атомов и электронов, участвующих в образовании химических связей  $\sigma$ -типа, а также энергией колебаний атомов кристаллической решетки. Модельный гамильтониан Хаббарда с учетом всех общепринятых обозначений (в системе единиц Хартри:  $e = \hbar = m_e = 1$ ) можно записать в следующем виде:

$$H = \sum_{j\Delta v} t_{\Delta} (a_{j,v}^+ a_{j+\Delta,v} + a_{j+\Delta,v}^+ a_{j,v}), \quad (1)$$

где  $t_{\Delta}$  — интеграл перескока электрона между узлами;  $a_{j,v}^+$ ,  $a_{j,v}$  — операторы Ферми рождения и уничтожения электрона со спином  $v$  в узле решетки с координатами  $r_j$ , индексом  $j + \Delta$  обозначены узлы решетки, соседние с узлом  $j$ .

Зонная структура идеальных УНТ описывается с помощью хорошо известного двумерного дисперсионного соотношения для графитового монослоя (графена), которое в рамках модели Хаббарда определяет энергию  $\pi$ -электронов в обратном двумерном пространстве как функцию компонент  $k_x$  и  $k_y$  волнового вектора и имеет вид [1]

$$E(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \left\{ 1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y R}{2}\right) \cos\left(\frac{3k_x R}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\sqrt{3}k_y R}{2}\right) \right\}^{1/2}, \quad (2)$$

где  $\gamma_0 \equiv t_{\Delta}$  — интеграл перескока (матричный элемент перехода) электрона из узла в соседний узел,  $k_x$  и  $k_y$  — волновые числа, одно из которых квантуется вдоль периметра нанотрубки в зависимости от ее типа, а второе непрерывно вдоль оси трубки,  $R \approx 1.44 \text{ \AA}$  — межатомное расстояние, оцененное на основе квантово-химических расчетов геометрического и электронного строения однослойных нанотрубок в рамках полуэмпирического метода MNDO [6].

Величина интеграла перескока  $\gamma_0$  оценена как резонансный параметр полуэмпирического метода MNDO (пренебрежения двухатомным перекрыванием, модифицированный) [6]:

$$\gamma_0 \equiv t_{\Delta} \equiv t_{ij} = \left\langle \Psi_i \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + u(x) \right| \Psi_j \right\rangle \approx \beta_C S_{pp}, \quad (3)$$

где  $u(x)$  — потенциал взаимодействия электрона с узлами решетки  $i$  и  $j$ ,  $\Psi_i$  и  $\Psi_j$  — волновые функции электрона на  $i$  и  $j$  узлах решетки;  $\beta_C = -7.93 \text{ eV}$  —

резонансный параметр метода MNDO;  $S_{pp}$  — интеграл перекрывания  $2p_z$ -орбиталей соседних атомов углерода

$$S_{pp} = \int \Psi_{2p_z}(\mathbf{R} - \mathbf{r}) \Psi_{2p_z}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (4)$$

$$\Psi_{p_z}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \rho \exp(-\rho/2) \cos \theta, \quad (5)$$

где  $\rho = Zr/a_0$ ,  $\mathbf{r}$  — радиус-вектор электрона,  $\mathbf{R}$  — радиус-вектор соседнего атома углерода,  $a_0$  — борковский радиус,  $Z$  — атомный номер в таблице Менделеева.

После численного интегрирования величины перекрывания  $S_{pp}$  по методу Симпсона [8] параметр перескока оказывается равен  $\gamma_0 \approx 1.4 \text{ eV}$ .

### 3. Пьезорезистивный эффект в однослойных углеродных нанотрубках

Проводимость углеродной нанотрубки определяется строением ее энергетических зон. Поэтому изменение последних вследствие деформации кристаллической решетки создает эффект пьезосопротивления.

