



УДК 538.915+975:544.22.022.343:544.225.22+25

О.С. Лебедева, Н.Г. Лебедев

**ПЬЕЗОРЕЗИСТИВНЫЙ ЭФФЕКТ
В ПРИМЕСНЫХ ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ
В ПРИБЛИЖЕНИИ «ХАББАРД-I»**

O.S. Lebedeva, N.G. Lebedev

**THE PIEZORESISTIVE EFFECT
IN DOPED SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES
IN THE «HUBBARD-I» APPROACH**

В работе представлены результаты теоретического исследования пьезорезистивных свойств примесных однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) двух структурных модификаций: типов «arm-chair» и «zig-zag». Электронная структура нанотрубок, допированных точечными дефектами замещения, рассчитывалась в рамках моделей Хаббарда и Андерсона с учетом кулоновской корреляции электронов в приближении «Хаббард-I». В качестве акцепторной и донорной примесей были выбраны соответственно азот и бор. Компоненты тензора эластопроводимости — основной характеристики пьезорезистивного эффекта — были рассчитаны аналитически, прослежена их зависимость от концентрации дефектов, а также от величины относительной деформации растяжения и сжатия.

ПЬЕЗОРЕЗИСТИВНОСТЬ; ДЕФЕКТЫ ЗАМЕЩЕНИЯ; МОДЕЛЬ АНДЕРСОНА; МЕТОД ФУНКЦИЙ ГРИНА; ТЕНЗОР ЭЛАСТОПРОВОДИМОСТИ.

This article presents the results of theoretical research of the piezoresistive properties of doped single-walled carbon nanotubes (SWNT) of two structural modifications: «arm-chair» and «zig-zag» types. The electronic structure of nanotubes doped by the substitution point defects is calculated within the Hubbard and Anderson models taking into account the Coulomb electron correlation in the «Hubbard-I» approximation. Nitrogen and boron were chosen as the acceptor and donor impurities, respectively. The elastic conductivity tensor — main characteristics of the piezoresistive effect was analytically calculated, their dependence on the concentration of defects and the magnitude of the strain of tension and compression was analyzed.

PIEZORESISTANCE; SUBSTITUTIONAL DEFECTS; ANDERSON MODEL; GREEN'S FUNCTIONS METHOD; ELASTIC CONDUCTIVITY TENSOR.

Пьезорезистивный эффект — явление изменения электропроводности полупроводников, обусловленное приложением анизотропной деформации, [1] — традиционно исследовался как теоретически, так и экспериментально [2, 3] в ряде классических полупроводников (например, в кремнии и германии). Он лежит в основе процесса управления преобразованием механической энергии в электрическую в таких устройствах и приборах, как сенсоры и пьезорезистивные тензодатчики давления [4, 5].

С открытием новых форм углерода (углеродные нанотрубки, графен, графеновые ленты) [6]

появилась возможность их активного использования в качестве элементной базы современных наноэлектромеханических устройств [7–10]. Высокопроводящие свойства этих наноматериалов, а также их чувствительность к внешним механическим нагрузкам [11] открывают возможности эффективного применения однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) в наносенсорике, что подтверждается многочисленными теоретическими и экспериментальными исследованиями [12].

В упомянутых работах пьезорезистивность углеродных наночастиц исследуется в идеальных

наноматериалах в условиях отсутствия примесей и других неоднородностей структуры. Использование примесных наночастиц в современной наноэлектронике значительно удешевит процесс производства и позволит эффективно управлять их пьезорезистивными свойствами путем варьирования концентрации дефектов.

В свете вышесказанного представляется актуальным выбор углеродных нанотрубок и графеновых лент в качестве объекта исследования, а также изучение пьезорезистивных свойств углеродных наночастиц и возможностей их модуляции вследствие изменения концентрации донорных и акцепторных примесей.

Углеродные наночастицы можно отнести к сильно коррелированным электронным системам из-за сильного кулоновского взаимодействия электронов на одном узле, поэтому феноменологический подход в рамках модели Хаббарда [13] оправдан [14]. Диагональность того или иного слагаемого в модельном гамильтониане Хаббарда позволяет рассматривать многоэлектронные системы в двух предельных случаях: $U \ll E_g$ и $U \gg E_g$, где E_g — запрещенная зона у полупроводниковых наночастиц. Первый предельный случай в применении к расчету тензора эластопроводимости ОУНТ и графена без учета кулоновской корреляции электронов был рассмотрен в работе [15], результаты которой согласовывались с пьезорезистивными константами, полученными в экспериментальном исследовании материалов на основе кремния [3]. Промежуточный вариант, когда $U \sim E_g$, более интересен с физической точки зрения, потому что именно в этой области можно наблюдать наиболее сильные корреляционные эффекты, приводящие в некоторых случаях даже к фазовому переходу. Последний случай и рассматривается в настоящей работе, при этом кулоновская корреляция электронов учитывается в модельном гамильтониане при расчете зонной структуры примесных ОУНТ.

В предлагаемой статье проведено теоретическое исследование пьезорезистивного эффекта в идеальных и примесных УНТ. В рамках феноменологических моделей Хаббарда и Андерсона [13] осуществлен теоретический расчет зонной структуры и продольной компоненты тензора эластопроводимости углеродных нанотрубок различной геометрической модификации, изу-

чено влияние на него кулоновской корреляции электронов в приближении «Хаббард-I» [13], а также типа и концентрации донорных и акцепторных примесей.

Выбор модели и основные уравнения

Как упоминалось выше, для моделирования электронного строения углеродных нанотрубок оказалось оправданным применение стандартной модели Хаббарда, которая учитывает только энергию π -электронов (приближение Хюккеля), их кулоновское взаимодействие на одном узле, и не учитывает энергию σ -электронов и электрон-фононное взаимодействие. В общепринятых обозначениях гамильтониан стандартной модели Хаббарда в терминах вторичного квантования в представлении Гейзенберга имеет следующий вид [13]:

$$H = \sum_{j\Delta\sigma} \gamma_{\Delta} a_{j\sigma}^+ a_{j+\Delta\sigma} - \mu \sum_{j\sigma} a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma} + U \sum_j a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma} a_{j-\sigma}^+ a_{j-\sigma}, \quad (1)$$

где γ_{Δ} — интеграл перескока (матричный элемент перехода) электрона с одного узла на другой; μ — химический потенциал, учитывающий постоянство числа электронов в системе; U — энергия кулоновского взаимодействия электронов на одном узле; $a_{j\sigma}^+$ и $a_{j\sigma}$ — ферми-операторы рождения и уничтожения электрона с координатами \mathbf{r}_j и спином σ на j -м узле решетки; Δ — индекс соседних узлов.

