

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

«Волгоградский государственный университет»

Кафедра теоретической физики и волновых процессов



Эластопроводимость графеновых нанолент в условиях малых пластических деформаций

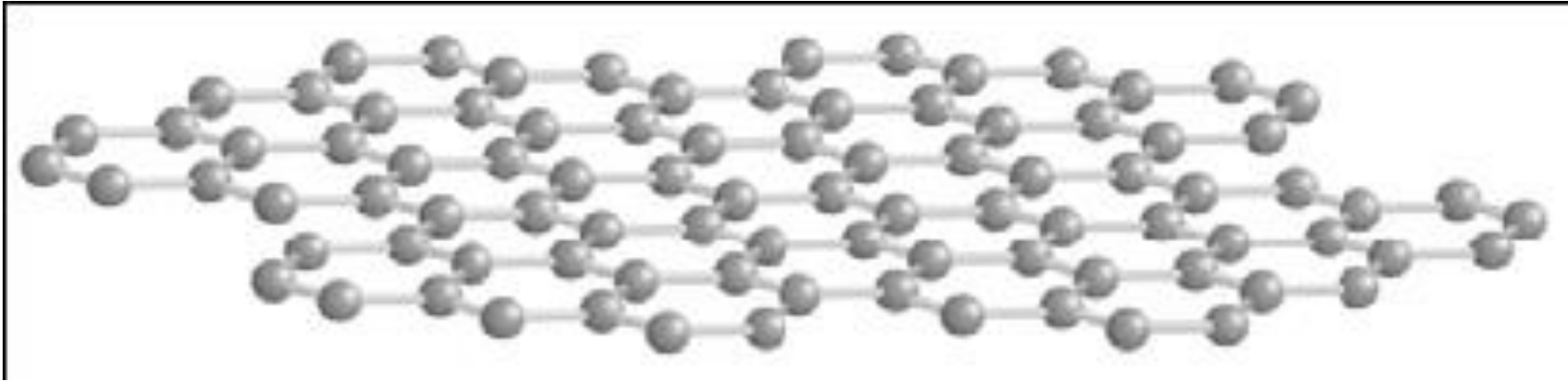
А.В. Аланкина, О.С. Лебедева, Н.Г. Лебедев

Международная научно-практическая конференция

«Материаловедение, формообразующие
технологии и оборудование 2023»

(ICMSSTE 2023)

2004 г. Открытие графена



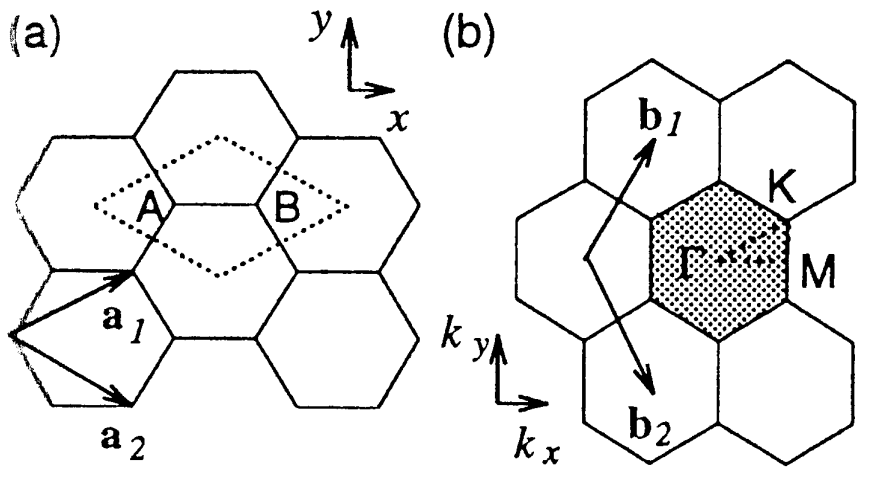
● **Авторы:** *K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov*

● **Организации:** *University of Manchester (Великобритания), Institute of Microelectronics Technology (Черноголовка, Россия)*

● **Статья** “*Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*» опубликована в *Science 306, p. 666 (22 October 2004)*

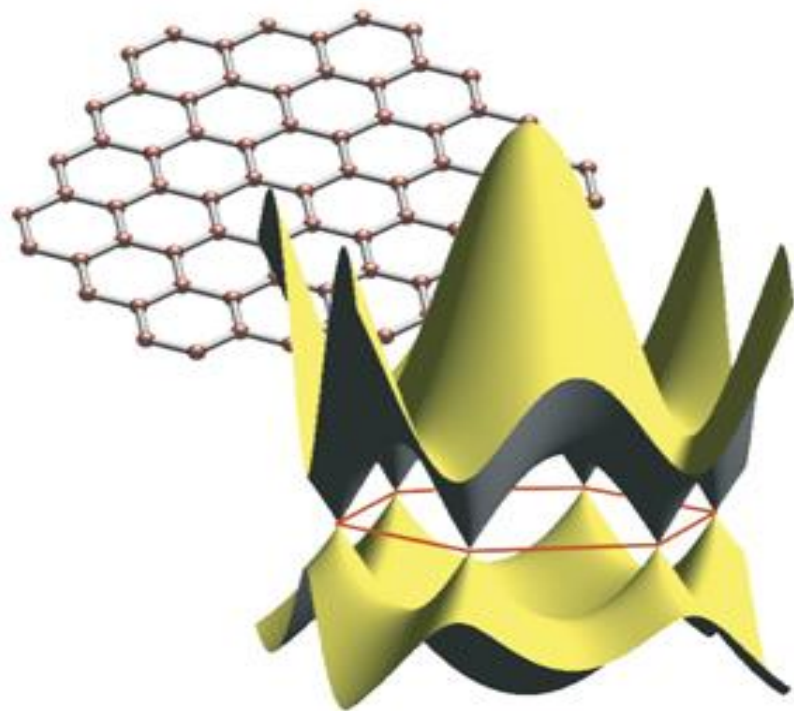
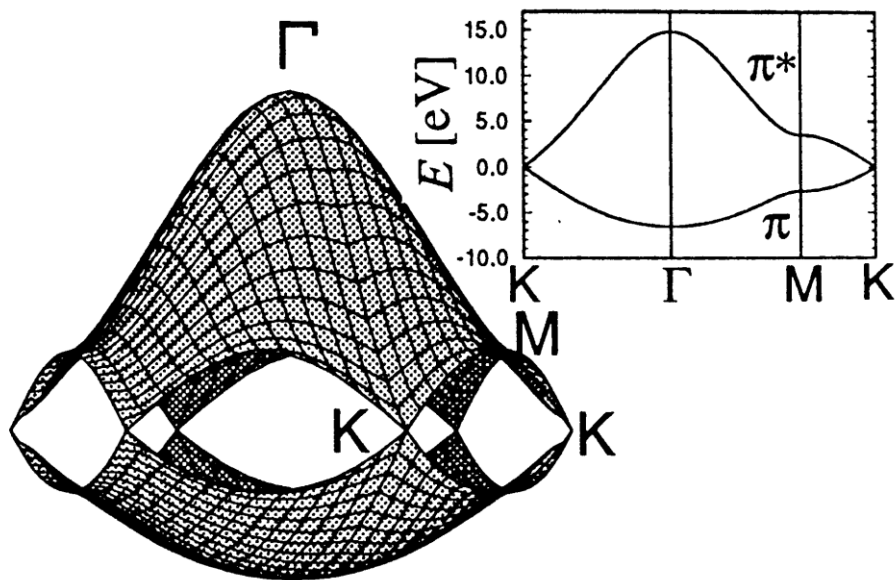
● **Нобелевская премия по физике 2010 г.** *К.С. Новоселов и А.К. Гейм.*

Зонная структура графена

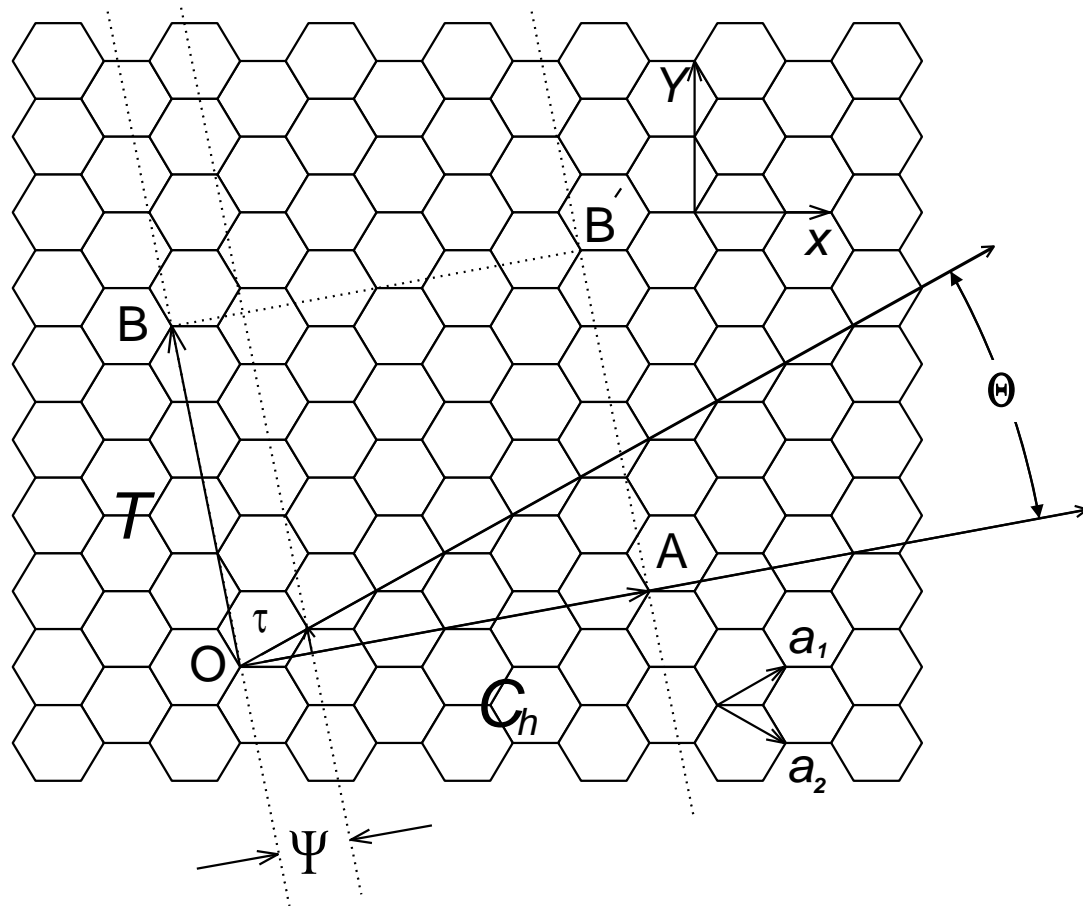


$$\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} a, \frac{a}{2} \right), \quad \vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} a, -\frac{a}{2} \right),$$

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right), \quad \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right)$$



Структура и классификация



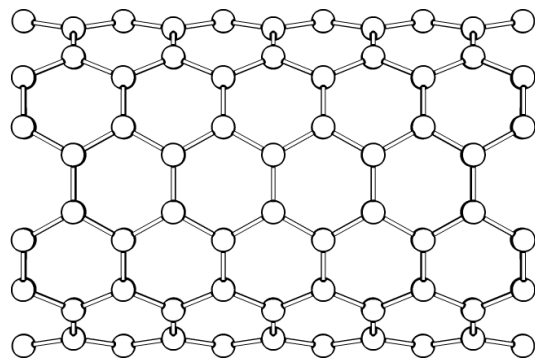
$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ – хиральный вектор, Θ – хиральный угол;

\mathbf{T} – вектор решетки одномерной элементарной ячейки;

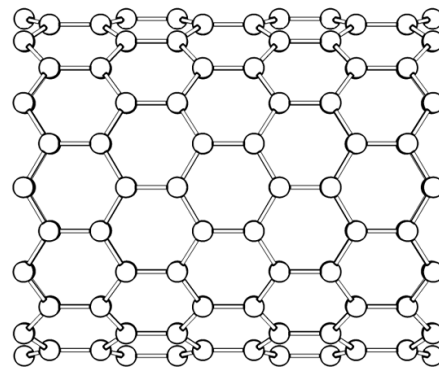
Ψ – угол вращения;

τ – вектор трансляции, задающий операцию симметрии $(\Psi|\tau)$.

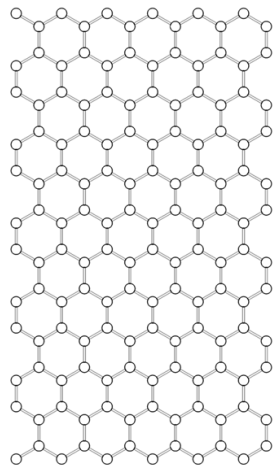
Графеновые наноленты



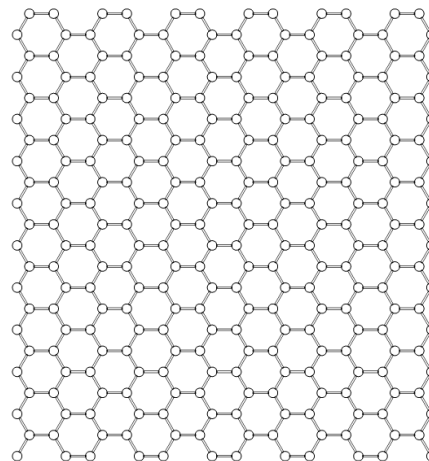
armchair nanotube (6,6)



zigzag nanotube(12,0)



12-armchair ribbon



6-zigzag ribbon

a)

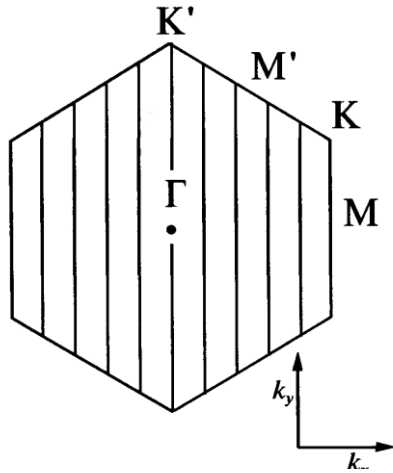
Сравнение обозначений однослойных нанотрубок и лент: а) слева – нанотрубка типа «кресло», индексы (6,6), справа - типа «зигзаг», индексы (12,0); б) слева – лента типа «кресло», индекс 12AGNR, справа – типа «зигзаг», индекс 12ZGNR. Стрелкой обозначено направление периодического изменения структур

b)

$$W = \begin{cases} \left(\frac{3}{2}N - 1\right)a \equiv W_z - \text{ширина зигзажной ленты} \\ \frac{\sqrt{3}}{2}(N - 1)a \equiv W_a - \text{ширина кресельной ленты} \end{cases}$$

Энергетический спектр графеновых нанолент

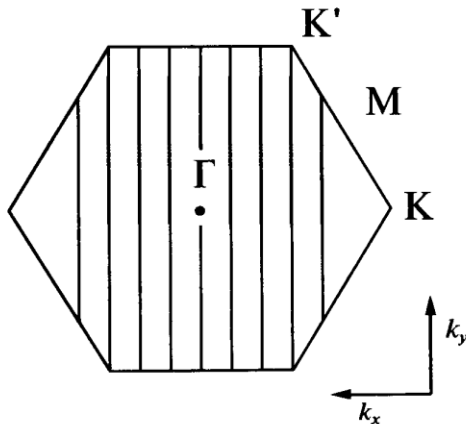
$$\varepsilon_0(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \left\{ 1 \pm 4 \cos\left(\frac{3k_x R_0}{2}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y R_0}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\sqrt{3}k_y R_0}{2}\right) \right\}^{1/2}$$



Для “zig-zag”:

$$3k_x R_0 = \frac{2\pi\nu_x}{N_x}, \quad \nu_x = 1, 2, \dots, N_x$$

$$-\frac{\pi}{\sqrt{3}} \leq k_y R_0 \leq \frac{\pi}{\sqrt{3}}$$



Для “arm-chair”:

$$\sqrt{3}k_y R_0 = \frac{2\pi\nu_y}{N_y}, \quad \nu_y = 1, 2, \dots, N_y$$

$$-\frac{\pi}{3} \leq k_x R_0 \leq \frac{\pi}{3}$$

Упругие свойства графена

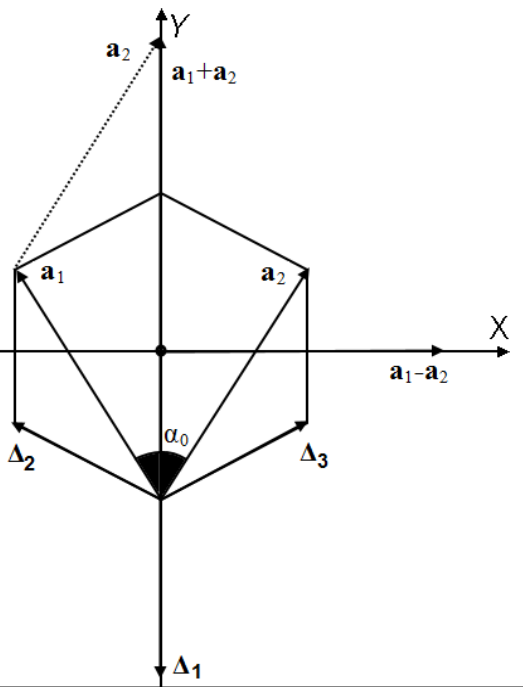
- Графен относят к изотропным линейным упругим материалам при малых деформациях, подчиняющимся закону Гука.
- Бездефектный графен имеет чрезвычайно высокие механические характеристики. Прочность ≈ 130 ГПа, $\delta_{\text{макс}} \approx 25\%$, модуль Юнга $E \approx 1000$ ГПа.
- При больших деформациях наблюдаются отклонения от линейности, начинает проявляться свойство текучести, которое моделируется добавкой квадратичного по деформации слагаемого к линейному закону Гука. Зависимость напряжения σ от деформации δ описывается двумя параметрами – линейным модулем упругости второго порядка E и нелинейным модулем упругости третьего порядка D (<0):