Эффект пьезосопротивления в УНТ моделировался путем учета объемных деформаций растяжения или сжатия, реализованных с помощью варьирования длин межатомных связей, которое выражается в изменении параметров решетки. Принимая во внимание, что смещения атомов малы, функцию  $E(k_x, k_y)$  можно разложить в ряд, ограничиваясь первыми двумя слагаемыми

$$E(k_x, k_y) \approx E_0(k_x, k_y) + R \frac{\partial \varepsilon}{\partial R} \delta, \quad (6)$$

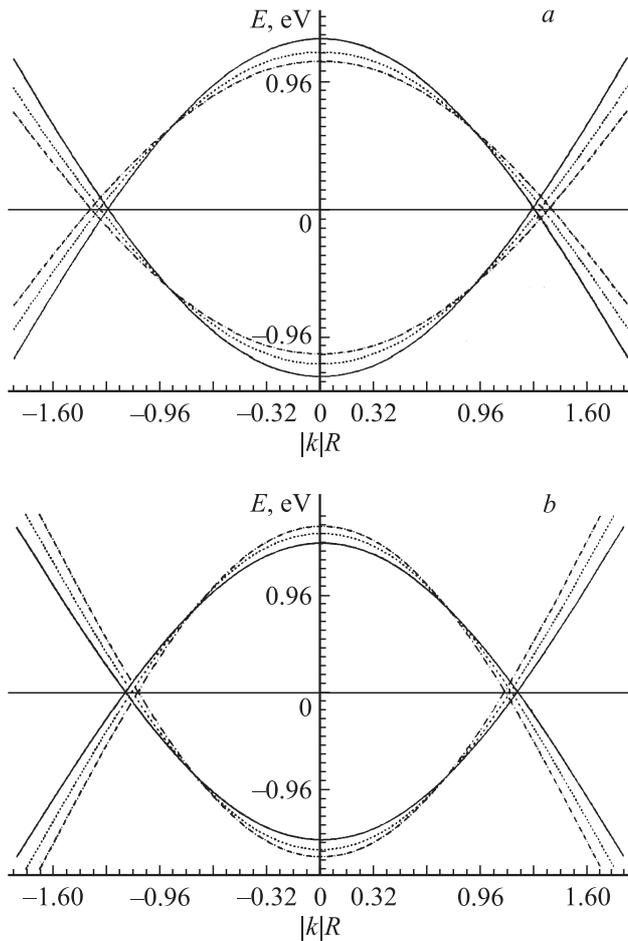
где  $E_0(k_x, k_y)$  — энергия электронов недеформированной УНТ (2),  $\delta$  — относительное изменение длины связи С-С. Второе слагаемое в формуле (6) представляет собой поправку к энергии электронов УНТ, обусловленную деформацией растяжения или сжатия.

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_0}{\partial R} = & \frac{E_0 \gamma_0'}{\gamma_0} + \frac{\gamma_0^2}{E_0} \left( \mp \sin\left(\frac{\sqrt{3}k_y R}{2}\right) \cos\left(\frac{3k_x R}{2}\right) \sqrt{3}k_y \right. \\ & \left. \mp \sin\left(\frac{3k_x R}{2}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y R}{2}\right) 3k_x - \sqrt{3}k_y \sin(\sqrt{3}k_y R) \right). \end{aligned} \quad (7)$$

С учетом зависимости интеграла перескока  $\gamma_0$  от длины связи  $R$  градиент  $d\gamma_0/dR$  рассчитывается по следующей формуле:

$$\frac{\partial \gamma_0}{\partial R} = \beta_C \frac{\partial}{\partial R} S_{pp}. \quad (8)$$

После взятия производной и последующего численного интегрирования по методу Симпсона [8] градиент принимает значение  $d\gamma_0/dR \approx 2.04 \text{ eV/\AA}$ .



**Рис. 1.** Внутренняя мода зонной структуры нанотрубки (5,5), деформированной сжатием (a) и растяжением (b), для  $\delta = 0.036, 0.071, 0.107$  (сплошная, пунктирная и штрихпунктирная линии соответственно).