Для нахождения зонной структуры идеальных углеродных наночастиц с учетом кулоновского взаимодействия электронов воспользуемся методом функций Грина [16]. Формализм функций Грина (ФГ) в приближении «Хаббард-I» приводит к ФГ вида [13]

$$G_0^{\sigma}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{P_{\sigma}^{(1)}(\mathbf{k})}{E - E_{0\sigma}^{(1)}(\mathbf{k}) + \mu} + \frac{P_{\sigma}^{(2)}(\mathbf{k})}{E - E_{0\sigma}^{(2)}(\mathbf{k}) + \mu}, \quad (2)$$

где

$$P_{\sigma}^{(1,2)}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \left[1 \pm \frac{\epsilon_0(\mathbf{k}) - U(1 - 2n_{-\sigma})}{\sqrt{\epsilon_0(\mathbf{k})^2 - 2\epsilon_0(\mathbf{k})U(1 - 2n_{-\sigma}) + U^2}} \right],$$

а полюс ФГ описывает зонную структуру идеальных ОУНТ с учетом кулоновской корреляции электронов:



$$E_{0\sigma}^{(1,2)}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \left[\varepsilon_0(\mathbf{k}) + U \pm \sqrt{\varepsilon_0(\mathbf{k})^2 - 2\varepsilon_0(\mathbf{k})U(1 - 2n_{-\sigma}) + U^2} \right]. \quad (3)$$

Здесь \mathbf{k} — волновой вектор, принадлежащий зоне Бриллюэна ОУНТ; $n_{-\sigma}$ — число уже имеющихся в зоне электронов с противоположным спином; $\varepsilon_0(\mathbf{k})$ — электронный спектр идеальных ОУНТ, описываемый с помощью известного двумерного дисперсионного соотношения, которое в π -электронном приближении Хюккеля [17] имеет вид [6]

$$\varepsilon_0(\mathbf{k}) = \pm \gamma_0 \left\{ 1 \pm 4 \cos\left(\frac{3k_x R_0}{2}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y R_0}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\sqrt{3}k_y R_0}{2}\right) \right\}^{1/2}, \quad (4)$$

где $\gamma_0 \approx 1,4$ эВ — интеграл перескока, оцененный как двухатомный резонансный параметр метода MNDO; 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; $R_0 \approx 1,44$ Å — межатомное расстояние. Параметр кулоновского взаимодействия электронов $U = 10$ эВ выбран в соответствии с квантово-химическим полуэмпирическим методом MNDO [17].

Полюса ФГ $E_0(\mathbf{k})$ (3) представляют собой спектр собственных значений электронов рассматриваемой системы и показывают, что кулоновская корреляция электронов ведет к расщеплению спектра на две хаббардовские подзоны. Использованное приближение аналогично описанию движения электрона при некотором среднем распределении других электронов (типа среднего поля или одноэлектронного приближения Хартри) и известно в литературе как приближение «Хаббард-I» [13].

Для моделирования электронного строения деформированных сжатием (растяжением) ОУНТ в соответствии с работой [15] ввиду малости смещения атомов из положения равновесия выражение (4) можно разложить в ряд, ограничиваясь первыми двумя слагаемыми:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) \approx \varepsilon_0(\mathbf{k}) + R \frac{\partial \varepsilon}{\partial R} \delta, \quad (5)$$

где $\delta = (R - R_0)/R_0$ — относительное изменение длины С-С связи; $\varepsilon_0(\mathbf{k})$ — дисперсионные соотношения недеформированных УНТ типов «arm-chair» и «zig-zag», которые выражаются формулой (4).

Тогда электронный спектр ОУНТ можно представить в соответствии с формулами (3) и (5) в общем виде как

$$E_\alpha(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \left[\varepsilon_\alpha(\mathbf{k}) + U \pm \sqrt{\varepsilon_\alpha(\mathbf{k})^2 - 2\varepsilon_\alpha(\mathbf{k})U(1 - 2n_{-\sigma}) + U^2} \right], \quad (6)$$

где α — индекс зоны, равный 0 или «пусто» соответственно для недеформированной и деформированной нанотрубок.

Зонная структура ОУНТ, допированных точечными дефектами замещения, рассматривалась в рамках периодической модели Андерсона, которую традиционно применяют для описания электронных состояний кристалла с предельно малыми концентрациями дефектов [13]. Она заключается в отдельном рассмотрении коллективизированных и локализованных электронов. Гамильтониан модели с учетом общепринятых обозначений в терминах вторичного квантования описывается с помощью следующего выражения [13]:

$$H = \sum_{k\sigma} E_k a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} + \sum_{i\sigma} E_i d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} + \sum_{ik\sigma} V_{ki} (a_{k\sigma}^+ d_{i\sigma} + d_{i\sigma}^+ a_{k\sigma}), \quad (7)$$

где $a_{k\sigma}^+$ и $a_{k\sigma}$ — фурье-образы операторов Ферми рождения и уничтожения электронов кристаллита в состоянии с волновым вектором \mathbf{k} и спином σ ; $d_{k\sigma}^+$ и $d_{k\sigma}$ — операторы Ферми рождения и уничтожения электронов на узле соответствующего дефекта; $E_k \equiv E(\mathbf{k})$ — зонная структура нанотрубок в приближении «Хаббард-I»; E_i — энергия электронов на дефекте; V_{ki} — фурье-образ энергии V_{CD} гибридизации электронов ОУНТ и электронов точечного дефекта, которую также можно оценить как двухатомных резонансный параметр полуэмпирического метода MNDO:

$$V_{ik} = \frac{1}{\sqrt{N}} V_{CD} \sum_j \exp(ikr_j);$$

$$V_{CD} = \frac{1}{2} (\beta_C + \beta_D) S_{pp}; \quad \mathbf{r}_j = \mathbf{r}_i + \Delta, \quad (8)$$

где S_{pp} — интеграл перекрытия $2p_z$ -орбиталей, принадлежащих атому углерода и атому дефекта; β_C и β_D — одноатомные резонансные параметры метода MNDO; $\beta_C = -7,93$ эВ; $\beta_B = -8,25$ эВ; $\beta_N = -20,4$ эВ соответственно для углерода, бора и азота; Δ — вектор между соседними атомами углерода.

