

УДК 537.9

Радиальное распределение электронной плотности углеродной нанотрубки

*Ивлиев П.А., студент
Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана,
кафедра «Физика»*

*Научный руководитель: Ерквич О.С., к.ф. – м.н., доцент
Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана,
кафедра «Физика»
fn@bmstu.ru*

Цель настоящей работы – теоретическое установление характера распределения электронной плотности в квазиодномерных структурах с цилиндрической симметрией потенциала.

Углеродная нанотрубка (УНТ) — это полая протяженная цилиндрическая структура диаметром от 0,4 до нескольких десятков нанометров и длиной от одного до сотен микрометров, состоящая из одной или нескольких свёрнутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей. Хотя общеизвестным является факт наблюдения структуры многостенных нанотрубок Ииджимой в 1991 году [1], как побочного продукта фуллеренов. Первые свидетельства существования нанотрубок относятся ещё к 1952 году, они были описаны в статье советских учёных Радушкевича и Лукьяновича [2]. Далее ещё несколько групп исследователей сталкивались с этими увлекательными структурами, но не было представлено результатов по их описанию. Углеродные нанотрубки рассматриваются как перспективный конструкционный материал для микро и наноэлектроники в связи с тем, что миниатюризация электронных приборов непосредственно влечет за собой увеличение плотностей токов до 10^9 А/см², и традиционные материалы более не могут использоваться. В 1998 году был разработан полевой транзистор на основе УНТ, который проходит стадию лабораторных испытаний. Большие надежды возлагаются на создание сверхпрочных нитей из УНТ [3]. Поскольку любое техническое применение должно предваряться подробным теоретическим исследованием, чрезвычайно важным представляется проведение теоретического исследования электронного распределения электронной плотности.

Описание модели: Поскольку длина нанотрубки на много порядков больше диаметра, представим ее как бесконечно длинный и равномерно заряженный тонкостенный цилиндр.

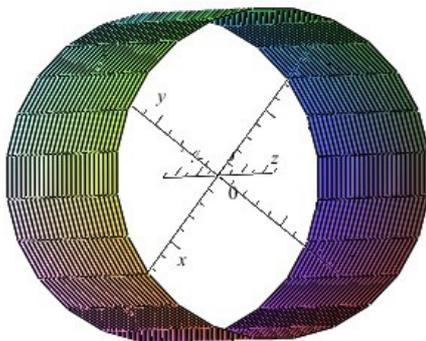


Рис. 1. Нанотрубка в модели прямого кругового цилиндра

Потенциал цилиндрического слоя считается периодичным в направлении оси цилиндра, с периодом, равным высоте ячейки Вигнера - Зейтца (области пространства, с центром в некоторой точке решётки Браве, которая лежит ближе к этой точке решётки, чем к какой-либо другой точке решётки), настолько мал по своему значению, что может не учитываться [4]. Таким образом, нанотрубка представляет собой цилиндрически симметричную потенциальную яму. Важным свойством этой системы является взаимодействие электронов в яме между собой. Внутри цилиндра с заряженными стенками есть собственное кулоновское поле, но электроны, находящиеся в нём, тоже создают электрическое поле, которое успешно описывает модель самосогласованного поля Хартри - Фока [5].

Идея метода Хартри-Фока заключается в том, что многочастичная задача сводится к одночастичной в предположении, что каждая частица движется в некотором усреднённом самосогласованном поле, создаваемом всеми остальными частицами системы. Построение самосогласованного поля может осуществляться как способом последовательных приближений, так и прямым вариационным методом.

Основная цель теории функционала плотности — при описании электронной подсистемы заменить многоэлектронную волновую функцию электронной плотностью. Это ведет к существенному упрощению задачи, поскольку многоэлектронная волновая функция зависит от $3N$ переменных — по 3 пространственных координаты на каждый из N электронов, в то время как плотность — функция лишь трёх пространственных координат [6].

Согласно первой теореме Кона–Хоэнберга, для любой системы взаимодействующих электронов, находящихся во внешнем потенциале $\mathbf{V}_{ext}(\mathbf{r})$, потенциал $\mathbf{V}_{ext}(\mathbf{r})$ определяется однозначно (с точностью до несущественной константы) электронной плотностью основного состояния $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ [7].