В работе проанализировано влияние объемной деформации решетки УНТ на ее зонную структуру [9–12]. На рис. 1, 2 и 3 показаны внутренние моды (ближайшие к уровню Ферми) электронных спектров нанотрубок (5,5) типа arm-chair и (9,0), (10,0) типа zig-zag, деформированных сжатием (a) и растяжением (b). При этом модуль относительной деформации длины межатомной связи последовательно увеличивается:  $\delta = 0.036, 0.071, 0.107$ .

Как видно из рис. 1 и 3, зонная структура проводящих УНТ вблизи уровня Ферми изменяется таким образом, что наклон дисперсионных кривых увеличивается или уменьшается при деформациях растяжения или сжатия соответственно. При этом плотность состояний на уровне Ферми не изменяется, и проводящие нанотрубки не изменяют своих свойств.

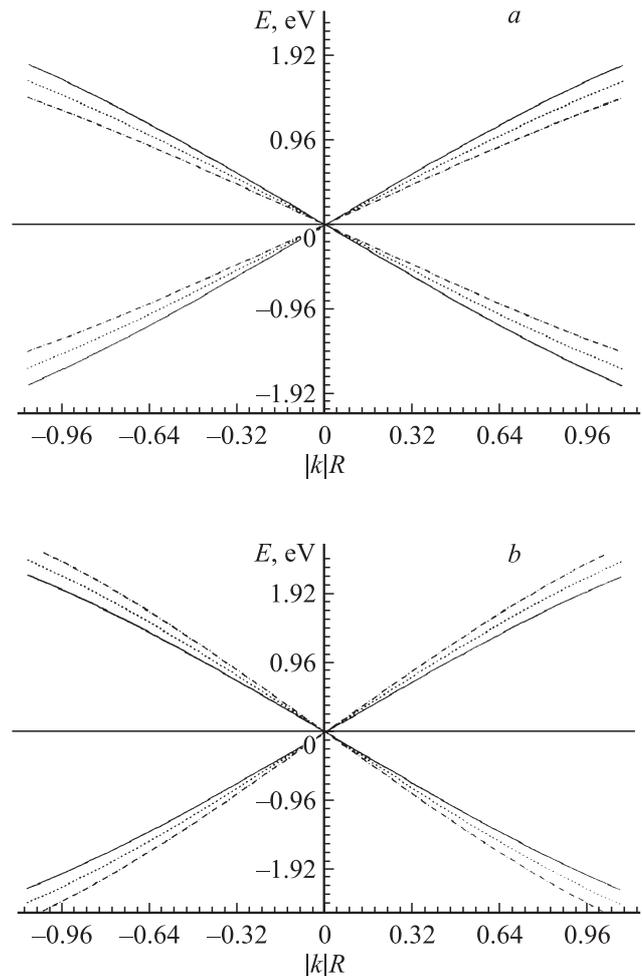
Электронный спектр УНТ (10,0) (рис. 3) содержит энергетическую щель между верхней дисперсионной ветвью валентной зоны и нижней ветвью зоны проводимости в точке одномерной зоны Бриллюэна  $k_x = 0$ , поэтому такая УНТ проявляет полупроводниковые свойства. Варьируя относительную деформацию  $\delta$ , т.е. увели-

чивая и уменьшая длину C–C-связи, получаем изменение зонной структуры рассматриваемой УНТ. Под влиянием деформации сжатия происходит уменьшение ширины запрещенной зоны нанотрубки, что означает усиление ее проводящих свойств. Ширина запрещенной зоны полупроводящей нанотрубки (10,0) составляет  $E_g \approx 0.5$  eV. Если подвергнуть нанотрубку максимально возможному сжатию (т.е. на 25% от первоначальной длины), то величина  $E_g$  уменьшится в 2 раза.

Механизм уменьшения ширины запрещенной зоны при деформации сжатия связан с увеличением перекрытия волновых функций соседних атомов углерода при уменьшении расстояния между ними. Это в свою очередь увеличивает резонансный интеграл  $\gamma_0$ , характеризующий поступательную энергию электронов. В результате увеличивается подвижность носителей заряда, что усиливает проводящие свойства кристалла.

