

# Приборы на нанотрубках: Микроскопическая модель

К. А. Булашевич<sup>†</sup>, В. В. Роткин<sup>‡</sup>

<sup>†</sup> Санкт-Петербургский Государственный Технический Университет, Политехническая ул. 29, 195251, С-Петербург, Россия;

<sup>‡</sup> Beckman Institute, UIUC, 405 N.Mathews, Urbana, IL 61801, USA;

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Политехническая ул. 26, 194021, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: rotkin@uiuc.edu

Поступила в редакцию 16 января 2002 г.

Разработана микроскопическая модель электростатики приборов на основе нанотрубок. Показано, что квантовомеханический подход совпадает со статистическим расчетом в пределе тонкой нанотрубки, подвешенной над проводящим затвором на расстоянии, превышающем радиус нанотрубки. Получено замкнутое аналитическое выражение для молекулярной емкости прямой нанотрубки, а также нанотрубки с умеренной кривизной. Данный метод позволяет быстрый и точный расчет приборных параметров электромеханических систем и электронных приборов на основе нанотрубок.

PACS: 85.42.+m, 85.65.+h, 61.46.+w

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Высокая прочность, малое сопротивление поперечному изгибу, размер, сопоставимый с масштабом современных нанотехнологий, и уникальные электронные свойства углеродных нанотрубок являются хорошей предпосылкой для их использования в электромеханических системах на основе нанотрубок (nanotube electromechanical systems, NEMS).

Функционирование нанопинцета (nanotweezers) из двух многослойных нанотрубок, расстояние между которыми контролируется приложенным между ними напряжением, было экспериментально продемонстрировано в 2001 году [1]. В 2000 году была предложена идея создания ячейки памяти на базе двух перекрещенных нанотрубок [2].

Однако существующие модели и программы для расчета приборных характеристик электромеханических систем микронного масштаба не могут быть использованы для расчета NEMS без существенной модификации. С другой стороны, расчет электронных и электромеханических приборов на основе нанотрубок из первых принципов не представляется возможным. Таким образом, создание соответствующей физической модели является актуальной задачей. Континуальные приближения являются наиболее перспективными для моделирования таких приборов, так как они обеспечивают достаточный уровень точности с минимальными расчетными затратами. В данной работе нами предложена микроскопическая модель для описания электростатики NEMS, которая совместно с ранее разработанной параметризацией континуальной теории упругости для нанотрубок [3] и континуальной теорией ван дер Ваальсовского взаимодействия позволяет вывести основ-

ные уравнения для анализа работы приборов нанoeлектроники на основе нанотрубок.

Здесь мы ограничимся применением электростатической модели к анализу равновесного распределения носителей заряда на поверхности нанотрубки, требующегося для моделирования работы NEMS (рис.1). В NEMS форма нанотрубки определяется балансом электростатических и упругих сил, действующих на нее. При типичных для NEMS небольших изгибах упругие силы можно рассматривать в рамках одномерной континуальной модели [4]. Для нахождения электростатических сил необходимо рассчитать распределение заряда, скапливающегося на нанотрубке под действием приложенного напряжения, т.е. распределенную емкость. В настоящее время для описания проводящих нанотрубок используется классическая электростатика макроскопических проводников, а квантоворазмерные эффекты игнорируются. Данная работа заполняет этот пробел и дает оценку возникающих поправок. Емкость слабо изогнутой нанотрубки над плоским проводящим контактом (затвором) выражена через емкость металлического цилиндра такой же формы.

## 2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

В данной работе мы пренебрегаем всеми контактными явлениями на границе контакт – нанотрубка<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> В рамках используемой модели можно учесть разность работ выхода электрона из материала контакта и из нанотрубки,  $\Delta W = W_M - W_{NT}$ . При этом соотношение для  $E_0$  надо заменить на  $E_0(l) = \Delta W - e\phi^{act}(l)$ .

Во-вторых, мы пренебрегаем поперечной поляризацией нанотрубки и считаем плотность заряда зависящей только от  $l$  — в общем случае, криволинейной координаты вдоль оси нанотрубки<sup>2)</sup>.