Зонная структура примесных ОУНТ рассчитывалась с помощью метода функций Грина [16] с модельным гамильтонианом Андерсона (7). В итоге согласно общей теории модели Андерсона [13] полюс ФГ дает выражение для электронного строения ОУНТ, которое с учетом однородного распределения невзаимодействующих примесей и соотношения (8) в приближении ближайших соседей можно представить следующей формулой:

$$E_{imp}^{\alpha}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \left[E_i + E_{\alpha}(\mathbf{k}) \pm \sqrt{(E_i - E_{\alpha}(\mathbf{k}))^2 + 36|V_{CD}|^2 \frac{N_d}{N}} \right], \quad (9)$$

где N — число элементарных ячеек; N_d — количество точечных дефектов; $E_{\alpha}(\mathbf{k})$ — зонная структура идеальных нанотрубок с учетом кулоновской корреляции электронов; α, i — индексы зоны соответственно недеформированной и деформированной ОУНТ.

В качестве примера акцепторных и донорных примесей выбраны атомы бора и азота. Оценки модельных параметров гамильтониана проводились в рамках квантово-химических полумпирических методов MNDO [17]; энергии E_i p -электрона на атоме бора и азота составляют соответственно величины 0,0 и $-3,28$ эВ. Потенциалы V_{CD} электронов на примесных атомах: $V_{CB} = -1,70$ эВ и $V_{CN} = -1,80$ эВ соответственно для бора и азота.

Модельный учет деформации растяжения (сжатия) примесных ОУНТ проводится в соответствии с разложением (5). Кроме того, потенциал гибридизации V_{CD} при деформации также изменяет свою величину вследствие зависимости от длины связи R . Поэтому целесообразно разложить его в ряд аналогично прыжковому интегралу (5):

$$V_{CD} \approx V_{CD}^{(0)} + R \frac{\partial V_{CD}}{\partial R} \delta, \quad \frac{\partial V_{CD}}{\partial R} = \frac{(\beta_C + \beta_D)}{2} \frac{\partial}{\partial R} S_{pp}. \quad (10)$$

$dV_{CB}/dR \approx 3,09$ эВ/Å — для атома бора и $dV_{CN}/dR \approx 2,82$ эВ/Å — для атома азота.

Тензор эластопроводимости

Расчет продольной компоненты тензора эластопроводимости осуществлялся в соответствии с его определением [1]:

$$\frac{\Delta\sigma_{\mu\nu}}{\langle\sigma\rangle} = \sum_{nl} m_{\mu\nu,nl} \varepsilon_{nl}, \quad (11)$$

где $m_{\mu\nu,nl}$ — компоненты тензора эластопроводимости; ε_{nl} — компоненты тензора деформации; $\Delta\sigma_{\mu\nu}$ — изменение компоненты тензора удельной проводимости вследствие деформаций; индексы $\mu, \nu, n, l = x, y, z$. В случае одномерных ОУНТ можно рассчитать продольную компоненту тензора вдоль оси нанотрубки: $m_{xxxx} = M$ и $\varepsilon_{xx} = \delta$ для «zig-zag»; $m_{yyyy} = M$ и $\varepsilon_{yy} = \delta$ для «arm-chair» ОУНТ.

Удельная проводимость деформированной и недеформированной ОУНТ вычислялась с использованием формулы Кубо — Гринвуда [18] методом функций Грина [16]. Подробный аналитический вывод расчетной формулы для продольной проводимости ОУНТ описан в работе [15]. Окончательная формула для расчета проводимости углеродных наночастиц в однозонном приближении может быть представлена в виде

$$\sigma_{\mu\nu} = 2 \frac{i\pi e^2}{k_B T \Omega} \sum_{k,\sigma,q,\lambda} v_{\mu}(\mathbf{k}) v_{\nu}(\mathbf{q}) \langle n_{k\sigma} \rangle > > \left[\langle n_{q\lambda} \rangle + \delta_{kq} \delta_{\lambda\sigma} (1 - \langle n_{k\sigma} \rangle) \right], \quad (12)$$

где \mathbf{k}, \mathbf{q} — волновые векторы, лежащие в пределах зоны Бриллюэна; σ, λ — спиновые индексы; e — элементарный заряд; k_B — константа Больцмана; T — абсолютная температура; Ω — объем кристалла; $v_{\mu}(\mathbf{k}) = \nabla_{\mu} E_{\alpha}(\mathbf{k})/\hbar$ — компоненты скорости электрона в зоне Бриллюэна; $\langle n_{k\sigma} \rangle$ — распределение Ферми — Дирака,

$$\langle n_{k\sigma} \rangle = \left[e^{\frac{E_{\alpha}(\mathbf{k})}{k_B T}} + 1 \right]^{-1}, \quad (13)$$

где $E_{\alpha}(\mathbf{k})$ — электронные спектры недеформированных или деформированных идеальных или примесных ОУНТ типов «zig-zag» и «arm-chair», которые выражаются соответственно формулами (6) и (9).

С учетом (12) расчет продольной компоненты тензора эластопроводимости M для ряда ОУНТ в случае половинного заполнения зоны ($n_{-\sigma} = 1$) проводился в соответствии с формулой

$$M = \left(\frac{\sum_{k,\sigma,q,\lambda} \frac{\partial E(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \frac{\partial E(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}} n_{k\sigma} [n_{q\lambda} + \delta_{kq} \delta_{\lambda\sigma} (1 - n_{k\sigma})]}{\sum_{k,\sigma,q,\lambda} \frac{\partial E_0(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \frac{\partial E_0(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}} n_{k\sigma} [n_{q\lambda} + \delta_{kq} \delta_{\lambda\sigma} (1 - n_{k\sigma})]} \right) - 1 \frac{1}{\delta}. \quad (14)$$

Пьезорезистивность идеальных УНТ с учетом кулоновской корреляции

Модифицированная деформацией зонная структура идеальных ОУНТ описана и проанализирована в работе [15]. Сравнительный анализ зонной структуры, представленной в [15] и рассчитанной по формуле (6), не выявил качественных различий. Количественные характеристики зависимости пьезорезистивных констант с учетом кулоновской корреляции электронов от диаметра ОУНТ представлены на рис. 1 и 2.