Под влиянием деформации растяжения также происходит изменение зонной структуры полупроводниковых УНТ, а именно, увеличивается запрещенная зона, что уменьшает их проводимость.

Таким образом, путем варьирования внешней механической нагрузки можно создавать наноматериалы с мо-



**Рис. 2.** То же, что на рис. 1, для нанотрубки (9,0).

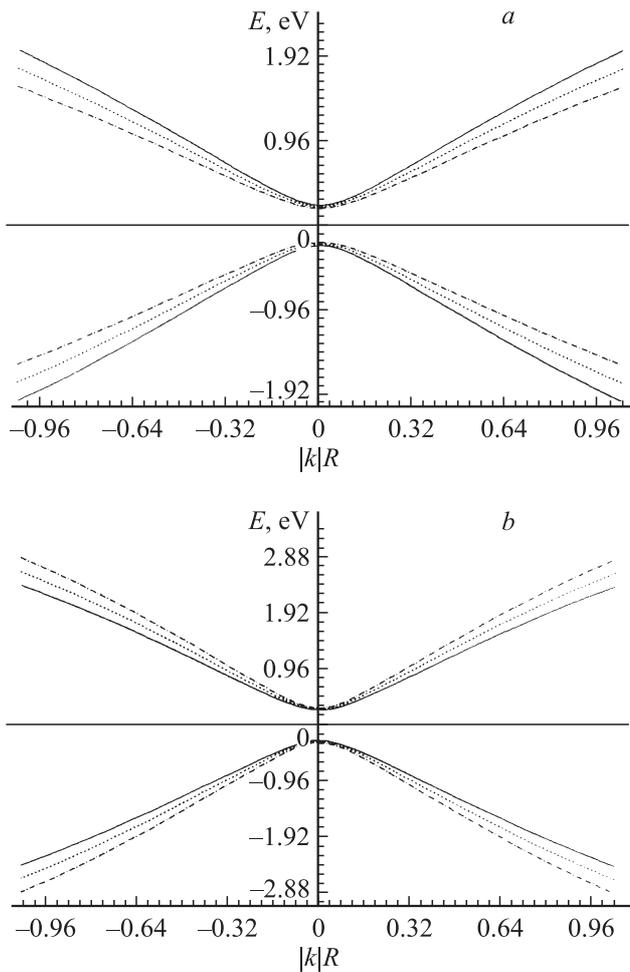


Рис. 3. То же, что на рис. 1, 2, для нанотрубки (10,0).

дуляцией ширины запрещенной зоны и, следовательно, контролируемо изменяемыми проводящими свойствами.

Изменение зонной структуры УНТ под действием внешних деформаций можно использовать для разработки активных оптических и лазерных затворов на базе углеродных нанотрубок. Например, ширина запрещенной зоны УНТ (10,0), равная 0.5 eV, соответствует длине волны электромагнитного излучения  $\lambda \approx 2.5 \mu\text{m}$ . Уменьшение зоны в 2 раза приводит к увеличению длины волны до  $5 \mu\text{m}$ .

#### 4. Тензор эластопроводимости углеродных нанотрубок

Пьезорезистивный эффект связан с изменением проводящих свойств кристалла, обусловленным внешними деформациями. Эффект количественно характеризуется тензорами эластопроводимости, эластосопротивления и пьезосопротивления. Экспериментально можно косвенно измерить коэффициенты пьезосопротивления или эластосопротивления, а теоретически вычисляются ко-

эффициенты эластопроводимости. Между всеми этими коэффициентами существует однозначная связь [2]

При деформации кристалла происходит изменение тензора электропроводности, которое в линейном по деформации приближении можно записать в виде [2]

$$\frac{\Delta\sigma_{\alpha\beta}}{\sigma_0} = M_{\alpha\beta nm} \varepsilon_{nm}, \quad (9)$$

где  $\Delta\sigma_{\alpha\beta}$  — изменение компонент тензора удельной проводимости под действием деформации,  $\varepsilon_{nm}$  — компоненты тензора относительной деформации,  $M_{\alpha\beta nm}$  — компоненты тензора эластопроводимости,  $\sigma_0$  — удельная проводимость недеформированного полупроводника. В формуле (8) подразумевается суммирование по повторяющимся индексам.