- $$\sigma = E\delta + D\delta^2$$

- Рассчитанная прочность и соответствующая деформация выражается как

$$\sigma_{\text{max}} = -E^2/4D, \quad \delta_{\text{max}} = -E/2D$$

Деформация элементарной ячейки



Для “zig-zag” NRs:

$$\mathbf{k}\mathbf{C}_h = 2\pi q, \quad \sqrt{3}k_x R_0 = \frac{2\pi q}{N_x}, \quad q=1,2,\dots,N_x \quad \mathbf{C}_h = N_y (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)$$

$$\alpha_0 = 60^\circ, \quad \nu = 0.19 \quad \Delta_1 = \Delta_2 = \Delta_3 = a_0(1 + \delta)$$

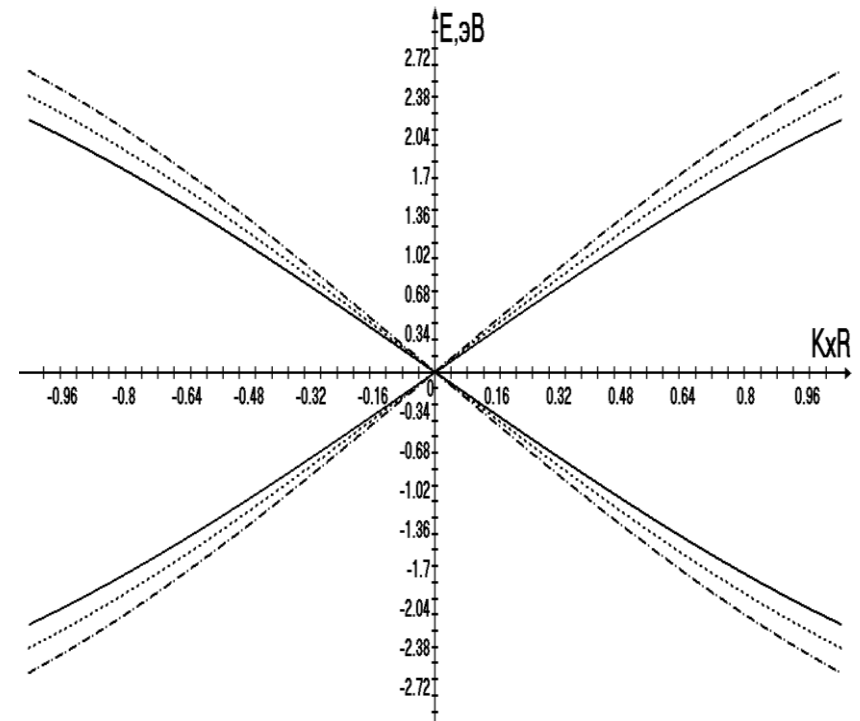
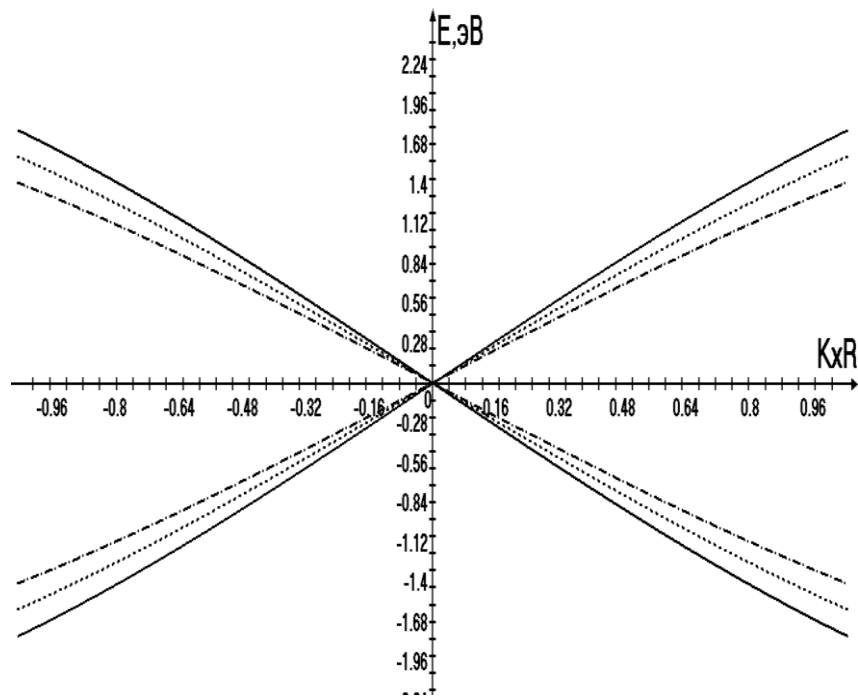
$$\varepsilon_z(\mathbf{k}) = \pm\gamma(\delta + \delta_{pl}) \left\{ 1 \pm 4 \cos \left[\frac{\sqrt{3}}{2} k_y R_0 (1 + \delta + \delta_{pl}) \right] \cos \left(\frac{\pi q}{n} \right) + 4 \cos^2 \left[\frac{\sqrt{3}}{2} k_y R_0 (1 + \delta + \delta_{pl}) \right] \right\}^{1/2}$$

Для “arm-chair” NRs :

$$\varepsilon_a(\mathbf{k}) = \pm\gamma(\delta + \delta_{pl}) \left\{ 1 \pm 4 \cos \left(\frac{\pi q}{n} \right) \cos \left[\frac{3}{2} k_x R_0 (1 + \delta + \delta_{pl}) \right] + 4 \cos^2 \left(\frac{\pi q}{n} \right) \right\}^{1/2}$$

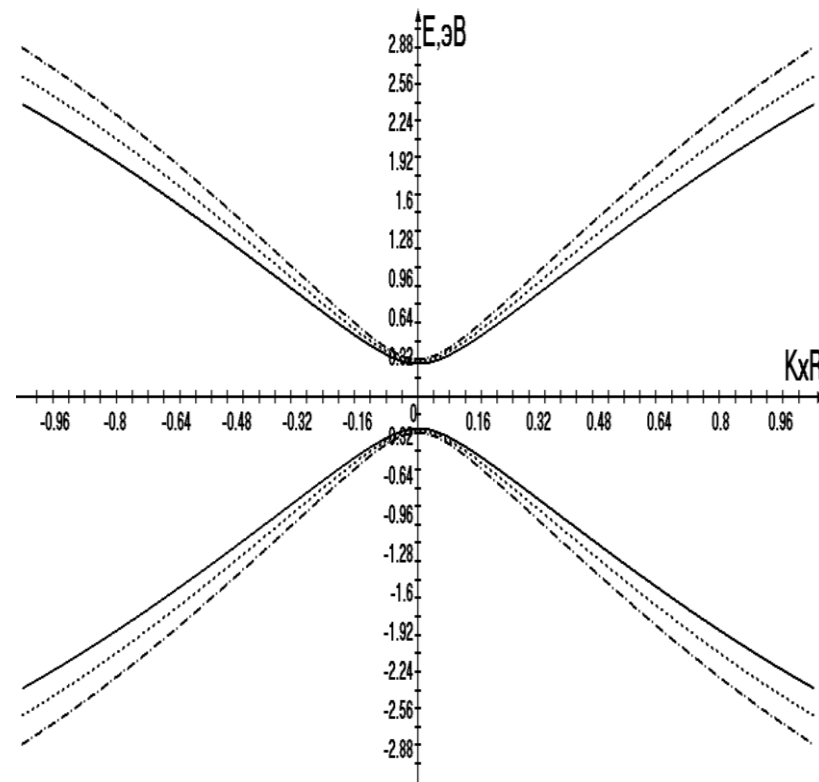
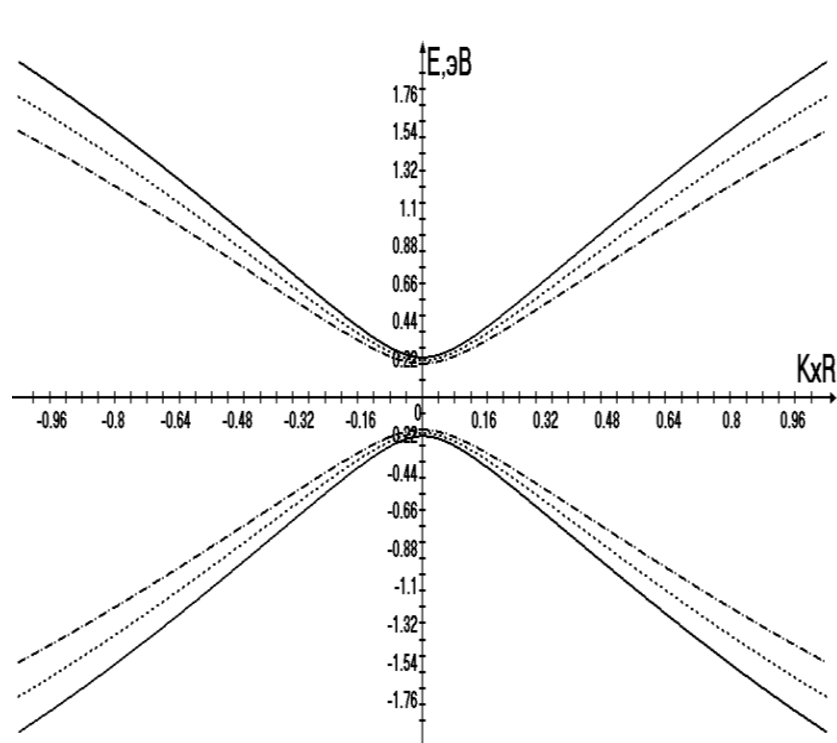
$$\mathbf{k}\mathbf{C}_h = 2\pi q, \quad 3k_y R_0 = \frac{2\pi q}{N_y}, \quad q=1,2,\dots,N_y \quad \mathbf{C}_h = N_x (\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2)$$

Зонная структура деформированных нанолент



Зонная структура проводящей наноленты 9Agm , деформированной сжатием (а) и расширением (б), для $\delta = 0.036, 0.071, 0.107$

Зонная структура деформированных нанолементов



Зонная структура полупроводниковой нанолементы 10Agm , деформированной сжатием (а) и расширением (б), для $\delta = 0.036, 0.071, 0.107$

Пьезорезистивность примесных углеродных наночастиц. Модель Андерсона

$$H = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} + \sum_{i\sigma} \varepsilon_i d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} + \sum_{ik\sigma} V_{ki} (a_{k\sigma}^+ d_{i\sigma} + d_{i\sigma}^+ a_{k\sigma}),$$

$$E(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \left[\varepsilon_l + \varepsilon_k \pm \sqrt{(\varepsilon_l - \varepsilon_k)^2 + 36|V(\delta)|^2 x} \right]$$

где $\varepsilon(\mathbf{k})$, эВ, – зонная структура идеальной (беспримесной) наноленты;

ε_l , эВ, – энергия электронов на дефекте;

$x = N_d/N$ – концентрация примесей (N – число элементарных ячеек в кристалле, N_d – количество дефектов);

$V_D(\delta)$, эВ, – потенциал гибридизации, который представляет собой матричный элемент энергии взаимодействия между электронами кристалла и точечного дефекта и является функцией относительной деформации δ .

Пьезорезистивность примесных углеродных наночастиц. Модель Андерсона

- Энергию электрона на дефекте можно оценить как разность потенциалов ионизации атомов примеси и кристаллита:

- $\varepsilon_l(N) = I_C - I_N = (11.22 - 14.48) \text{ эВ} = -3,26 \text{ эВ},$

- $\varepsilon_l(B) = I_C - I_B = (11.22 - 8.33) \text{ эВ} = 2,89 \text{ эВ}.$

- Зависимости прыжкового интеграла $\gamma(\delta)$ и потенциала гибридизации $V_{GrD}(\delta)$ от относительной деформации вычислялись методом теории функционала плотности с использованием обменно-корреляционного потенциала B3LYP в базисе атомных орбиталей STO-3G. Полученные численные значения зависимостей $\gamma(\delta)$ и $V_{GrD}(\delta)$ интерполировались следующими аналитическими выражениями:

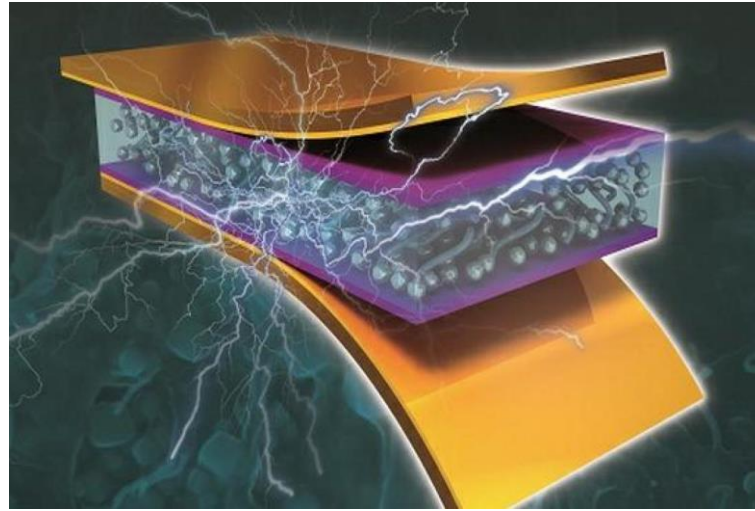
$$\gamma = \gamma_0 \exp(-2.0162R), \quad R = R_0(1 + \delta), \quad \gamma_0 = 47.4209 \text{ эВ},$$

$$V_{GrD} = V_0 \exp(-2.0150R), \quad V_0(B) = 53.3686 \text{ эВ}, \quad V_0(N) = 41.2744 \text{ эВ}.$$

- Величина относительной деформации растяжения (сжатия), использованная в расчётах, выбиралась равной $\delta = \pm 0.1, \pm 0.06, \pm 0.04, \pm 0.02, \pm 0.01$ при фиксированном значении $\delta_{pl} = 0.01$.

Пьезорезистивный эффект

Изменение электропроводности полупроводников, обусловленное деформацией



Тензор эластопроводимости двумерных кристаллических структур :

$$\frac{\Delta\sigma_{\alpha\beta}}{\langle\sigma\rangle} = M_{\alpha\beta\mu\nu} \cdot \delta_{\mu\nu}, \quad \langle\sigma\rangle = \frac{1}{2} Sp[\hat{\sigma}] = \frac{\sigma_{xx} + \sigma_{yy}}{2},$$

Продольная компонента тензора эластопроводимости:

$$M = \frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} \cdot \frac{1}{\delta},$$

Эластопроводимость графеновых нанолент в приближении малых пластических деформаций

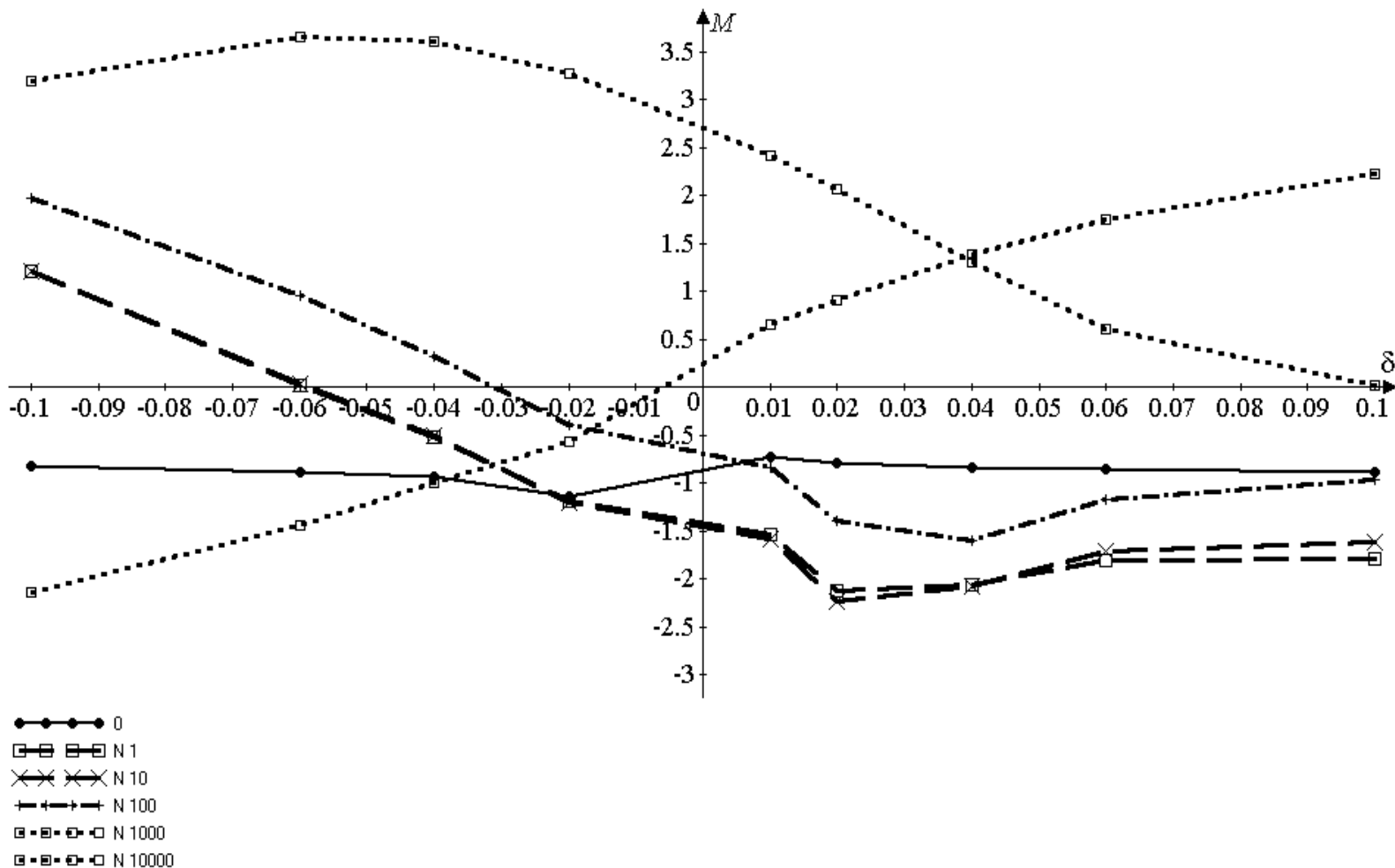


Рисунок 1а – Зависимость продольной компоненты $M(\delta)$ проводящих графеновых нанолент типа 9Arm от величины относительной деформации δ и концентрации а) донорных N и б) акцепторных V дефектов

Эластопроводимость графеновых нанолент в приближении малых пластических деформаций