Согласно второй теореме Кона–Хоэнберга, существует универсальный функционал $E[n]$ электронной плотности, справедливый для любого внешнего потенциала $\mathbf{V}_{ext}(\mathbf{r})$. Для некоторого вполне определённого внешнего потенциала $\mathbf{V}_{ext}(\mathbf{r})$ экстремум $E[n]$ достигается для электронной плотности основного состояния $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ [7].

На основании этих теорем можно положить, что минимуму функционала $E[n]$, представленной системы, должна соответствовать искомая зависимость $\mathbf{n}(\mathbf{r})$. Полная энергия системы $E[n]$ состоит из вкладов кинетической энергии $T[n]$, обменно - корреляционной энергии $g[n, \nabla n]$, энергии взаимодействия электронов между собой и с внешним полем цилиндра $V[n]$ и $W[n]$.

$$E[n] = T[n] + V[n] + W[n] + g[n, \nabla n]$$

Электрон, движущийся в цилиндрически симметричной потенциальной яме, обладает кинетической энергией $T[n]$, которая может быть аппроксимирована выражением (1).

$$T[n] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int n(\vec{r})^{\frac{5}{3}} d^3\vec{r} \dots (1)$$

Межэлектронное кулоновское взаимодействие учитывается самосогласованным полем Хартри–Фока:

$$V[n] = \int v(\vec{r})n(\vec{r}) d^3\vec{r}.$$

Энергия взаимодействия электрона с внешним полем заряженного цилиндра $W[n]$ может быть записана в следующем виде:

$$W[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}'$$

Представим вклад обменно-корреляционной энергии в виде обобщенной градиентной аппроксимации. Предполагая, что функция $g[n, \nabla n]$ зависит не только от

плотности, но и от ее градиента, получим формулу (2).

$$g[n, \nabla n] = \frac{1}{72} \int \frac{1}{n(r)} (\nabla n(r))^2 d^3 \vec{r} \dots (2)$$

Окончательно получаем выражение для полной энергии, как функционала плотности электронов, рассматриваемой системы.

$$E[n] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int n(\vec{r})^{\frac{5}{3}} d^3 \vec{r} + \int v(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3 \vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r} d^3 \vec{r}' + + \frac{1}{72} \int \frac{1}{n(r)} (\nabla n(r))^2 d^3 \vec{r}$$

Метод Кона–Шэма предполагает минимизацию функционала $E[n]$, для чего найдем вариацию $\frac{\delta E[n]}{\delta n(r)}$, в свою очередь равную:

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(r)} = \frac{\delta T[n]}{\delta n(r)} + \frac{\delta g[n, \nabla n]}{\delta n(r)} + \frac{\delta V[n]}{\delta n(r)} + \frac{\delta W[n]}{\delta n(r)} \dots (3)$$

$$\frac{\delta T[n]}{\delta n(r)} = \frac{1}{2} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} n(r)^{\frac{2}{3}}$$

Будем считать распределение электронной плотности однородным вдоль оси Z и по углу φ .

$$\frac{\delta g[n, \nabla n]}{\delta n(r)} = \frac{1}{72} \frac{1}{n^2} (\nabla n)^2 - \frac{1}{36} \frac{1}{n} \Delta n$$

Сумма вариаций функционалов $V[n] + W[n]$ должна удовлетворять уравнению Пуассона [8].

$$\frac{\delta V[n]}{\delta n(r)} + \frac{\delta W[n]}{\delta n(r)} = 24\pi r^2 n$$

Тогда условию минимума функционала $\frac{\delta E[n]}{\delta n(r)} = 0$, с учетом (3), соответствует уравнение:

$$\frac{1}{n(r)} \frac{\partial^2}{\partial r^2} n(r) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{n(r)} \frac{\partial}{\partial r} n(r) - \frac{1}{r} \right)^2 - 36 (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} n(r)^{\frac{2}{3}} + 24\pi r^2 = -\frac{1}{2r^2} \dots (4)$$

Уравнение (4) является модифицированным уравнением Куммера [9], поэтому его решение имеет вид:

$$n(r) = Ce^{-x} \{U(a, 1, x)M(a, 1, b) - M(a, 1, x)U(a, 1, b)\}^2$$

Где $U(a, 1, x)$ и $M(a, 1, x)$ линейно независимые функции Куммера [9], а $x = 2\sqrt{3\pi} r^2$,

$$b = 2\sqrt{3\pi}, \quad a = \frac{1}{2} - \frac{9}{4} 3^{\frac{1}{6}} \pi^{\frac{5}{6}} = -6.51446, \quad C = \frac{1}{M(a, 1, b)^2}.$$

$$M(a, b, x) = 1 + \frac{ax}{b} + \frac{(a)_2 x^2}{(b)_2 2!} + \dots + \frac{(a)_n x^n}{(b)_n n!} + \dots,$$