Основным приближением является использование локального статистического соотношения между действующим потенциалом и плотностью заряда

$$\rho(l) = e \int_0^{E_0(l)} \nu(E) dE, \quad (1)$$

где  $E_0(l) = -e\phi^{act}(l)$  — уровень электронейтральности, отсчитанный от уровня Ферми бокового контакта.  $\phi^{act}(l)$  — действующий потенциал на оси нанотрубки, отсчитанный от потенциала бокового контакта,  $\nu(E)$  — плотность электронных (дырочных) состояний в нанотрубке, энергия  $E$  отсчитывается от уровня электронейтральности,  $e > 0$  — абсолютная величина заряда электрона. Эта модель была предложена Одинцовым и Токура для рассмотрения барьера Шоттки между контактом и нанотрубкой [5]. Так как при пренебрежении поперечной поляризацией нанотрубки плотность волновых функций электронов постоянна в кольцевом направлении, то во всех формулах под действующим потенциалом надо понимать его среднее по поперечному сечению нанотрубки.

Для проводящих нанотрубок вблизи уровня электронейтральности плотность состояний постоянна и равна  $\nu_M = \frac{8}{3\pi b\gamma_0}$ . Здесь  $b = 0.14$  нм и  $\gamma_0 = 2.7$  эВ — длина связи и прыжковый интеграл соответственно. Тогда при выполнении условия  $e|\phi^{act}| \leq \frac{3}{2}\gamma_0 \frac{b}{R}$ , где  $R$  — радиус нанотрубки, имеет место линейная зависимость плотности заряда от действующего потенциала

$$\rho(l) = -e^2\nu_M\phi^{act}(l) \quad (2)$$

Произведение плотности состояний на квадрат заряда электрона является безразмерным параметром нашей задачи  $e^2\nu_M = 3.2$ .

Выражение (1) написано в приближении нулевой температуры. Однако, так как плотность состояний постоянна, формула (2) верна для температур, при которых можно пренебречь температурным возбуждением носителей в следующую подзону.

С целью проверки статистической модели нами было рассчитано распределение заряда на прямой нанотрубке типа "armchair" конечной длины путем самосогласованного решения уравнений Пуассона и Шредингера. Уравнение Шредингера решалось

в приближении сильной связи [6]. Полученная плотность заряда совпала с рассчитанной по статистической модели с точностью до квантовых биений, связанных с конечностью длины нанотрубки (рис.2). Аналогичные биения наблюдались экспериментально [7].

### 3. ПОЛУБЕСКОНЕЧНАЯ ПРЯМАЯ НАНОТРУБКА НАД ПЛОСКИМ КОНТАКТОМ

Рассмотрим однослойную нанотрубку, расположенную параллельно плоскому контакту на высоте  $h$  (рис.1). Между боковым и нижним контактами приложено напряжение  $V$ . Мы будем отсчитывать действующий потенциал от потенциала бокового контакта. Тогда потенциал нижнего контакта будет равен  $-V$ , а плотность заряда на нанотрубке будет положительна.

Функция Грина  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  для области, ограниченной двумя перпендикулярными плоскостями, записывается как сумма потенциалов пробного единичного заряда и трех зарядов изображения. Запишем действующий потенциал в виде

$$\phi^{act}(\mathbf{r}) = \phi^{ext}(\mathbf{r}) + 4\pi \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \quad (3)$$

Первый член — это потенциал, создаваемый двумя контактами при приложенном напряжении  $V$  в отсутствие нанотрубки. Интегрируя уравнение Пуассона для двух перпендикулярных контактов, получим это слагаемое в виде:

$$\phi^{ext}(\mathbf{r}) = \phi^{ext}(x, z) = -V \frac{2}{\pi} \arctan\left(\frac{z}{x}\right) \quad (4)$$

Второй член — это потенциал, создаваемый зарядом нанотрубки и зарядами изображения. Подставляя выражение (3) в уравнение (2) и учитывая, что плотность заряда нанотрубки зависит только от  $z$ , получаем интегральное уравнение относительно линейной плотности заряда

$$\frac{\rho(z)}{e^2\nu_M} + \int_0^\infty F(z, z')\rho(z')dz' = -\phi^{ext}(z) \quad (5)$$