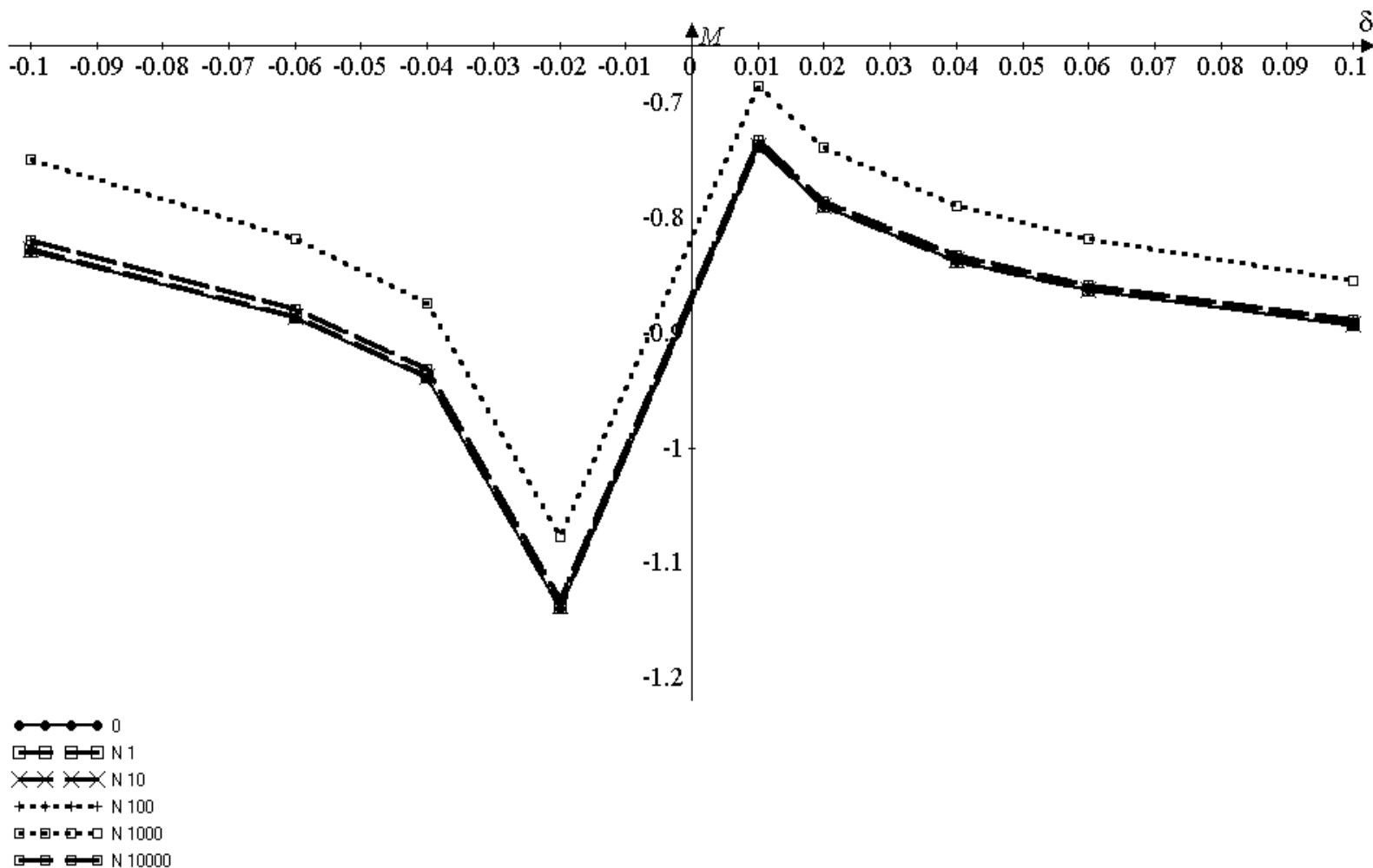


Рисунок 16 – Зависимость продольной компоненты $M(\delta)$ проводящих графеновых нанолент типа 9Arm от величины относительной деформации δ и концентрации а) донорных N и б) акцепторных V дефектов

Эластопроводимость графеновых нанолент в приближении малых пластических деформаций

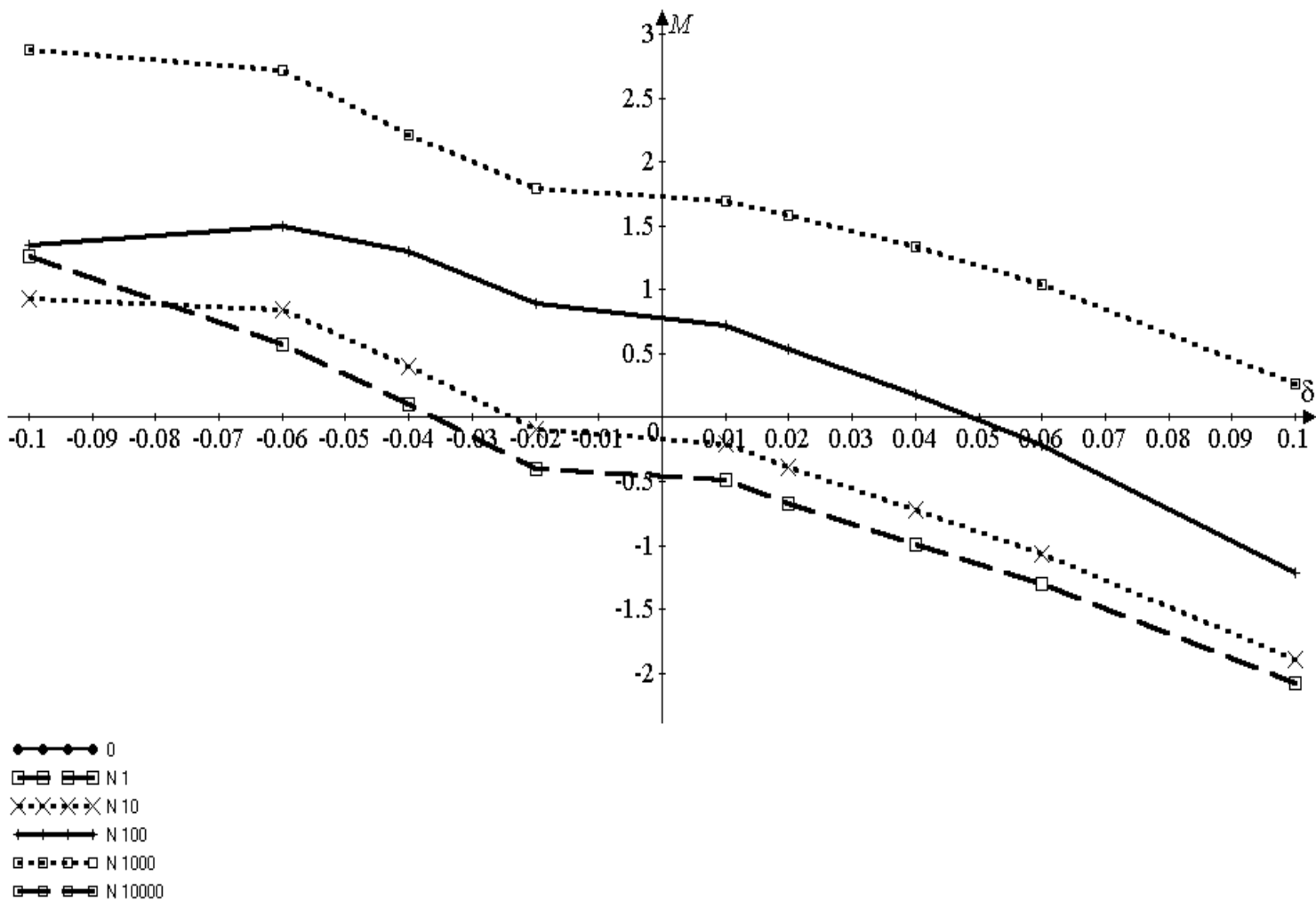


Рисунок 2а – Зависимость продольной компоненты $M(\delta)$ проводящих графеновых нанолент типа 10Arm от величины относительной деформации δ и концентрации а) донорных N и б) акцепторных V дефектов

Эластопроводимость графеновых нанолент в приближении малых пластических деформаций

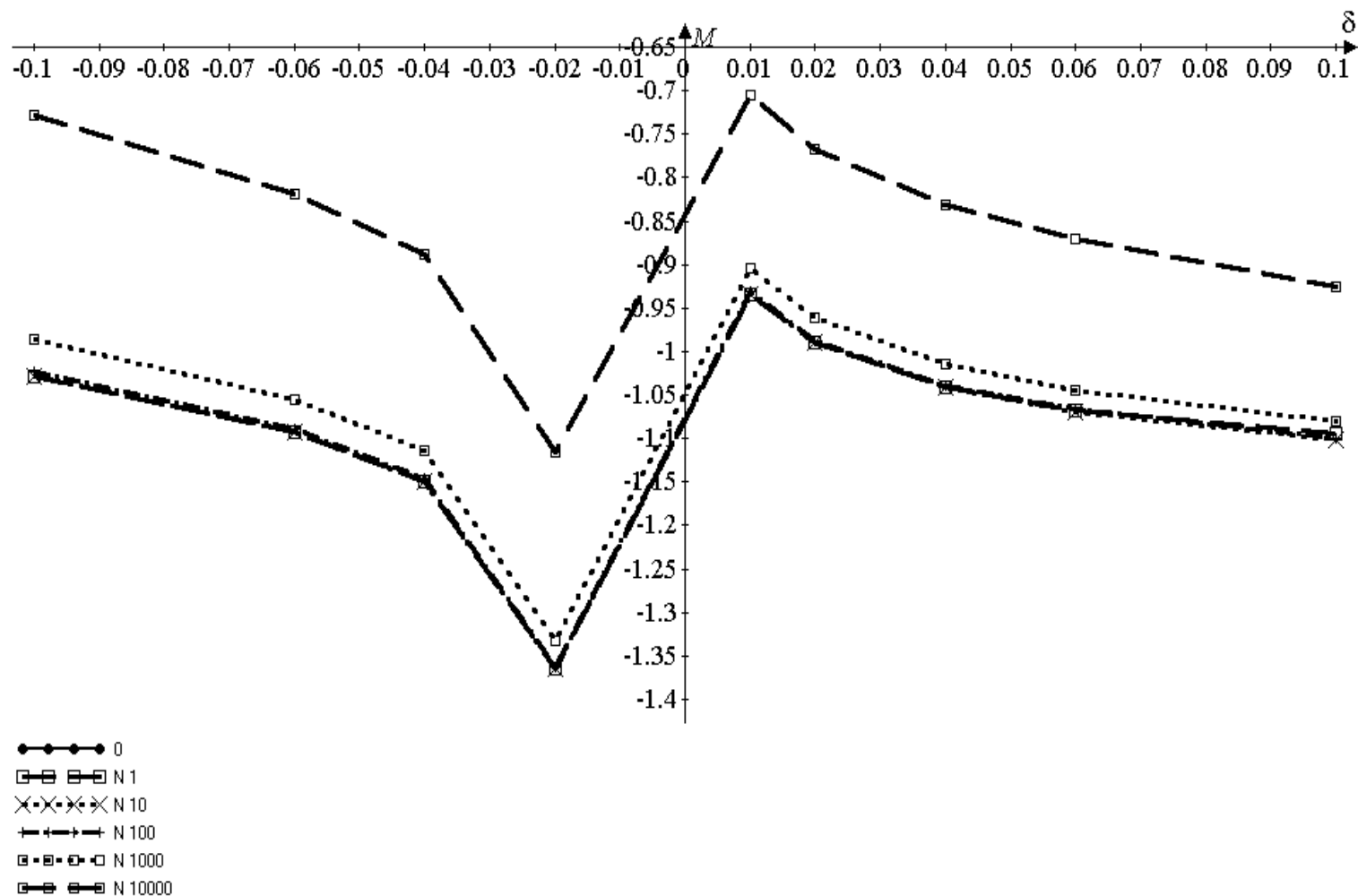


Рисунок 2б – Зависимость продольной компоненты $M(\delta)$ проводящих графеновых нанолент типа 10Arm от величины относительной деформации δ и концентрации а) донорных N и б) акцепторных V дефектов

Эластопроводимость графеновых нанолент в приближении малых пластических деформаций

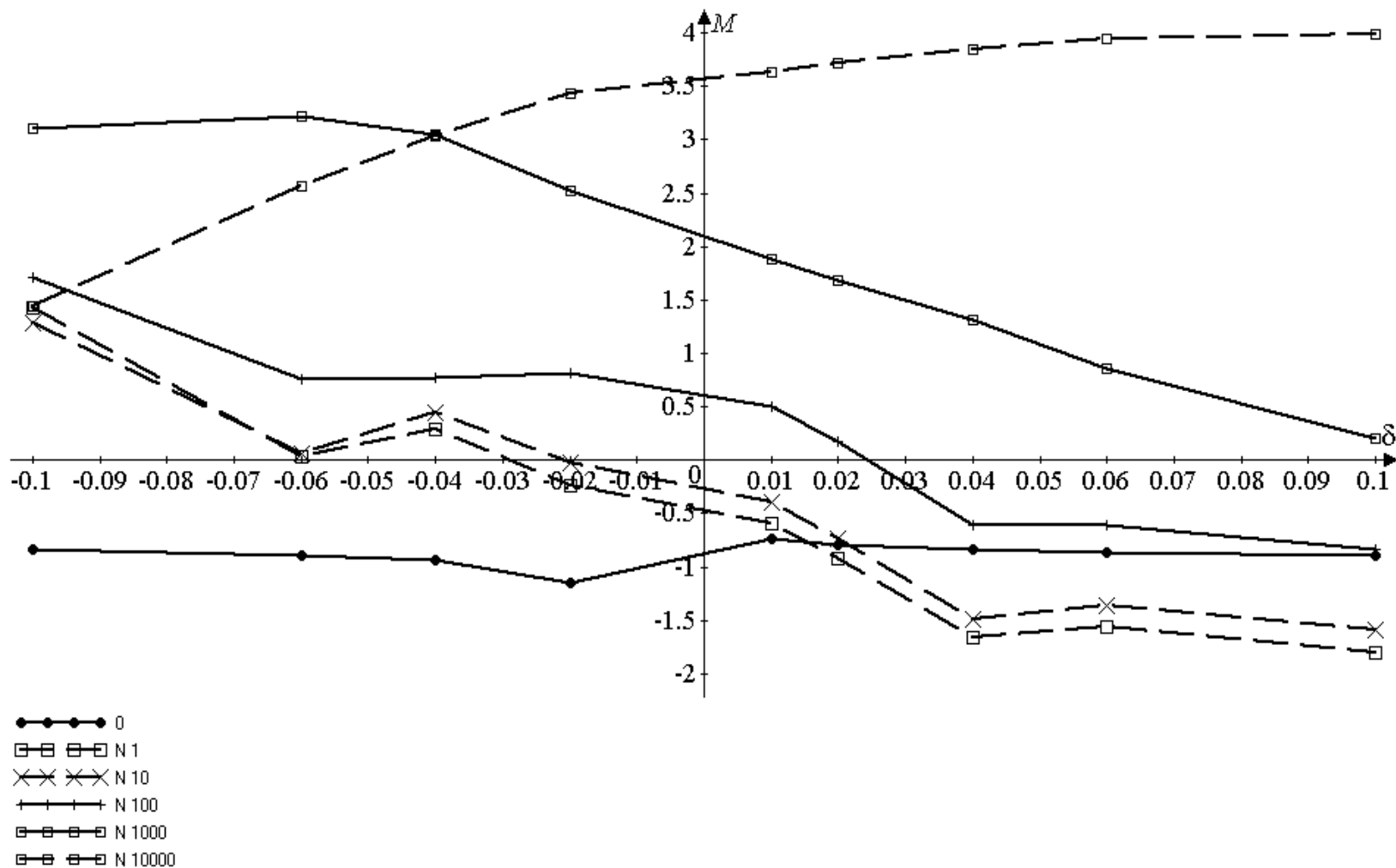


Рисунок 3а – Зависимость продольной компоненты $M(\delta)$ проводящих графеновых нанолент типа 9Zg от величины относительной деформации δ и концентрации а) донорных N и б) акцепторных B дефектов

Эластопроводимость графеновых нанолент в приближении малых пластических деформаций

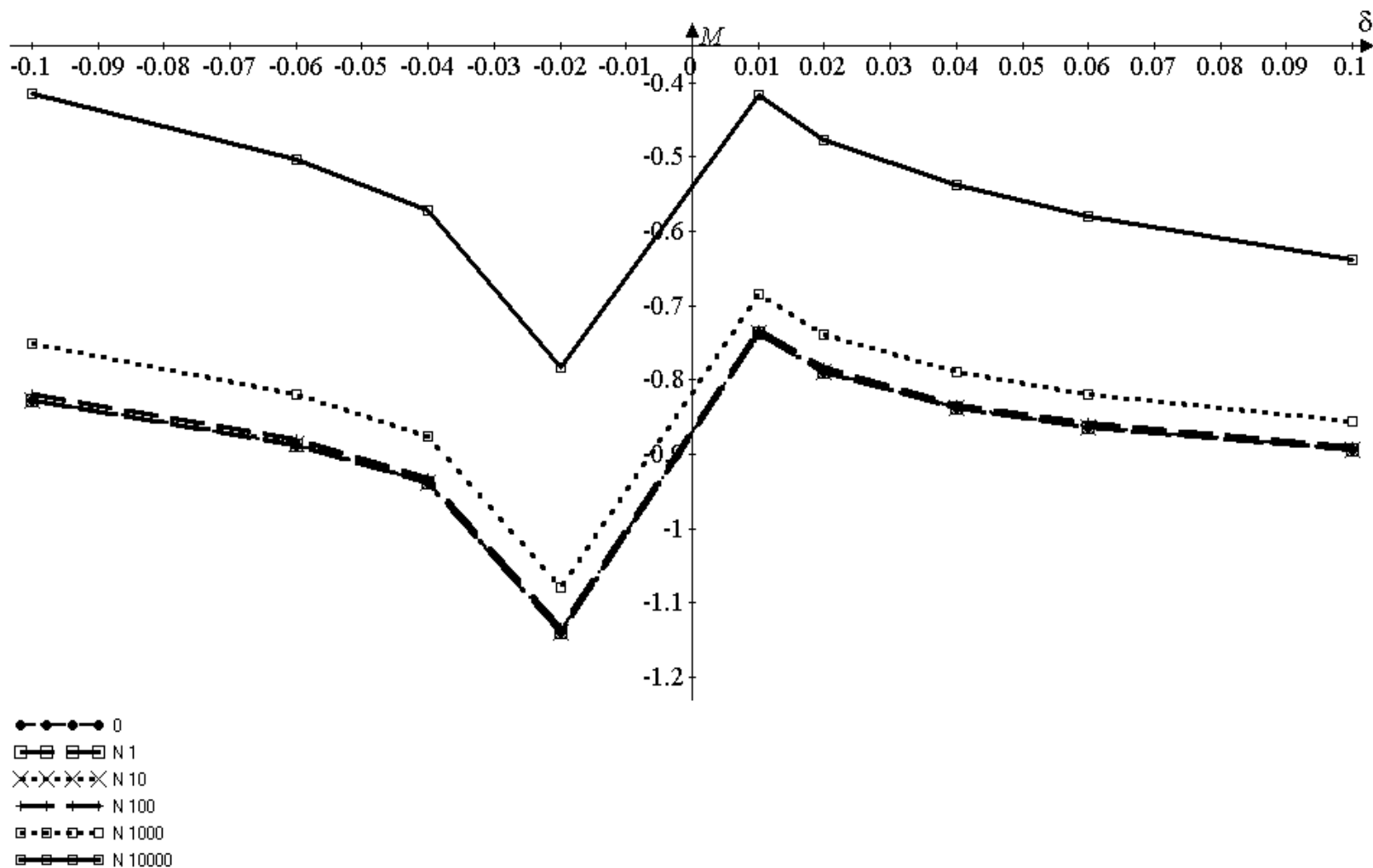


Рисунок 3б – Зависимость продольной компоненты $M(\delta)$ проводящих графеновых нанолент типа 9Zg от величины относительной деформации δ и концентрации а) донорных N и б) акцепторных B дефектов