где $(a)_n = a(a+1)(a+2)\dots(a+n-1)$, $(a)_0 = 1$.

$$U(a, b, x) = \frac{\pi}{\sin(\pi b)} \left\{ \frac{M(a, b, x)}{\Gamma(1+a-b)\Gamma(b)} - x^{1-b} \frac{M(1+a-b, 2-b, x)}{\Gamma(a)\Gamma(2-b)} \right\}$$

И окончательно получаем

$$n(r) = \frac{1}{M(a, 1, 2\sqrt{3\pi})^2} e^{-2\sqrt{3\pi} r^2} *$$

$$* \{U(a, 1, 2\sqrt{3\pi} r^2)M(a, 1, 2\sqrt{3\pi}) - M(a, 1, 2\sqrt{3\pi} r^2)U(a, 1, 2\sqrt{3\pi})\}^2 \dots (5)$$

Графическое представление радиальной зависимости электронной плотности однослойной углеродной нанотрубки отображено на рис. 1 и рис. 2.

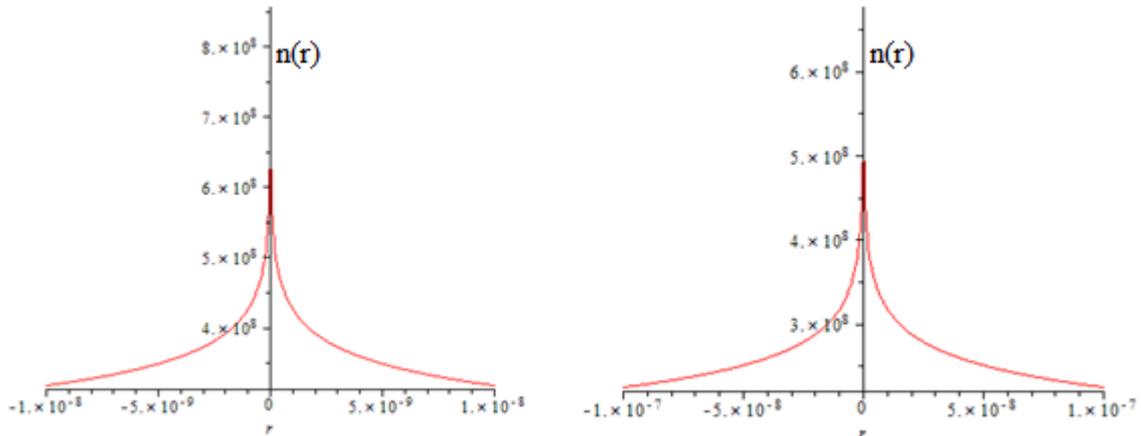


Рис.1. Зависимость электронной плотности для цилиндров радиуса $R = 10^{-8}$ м и $R = 10^{-7}$ м

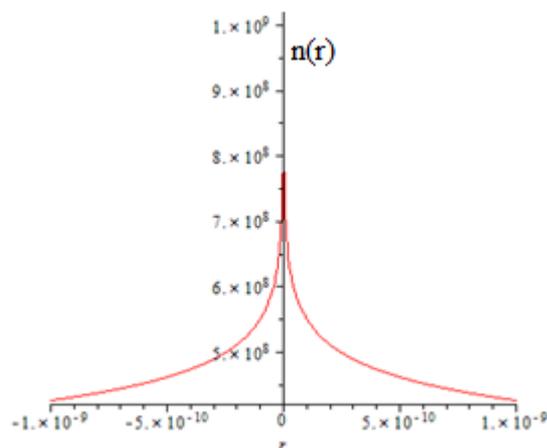


Рис. 2. Зависимость электронной плотности для цилиндра радиуса $R=10^{-9}$ м

Стоит отметить ожидаемый результат: в точке ноль, соответствующей центру сечения цилиндра плотность достигает максимального и притом конечного значения, а по мере приближения к стенкам цилиндра, значение плотности электронов спадает.

Очевидно, что принципиально характер зависимости не меняется с увеличением радиуса цилиндра, а лишь изменяется само значение плотности в каждой точке. Поэтому

можно считать, что во всех цилиндрических структурах, схожих с рассмотренными, в отсутствие внешних воздействий сохраняется характер зависимости $n(r)$. Уменьшение радиуса УНТ приводит к значительному увеличению значения плотности, что согласуется с результатами, представленными в [10].