с ядром в виде одномерной функции Грина

$$F(z, z') = \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\pi}^\pi \int_{-\pi}^\pi 4\pi G((z, R, \alpha), (z', R, \alpha')) d\alpha d\alpha' \quad (6)$$

где  $\alpha, \alpha'$  — угловые координаты точек  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{r}'$  в цилиндрической системе координат, связанной с нанотрубкой. Величина  $F(z, z')$  равна энергии экранированного кулоновского взаимодействия двух однородно

<sup>2)</sup> Относительная поправка к емкости, связанная с поперечной поляризацией, имеет порядок  $\frac{R^2}{4h^2} \frac{1}{\log(\frac{2h}{R})} \ll 1$ .

заряженных колец радиуса  $R$ , являющихся поперечными сечениями нанотрубки на расстоянии  $z$  и  $z'$  от бокового контакта (рис.1). В формуле (6) произведено усреднение по углам  $\alpha$  и  $\alpha'$ , так как в выражении (2) под действующим потенциалом понимается его среднее по поперечному сечению нанотрубки.

Если расстояния до бокового контакта  $z, z'$  много больше высоты  $h$ , то вклад зарядов изображения в боковом контакте в одномерную функцию Грина будет порядка  $\frac{2h^2}{(z+z')^3}$  и им можно пренебречь по сравнению с влиянием заряда изображения в нижнем контакте. Тогда ядро зависит только от разности координат  $\Delta z = z - z'$  и ведет себя следующим образом

$$F(z, z') = \frac{2}{\pi \Delta z} K \left( -\frac{4R^2}{|\Delta z|^2} \right) - \frac{1}{\sqrt{(\Delta z)^2 + 4h^2}} \approx \begin{cases} \frac{1}{\pi R} \log \left( \frac{8R}{\Delta z} \right), & \Delta z \ll R, \\ \frac{1}{\Delta z}, & R \ll \Delta z \ll 2h, \\ \frac{2h^2}{(\Delta z)^3}, & z \gg 2h \end{cases} \quad (7)$$

где  $K$  — полный эллиптический интеграл первого рода. Найдем теперь асимптотическое значение плотности заряда при  $z \rightarrow \infty$ . Правая часть уравнения (5) обратится в приложенное напряжение  $V$ , а плотность заряда будет равна

$$\rho_\infty = -\phi_\infty^{ext} c_\infty \approx V c_\infty^{met} \left( 1 - \frac{c_\infty^{met}}{e^2 \nu_M} \right) \quad (8)$$

где  $c_\infty = \left( \frac{1}{e^2 \nu_M} + \frac{1}{c_\infty^{met}} \right)^{-1}$  — молекулярная емкость (atomistic capacitance) нанотрубки и введено обозначение

$$c_\infty^{met} = \left( \int_{-\infty}^{\infty} F(\Delta z) d\Delta z \right)^{-1} = \frac{1}{2 \log \left( \frac{2h}{R} \right)} \quad (9)$$

для емкости единицы длины бесконечного металлического цилиндра радиуса  $R$ , расположенного параллельно плоскому проводящему контакту на высоте  $h$ . Таким образом, относительная поправка к классической емкости будет  $-\frac{c_\infty^{met}}{e^2 \nu_M}$ , что для типичных значений  $h = 5$  нм и  $R = 0.67$  нм (нанотрубка "armchair"[10,10]) составит 8%. Поправка к емкости обратно пропорциональна плотности состояний нанотрубки, так что для многослойных нанотрубок она будет обратно пропорциональна числу слоев. От отношения радиуса нанотрубки к расстоянию до контакта поправка к емкости зависит слабо — логарифмически.