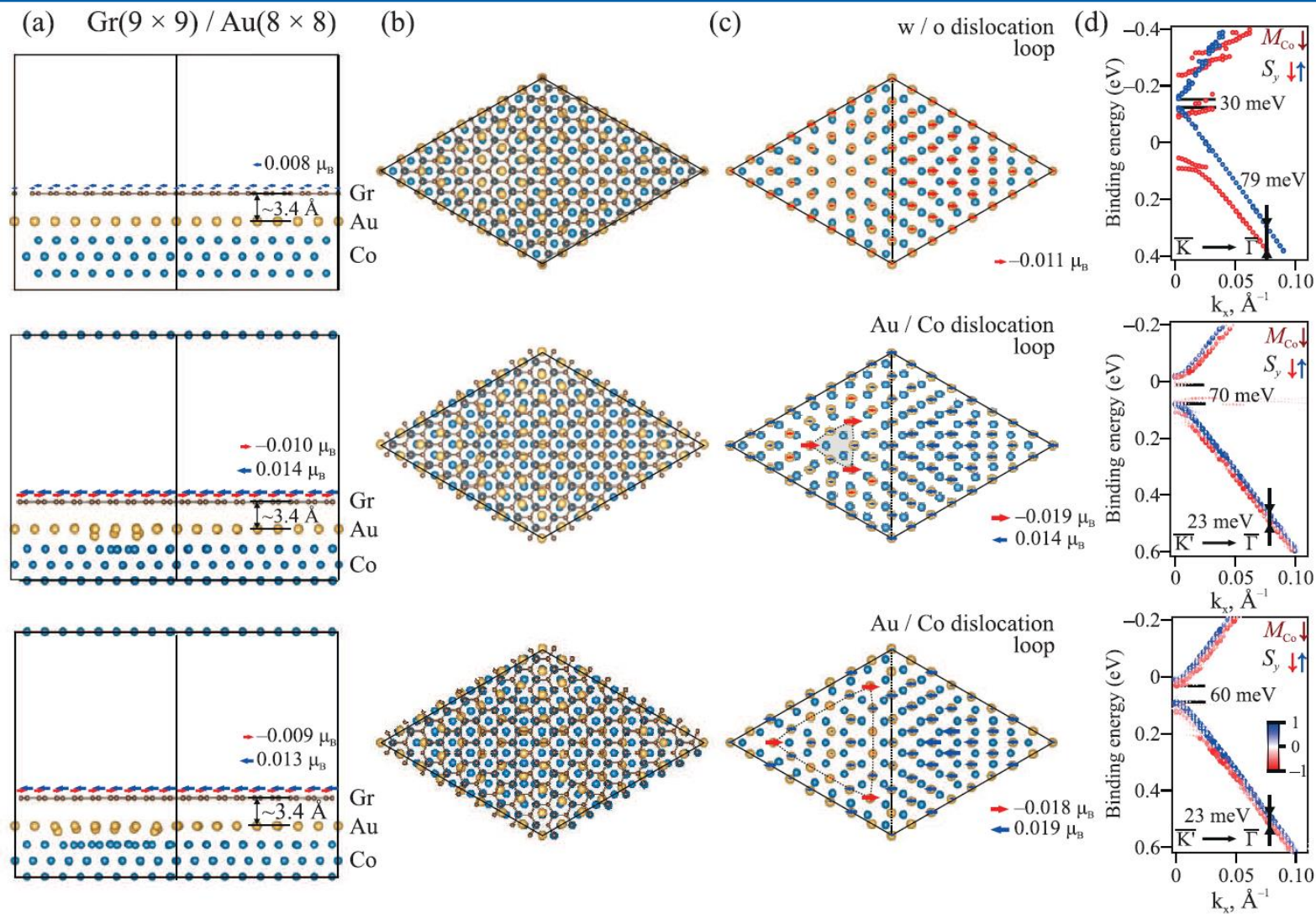


Рис. 2. (Цветной онлайн) Элементарные ячейки системы Gr(9 × 9)/Au(8 × 8)/Co(0001) без петлевой дислокации и с петлевыми дислокациями различных размеров: (a) – вид сбоку, (b) – вид сверху и (c) – вид на интерфейс Au-Co под графеном. (d) – Соответствующая развернутая (9 × 9) электронная структура в окрестности \bar{K} и \bar{K}' точек. Размер и цвет символов показывают спектральный вес Блоха для S_y компоненты спина

Основные результаты и выводы:

- 1) Проанализировано поведение продольной компоненты тензора эластопроводимости ГНЛ с ростом концентрации акцепторных и донорных примесей.
- 2) Сравнение результатов расчёта продольной компоненты тензора эластопроводимости M в режиме малых пластических деформаций показало появление различий по сравнению со случаем только упругих деформаций. Наличие пластических деформаций приводит к качественному различию эластопроводимости графеновых нанолент с донорными и акцепторными примесями.

Благодарности

**Исследование выполнено за счет средств гранта
Российского научного фонда № 22-22-20048
(<https://rscf.ru/project/22-22-20048/>) и за счет
средств бюджета Волгоградской области.**

Спасибо за внимание!

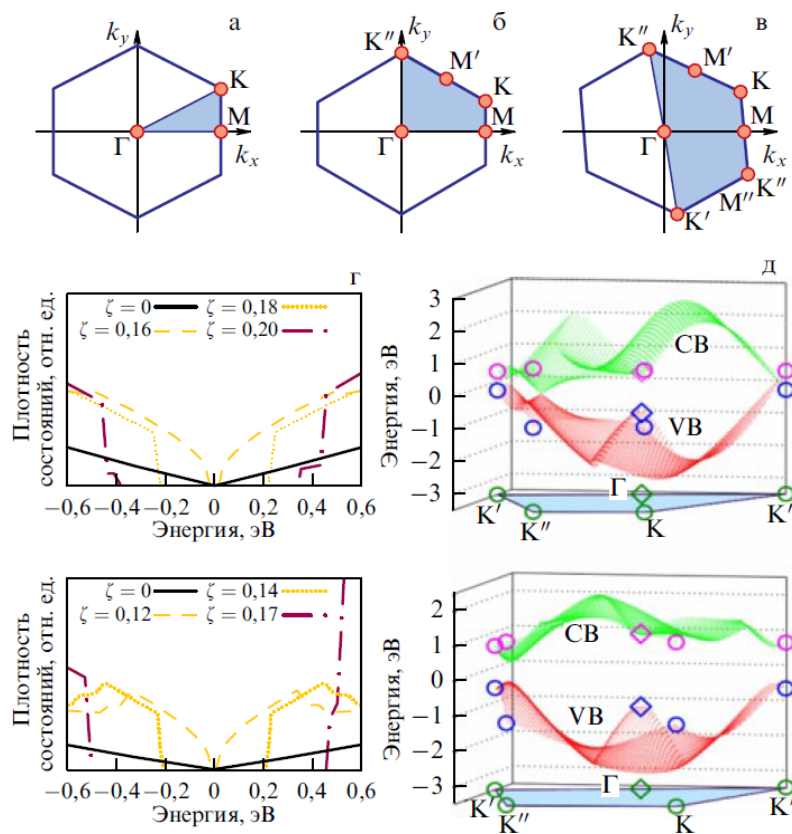


Рис. 6. Зона Бриллюэна графена под механической нагрузкой. (а) Недеформированный графен; (б) зона Бриллюэна при одноосной деформации с ромбической симметрией; (в) сочетание деформации сдвига с одноосной деформацией. (г) Плотность состояний вблизи уровня Ферми как функция параметра деформации: верхний рисунок — графен при чистой деформации сдвига; нижний — графен при совместном сдвиге и одноосной деформации вдоль направления "кресло"; максимальное значение энергетической щели наблюдается для параметра деформации, равного 20 % и 17 % соответственно. (д) Зонные структуры графена при различных комбинациях сдвига и одноосной деформации при сохранении значения параметра деформации 15 %: верхний рисунок — одноосный компонент деформации прикладывается вдоль направления "зигзаг"; нижний — комбинация сдвига и одноосной деформации вдоль направления "кресло". СВ и VB — зона проводимости и валентная зона [86].

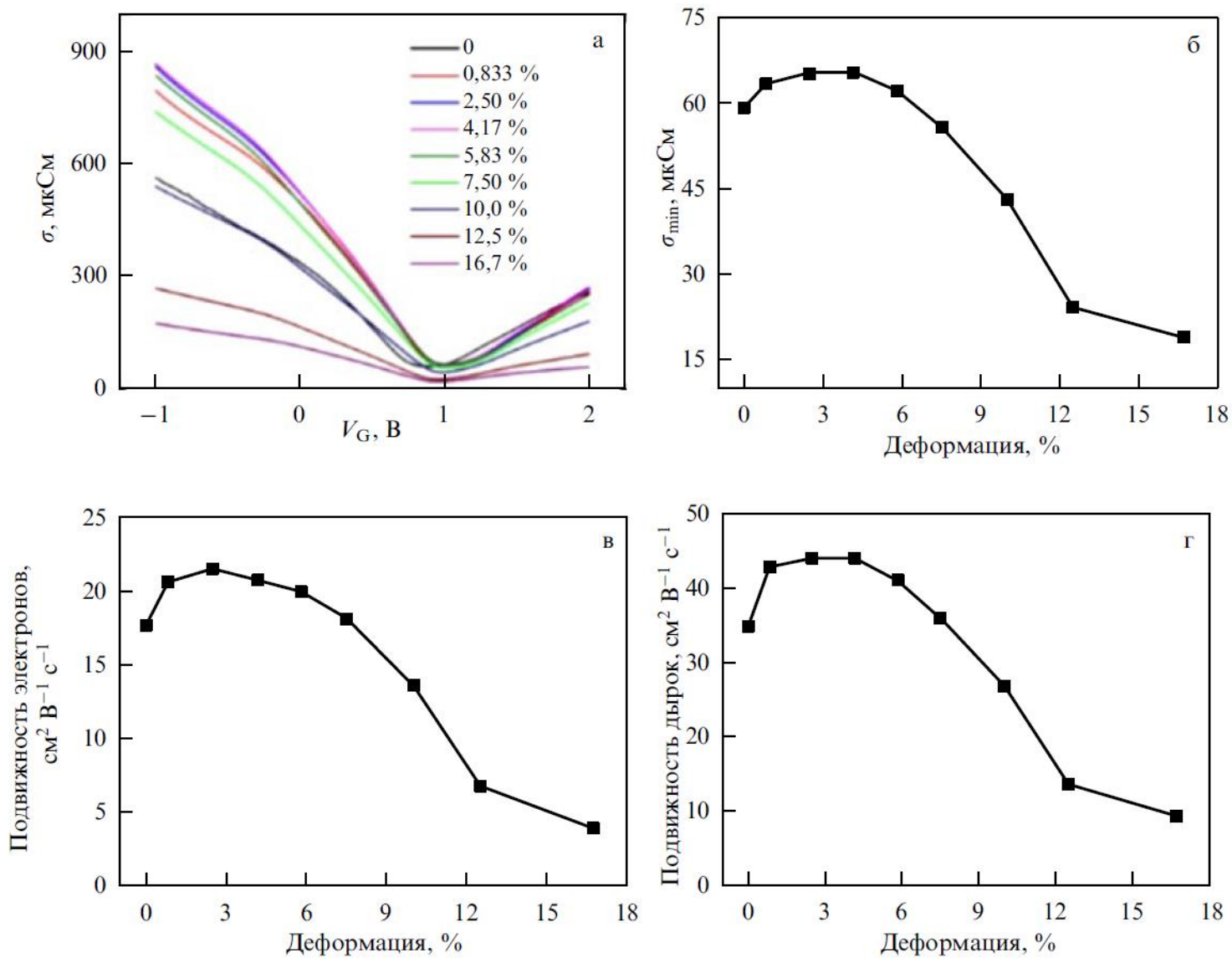


Рис. 8. (а) Передаточные характеристики транзисторной структуры с каналом из графена под различными сдвиговыми деформациями. (б) Проводимость в точке нейтральности в зависимости от приложенной деформации. (в) Электронная и (г) дырочная подвижность в графене при различных деформациях [93].

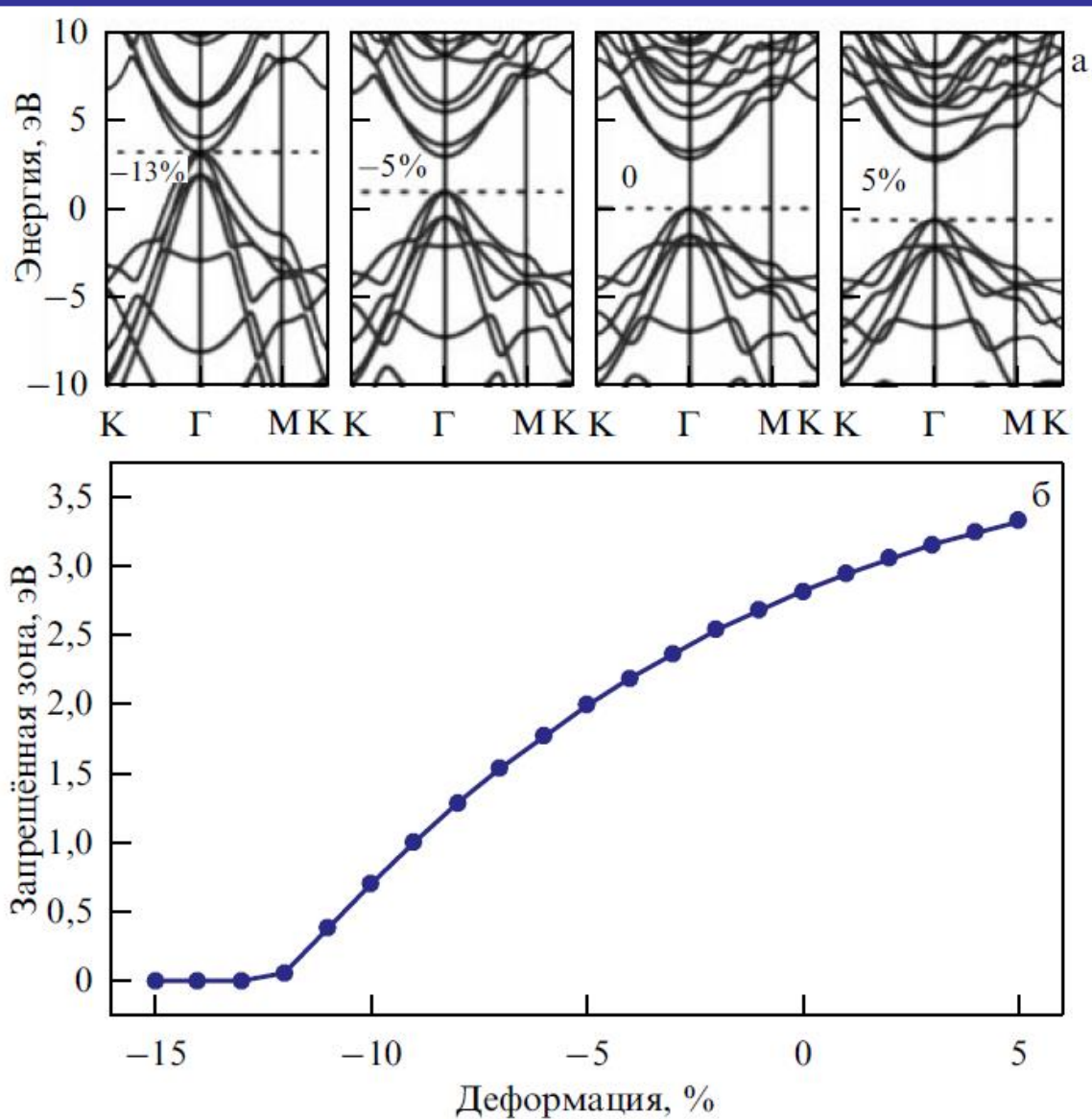


Рис. 11. (а) Зонные структуры гидрированного биграфена, соответствующие разным двухосным деформациям. Нулевая точка энергии выбрана равной энергии недеформированного бислоя. (б) Ширина запрещённой зоны гидрированного биграфена как функция двухосной деформации [103].