Неоднородность радиального распределения электронов однослойной углеродной нанотрубки приводит к предположению об особом характере проводимости, отличающейся от металлической. Основная доля переносчиков заряда сосредоточена в области, отстоящей от центра трубки на половину диаметра. Поэтому пренебрежимо мало взаимодействует с центрами рассеяния в виде фононов и неоднородностей структуры. электроны образуют газ, сконцентрированный в области, приближенной к центру трубки, и слабо взаимодействующий с основанием. В таких условиях проводимость образца носит баллистический характер.

Оценим величину проводимости $\sigma = e\mu n$ трубки исходя из найденного радиального распределения (5).

$$\sigma = 1.6 * 10^{-19} * 4.835 * 10^8 * \mu = 7.736 * \mu * 10^{-11} \dots (6)$$

Подвижность электронов однослойной нанотрубки соответствует подвижности электронов графена. Так как УНТ — это графен свернутый в цилиндрическую структуру. Подвижность носителей заряда в графене, согласно результатам К.С. Новоселова [11] достигает величины $\mu = 10^6 \text{ см}^2/\text{В} * \text{с}$. Тогда формула (6) дает численный результат для проводимости однослойной углеродной нанотрубки $\sigma = 7.736 * 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}$.

Теперь получим выражение для кванта баллистической проводимости. Пусть между сечениями A и B нанотрубки приложено напряжение U , а сила тока в ней равна I (рис. 3).

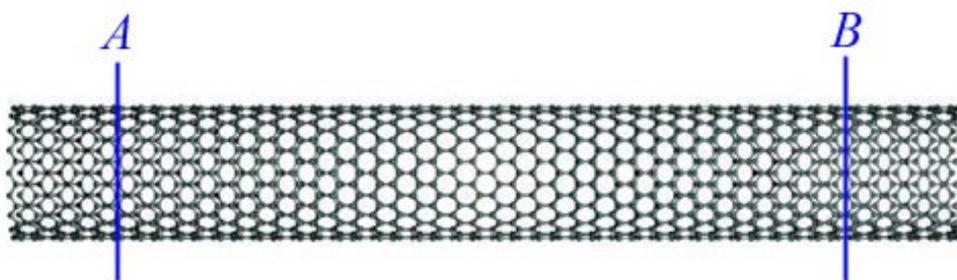


Рис. 3. Схематическое изображение УНТ

Энергии ΔE электрона между сечениями A и B , произошедшее за интервал времени Δt , составляет $\Delta E = eU$. С учетом соотношения неопределённостей Гайзенберга:

$\Delta E \cdot \Delta t \approx h$, откуда следует, что $U \approx h/(e \cdot \Delta t)$. Нанотрубка — одномерная квантовая структура. В ней могут уживаться только два электрона, обладающие разными значениями спина. Это означает, что ток I между сечениями A и B нанотрубки равен:

$I = 2e/\Delta t$. Применяя закон Ома, легко найти формулу для сопротивления R_0 нанотрубки между сечениями A и B :

$$R_0 = U/I = h/2e^2 = 12.9 \text{ кОм...}(7)$$

Проводимость и сопротивление связаны между собой обратной пропорциональностью, поэтому, вспоминая величину проводимости $\sigma = 7.736 \cdot 10^{-5} (\text{Ом}^{-1})$, получим величину сопротивления нанотрубки:

$$R = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{7.736 \cdot 10^{-5}} = 12.9 \text{ кОм...}(8)$$

Значения (7) и (8) совпадают, что свидетельствует о справедливости предположения баллистического характера проводимости однослойной нанотрубки. В структурах, обладающих баллистическим типом проводимости, при прохождении электрического тока джоулево не выделяется. Этот факт положительно отражается на возможном применении УНТ в качестве элементной базы для современной нанoeлектроники, ведь в них отсутствует одно из наиболее губительных, и сильно ограничивающих эксплуатационные свойства, явление омического нагрева.

На сегодняшний момент существуют экспериментальные данные по электрическому сопротивлению нанотрубок. Справедливость величин (7) и (8), для описания проводящих свойств однослойных углеродных нанотрубок с высокой степенью очистки, была подтверждена результатами экспериментов. Примером таких экспериментов служит работа [12], посвященная измерению сопротивления УНТ четырех-контактным методом.