На основе формулы (14) проведен теоретический расчет продольной компоненты тензора эластопроводимости M ряда ОУНТ разных типов для относительной деформации растяжения (сжатия) δ , равной 0,035; 0,069; 0,104 и 0,25, что

соответствует изменению длины R межатомных связей до значений 1,49; 1,539; 1,59; 1,8 Å при растяжении и 1,39; 1,341; 1,29; 1,08 Å при сжатии (табл. 1). Численные результаты получены при конечной температуре $T = 300$ К.

Расчеты показали, что для всех проводящих ОУНТ продольная компонента тензора эластопроводимости принимает одно и то же значение, которое увеличивается с ростом деформации растяжения и уменьшается при сжатии УНТ. Для полупроводниковых ОУНТ значение M увеличивается с ростом их диаметра (см. рис. 1). Наибольшее значение деформации соответствует экспериментальным данным и упругой деформации при сжатии (растяжении) менее 25 %, как показано в работе [15].

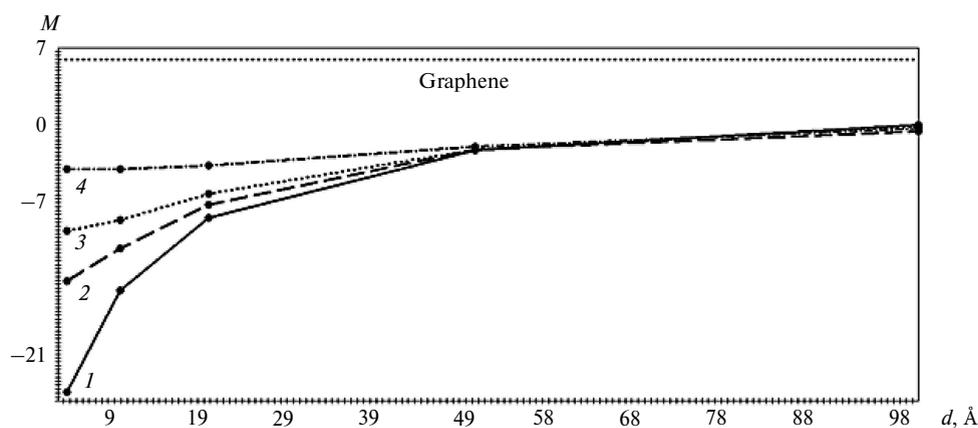


Рис. 1. Зависимость продольной компоненты тензора эластопроводимости M от диаметра d полупроводящих растянутых нанотрубок при значениях модуля относительной деформации δ , равных 0,035 (1), 0,069 (2), 0,104 (3) и 0,25 (4)

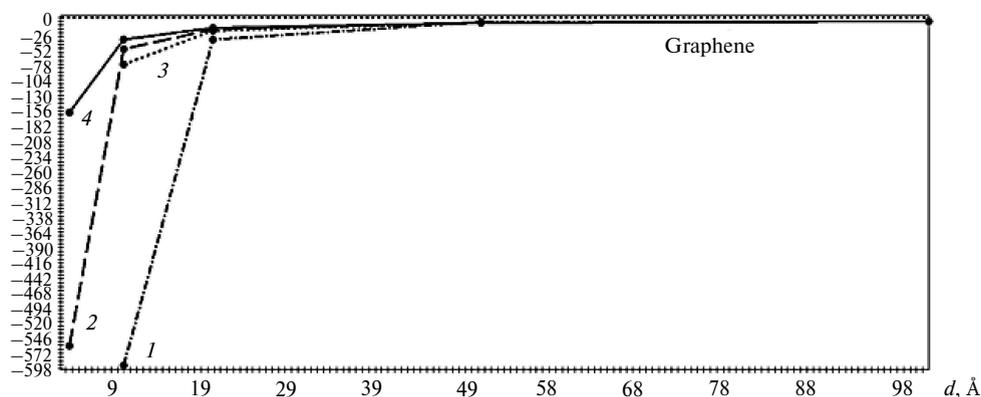


Рис. 2. Зависимость продольной компоненты тензора эластопроводимости M от диаметра d сжатых полупроводящих нанотрубок. Кривые 1, 2, 3, 4 при значениях модуля относительной деформации δ , равных 0,035 (1), 0,069 (2), 0,104 (3) и 0,25 (4)

Таблица 1

**Продольная компонента M тензора эластопроводимости ОУНТ
в зависимости от концентрации акцепторных дефектов N_d
и относительной деформации δ растяжения ($\delta > 0$)**

Тип ОУНТ (n, m)	N_d	Продольная компонента M тензора эластопроводимости			
		$\delta_1 = 0,035$	$\delta_2 = 0,069$	$\delta_3 = 0,104$	$\delta_{\text{end}} = 0,25$
(5, 5)	0	3,58	3,66	3,75	4,11
	1	5,77	6,22	6,73	9,56
	10	8,05	9,15	10,53	21,24
	100	6,14	7,07	8,72	30,65
(10, 10)	0	3,58	3,66	3,75	4,11
	1	5,77	6,22	6,73	9,56
	10	7,88	8,99	10,37	21,01
	100	3,25	2,89	3,08	14,26
(9, 0)	0	3,58	3,66	3,75	4,11
	1	5,77	6,22	6,73	9,56
	10	8,04	9,14	10,52	21,22
	100	4,75	5,94	7,76	29,34
(10, 0)	0	-22,66	-13,85	-9,53	-4,0
	1	-11,48	-9,38	-7,73	-3,97
	10	-10,49	-8,88	-7,48	-3,97
	100	0,99	0,03	-1,13	-3,67
(50, 0)	0	-6,46	-5,79	-5,19	-3,42
	1	-5,72	-5,27	-4,83	-3,34
	10	-4,24	-4,56	-4,73	-3,77
	100	1,87	1,48	1,11	-1,56
(100,0)	0	-2,15	-2,14	-2,12	-1,94
	1	-0,46	-0,52	-0,6	-0,97
	10	-1,86	-2,14	-2,41	-2,5
	100	1,87	1,49	1,49	-0,81

Уменьшение компоненты тензора эластопроводимости с ростом диаметра ОУНТ можно объяснить тем, что в зоне проводимости с ростом диаметра увеличивается число дисперсионных кривых, повышающих плотность электронных состояний. Поэтому малые деформации приводят в целом к незначительному изменению плотности состояний по сравнению с недеформированной УНТ.