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

$$G_{AB}(t-t') = \left\langle \left\langle \hat{A}(t) \left| \hat{B}(t') \right. \right\rangle \right\rangle = \theta(t-t') \left\langle \left[\hat{A}(t), \hat{B}(t') \right] \right\rangle \quad - \text{Функция Грина}$$

$$\frac{d\theta(t)}{dt} = \delta(t) \quad - \text{Функция Хевисайда}$$

$$G_{AB}(0) = \left\langle \left\langle \hat{A}(t) \left| \hat{B}(t) \right. \right\rangle \right\rangle = \left\langle \left[\hat{A}(t), \hat{B}(t) \right] \right\rangle \quad - \text{Начальное условие}$$

$$V_{ik} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j V_{ij} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_j),$$

величина матричного элемента гибридизации V_{ik} представляет собой Фурье-образ потенциала гибридизации

$$\mathbf{r}_j = \mathbf{r}_i + \Delta$$

$$V_{ij}^{(0)} = \left\langle \psi_i \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_i + V_j \right| \psi_j \right\rangle \approx \frac{1}{2} (\beta_c + \beta_d) S_{cd},$$

$V \approx V_0 + R \frac{\partial V}{\partial R} \delta$

V_i, V_j – потенциалы взаимодействия электрона с i -м и j -м узлами решетки

$$\left. \begin{aligned} \beta_c &= -7eV \\ \beta_d &= -8eV \end{aligned} \right\} \text{ – резонансные параметры метода MNDO}$$

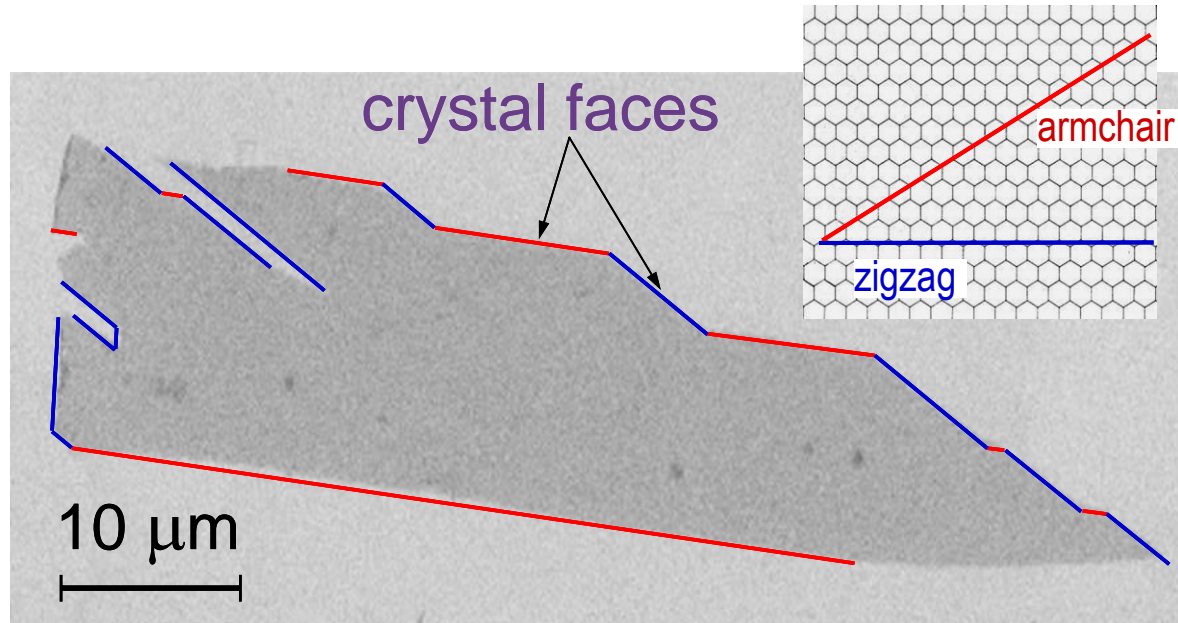
$S_{cd} = \int \psi_{2p_z}(\vec{R})^* \psi_{2p_z}(\vec{R} - \vec{r}) d\vec{r}$ – интеграл перекрывания $2p_z$ – орбиталей

$$\psi_{p_z}(\vec{r}) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_0} \right) \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0} \right) \cos \theta$$

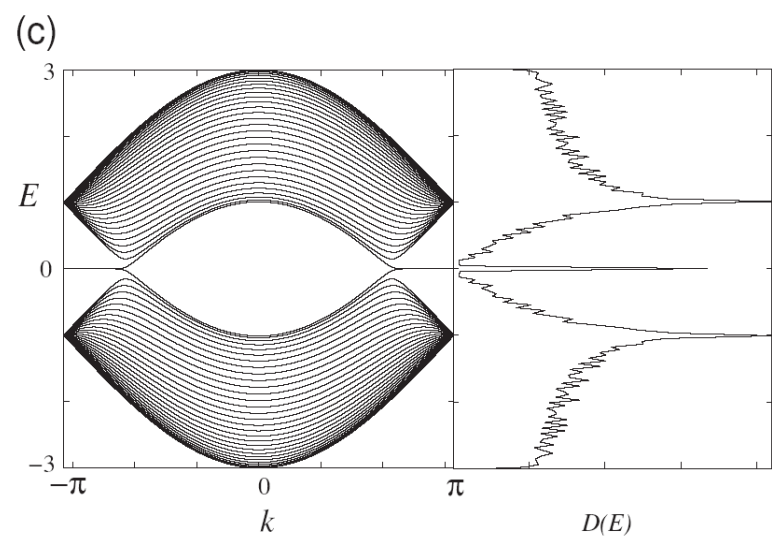
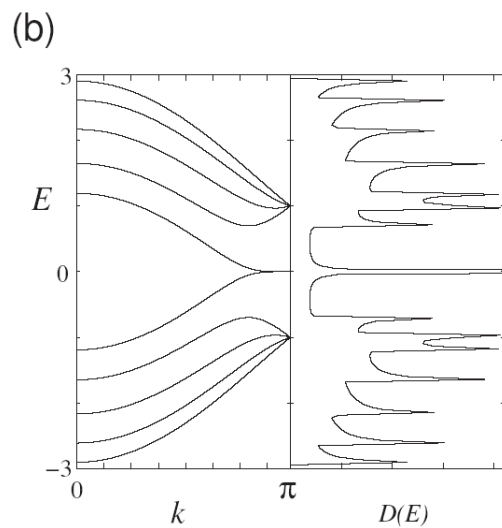
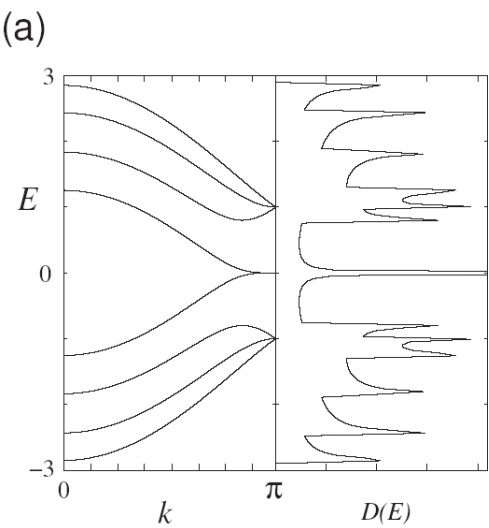
$\rho = Zr/a_0$, где Z – порядковый номер атома, a_0 – боровский радиус

графен

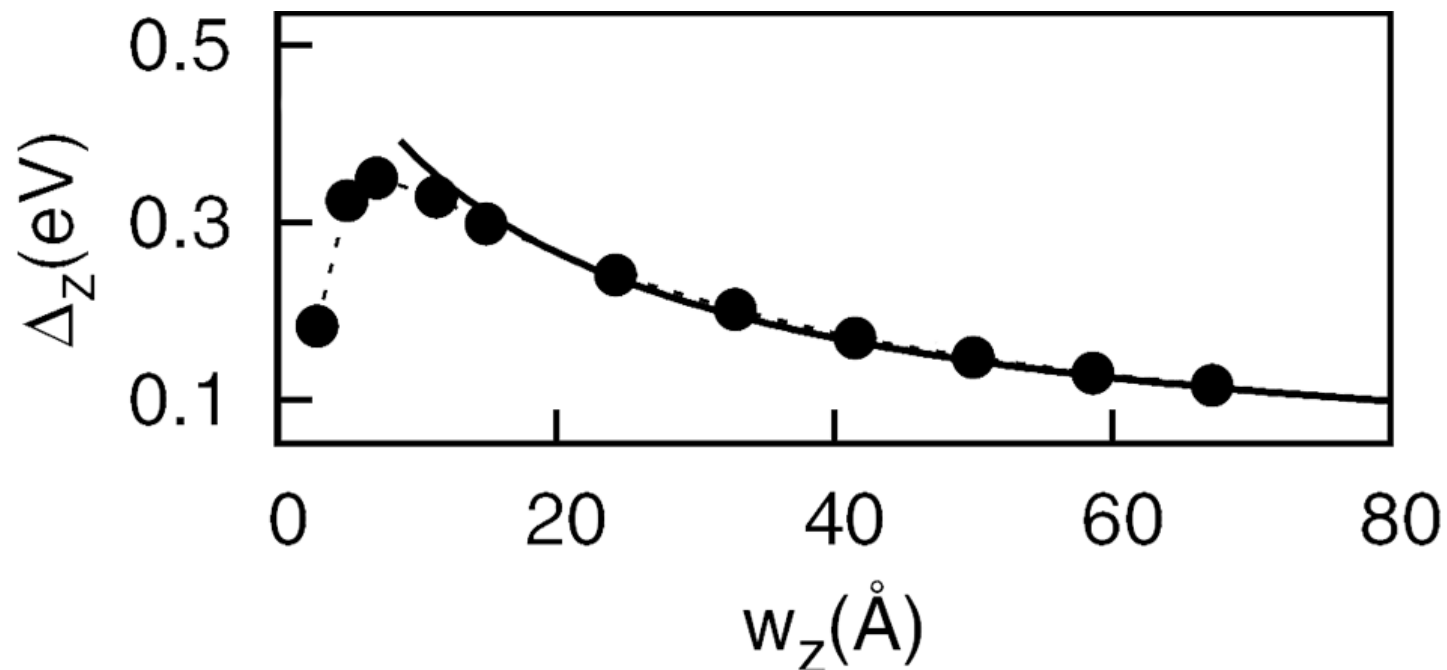
Методика получения графена последовательное отделение слоев от микрокристалла графита до тех пор, пока в нем не останется всего один графеновый слой K.S. Novoselov et al. **Science** 306, 666 (2004)



Фотография графена сделанная с помощью сканирующего туннельного микроскопа. Красным и синим показаны кресельные и зигзагные края графена [A.K. Geim, K.S. Novoselov, *Nature Materials* 6, 183 (2007)]

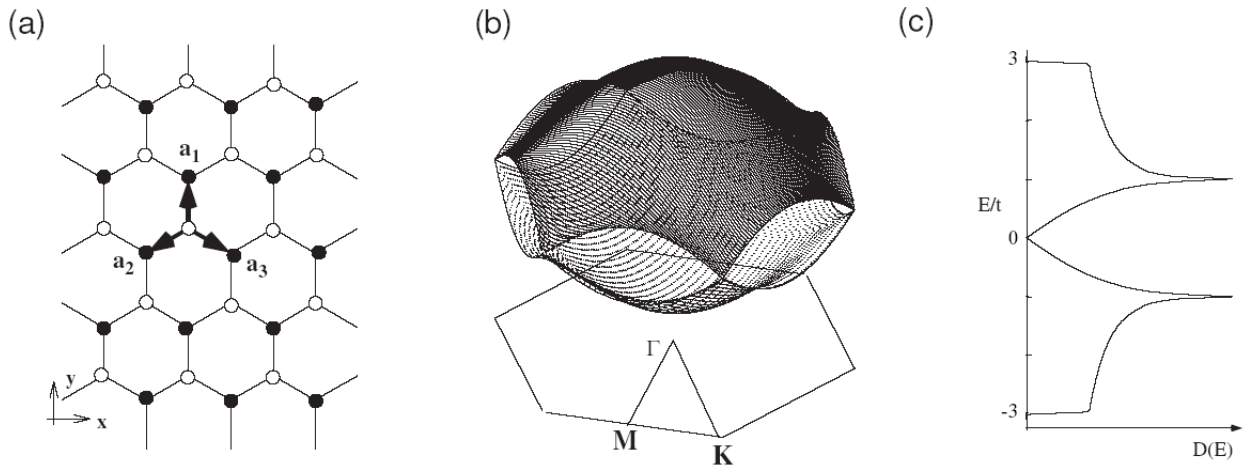


Зонная структура $E(k)$ и плотность электронных состояний $D(E)$
 зигзажных лент ZGNR с индексом: а) $N = 4$, б) 5 и с) 30

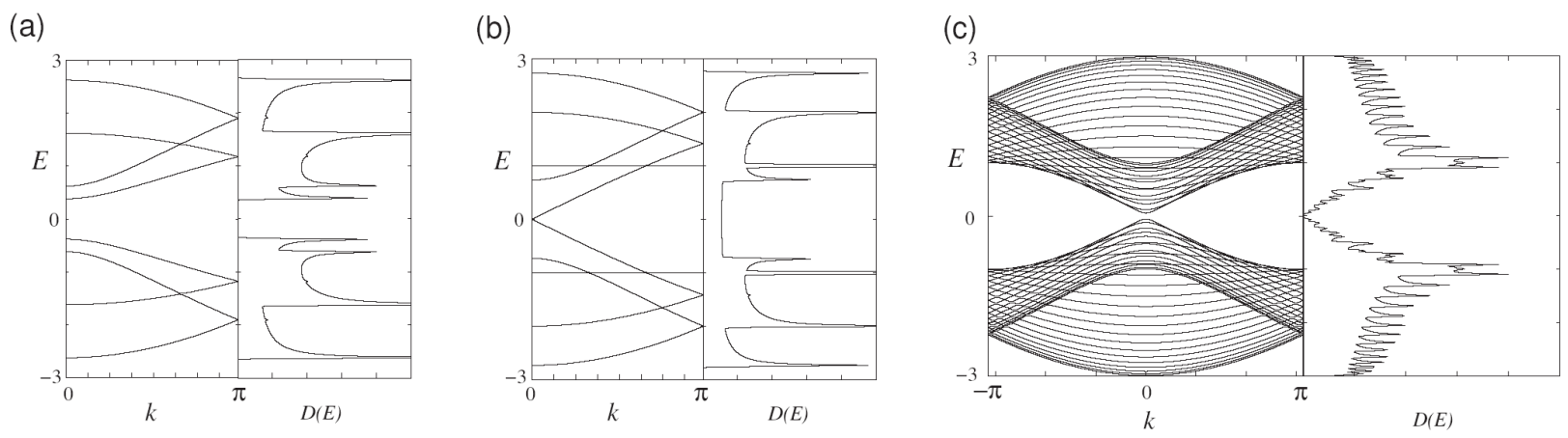


Зависимость величины запрещенной зоны от ширины графеновых лент типа «зигзаг» рассчитанная методом DFT-LDA

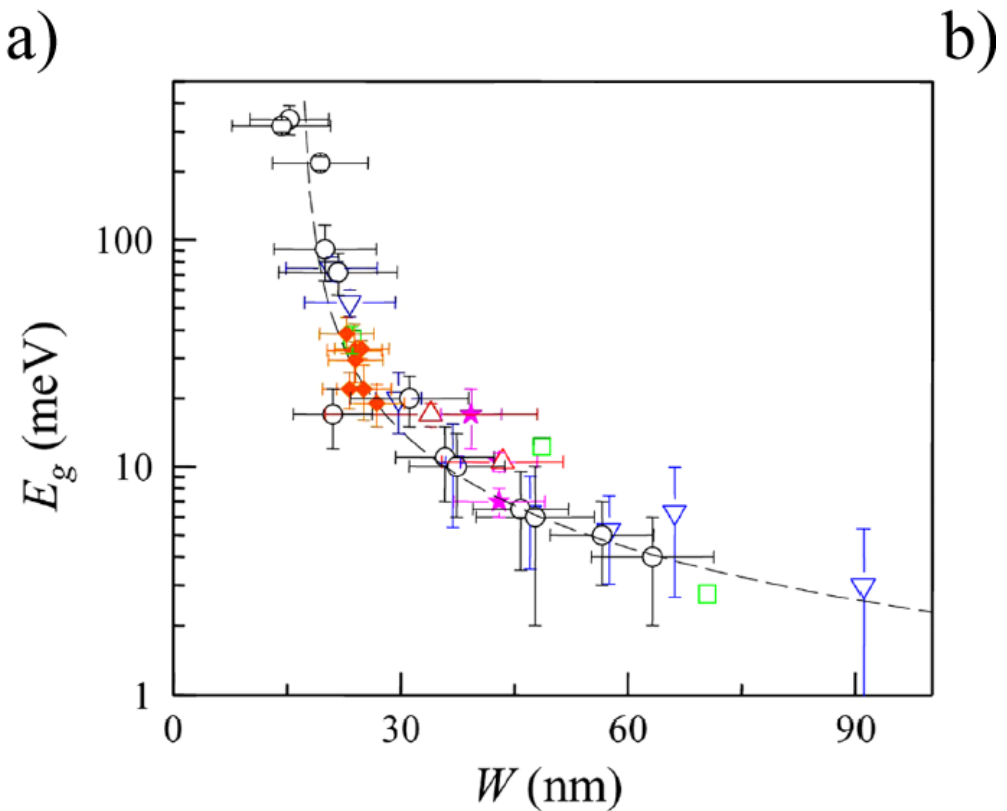
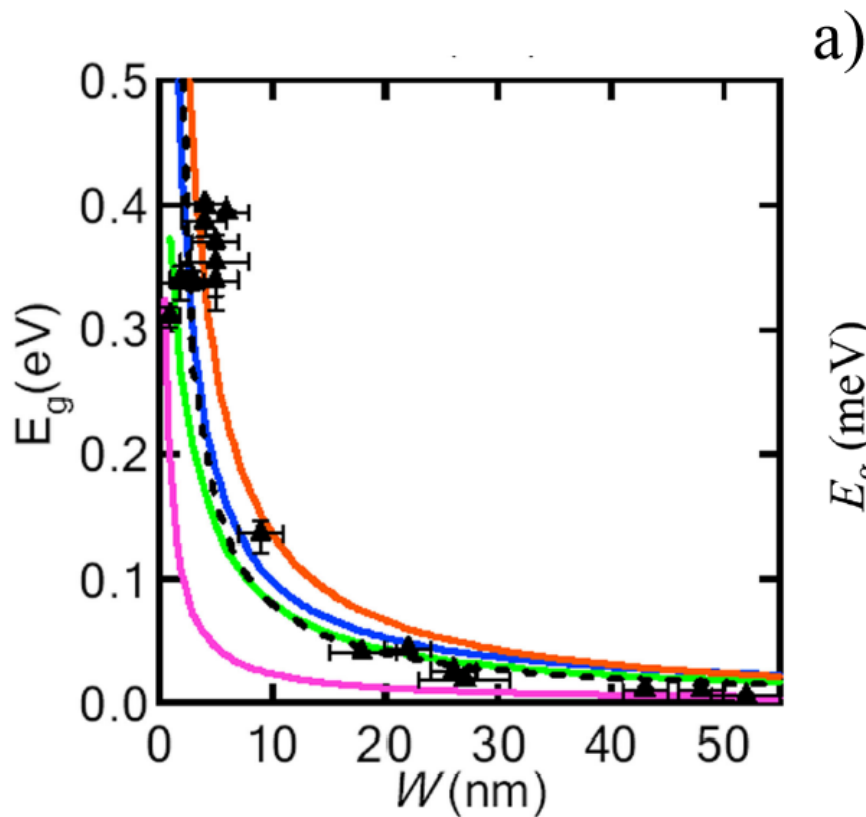
Y.W. Son, M.L. Cohen, S.G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 216803 (2006)



а) графитовая плоскость, черные (белые) кружки – подрешётки А(В);
 б) р-зонная структура и с) плотность электронных состояний графена



$E(k)$ и плотность электронных состояний $D(E)$
 кресельных лент с индексом: а) $N = 4$, б) 5 и с) 30



Экспериментальные данные зависимости величины запрещённой зоны графеновых лент от их ширины; а) результаты [X. Li, et al, Science 2008]. Пунктирная линия – зависимость $E_g = 0.8/W(\text{nm})$, розовая, синяя и оранжевая линии – теоретическое предсказание работы для лент типа «кресло» [Y.W. Son, et al, PRL 97, 216803 (2006)] , зеленая линия – теоретическое предсказание работы для лент типа «зигзаг»; б) результаты [M.Y. Han, et al, Phys. Rev. Lett. 98, 206805 (2007)]. Пунктирная линия – зависимость $E_g = 0.2/(W(\text{nm}) - 16 \text{ nm})$

Эффект пьезосопротивления

- Открытие этого эффекта стало важной предпосылкой для возникновения и развития технологий MEMS (MicroElectroMechanicalSystem).
- Электропроводность углеродных наночастиц достаточно чувствительна по отношению к деформациям.
- Исследование их пьезорезистивных свойств открывает новые перспективы использования деформированных наночастиц в наноэлектронике, наносенсорике и в разработки технологии NEMS (NanoMechanicalSystem).
- История открытия эффекта пьезосопротивления или пьезорезистивного эффекта связана с именем доктора Чарльза С. Смита.