Для прямой полубесконечной нанотрубки можно аналогично работе [5] найти фурье-компоненты

плотности заряда аналитически (см.Приложение), однако для искривленной нанотрубки невозможно получить решение в замкнутой форме. Вдали от бокового контакта плотность заряда меняется медленно по сравнению с одномерной функцией Грина. Поэтому для приближенного нахождения зависимости плотности заряда от расстояния до бокового контакта можно в уравнении (5) вынести плотность заряда из-под знака интеграла. В результате получаем приближенное выражение, описывающее характер приближения плотности заряда к ее асимптотическому значению  $\rho_\infty$  (см.Приложение)

$$\rho(z) \approx -c_\infty \phi^{ext}(z) \quad (10)$$

Для оценки, применимой в инженерных расчетах характеристик электронных и электромеханических приборов на нанотрубках, мы предлагаем разбиение нанотрубки конечной длины на три области: (i) приконтактная область, где нужно учитывать экранирующее влияние зарядов изображения в боковом контакте, (ii) центральная область, где плотность заряда определяется экранирующим влиянием зарядов изображения в нижнем контакте (затворе) и (iii) концевая область (только для нанотрубки со свободным краем), где происходит увеличение плотности заряда по сравнению с центральной областью.

Для прямой однослойной нанотрубки, например, плотность заряда ведет себя следующим образом — линейно растет вблизи бокового контакта на длине порядка  $h$ , потом асимптотически гиперболически приближается к значению  $\rho_\infty$  и снова растет на длине порядка  $R$  вблизи конца нанотрубки (рис.2). Тогда компонента электрического поля вдоль оси нанотрубки равна  $\frac{c_\infty V}{e^2 \nu_M h}$  в приконтактной области и быстро убывает как  $\frac{c_\infty V}{e^2 \nu_M h} \frac{h^2}{z^2}$  в центральной области. Данное приближение позволяет быстрое вычисление кулоновских сил при моделировании NEMS.

#### 4. ИСКРИВЛЕННАЯ НАНОТРУБКА КОНЕЧНОЙ ДЛИНЫ

Пусть форма оси нанотрубки задана функцией  $\mathbf{r}(l)$ . Линейная плотность заряда на нанотрубке определяется уравнением

$$\frac{\rho(l)}{e^2 \nu_M} + \int_0^L F(l, l') \rho(l') dl' = -\phi^{ext}(\mathbf{r}(l)) \quad (11)$$

где  $L$  — длина нанотрубки, а одномерная функция Грина  $F(l, l')$  аналогично выражению (6) равна энергии экранированного кулоновского взаимодействия

двух однородно заряженных колец, являющихся поперечными сечениями нанотрубки на длине  $l$  и  $l'$  соответственно.

Переходя к интегрированию по  $dz'$  и вводя функцию  $F_1(z, z') = F(l, l')\sqrt{1 + h'(z')^2}$ , где  $h(z)$  есть  $x$ -координата малого элемента нанотрубки в зависимости от расстояния до бокового контакта, получаем уравнение для плотности заряда в форме, аналогичной (5)

$$\frac{\rho(z)}{e^2\nu_M} + \int_0^\infty F_1(z, z')\rho(z')dz' = -\phi^{ext}(h(z), z) \quad (12)$$

Найдем теперь приближенное решение уравнения (12) для деформированной нанотрубки. Пусть исходно нанотрубка была расположена параллельно нижнему контакту на высоте  $h_0$  и слегка изогнулась под действием электростатических сил. Представим высоту нанотрубки над нижним контактом, ядро уравнения (12) и плотность заряда в виде

$$h = h_0 + \delta h \quad F_1 = F_0 + \delta F \quad \rho = \rho_0 + \delta \rho \quad (13)$$

где  $F_0, \rho_0$  - ядро уравнения и плотность заряда для прямой нанотрубки на высоте  $h_0$ . Отметим, что для изгиба вниз  $\delta F < 0$ , так как экранирующие заряды изображения в нижнем контакте станут ближе. Тогда, полагая изгиб нанотрубки малым, получим следующее уравнение для поправки  $\delta \rho$

$$\begin{aligned} \frac{\delta \rho(z)}{e^2\nu_M} + \int_0^\infty F_0(z, z')\delta \rho(z')dz' = \\ = - \int_0^\infty \delta F(z, z')\rho_0(z')dz' - \frac{\partial \phi^{ext}}{\partial h} \delta h \end{aligned} \quad (14)$$