Для сравнения на рис. 1 и 2 показано значение одной из компонент тензора эластопроводимости бесконечного слоя графена, которое является асимптотикой для полученной зависимости.

Численные значения компонент тензора эластопроводимости углеродных нанотрубок, предсказанные в теоретическом расчете, находятся в согласии с характеристиками эффекта

пьезосопротивления для пленок поликристаллического кремния *p*-типа [3].

Аналитический расчет тензора эластопроводимости ОУНТ по формуле (14) воспроизвел количественные оценки, сделанные без учета кулоновской корреляции электронов, что демонстрирует несущественность вклада кулоновского взаимодействия в проводимость трубок, а следовательно, и в тензор эластопроводимости в приближении «Хаббард-I». Вопрос о влиянии других приближений кулоновской корреляции на пьезорезистивные константы остается открытым.

Пьезорезистивные константы примесных ОУНТ

Добавление донорных и акцепторных примесей различных концентраций в систему недеформированных ОУНТ приводит к изменению зонной структуры последних, что для наглядности продемонстрировано на рис. 3, 4 на примере нанотрубок (10, 10) типа «arm-chair» и (50, 0) типа «zig-zag», в которых число N_d акцепторных дефектов замещения (атомами бора) в кристаллической решетке, содержащей $N = 10000$ элемен-

тарных ячеек, равно соответственно 10 и 100. Как следует из расчетов, происходит увеличение плотности состояний вблизи уровня локализации примеси (–3,28 эВ и 0 эВ для атомов азота и бора), как это видно на рис. 3–5. Акцепторные примеси в значительных концентрациях существенным образом изменяют зонную структуру металлических ОУНТ (см. рис. 3), приводя к образованию энергетической щели в спектре и тем самым способствуя возможному фазовому переходу «металл — диэлектрик». Донорные дефекты не оказывают качественного влияния на зонную структуру нанотрубок, создавая локализованный примесный уровень в валентной зоне.

Ширина энергетической щели в примесной зоне может достигать значения 1 эВ при концентрации дефектов $N_d = 100$, что приводит к фазовому переходу «металл — диэлектрик» и появлению полупроводящих свойств у ОУНТ, ранее обладавших металлическим типом проводимости. Это можно объяснить увеличением числа локализованных электронов, захваченных акцепторными примесями, что уменьшает число носителей заряда.

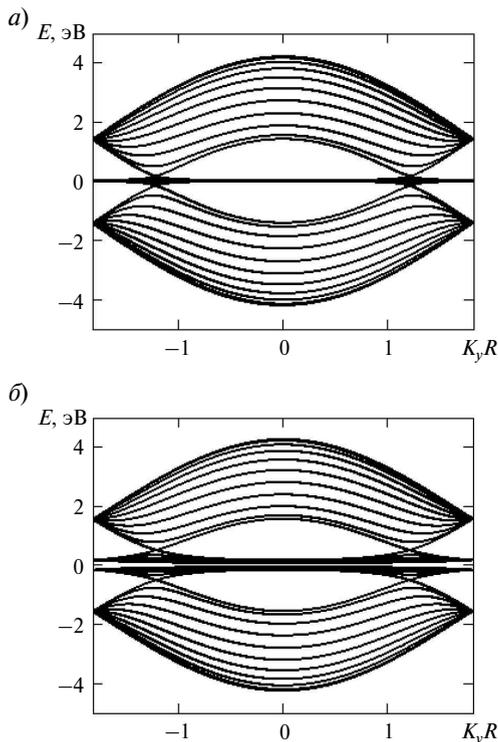


Рис. 3. Зонная структура ОУНТ (10, 10), допированной 10 (а) 100 (б) атомами бора

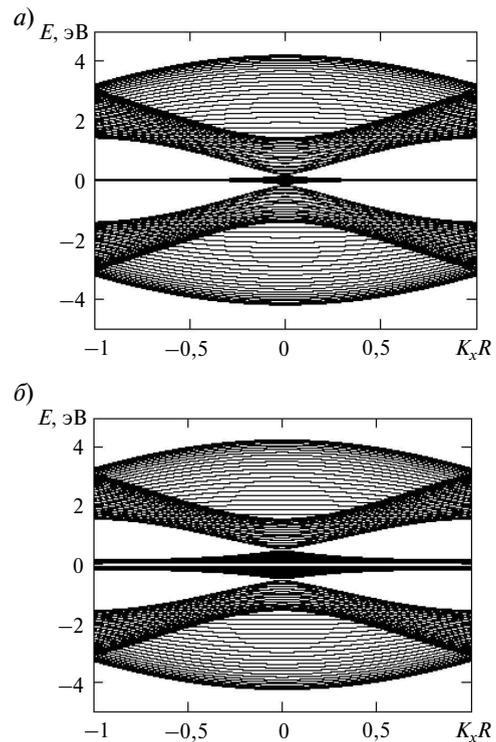


Рис. 4. Зонная структура ОУНТ (50, 0), допированной 10 (а) и 100 (б) атомами бора

Описанные особенности электронного спектра недеформированных УНТ с примесями подтверждаются общей теорией модели Андерсона [13] и согласуются с результатами многочисленных теоретических, в том числе квантово-химических, расчетов, описанных в [6].

Примеси различных концентраций могут выступать внешним параметром, оказывающим влияние как на проводимость, так и на пьезоре-

зистивность углеродных наночастиц. Для количественной оценки пьезорезистивности и проводящих свойств таких нанотрубок осуществлен численный расчет тензора эластопроводимости по формуле (14), результаты которого отражены в табл. 1–4. Для всех проводящих ОУНТ продольная компонента тензора M в отсутствие примесей ($N_d = 0$) одинакова для каждого значения относительной деформации δ (см. табл. 1–4).