Из представленных результатов видно, что практически не наблюдается корреляция между длиной однослойной УНТ и ее сопротивлением, что свидетельствует о квантовом баллистическом характере проводимости. Экспериментальное значение сопротивления для однослойной нанотрубки, длиной 590 нм, составляет 12,7 кОм.

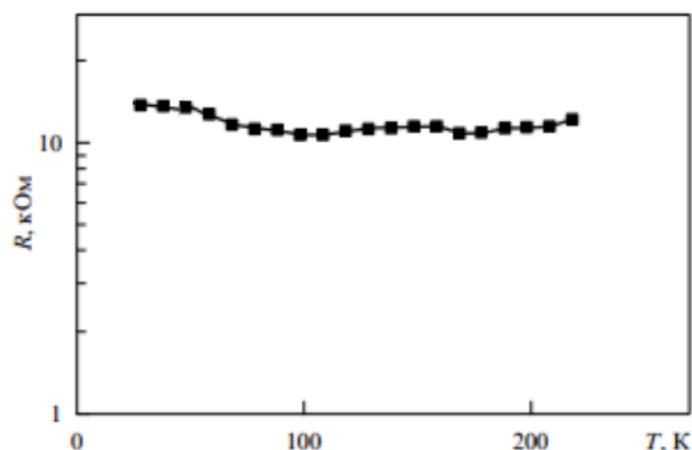


Рис. 4. Температурная зависимость электросопротивления однослойной нанотрубки [12].

Подведем итоги исследования. На основании метода Кона-Шема получено теоретическое распределение электронной плотности нанотрубки в приближении прямого кругового цилиндра. Представлены графические результаты зависимости искомой величины от радиуса цилиндрической структуры. Выполненный анализ показал, что при отсутствии внешних воздействий электронная плотность определяется только лишь диаметром самого цилиндра. А так же, на основании полученного распределения электронной плотности, теоретически подтвержден тот факт, что однослойные углеродные нанотрубки обладают баллистическим типом проводимости.

Список литературы

1. Iijima S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon // Nature. 1991. № 354. P. 56–58.
2. Радужкевич Л. В., Лукьянович В. М. О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте // Журнал физической химии. 1952. № 26. С. 88–102.
3. Булярский С.В. Углеродные нанотрубки: технология, управление свойствами, применение. Ульяновск: Стержень, 2011. 476 с.
4. Винтайкин Б.Е. Физика твердого тела: учеб. пособие. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2006. 360 с.
5. Левич В.Г. Курс теоретической физики. В 2 т. Т. 2. М.: Наука, 1971. 936 с.
6. Сатанин А.М. Введение в теорию функционала плотности. Нижний Новгород: Изд-во НГУ им. Н.И. Лобачевского, 2009. 64с.
7. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // Physical Review. 1964. A. 136. P. 864–871.

8. Прут В.В. Уравнение состояния в квазиклассическом приближении // Журнал технической физики. 2004. Вып. 74, № 12. С. 10–20.
9. Абрамовиц М., Стиган И. Справочник по специальным функциям. М.: Наука, 1979. 834 с.
10. Дунаевский С.М., Розова М.Н., Кленкова Н.А. Электронная структура графитовых нанотрубок // Физика твёрдого тела. 1997. Вып. 39, № 6. С. 1118–1121.
11. Novoselov K.S. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene // Nature. 2005. № 438. P. 197.
12. Gao B., Chen Y.F., Fuhrer M.S., Glattli D.C., Bachtold A. Four-point Resistance of individual single-wall carbon nanotubes // Physical Review Letters. 2005. № 95. P. 1–4.
13. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // Physical Review. 1965. A. № 140. P. 1133–1138.
14. Кон В. Электронная структура вещества — волновые функции и функционалы плотности // Успехи физических наук. 2002. Вып. 172. № 3. С. 336–348.
15. Sholl D., Steckel J. Density functional theory — a practical introduction. N.Y.: Wiley, 2009. 253 p.
16. Сарры А.М., Сарры М.Ф. К теории функционала плотности // Физика твёрдого тела. 2012. Вып. 54. № 6. С. 1237–1243.
17. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. М.: Бином, 2006. 293 с.
18. Qin L.C., Zhao X., Hirahara K., Miyamoto Y., Ando Y., Iijima S. The smallest carbon nanotube // Nature. 2000. № 408. P. 50.
19. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки // Успехи физических наук. 1997. Вып. 167. № 9. С. 945–972.