История открытия

- В этой научной работе были представлены результаты исследований влияния одноосных деформаций на электрическое сопротивление в полупроводниках.
- Смитом было обнаружено, что изменение сопротивления германия и кремния p - и n -типа при приложении к ним механической нагрузки может оказаться в десятки раз большим, чем для материалов с металлической проводимостью (например, металлов).
- В статье также приведены результаты экспериментальных данных по определению тензора пьезосопротивления (одной из главных характеристик пьезорезистивного эффекта).
-
- Этот тензор был выражен в терминах коэффициента давления и двух коэффициентов обыкновенного сдвига.

История открытия

- Один из этих коэффициентов для каждого из кристаллов (материалов) имел слишком большую величину, природу которой Смит предложил описать с помощью микроскопической теории, предложенной Херрингом и объясняющей большую величину коэффициента сдвига.
- Эффект, обнаруженный Смитом, описывает процесс переноса электрона в структуре энергетических зон кремния и германия, и поэтому исследование пьезосопротивления помогает получить необходимые данные об их структуре.
- Открытие Смита послужило толчком для появления новых областей практического применения полупроводников, например, таких как тензометрия, изучающая основы создания полупроводниковых тензорезисторов и тензодатчиков.
- *Дин, М. Полупроводниковые тензодатчики .– М.: Энергия, 1968. 215 с.*
- *Ильинская Л.С., Подмарков А.Н. Полупроводниковые тензодатчики. – М.: Энергия, 1966. 118 с.*

История открытия

- Эффект пьезосопротивления лег в основу разработки и развития MEMS – технологии интеграции механических элементов и датчиков на кремниевом субстрате.
 - Впервые MEMS нашла коммерческое применение в 1958 году в производстве компактных датчиков давления. На основе MEMS были созданы компактные датчики давления, впоследствии поставленные в массовое производство.
 - С начала коммерческого применения MEMS наблюдался повышенный интерес к микроэлектронным технологиям и устройствам, апогеем которого стало создание первой твердотельной MEMS в 1971 г. в университете Case Western Reserve, которая, по сути, представляла собой датчик давления с цифровым выходом.
1. Юдинцев, В.А. МЭМС – датчики: нанотехнологии наступают // *Электроника: наука, технология, бизнес*. 2006. № 8. С. 26 – 30; /
 2. Востриков, М.В. Создание микроэлектромеханической элементной базы на базе технологии MEMS // *Наукоемкие технологии*. МГТУ имени Н.Э. Баумана. 2007. С. 223 – 228.

История открытия

- Пьезорезисторы могут быть изготовлены с использованием самых разнообразных пьезоэлектрических материалов.
- Простейший вид кремниевых сенсоров, работа которых основана на эффекте пьезосопротивления – это диффузные резисторы. Такие пьезорезисторы состоят из двух контактов n - или p - типа встроенных в p - или n - подложку. Сопротивление этих устройств имеет величину нескольких сотен Ом.
- Изменение электропроводности полупроводников при анизотропной деформации — эффект пьезосопротивления.
- Пьезорезистивный эффект может быть охарактеризован коэффициентами **эластопроводимости, эластосопротивления** или так называемым **калибровочным фактором**.
- Экспериментальные данные позволяют определить **коэффициенты пьезосопротивления или эластосопротивления, калибровочный фактор**, теоретическими методами можно вычислить коэффициенты эластопроводимости.

Тензор пьезосопротивления

Изменение сопротивления при деформациях описывается аналогично:

$$\frac{\Delta \rho_{\alpha\beta}}{\langle \rho \rangle} = -M_{\alpha\beta\gamma\delta} \cdot \varepsilon_{\gamma\delta} \quad (4)$$

$-M_{\alpha\beta\gamma\delta}$ – тензор эластосопротивления, безразмерный симметричный тензор четвертого ранга

Изменение тензора электропроводности можно записать также в виде:

$$\frac{\Delta \sigma_{\alpha\beta}}{\langle \sigma \rangle} = \pi_{\alpha\beta\gamma\delta} \cdot P_{\gamma\delta} \quad (5)$$

$\pi_{\alpha\beta\gamma\delta}$ – тензор пьезосопротивления, безразмерный симметричный тензор четвертого ранга

$P_{\gamma\delta}$ – тензор напряжений:

$$P_{\alpha\beta} = C_{\alpha\beta\gamma\delta} \cdot \varepsilon_{\gamma\delta}$$

$C_{\alpha\beta\gamma\delta}$ – тензор упругой жесткости, безразмерный симметричный тензор четвертого ранга

Переход к матричной форме

Поскольку все компоненты тензоров \mathbf{M} , $\boldsymbol{\pi}$, $\boldsymbol{\sigma}$, $\boldsymbol{\varepsilon}$, \mathbf{C} , \mathbf{P} определяются только парой индексов $\alpha\beta$, то можно перейти к сокращенной записи, обозначая каждую пару индексов одним номером по следующему правилу:

$$xx \rightarrow 1, \quad yy \rightarrow 2, \quad zz \rightarrow 3, \quad yz \rightarrow 4, \quad zx \rightarrow 5, \quad xy \rightarrow 6$$

Тогда определения (1) и (5) в матричной форме:

$$\frac{\Delta\sigma_i}{\langle\sigma\rangle} = M_{ij} \cdot \varepsilon_j \quad \frac{\Delta\sigma_i}{\langle\sigma\rangle} = \pi_{ij} \cdot P_j \quad \mathbf{P} = \widehat{\mathbf{C}}\boldsymbol{\varepsilon} \quad \widehat{\mathbf{M}} = \widehat{\boldsymbol{\pi}}\widehat{\mathbf{C}}$$

В кубическом кристалле матрицы эластопроводимости, эластосопротивления и пьезосопротивления, упругой жесткости характеризуются тремя независимыми константами: $(M, \pi, C)_{11}$, $(M, \pi, C)_{12}$, $(M, \pi, C)_{44}$.

При различной взаимной ориентации направления деформации, внешнего поля и тока в принципе можно определить все компоненты данных тензоров для кристалла любой симметрии.

Калибровочный фактор

Часто экспериментально измеряют **калибровочный фактор** K материала, который определяется как относительное изменение сопротивления R полупроводников, отнесенное к величине деформации:

$$K = \frac{\Delta R}{R} \cdot \frac{1}{\varepsilon} \quad (6)$$

где ε – продольная или поперечная компонента деформации, в зависимости от которой различают продольный и поперечный калибровочный фактор соответственно.

Для классификации резисторов и сенсоров вместо калибровочного фактора используют величину, называемую **чувствительностью** S и вычисляемую по формуле :

$$S = \left| \frac{\partial E_g}{\partial \varepsilon} \right| \quad (7)$$

где E_g – энергетическая щель в зонной структуре полупроводников.

Пьезорезистивные свойства углеродных наночастиц

- Высокая чувствительность проводящих свойств углеродных наноматериалов по отношению к механическим деформациям находит широкое применение в области разработки пьезорезистивных сенсоров и датчиков давления.
- При внешнем механическом воздействии на УНТ изменяются такие характеристики их электронной структуры, как ширина запрещенной зоны, концентрация носителей заряда, фононный спектр.
- Это влияет на проводящие свойства нанотрубки, поэтому даже индивидуальная нанотрубка является эффективным преобразователем поля деформаций в электрическое поле, что делает ее уникальным элементом наноэлектромеханических систем.
- Теоретические расчеты электронной структуры УНТ типа «arm-chair» показывают, что их сопротивление возрастает с ростом угла изгиба. Деформация кручения вызывает появление запрещенной зоны в электронном спектре нанотрубки, ширина которой увеличивается пропорционально углу закручивания.

Модель Хаббарда и метод функций Грина

Гамильтониан модели Хаббарда

$$\hat{H} = \sum_{j\Delta\sigma} t_{\Delta} a_{j\sigma}^{+} a_{j+\Delta\sigma} - \mu \sum_{j\sigma} a_{j\sigma}^{+} a_{j\sigma} + U \sum_j a_{j\sigma}^{+} a_{j\sigma} a_{j-\sigma}^{+} a_{j-\sigma}$$

Уравнение движения для запаздывающей ФГ в гейзенберговском представлении

$$i \frac{d}{dt} \langle\langle \hat{A}(t) | \hat{B}(t') \rangle\rangle = i \delta(t - t') \langle [\hat{A}(t), \hat{B}(t')] \rangle + \langle\langle [\hat{A}(t), \hat{H}] | \hat{B}(t') \rangle\rangle$$

$$\langle\langle \hat{A}(t) | \hat{B}(t') \rangle\rangle \longrightarrow \langle\langle [\hat{A}(t), \hat{H}] | \hat{B}(t') \rangle\rangle \longrightarrow \langle\langle [[\hat{A}(t), \hat{H}], \hat{H}] | \hat{B}(t') \rangle\rangle$$

После фурье-преобразования

$$G_{AB}(t - t') = \int_{-\infty}^{+\infty} G_{AB}(E) e^{-iE(t-t')} dE$$

$$E \langle\langle \hat{A}(t) | \hat{B}(t') \rangle\rangle_E = \frac{i}{2\pi} \langle [\hat{A}(t), \hat{B}(t')] \rangle + \langle\langle [\hat{A}(t), \hat{H}] | \hat{B}(t') \rangle\rangle_E$$

Приближение Хаббард-I

$$(E - \varepsilon_\lambda)G_{ij}(E) = \frac{i}{2\pi} \langle [n_{i,-\sigma} a_{i\sigma}, a_{j\sigma}^+] \rangle + \sum_l t_{il} \langle \langle n_{i,-\sigma} a_{l\sigma} | a_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_E + \sum_l t_{il} \langle \langle a_{i,-\sigma}^+ a_{l,-\sigma} a_{i\sigma} | a_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_E + \sum_l t_{il} \langle \langle a_{l,-\sigma}^+ a_{i,-\sigma} a_{i\sigma} | a_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_E \quad (*)$$

$$G_{ij}(E) = \langle \langle n_{i,-\sigma} a_{i\sigma} | a_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_E, \quad \varepsilon_\lambda \rightarrow \begin{cases} \varepsilon_+ = U - \mu \\ \varepsilon_- = -\mu \end{cases}, \quad n_{i,-\sigma} = \begin{cases} n_{i,-\sigma} \\ 1 - n_{i,-\sigma} \end{cases}$$

В уравнении (*) отбрасываются слагаемые, связанные с корреляцией электрона на разных узлах (2 последних), учитывается $n_{i,-\sigma} = \text{const}$ и получается замкнутое уравнение на функцию Грина, которое дает следующее решение:

$$(**) \quad \langle \langle a_{i\sigma} | a_{j\sigma}^+ \rangle \rangle = \frac{1}{F_0^\sigma} \left(\delta_{ij} + \sum_k t_{ik} \langle \langle a_{k\sigma} | a_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_E \right), \quad \text{где} \quad \frac{1}{F_0^\sigma} = \sum_\alpha \frac{n_{-\sigma}^\alpha}{E - \varepsilon_\alpha} = \frac{1 - n_{-\sigma}}{E + \mu} + \frac{n_{-\sigma}}{E - U + \mu}$$

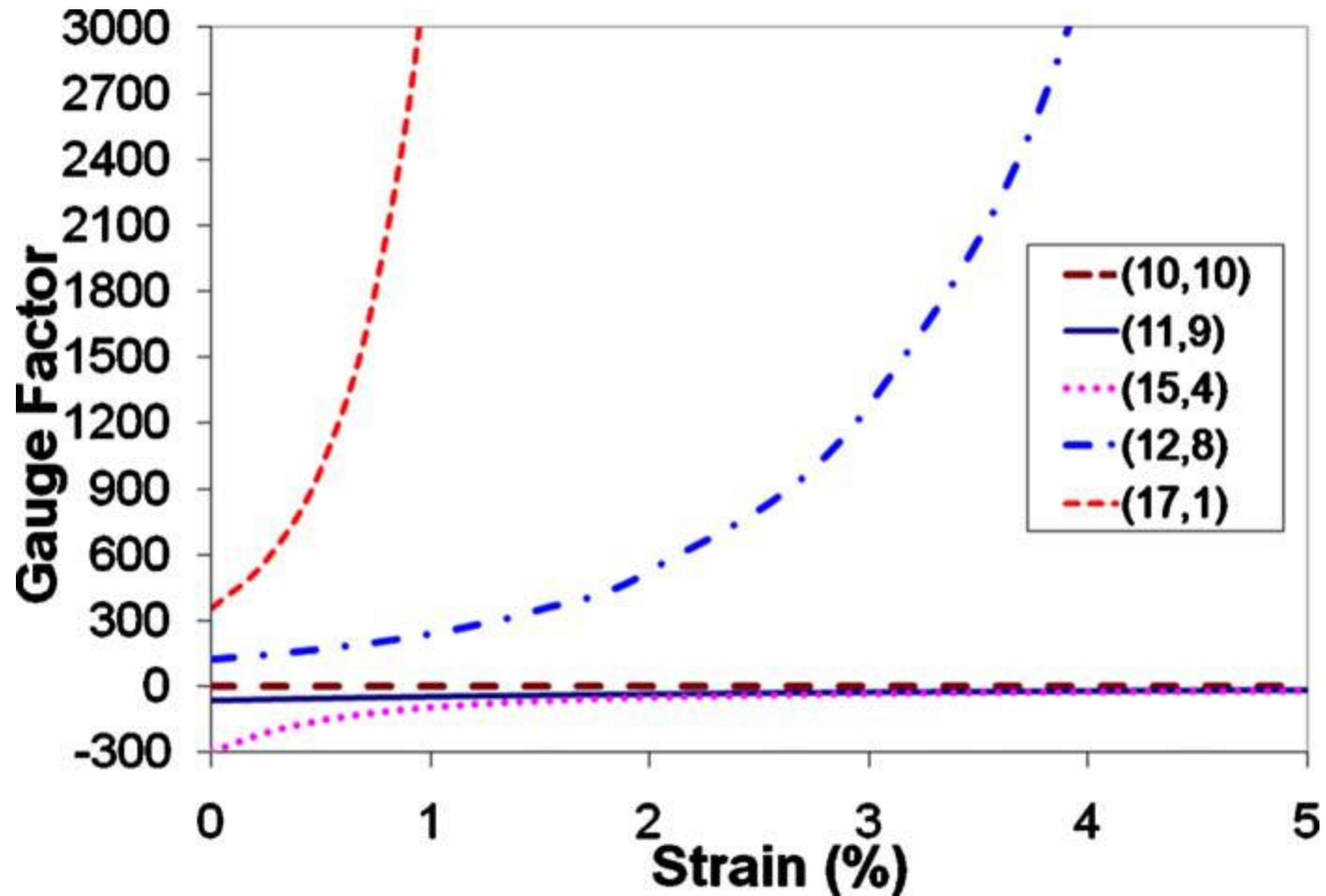
Решение (**) после преобразования Фурье: $G_0^\sigma(\mathbf{k}, E) = \frac{1}{F_0^\sigma(E) - \varepsilon(\mathbf{k})}$