Таблица 2
Продольная компонента M тензора эластопроводимости ОУНТ в зависимости от концентрации акцепторных дефектов N_d и относительной деформации δ сжатия ($\delta < 0$)

Тип ОУНТ (n, m)	N_d	Продольная компонента M тензора эластопроводимости			
		$\delta_1 = 0,035$	$\delta_2 = 0,069$	$\delta_3 = 0,104$	$\delta_{\text{end}} = 0,25$
(5, 5)	0	3,4/	3,32	3,23	2,87
	1	4,97	4,64	4,32	3,27
	10	6,33	5,68	5,12	3,63
	100	5,7	5,68	5,43	3,84
(10, 10)	0	3,4	3,32	3,23	2,87
	1	4,97	4,63	4,32	3,26
	10	6,13	5,46	4,87	3,44
	100	4,73	5,2	5,21	3,83
(9, 0)	0	3,4	3,32	3,23	2,87
	1	4,97	4,63	4,32	3,26
	10	6,31	5,65	5,08	3,37
	100	3,8	3,89	4,14	3,89
(10, 0)	0	-108,82	-303,84	-991,08	-
	1	-18,17	-23,24	-30,52	-131,95
	10	-14,5	-16,57	-18,46	-16,19
	100	2,57	3,22	3,8	3,89
(50, 0)	0	-8,1	-9,03	-10,08	-14,46
	1	-6,65	-7,07	-7,45	-7,58
	10	-3,27	-2,76	-2,26	-0,45
	100	2,84	3,37	3,87	3,89
(100, 0)	0	-2,14	-2,11	-2,05	-1,5
	1	-0,34	-0,28	-0,21	0,14
	10	-1,32	5,65	-0,86	0,17
	100	2,84	3,37	3,87	3,89

Таблица 3

**Продольная компонента M тензора эластопроводимости ОУНТ
в зависимости от концентрации донорных дефектов N_d
и относительной деформации δ растяжения ($\delta > 0$)**

Тип ОУНТ (n, m)	N_d	Продольная компонента M тензора эластопроводимости			
		$\delta_1 = 0,035$	$\delta_2 = 0,069$	$\delta_3 = 0,104$	$\delta_{\text{end}} = 0,25$
(5, 5), (10, 10), (9, 0)	0	3,58	3,66	3,75	4,11
	1	3,58	3,66	3,75	4,11
	10	3,58	3,66	3,75	4,11
	100	3,59	3,67	3,76	4,13
(10, 0)	0	-22,66	-13,85	-9,53	-4,0
	1	-22,66	-13,85	-9,53	-4,0
	10	-22,67	-13,85	-9,53	-4,0
	100	-22,97	-13,91	-9,54	-4,0
(50, 0)	0	-6,46	-5,79	-5,19	-3,42
	1	-6,46	-5,79	-5,19	-3,42
	10	-6,47	-5,8	-5,2	-3,42
	100	-7,47	-6,5	-5,68	-3,52
(100,0)	0	-2,15	-2,14	-2,12	-1,94
	1	-2,15	-2,14	-2,12	-1,94
	10	-2,16	-2,15	-2,12	-1,94
	100	-3,01	-2,87	-2,72	-2,2

Как показывают данные табл. 1 и 2, тензор эластопроводимости возрастает при растяжении и убывает при сжатии. Увеличение компоненты тензора происходит линейно для малых значений деформаций δ и может быть аппроксимировано следующей простой формулой:

$$M = a\delta + b, \quad (15)$$

где a и b — аппроксимационные константы, зависящие от структуры ОУНТ, вида деформации и концентрации примесей (например, численные значения коэффициентов (15) — $a = 35,96$ и $b = 6,75$ ($N_d = 10$) для растянутой УНТ (5, 5)).

Добавление акцепторных примесей в УНТ отражается на описанной монотонной зависимости тензора эластопроводимости от концентрации дефектов N_d для слабдеформированных наночастиц (см. табл. 1 и 2). Тензор возрастает монотонно при малых концентрациях дефектов ($N_d = 0, 1, 10$), но при $N_d = 100$ наблюдается

уменьшение величины этой пьезорезистивной константы.

Тензор эластопроводимости M увеличивается или уменьшается монотонно во всем диапазоне концентрации дефектов, за исключением случаев максимальных значений деформаций, когда $\delta = 0,25$. На наш взгляд, это связано с двумя конкурирующими процессами: во-первых, с уменьшением запрещенной зоны вследствие деформации растяжения и, во-вторых, с ее увеличением за счет роста концентрации дефектов.

Энергетическая щель полупроводниковых ОУНТ растет или уменьшается под действием соответственно растяжения и сжатия. Величина тензора эластопроводимости — отрицательная и демонстрирует монотонный рост с увеличением концентрации дефектов для каждого значения относительной деформации δ и в случае растяжения, и при сжатии (см. табл. 1 и 2).

Таблица 4

**Продольная компонента M тензора эластопроводимости ОУНТ
в зависимости от концентрации донорных дефектов N_d
и относительной деформации δ сжатия ($\delta < 0$)**

Тип ОУНТ* (n, m)	N_d	Продольная компонента M тензора эластопроводимости			
		$\delta_1 = 0,035$	$\delta_2 = 0,069$	$\delta_3 = 0,104$	$\delta_{\text{end}} = 0,25$
(5, 5), (10, 10), (9, 0)	0	3,4	3,32	3,23	2,87
	1	3,4	3,32	3,23	2,87
	10	3,4	3,32	3,23	2,87
	100	3,41	3,33	3,24	2,87
(10, 0)	0	-108,82	-303,84	-991,08	—
	1	-108,82	-303,86	-991,15	—
	10	-108,95	-304,48	-994,25	—
	100	-117,98	-350,86	-1240,0	—
(50, 0)	0	-8,1	-9,03	-10,08	-14,46
	1	-8,1	-9,03	-10,08	-14,46
	10	-8,12	-9,07	-10,13	-14,57
	100	-10,17	-11,88	-13,93	-22,64
(100,0)	0	-2,14	-2,11	-2,05	-1,5
	1	-2,14	-2,11	-2,05	-1,5
	10	-2,15	-2,12	-2,06	-1,52
	100	-3,28	-3,38	-3,45	-3,07

* Все типы ОУНТ ($n, 0$) — «zig-zag», а (n, n) — «arm-chair»

Кроме того, при малых концентрациях дефектов ($N_d = 0; 1; 10$) тензор уменьшается и увеличивается соответственно при растяжении и сжатии. Напротив, при концентрации $N_d = 100$ величина M монотонно уменьшается с растяжением УНТ и увеличивается при сжатии. Причиной такой зависимости является рост энергетической щели в примесной зоне до 1 эВ и фазовый переход «металл — полупроводник» (как в рассмотренном случае металлических нанотрубок). Величина тензора эластопроводимости также увеличивается с ростом диаметра УНТ, что связано с ростом плотности электронных состояний в зоне проводимости и на уровне Ферми для примесных нанотрубок.