Удельная проводимость УНТ вычислялась с использованием метода функций Грина [13] в рамках модели Хаббарда без учета кулоновского взаимодействия электронов в одном узле. Тензор проводимости в терминах функций Грина определяется формулой Кубо [14] и имеет вид

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{i\pi V}{k_B T} \langle\langle i_\alpha | j_\beta \rangle\rangle, \quad (10)$$

где  $V$  — объем нанотрубки,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $\langle\langle i_\alpha | j_\beta \rangle\rangle$  — запаздывающая функция Грина плотностей токов,  $\alpha, \beta = x, y, z$  — индексы компонент вектора плотности тока.

Используя метод функций Грина, несложно получить выражение для удельной продольной проводимости УНТ

$$\sigma = -\frac{(2\pi)^2 e^2}{2k_B T} \frac{1}{V\hbar} \sum_k \left( \frac{\partial E(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \right)^2 \frac{1}{1 + \text{ch}\left(\frac{2E(\mathbf{k})}{k_B T}\right)}, \quad (11)$$

где  $E(\mathbf{k})$  — дисперсионные соотношения деформированных УНТ arm-chair- и zig-zag-типов, которые выражаются формулой (2),  $k_B$  — постоянная Больцмана.

На основе полученной формулы был проведен теоретический расчет продольной компоненты тензора эластопроводимости  $M = V_{zzzz}$  ряда однослойных УНТ разных типов для  $\varepsilon_{zz} = \delta = 0.036, 0.071, 0.107$ . Расчеты показали, что для всех проводящих нанотрубок численное значение  $M$  одинаково и равно 6.2 для arm-chair и 8.5 для zig-zag УНТ для температуры  $T = 300 \text{ K}$  и любого значения  $\delta$

Для полупроводящих нанотрубок zig-zag-типа значенные компоненты тензора не превышает 8 и уменьшается с увеличением их диаметра (рис. 4). Полученная зависимость может быть аппроксимирована формулой:

$$M \approx \ln\left(\frac{D}{d}\right)^{\frac{1}{3}}, \quad (12)$$

где  $d$  — диаметр нанотрубки,  $D_0 \approx 1.2 \cdot 10^{11} \text{ \AA}$  — некоторая аппроксимирующая константа, показывающая, что значение компоненты  $M$  с увеличением диаметра нанотрубки стремится к значению графена.

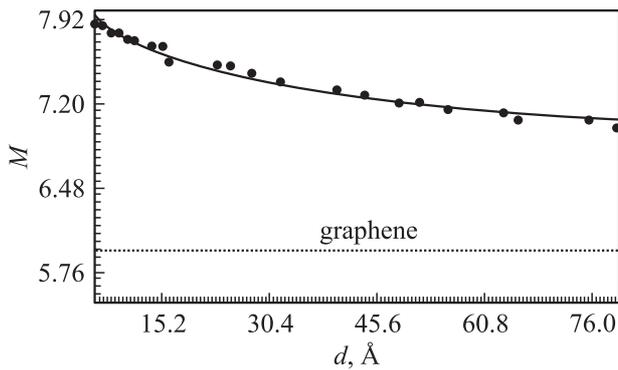


Рис. 4. Зависимость продольной компоненты тензора эластопроводимости  $M$  от диаметра  $d$  полупроводящих нанотрубок.