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

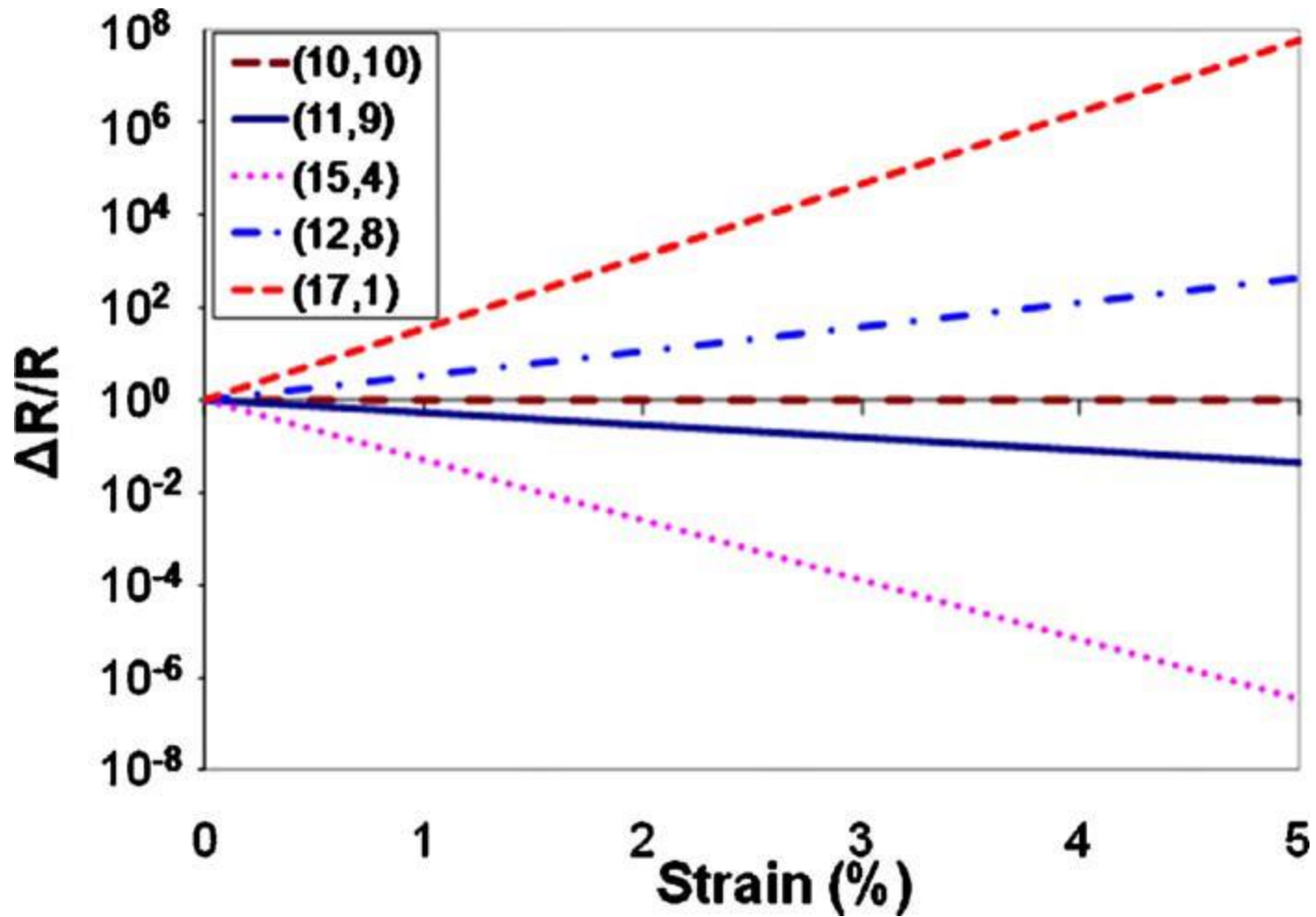
Пьезорезистивные свойства УНТ

- В [T.W. Tombler, C. Zhou, L. Alexeyev, J. Kong, H. Dai, W. Liu, C.S. Jayanthi, M. Tang, S.Y. Wu. *Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation // Nature. 2000. V. 405. P. 769–772*] получено общее изменение ширины запрещенной зоны $dE_g/d\varepsilon \approx 35$ мЭВ/%.
- Это значение ниже теоретически исследованного максимального изменения ширины запрещенной зоны в работе [L. Yang, J. Han. *Electronic structure of deformed carbon nanotubes // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. № 1. С. 154–157*] $dE_{g\max}/d\varepsilon \approx 94$ мЭВ /%.
- Мико в своем исследовании определил максимальную чувствительность УНТ, равную 54 мЭВ /%, а Гроу (Grow) получил 180 мЭВ /% для УНТ, выращенной на подложке. Для нанотрубок с металлическим типом проводимости чувствительность составляет $340 \div 430$ мЭВ /%.

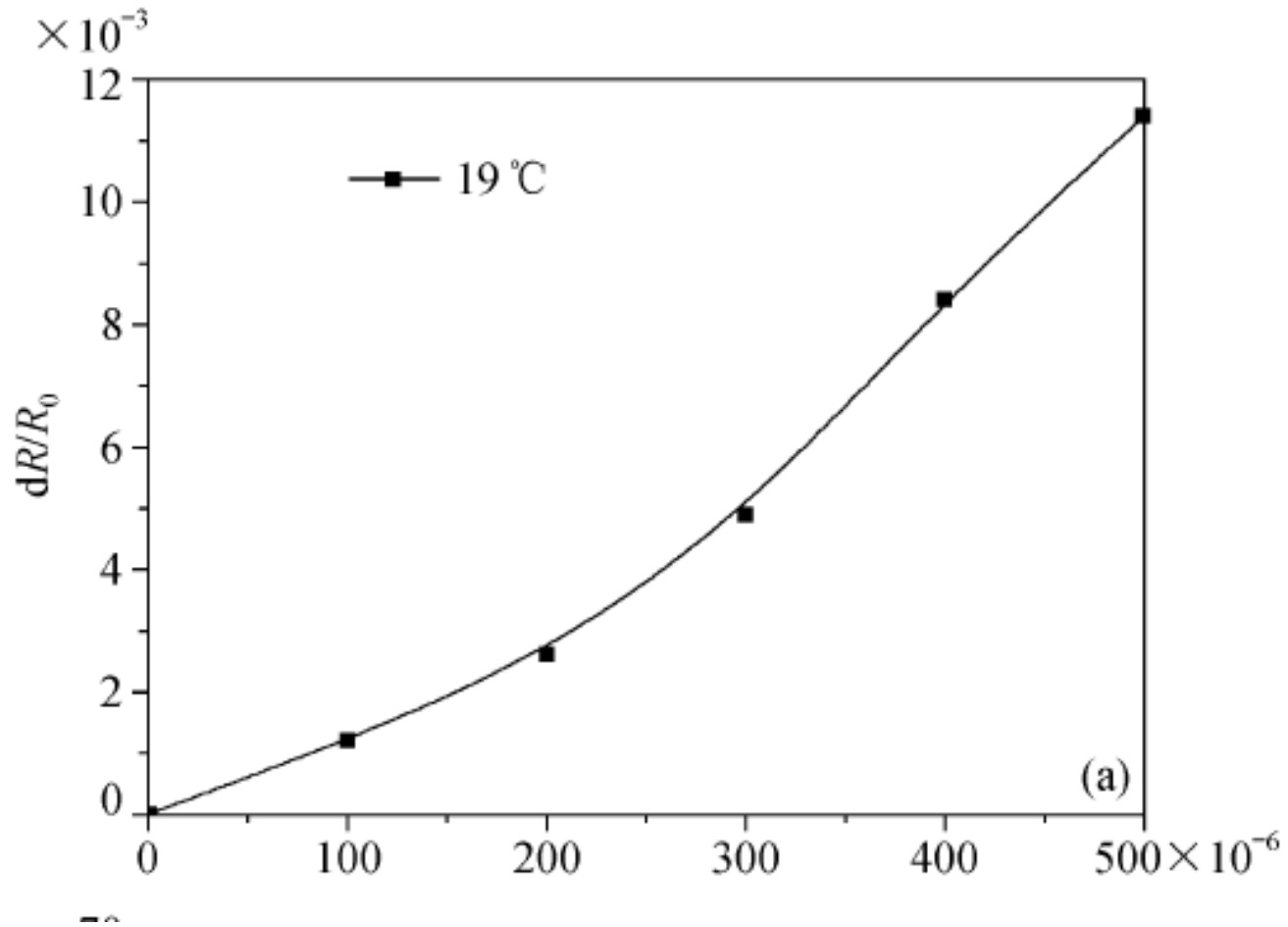
Пьезорезистивные свойства УНТ



Пьезорезистивные свойства УНТ

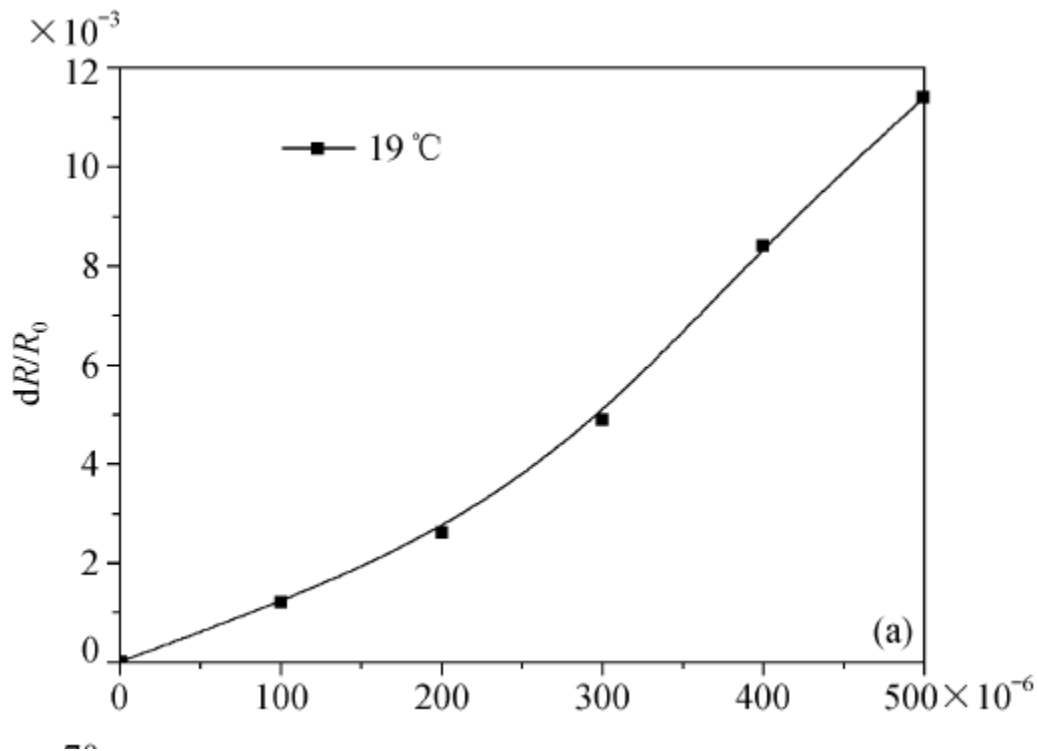


Пьезорезистивные свойства УНТ



УНТ (3, 1):

Сравнение с экспериментальными данными



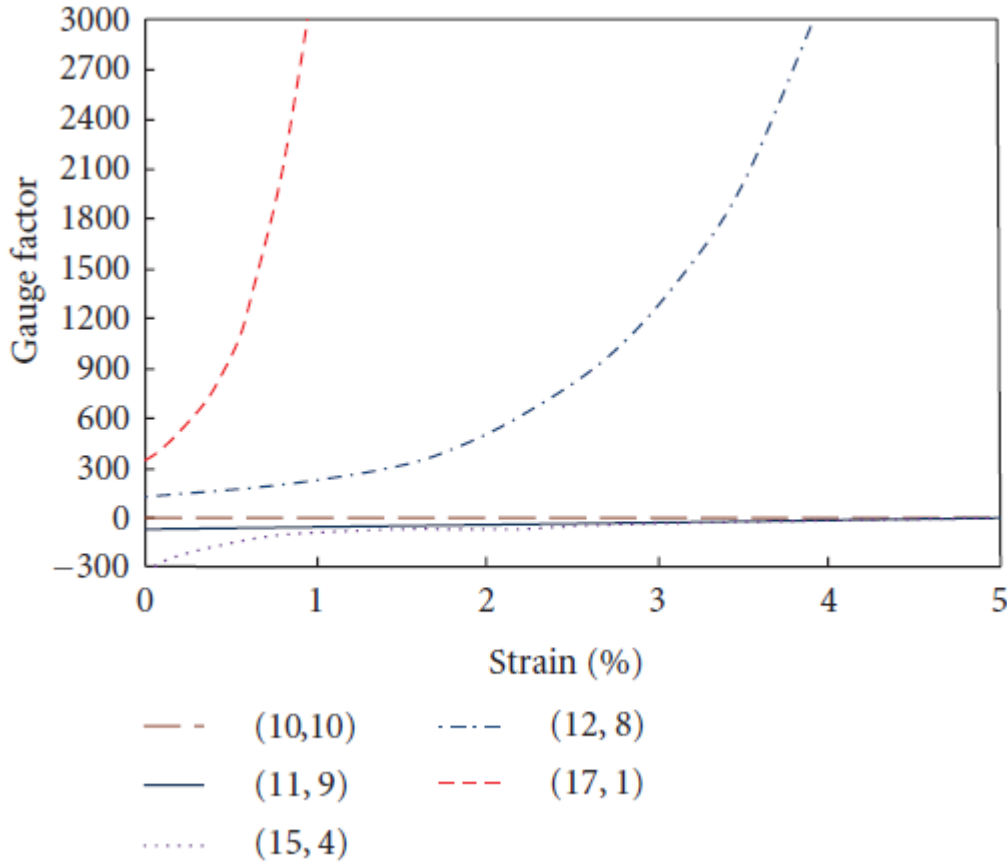
$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{-M\delta}{M\delta + 1}$$

УНТ (3, 1):

$$\delta_t = 0.001 \leftrightarrow \left(\frac{\Delta R}{R} \right)_t \approx 0.02$$

$$\delta_{\text{exp}} = 0.001 \leftrightarrow \left(\frac{\Delta R}{R} \right)_{\text{exp}} \approx 0.013$$

Сравнение с литературными данными



$$G = \left(\frac{-M\delta}{M\delta + 1} \right) \frac{1}{\delta}$$

УНТ (15, 4)

$$\delta_t = 0.01 \leftrightarrow G_t \approx -18.96$$

$$\delta_t = 0.035 \leftrightarrow G_t \approx -12.31$$

- M.A. Cullinan, M.L. Culpepper. Carbon nanotubes as piezoresistive microelectromechanical sensors: Theory and experiment // *PHYSICAL REVIEW B* 82, 2010, 115428.
- W. Obitayo, T. Liu. A Review: Carbon Nanotube - Based Piezoresistive Strain Sensors // *Jornal of Sensors*. 2012. V. 2012. – P. 652438 (1 - 15).

Модель Хаббарда и метод функций Грина

Гамильтониан модели Хаббарда

$$\hat{H} = \sum_{j\Delta\sigma} t_{\Delta} a_{j\sigma}^+ a_{j+\Delta\sigma} - \mu \sum_{j\sigma} a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma} + U \sum_j a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma} a_{j-\sigma}^+ a_{j-\sigma}$$

Уравнение движения для запаздывающей ФГ в гейзенберговском представлении

$$i \frac{d}{dt} \langle\langle \hat{A}(t) | \hat{B}(t') \rangle\rangle = i \delta(t - t') \langle [\hat{A}(t), \hat{B}(t')] \rangle + \langle\langle [\hat{A}(t), \hat{H}] | \hat{B}(t') \rangle\rangle$$

$$\langle\langle \hat{A}(t) | \hat{B}(t') \rangle\rangle \longrightarrow \langle\langle [\hat{A}(t), \hat{H}] | \hat{B}(t') \rangle\rangle \longrightarrow \langle\langle [[\hat{A}(t), \hat{H}], \hat{H}] | \hat{B}(t') \rangle\rangle$$

После фурье-преобразования

$$G_{AB}(t - t') = \int_{-\infty}^{+\infty} G_{AB}(E) e^{-iE(t-t')} dE$$

$$E \langle\langle \hat{A}(t) | \hat{B}(t') \rangle\rangle_E = \frac{i}{2\pi} \langle [\hat{A}(t), \hat{B}(t')] \rangle + \langle\langle [\hat{A}(t), \hat{H}] | \hat{B}(t') \rangle\rangle_E$$

Приближение Хаббард-I

$$(E - \varepsilon_\lambda)G_{ij}(E) = \frac{i}{2\pi} \langle [n_{i,-\sigma} a_{i\sigma}, a_{j\sigma}^+] \rangle + \sum_l t_{il} \langle \langle n_{i,-\sigma} a_{l\sigma} | a_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_E + \sum_l t_{il} \langle \langle a_{i,-\sigma}^+ a_{l,-\sigma} a_{i\sigma} | a_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_E + \sum_l t_{il} \langle \langle a_{l,-\sigma}^+ a_{i,-\sigma} a_{i\sigma} | a_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_E \quad (*)$$

$$G_{ij}(E) = \langle \langle n_{i,-\sigma} a_{i\sigma} | a_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_E, \quad \varepsilon_\lambda \rightarrow \begin{cases} \varepsilon_+ = U - \mu \\ \varepsilon_- = -\mu \end{cases}, \quad n_{i,-\sigma} = \begin{cases} n_{i,-\sigma} \\ 1 - n_{i,-\sigma} \end{cases}$$

В уравнении (*) отбрасываются слагаемые, связанные с корреляцией электрона на разных узлах (2 последних), учитывается $n_{i,-\sigma} = \text{const}$ и получается замкнутое уравнение на функцию Грина, которое дает следующее решение:

$$(**) \quad \langle \langle a_{i\sigma} | a_{j\sigma}^+ \rangle \rangle = \frac{1}{F_0^\sigma} \left(\delta_{ij} + \sum_k t_{ik} \langle \langle a_{k\sigma} | a_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_E \right), \quad \text{где} \quad \frac{1}{F_0^\sigma} = \sum_\alpha \frac{n_{-\sigma}^\alpha}{E - \varepsilon_\alpha} = \frac{1 - n_{-\sigma}}{E + \mu} + \frac{n_{-\sigma}}{E - U + \mu}$$

Решение (**) после преобразования Фурье: $G_0^\sigma(\mathbf{k}, E) = \frac{1}{F_0^\sigma(E) - \varepsilon(\mathbf{k})}$

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

Тензор удельной проводимости

Формула Кубо-Гринвуда для тензора удельной проводимости

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{i\pi V}{k_B T} \left\langle \left\langle j_\alpha \mid j_\beta \right\rangle \right\rangle_{+0} \quad (1)$$

Вектор плотности тока

Вектор поляризации

$$\hat{\mathbf{j}} = \frac{d\hat{\mathbf{P}}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\mathbf{P}}] \longleftarrow \hat{\mathbf{P}} = \frac{e}{V} \sum_{j\sigma} \mathbf{r}_j a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma} \quad n_{\mathbf{k}\sigma} = a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}\sigma}$$

$$\hat{\mathbf{j}} = \frac{i}{\hbar} \frac{e}{V} \sum_{ij\sigma} t_{ij} (r_j - r_i) a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} \longrightarrow \boxed{\hat{\mathbf{j}} = \frac{e}{V} \sum_{\mathbf{k}\sigma} n_{\mathbf{k}\sigma} \mathbf{v}(\mathbf{k})}, \quad \mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \quad (2)$$