ОУНТ (100, 0) заслуживает отдельного рассмотрения. В этом случае рост тензора эластопроводимости M с растяжением справедлив лишь для идеальных (бездефектных) ОУНТ. Наличие

примесей в структуре меняет характер зависимости, в частности, при некоторых концентрациях дефектов тензор уменьшается с увеличением модуля деформации растяжения. Кроме того, зависимость тензора от концентрации становится немонотонной при фиксированной величине деформации. Под действием деформации сжатия продольная компонента тензора эластопроводимости увеличивается, в то время как сохраняется осциллирующий характер его зависимости от количества дефектов. Такой эффект, на наш взгляд, обусловлен малым значением ширины запрещенной зоны (0,01 эВ) и высокой плотностью электронных состояний в зоне проводимости, которую создают примесные энергетические уровни, что способствует изменению проводимости материала при конечных температурах.

Результаты расчета компоненты тензора эластопроводимости металлических и полупрово-



дниковых ОУНТ с различными концентрациями донорных дефектов в кристаллической решетке представлены в табл. 3 и 4.

Таким образом, включения донорных примесей в структуру ОУНТ не изменяет физические свойства наночастиц, а способствует лишь некоторым качественным изменениям в зонной структуре, а именно небольшому сдвигу валентной зоны без изменений величины запрещенной щели в спектре. Поэтому тензор эластопроводимости металлических ОУНТ не зависит от их диаметра, а, как и было замечено ранее, увеличивается с растяжением и уменьшается со сжатием. Такой характер поведения пьезорезистивной константы наблюдается для любой концентрации атомов азота.

У полупроводниковых ОУНТ тензор эластопроводимости зависит от их геометрических характеристик и увеличивается с ростом диаметра нанотрубок, в то время как его зависимость от вида и величины деформации и концентрации дефектов остается такой же, как и для ОУНТ с металлической проводимостью. ОУНТ (100, 0) также остается исключением при расчете пьезорезистивной константы. Компонента тензора M возрастает при сжатии ОУНТ и разных фиксированных значений концентраций дефектов.

Теоретически вычисленная величина тензора эластопроводимости для однослойных углеродных нанотрубок и ее зависимость от относительной деформации, полученная в работе, хорошо согласуется с экспериментальными данными для углеродных нанопленок [19], для многослойных углеродных нанотрубок [20] и для других материалов с аналогичным УНТ типом

проводимости, например для пленок поликристаллического кремния p -типа [3].

В заключение сформулируем основные результаты и выводы проведенного исследования.

В работе проведено теоретическое исследование пьезорезистивных характеристик ОУНТ двух структурных модификаций: «arm-chair» и «zig-zag» типов, допированных точечными донорными и акцепторными дефектами замещения.

В рамках модели Хаббарда в приближении «Хаббард-I» произведен расчет зонной структуры, проанализированы изменение пьезорезистивных констант в зависимости от величины внешней деформации сжатия и растяжения, а также влияние кулоновской корреляции.

В рамках модели Андерсона получен энергетический спектр примесных ОУНТ разного структурного типа и диаметра, изучено его качественное изменение в зависимости от концентрации донорных и акцепторных дефектов.

Осуществлен аналитический расчет тензора эластопроводимости примесных ОУНТ, исследована его зависимость от числа точечных дефектов, типа примеси, величины и вида внешней деформации. Дано теоретическое физическое обоснование полученным зависимостям и эффектам, проведено сравнение с литературными данными.

Полученные в работе результаты могут быть использованы для практической идентификации ОУНТ и при количественной калибровке наноэлектромеханических устройств на базе ОУНТ, таких, как пьезорезистивные сенсоры и датчики давления.

Работа выполнена в соответствии с грантом РФФИ № 13–03–97108 и 14–02–31801.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бир Г.Л., Пикус Г.Е. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. М.: Наука, 1972. 584 с.
2. Wang S., Chung D.D.L. Piezoresistivity in Silicon Carbide Fibers // Journal of Electroceramics. 2003. Vol. 10. № 3. P. 147–152.
3. Гридчин В.А., Любимский В.М. Пьезосопротивление в пленках поликристаллического кремния p -типа // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. № 8. С. 1013–1017.
4. Дина М. Полупроводниковые тензодатчики. М.: Энергия, 1968. 215 с.
5. Ильинска, Л.С., Подмарков А.Н. Полупроводниковые тензодатчики М.: Энергия. 1966. 118 с.
6. Дьячков П.Н. Электронные свойства и применение нанотрубок. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2010. 488 с.
7. Roman C., Helbling Th., Hierold Ch. Single walled carbon nanotubes sensor concepts. In book: Springer Handbook of Nanotechnology. Berlin, Heidelberg: Springer, 2010. P. 403–425.
8. Yang L., Han J. Electronic structure of deformed carbon nanotubes // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 85. №1. С. 154–157.

9. **Hu N.A., Karube Y., Fukunaga H.** Strain Sensor from a Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposite // Proc. of the the IUTAM Sympos. on Multi-Functional Material Structures and Systems. 2008. P. 77–86.

10. **Bai, H.L., Li W.J., Chow W.** A carbon nanotube sensor for wall shear stress measurement. // Experiments in Fluids. 2010. Vol. 48. № 4. P. 679.

11. **Елецкий А.В.** Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе // Успехи физических наук. 2007. Т. 177. № 3. С. 233–274.

12. **Cullinan M.A., Michael M.A., Culpepper M.L.** Carbon nanotubes as piezoresistive microelectromechanical sensors: Theory and experiment // Physical Review B. 2010. Vol. 82, №11. P. 115428 (1 6).

13. **Изюмов Ю.А., Чашин Н.И., Алексеев Д.С.** Теория сильно коррелированных систем. Метод производящего функционала. М.: Изд-во «Регулярная и хаотическая динамика», 2006. 384 с.