Как указывалось выше, в центральной области прямой нанотрубки плотность заряда растет очень медленно, стремясь к  $\rho_\infty$ . Тогда для центральной области нанотрубки в правой части уравнения (14) можно вынести  $\rho_0 \approx \rho_\infty$  из-под знака интеграла в силу быстрого убывания  $\delta F$ . Далее, в интеграле в левой части уравнения (14) функция  $F_0(z, z')$  имеет логарифмическую особенность при  $z = z'$  и быстро убывает при  $|z - z'| > 2h$  (см. формулу (7)). Так как мы предполагаем изгиб малым, а емкость зависит от высоты логарифмически, то изменение плотности заряда будет плавной функцией координаты  $z$ . Тогда и в левой части уравнения (14) мы можем вынести изменение плотности заряда из-под знака интеграла. Вводя обозначение  $E_x^{ext} = -\frac{\partial \phi^{ext}}{\partial h}$ , получаем следующее выражение для поправки к плотности заряда

$$\delta \rho(z) = -V c_\infty^2 \int_0^\infty \delta F(z, z')dz' + c_\infty E_x^{ext} \delta h \quad (15)$$

Таким образом, емкость изогнутой нанотрубки будет равна

$$c(z) = c_\infty - c_\infty^2 \int_0^\infty \delta F(z, z')dz' + \frac{1}{V} c_\infty E_x^{ext} \delta h \quad (16)$$

При устремлении плотности состояний  $\nu_M$  к бесконечности наша задача сводится к нахождению удельной емкости металлического цилиндра такой же формы, как и нанотрубка. Находя приближенное решение уравнения (12) для изогнутого металлического цилиндра, получаем

$$c^{met}(z) = c_\infty^{met} - c_\infty^{met2} \int_0^\infty \delta F(z, z')dz' + \frac{1}{V} c_\infty^{met} E_x^{ext} \delta h \quad (17)$$

Сравнивая выражения (16) и (17), используя выражение (8) для  $c_\infty$  и сохраняя лишь главный член в поправке к емкости, получаем связь между емкостью изогнутой нанотрубки и емкостью изогнутого металлического цилиндра, обобщающую выражение (8)

$$c(z) \approx c^{met}(z) \left( 1 - \frac{c^{met}(z)}{e^2\nu_M} \right) \quad (18)$$

Таким образом, мы нашли простое соотношение между емкостью слабо изогнутой нанотрубки и емкостью металлического цилиндра такой же формы.

Результаты нашего расчета позволяют сформулировать следующие принципы моделирования электростатики электромеханических и электронных наноприборов на основе углеродных однослойных и многослойных нанотрубок: (1) существует линейная связь между равновесной одномерной линейной плотностью заряда на поверхности трубки и внешним потенциалом с коэффициентом пропорциональности, который мы далее называем молекулярной емкостью нанотрубки; (2) молекулярная емкость нанотрубки определяется не только собственными свойствами материала (плотностью состояний на уровне Ферми), но и геометрией прибора в целом (расстоянием до затвора для NEMS), что связано с особенностями экранирования заряда в одномерной системе; (3) молекулярная емкость нанотрубки может быть аналитически выражена через классическую емкость металлического цилиндра *такой же* формы и плотности состояний в нанотрубке; данное выражение справедливо в диапазоне напряжений, не превышающих нескольких Вольт для однослойной нанотрубки, и для умеренных деформаций, также не вносящих изменений в электронную структуру трубки; (4) полученные выражения позволяют достаточно точный расчет электростатических сил в NEMS без вычислительных трудностей. Дальнейшее

обобщение теории на случай неравновесной плотности заряда позволяет выписать уравнения для анализа работы электронных приборов на нанотрубках.

Работа была частично поддержана грантом CRI of UIUC (University of Illinois at Urbana-Champaign). Работа В.В.Р. была частично поддержана грантами DoE No. DE-FG02-01ER45932 и РФФИ No. 00-15-96812. К. А. Б. благодарен Бекмановскому Институту и лично Н. Алуре за возможность проведения исследований в UIUC.