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{i\pi e^2}{k_B T V} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} v_\alpha(\mathbf{k}) v_\beta(\mathbf{q}) \left\langle \left\langle n_{\mathbf{k}\sigma} \mid n_{\mathbf{q}\lambda} \right\rangle \right\rangle, \quad (3)$$

Тензор удельной проводимости

Формула Кубо-Гринвуда для тензора удельной проводимости

$$n_{k\sigma}^{(0)} = \left[e^{\frac{\varepsilon_0(\mathbf{k}) - \mu_0}{k_B T}} + 1 \right]^{-1}, \quad n_{k\sigma} = \left[e^{\frac{\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu}{k_B T}} + 1 \right]^{-1}$$

$$N_e = \sum_{\mathbf{k}, \beta} \langle n_{\mathbf{k}\beta} \rangle = \sum_{\mathbf{k}, \beta} \left[1 + \exp\left(\frac{\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu}{k_B T}\right) \right]^{-1}$$

$$\sigma_{\alpha\beta} = 2 \frac{i\pi e^2}{k_B T V} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} v_{\alpha}(\mathbf{k}) v_{\beta}(\mathbf{q}) \langle n_{\mathbf{k}\sigma} \rangle \left[\langle n_{\mathbf{q}\lambda} \rangle + \delta_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \delta_{\lambda\sigma} (1 - \langle n_{\mathbf{k}\sigma} \rangle) \right]$$

Продольная компонента тензора
эластопроводимости:

$$M = \frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} \cdot \frac{1}{\delta},$$

Относительное изменение
сопротивления:

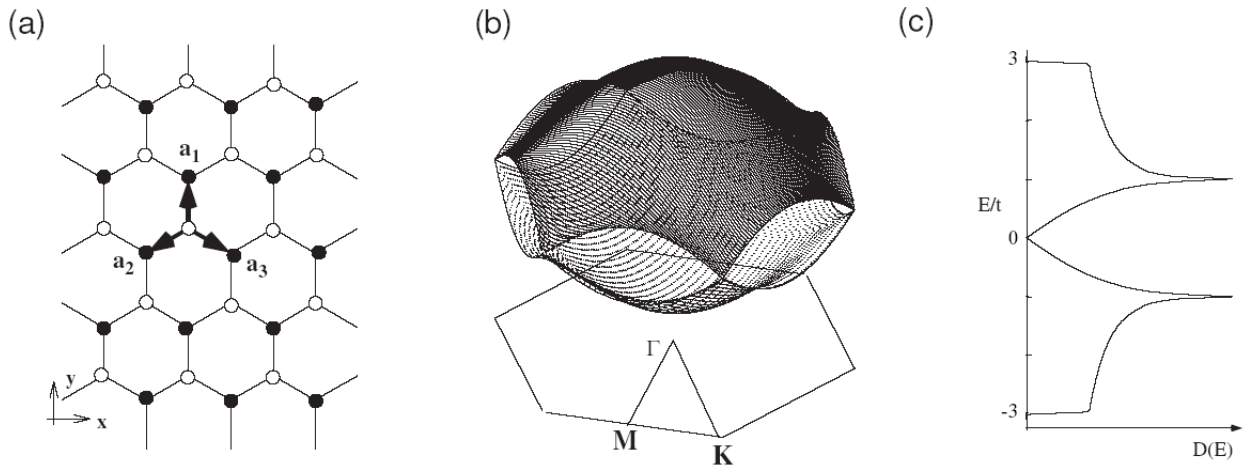
$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{-M\delta}{M\delta + 1}$$

Калибровочный фактор, продольная
компонента тензора эластосопротивления:

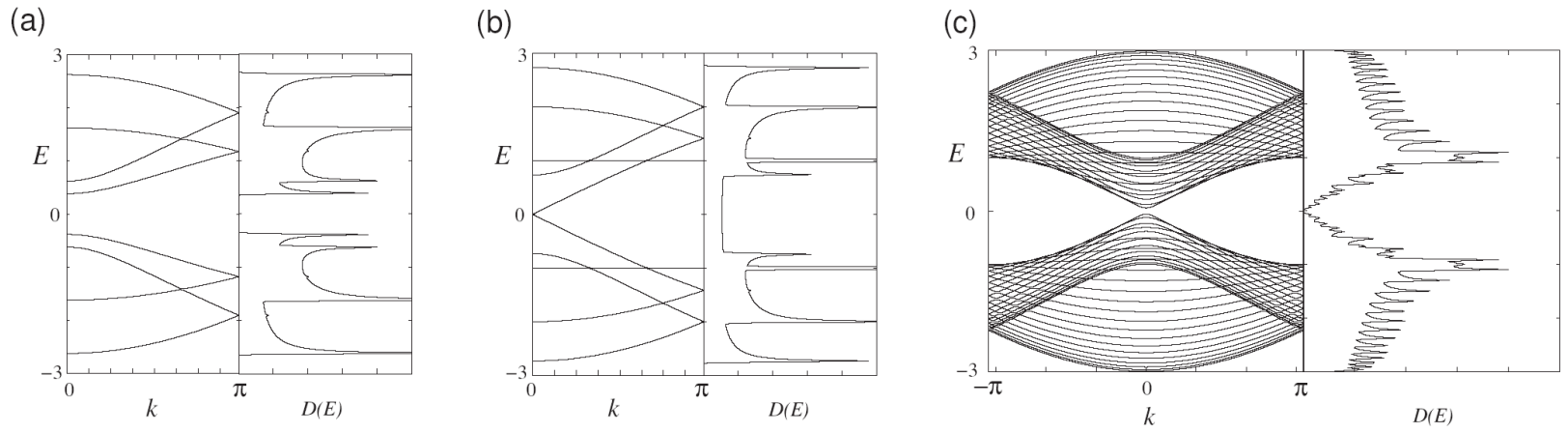
$$G = \frac{\Delta R}{R} \frac{1}{\delta} = \left(\frac{-M\delta}{M\delta + 1} \right) \frac{1}{\delta}$$

Для классификации резисторов и сенсоров вместо калибровочного фактора используют величину, называемую **чувствительностью** S :

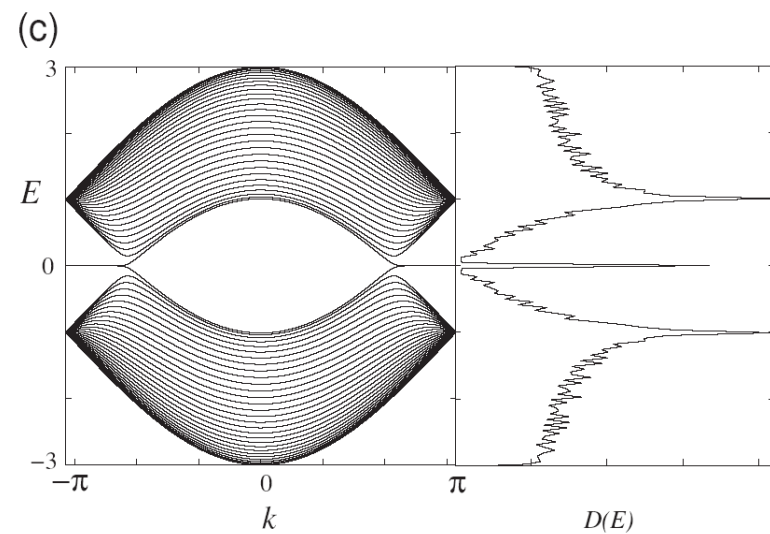
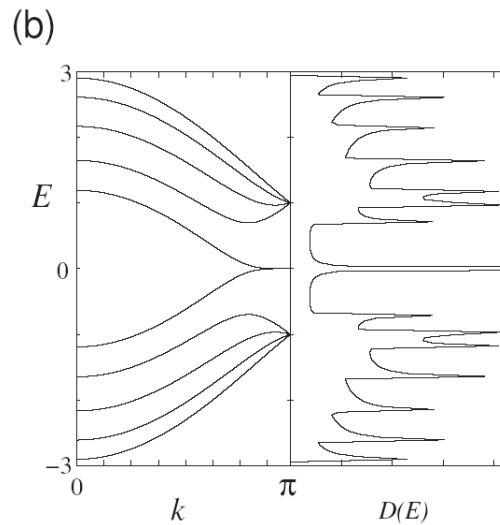
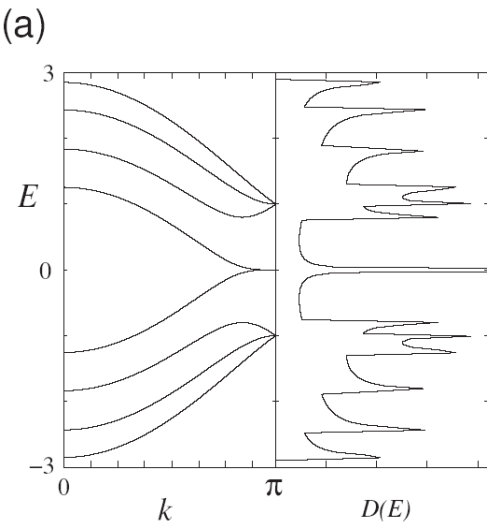
$$S = \left| \frac{\partial E_g}{\partial \varepsilon} \right|$$



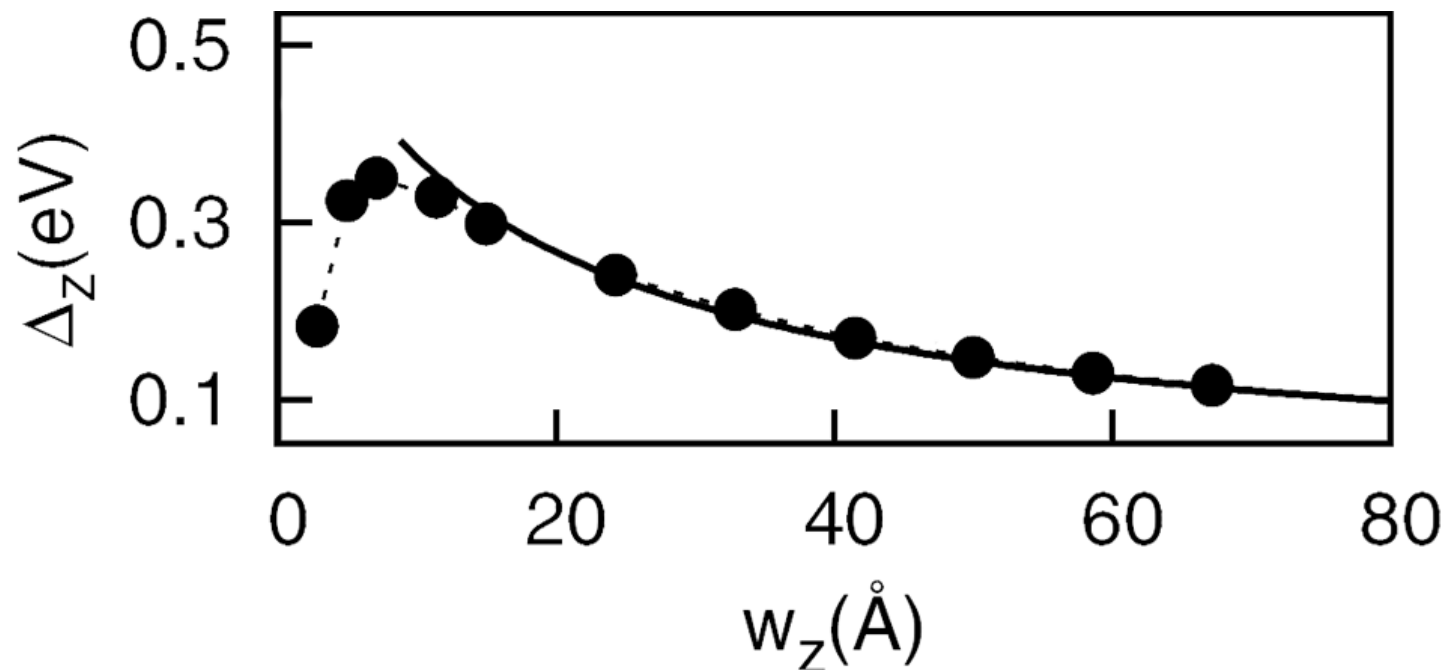
а) графитовая плоскость, черные (белые) кружки – подрешётки А(В);
 б) б) р-зонная структура и с) плотность электронных состояний графена



$E(k)$ и плотность электронных состояний $D(E)$
 кресельных лент с индексом: а) $N = 4$, б) 5 и с) 30

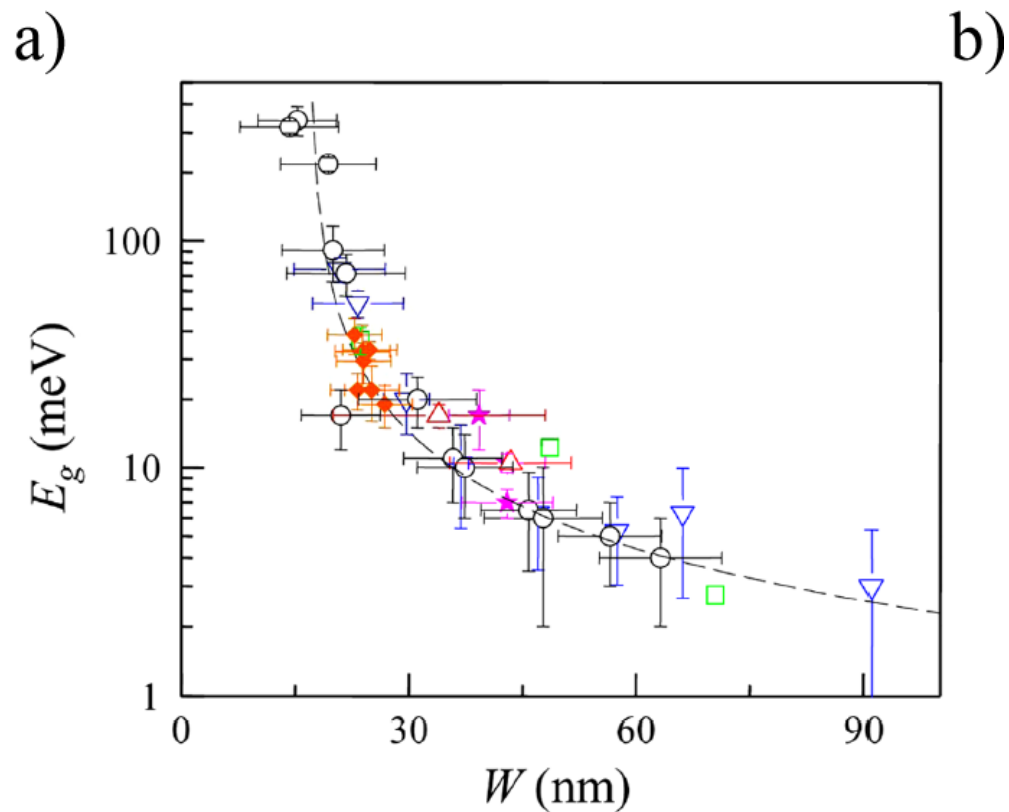
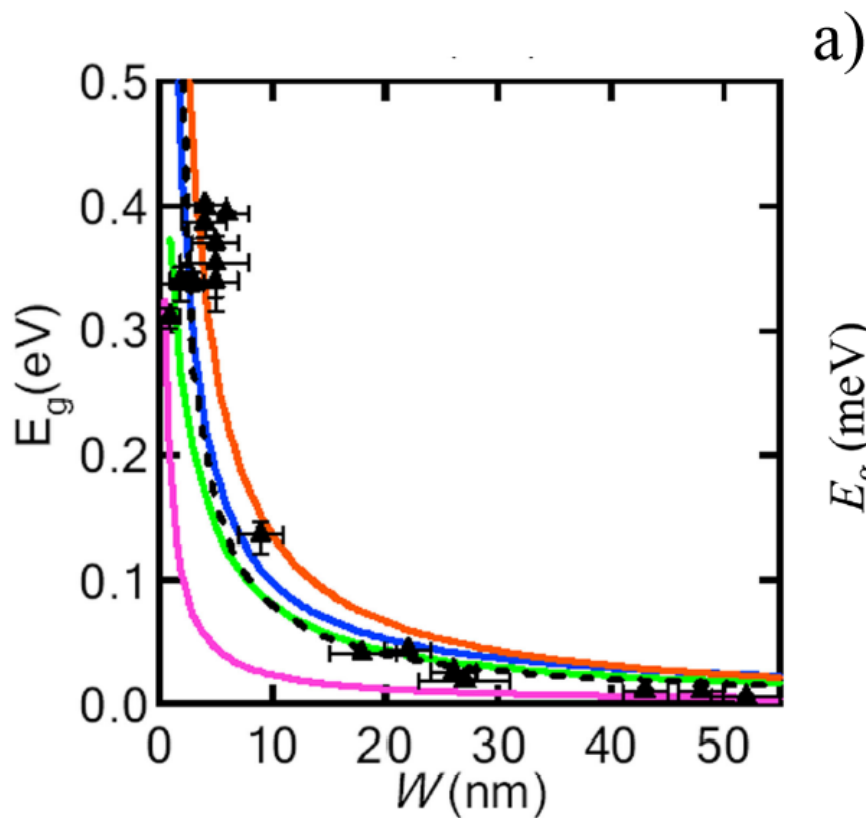


Зонная структура $E(k)$ и плотность электронных состояний $D(E)$ зигзажных лент ZGNR с индексом: а) $N = 4$, б) 5 и с) 30



Зависимость величины запрещенной зоны от ширины графеновых лент типа «зигзаг» рассчитанная методом DFT-LDA

Y.W. Son, M.L. Cohen, S.G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 216803 (2006)



Экспериментальные данные зависимости величины запрещённой зоны графеновых лент от их ширины; а) результаты [X. Li, et al, [Science 2008](#)]. Пунктирная линия – зависимость $E_g = 0.8/W(\text{нм})$, розовая, синяя и оранжевая линии – теоретическое предсказание работы для лент типа «кресло» [Y.W. Son, et al, [PRL 97, 216803 \(2006\)](#)], зеленая линия – теоретическое предсказание работы для лент типа «зигзаг»; б) результаты [M.Y. Han, et al, [Phys. Rev. Lett. 98, 206805 \(2007\)](#)]. Пунктирная линия – зависимость $E_g = 0.2/(W(\text{нм}) - 16 \text{ нм})$