14. **Мурзашев А.И.** Исследование углеродных наносистем в модели Хаббарда // Письма в ЖЭТФ. 2009.

Т. 135. Вып. 1. С. 122–133.

15. **Ляпкосова О.С., Лебедев Н.Г.** Пьезорезистивный эффект в однослойных углеродных нанотрубках // Физика твердого тела. 2012. Vol. 54, № 7. С. 1412–1416.

16. **Тябликов С.В.** Методы квантовой теории магнетизма. М.: Наука, 1975. 528 с.

17. **Степанов Н.Ф.** Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир, 2001. 519 с.

18. **Лебедева О.С., Лебедев Н.Г.** Влияние деформаций растяжения и сжатия на пьезорезистивность углеродных нанотрубок и графеновых нанолент // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. 2014. № 1. С. 26–34.

19. **Yong Li., Wanlu Wang, Kejun Liano, Chenguo Hu.** Piezoresistive effect in carbon nanotube films // Chinese Science Bulletin. 2003. Vol. 48, № 2. P. 125–127.

20. **Mohamed N.M., Kou L.M.** Piezoresistive effect of aligned multiwalled carbon nanotubes array // J. Appl. Sci. 2011. Vol. 11. P. 1386–1390.

REFERENCES

1. **Bir G.L., Pikus G.Ye.** Simmetriya i deforma *T*Slonnue efekty v poluprovodnikakh. М.: Nauka, 1972. 584 s. (rus.)

2. **Wang S., Chung D.D.L.** Piezoresistivity in Silicon Carbide Fibers. *Journal of Electroceramics*. 2003. Vol. 10. № 3. P. 147–152.

3. **Gridchin, V.A., Lyubimskiy V.M.** Pyezosoprotivlenie v plenkah polikristallicheskogo kremniya r-tipa. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*. 2004. Т. 38, № 8. S. 1013–1017. (rus.)

4. **Dina M.** Poluprovodnikovyye tenzodatchiki. М.: Energiya, 1968. 215 s. (rus.)

5. **Ilinskaya L.S., Podmarkov A.N.** Poluprovodnikovyye tenzodatchiki. М.: Energiya. 1966. 118 s. (rus.)

6. **Dyachkov P.N.** Elektronnye svoystva i primeneniye nanotrubok. М.: BINOM, Laboratoriya znaniy, 2010. 488 s. (rus.)

7. **Roman C., Helbling Th., Hierold Ch.** Single walled carbon nanotubes sensor concepts. In book «*Springer Handbook of Nanotechnology*». Berlin, Heidelberg: Springer, 2010. P. 403 425.

8. **Yang L., Han J.** Electronic structure of deformed carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 2000. Vol. 85, №1. P. 154–157.

9. **Hu N., Karube Y., Fukunaga H.** Strain Sensor from a Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposite. *Proc. of the the IUTAM Sympos. on Multi-Functional Material Structures and Systems*. 2008. P. 77–86.

10. **Bai H.L., Li W.J., Chow W.** A carbon nanotube sensor for wall shear stress measurement. *Experiments in Fluids*. 2010. Vol. 48. № 4. P. 679.

11. **Yeletskiy A.V.** Mekhanicheskiye svoystva uglerodnykh nanostruktur i materialov na ih osnove.

Uspekhi fizicheskikh nauk. 2007. Т. 177, № 3. S. 233–274. (rus.)

12. **Cullinan M.A., Michael M.A., Culpepper M.L.** Carbon nanotubes as piezoresistive microelectromechanical sensors: Theory and experiment. *Physical Review B*. 2010. Vol. 82, №11. P. 115428 (1 6).

13. **Izyumov Yu.A., Chashchin N.I., Alekseev D.S.** Teoriya silno korrelirovannykh sistem. Metod proizvodnyashchego funk *T*Slonala. М.: Izd-vo «Regulyarnaya i khatoticheskaya dinamika», 2006. 384 s. (rus.)

14. **Murzashhev A.I.** Issledovanie uglerodnykh nanosistem v modeli Habbarda. Pisma v ZhETF. 2009. Т. 135. Vyp. 1. S. 122–133. (rus.)

15. **Lyapkosova O.S., Lebedev N.G.** Pyezorezistivnyy effekt v odnosloynnykh uglerodnykh nanotrubkakh. *Fizika tverdogo tela*. 2012. Vol. 54, № 7. P. 1412–1416. (rus.)

16. **Tyablikov S.V.** Metody kvantovoy teorii magnetizma. М.: Nauka, 1975. 528 s. (rus.)

17. **Stepanov N.F.** Kvantovaya mekhanika i kvantovaya khimiya. М.: Mir, 2001. 519 s.

18. **Lebedeva O.S., Lebedev N.G.** Vliyanie rastyazheniya i szhatiya na pyezorezistivnost uglerodnykh nanotrubok i grafenovuykh nanolent. *Nauchno-tehnicheskiye vedomosti Sankt Peterburgskogo gosudarstvennogo politekhnicheskogo universiteta*. 2014. № 1. S. 26–34. (rus.)

19. **Yong Li, Wanlu Wang, Kejun Liano, Chenguo Hu.** Piezoresistive effect in carbon nanotube films. *Chinese Science Bulletin*. 2003. Vol. 48. № 2. P. 125–127.

20. **Mohamed N.M., Kou L.M.** Piezoresistive effect of aligned multiwalled carbon nanotubes array. *J. Appl. Sci*. 2011. Vol. 11. P. 1386–1390.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ЛЕБЕДЕВА Ольга Сергеевна — младший научный сотрудник Волгоградского государственного университета; 400062, Россия, г. Волгоград, Университетский проспект, д.100. E-mail: lyarkosovaolga@mail.ru

ЛЕБЕДЕВ Николай Геннадьевич — доктор физико-математических наук профессор Волгоградского государственного университета; 400062, Россия, г. Волгоград, Университетский проспект, д. 100. E-mail: lebedev.ng@mail.ru

AUTHORS

LEBEDEVA Olga S. — Volgograd State University. University avenue 100, Volgograd, 400062, Russia. E-mail: lyarkosovaolga@mail.ru

LEBEDEV Nikolay G. — Volgograd State University. University avenue 100, Volgograd, 400062, Russia. E-mail: lebedev.ng@mail.ru