### А. ЗАМКНУТОЕ ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ ПЛОТНОСТИ ЗАРЯДА НА ПРЯМОЙ ПОЛУБЕСКОНЕЧНОЙ НАНОТРУБКЕ

Формально влияние зарядов изображения в боковом контакте можно учесть следующим образом. Продолжим плотность заряда  $\rho$  и внешний потенциал  $\phi^{ext}$  в полупространство  $z < 0$  нечетным образом. Тогда уравнение (5) можно переписать в виде

$$\frac{\rho(z)}{e^2\nu_M} + \int_0^\infty F_2(z, z')\rho(z')dz' = -\phi^{ext}(z) \quad (19)$$

где ядро  $F_2$  не содержит слагаемых, соответствующих зарядам изображения в боковом контакте.

$$F_2(z, z') = \frac{2}{\pi|z - z'|} K\left(-\frac{4R^2}{|z - z'|^2}\right) - \frac{1}{\sqrt{(z - z')^2 + 4h^2}} \quad (20)$$

Так как для бесконечной прямой нанотрубки ядро  $F_2$  зависит только от разности координат  $\Delta z = z - z'$ , то преобразование Фурье переводит интегральное уравнение (19) в алгебраическое. Тогда точное решение уравнения (19) в  $k$ -пространстве имеет вид

$$\rho_k = -\frac{\phi_k^{ext}}{\frac{1}{e^2\nu_M} + 2\pi F_{2k}} \quad (21)$$

где  $\phi_k^{ext}$ ,  $F_{2k}$  - фурье-компоненты внешнего потенциала и ядра, соответственно

$$\phi_k^{ext} = -i \frac{e^{-|k|h}}{\pi k} V \quad (22)$$

$$F_{2k} = \frac{1}{\pi} (I_0(kR)K_0(kR) - K_0(2hk)) \quad (23)$$

где  $I_0, K_0$  — модифицированные функции Бесселя нулевого порядка [8]. Аппроксимация (10) получается из (21) путем замены фурье-компоненты ядра  $F_{2k}$  на ее значение при нулевом волновом векторе  $F_{20} = \frac{1}{\pi} \log\left(\frac{2h}{R}\right)$ . Так как фурье-компоненты внешнего потенциала  $\phi_k^{ext}$  быстро убывают с ростом волнового вектора, полученная аппроксимация довольно точна.

### Список литературы

1. S. Akita, Y. Nakayama, S. Mizooka, et al., Appl. Phys. Lett. **79**, 1691 (2001).
2. T. Rueckes, K. Kim, E. Joselevich, et al., Science, **298**, 94 (2000).
3. M. Dequesnes, S. V. Rotkin, N. R. Aluru, Nanotechnology (to appear in Feb. 2002).
4. M. Dequesnes, S. V. Rotkin, N. R. Aluru, Int. Journal of Computational Electronics (to appear in April 2002).
5. A. A. Odintsov, Y. Tokura, Journal of Low Temperature Physics, **118**, 509 (2000).
6. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund, Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Academic Press, 1996.
7. L. C. Venema, J. W. G. Wildoer, J. W. Janssen, et al., Science **283**, 52 (1999).
8. Справочник по специальным функциям с формулами, графиками и математическими таблицами, под редакцией М. Абрамовица и И. Стиган, Москва "Наука", 1979 (Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables, edited by M. Abramowitz and I. Stegun, National Bureau of Standards (USA), 1964).

Рис.1. Схема электромеханического прибора на основе нанотрубки. Пунктиром показан заряд изображения в нижнем контакте (затворе)

Рис.2. Зависимость линейной емкости прямой нанотрубки (в единицах  $c_\infty$ ) от расстояния до бокового контакта (в нм). Результаты квантовомеханического расчета (сплошная кривая) сдвинуты вверх, так как они совпадают со статистическим расчетом (штрих-пунктир) с точностью до осцилляций (см. текст). Пунктиром показана аппроксимация (10). Высота нанотрубки 5 нм, радиус 0.67 нм, длина 50 нм