Уменьшение компоненты тензора эластопроводимости с увеличением диаметра УНТ можно объяснить следующим образом. В зоне проводимости нанотрубок с увеличением их диаметра увеличивается число дисперсионных кривых, соответствующих повышению плотности электронных состояний. Поэтому малые деформации приводят в целом к незначительному изменению плотности состояний по сравнению с недеформированной УНТ.

На рис. 4 также показано значение одной из компонент тензора эластопроводимости бесконечного слоя графена, которое является асимптотой для полученной зависимости (12).

Численные значения компонент тензора эластопроводимости углеродных нанотрубок, полученные при теоретическом расчете, находятся в близком согласии с характеристиками эффекта пьезосопротивления для пленок поликристаллического кремния  $p$ -типа [15].

## 5. Заключение

На основе проведенного теоретического исследования можно сформулировать основные результаты и выводы.

1. Проанализировано изменение зонной структуры проводящих и полупроводниковых нанотрубок, обусловленное деформацией сжатия и растяжения.

2. Показано уменьшение запрещенной зоны полупроводящих нанотрубок при деформации сжатия, приводящее к увеличению их проводимости.

3. В рамках модели Хаббарда с использованием метода функций Грина проведен теоретический расчет продольной компоненты тензора эластопроводимости для УНТ двух структурных модификаций — arm-chair и zig-zag. Получена монотонная зависимость продольной компоненты тензора эластопроводимости от диаметра полупроводниковых углеродных нанотрубок.

4. Изученный пьезорезистивный эффект может быть использован для практической идентификации однослойных углеродных нанотрубок, разработки устройств преобразования энергии, полупроводниковых приборов, оптических и лазерных затворов.

Авторы выражают искреннюю благодарность М.Б. Белоненко (Волгоградский институт бизнеса) за конструктивное и продуктивное обсуждение научных результатов.

## Список литературы

- [1] П. Харрис. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века. Техносфера, М. (2003). 336 с.
- [2] Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. Наука, М. (1972). 584 с.
- [3] В.А. Юдинцев. Электроника: наука, технология, бизнес **8**, 26 (2006).
- [4] М.В. Востриков. В сб.: Научные технологии. МГУ им. Н.Э. Баумана, М. (2007). С. 223.
- [5] Ю.А. Изюмов, Н.И. Чащин, Д.С. Алексеев. Теория сильно коррелированных систем. Метод производящего функционала. Изд-во „Регулярная и хаотическая динамика“. М. (2006). 384 с.
- [6] Н.Ф. Степанов. Квантовая механика и квантовая химия. Мир, М. (2001). 519 с.
- [7] S.P. Shubin, S.V. Wonsowsky. Proc. Roy. Soc. A **145**, 159 (1934).
- [8] Н.С. Бахвалов. Численные методы (анализ, алгебра, обыкновенные дифференциальные уравнения). Наука, М. (1975). 632 с.
- [9] О.С. Ляпкосова, Н.Г. Лебедев. В сб.: Тез. докл. XII Всерос. школы-семинара „Физика и применение микроволн“. МГУ, М. (2009). С. 15.
- [10] O.S. Lyapksova, N.G. Lebedev. In: Abstracts of 9th Biennial International Workshop „Fullerenes and Atomic clusters“. St. Petersburg (2009). P. 55.
- [11] О.С. Ляпкосова, Н.Г. Лебедев. В сб.: Тез. докл. X Всерос. молодеж. школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества. УрО РАН, Екатеринбург (2009). С. 243.
- [12] О.С. Ляпкосова, Н.Г. Лебедев. В сб.: Тез. докл. VI Всерос. науч. конф. студентов-физиков и молодых ученых. ВолГУ, Волгоград (2010). С. 209.
- [13] С.В. Тябликов. Методы квантовой теории магнетизма. Наука, М. (1975). 528 с.
- [14] И.А. Квасников. Термодинамика и статистическая физика. Т. 4: Квантовая статистика. КомКнига, М. (2005). 352 с.
- [15] В.А. Гридчин, В.М. Любимский. ФТП **38**, 1013 (2004).