

17,16,12

Коэффициенты диффузии и проводимости полупроводниковых углеродных нанотрубок во внешнем электрическом поле

© М.Б. Белоненко¹, Н.Г. Лебедев², С.А. Судоргин²¹ Волгоградский институт бизнеса,
Волгоград, Россия² Волгоградский государственный университет,
Волгоград, Россия

E-mail: sergsud@mail.ru

(Поступила в Редакцию 17 февраля 2011 г.)

Выполнен расчет коэффициентов диффузии и проводимости электронов однослойных полупроводниковых углеродных нанотрубок во внешнем электрическом поле, вектор напряженности которого направлен вдоль оси нанотрубок. Эволюция электронной системы трубок описывалась с помощью кинетического уравнения Больцмана в рамках квазиклассического приближения времени релаксации. Получено аналитическое выражение для коэффициента диффузии электронов и выявлена его нелинейная зависимость от поля.

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

1. Введение

Создание наноструктур с заданными свойствами и контролируемые параметрами входит в число важнейших проблем современной физики. Углеродные нанотрубки (УНТ) [1] в силу их уникальных свойств нашли широкое применение в различных областях современной электроники, материаловедения, химии и медицины [2]. Несмотря на уже 20-летнюю историю открытия нанотрубок, не ослабевает интерес к исследованию транспортных свойств УНТ. Большое количество работ посвящено исследованию их проводимости [2–7], так как определение транспортных характеристик и связанных с ними особенностей переноса электрического заряда позволяет рассчитать параметры электронных устройств, работающих на базе УНТ. Экспериментально установлено, что проводимость УНТ может существенно меняться под действием механической нагрузки [8]. В этом случае возможна даже смена типа проводимости с полупроводниковой на металлическую и наоборот.

На ранних этапах проводились исследования образцов с хаотическим расположением УНТ разных типов, что существенно затрудняло теоретическое объяснение полученных результатов. Поскольку на практике, например, в нанoeлектронике гораздо более широко применимы материалы, свойства которых можно предсказывать и моделировать, в настоящее время в основном исследуются системы УНТ одного типа или одиночные УНТ [9].

Необходимо отметить, что в силу многообразия структурных особенностей транспортных свойства УНТ характеризуются значительным разбросом. Кроме того, в полупроводниковых нанотрубках наблюдаются явления локализации электронов, которые приводят к зависимостям транспортных коэффициентов от температуры и напряженности электрического поля, особенно в области низких температур. Все указанные выше особенности

делают изучение транспортных свойств сложной задачей [5].

В настоящей работе сделан акцент на изучение диффузионных транспортных свойств углеродных нанотрубок. Предложен аналитический метод расчета коэффициентов диффузии электронов УНТ во внешнем электрическом поле.

2. Модель и эффективные уравнения

Широкий круг работ посвящен исследованию электронной структуры УНТ 1-6 и отклику УНТ на электромагнитное поле [8,9]. Чаще всего эти исследования проводятся в рамках анализа динамики π -электронов в приближении Хюккеля. Для данной модели известен закон дисперсии, описывающий электронные свойства графена [1,2],

$$E(\mathbf{p}) = \pm\gamma\sqrt{1 + 4\cos(ap_x)\cos(ap_y/3) + 4\cos^2(ap_y/3)},$$

где $a = 3d/2\hbar$, $d = 0.142$ nm — расстояние между соседними атомами углерода в графене, $\mathbf{p} = (p_x, p_y)$, $\gamma \approx 2.7$ eV — интеграл перескока электронов между соседними узлами кристаллической решетки. Разные знаки в законе дисперсии относятся к зоне проводимости и валентной зоне соответственно. Получить закон дисперсии УНТ можно из зонной структуры графена, если учесть способ сворачивания графенового листа в цилиндр и наложить условия квантования квазиимпульса \mathbf{p} вдоль окружности УНТ. Для зигзагообразных УНТ типа $(n, 0)$ дисперсионное соотношение имеет вид

$$E(\mathbf{p}) = \pm\gamma\sqrt{1 + 4\cos(ap_x)\cos(\pi s/n) + 4\cos^2(\pi s/n)}, \quad (1)$$

где $\mathbf{p} = (p_x, x)$ — квазиимпульс электронов углеродной нанотрубки, p_x — параллельная оси нанотрубки компо-

нента квазиимпульса, $s = 1, 2, \dots, n$ нумерует квантовые компоненты импульса по окружности нанотрубки.

Из периодичности закона дисперсии следует, что его можно представить в виде ряда Фурье [10]

$$E_s(\mathbf{p}) = - \sum_{m,s} A_{ms} \cos\left(\frac{mp_x d}{\hbar}\right), \quad (2)$$

где A_{ms} — коэффициенты разложения в ряд Фурье дисперсионного соотношения электронов

$$A_{ms} = \pm \frac{\gamma}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \sqrt{1 + 4 \cos(ap_x) \cos\left(\frac{\pi s}{n}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\pi s}{n}\right)} \times \cos(mp_x) dp_x.$$

В рамках квазиклассического приближения функция распределения электронов $f_s(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ находится из кинетического уравнения Больцмана. Интеграл столкновений выбираем в виде, используемом в τ -приближении. Можно считать, что время релаксации $\tau = \text{const}$, так как экспериментально установлено, что в нанотрубках уже при температурах порядка 40 К время релаксации постоянно и не зависит от температуры [11].

Запишем кинетическое уравнение Больцмана в τ -приближении в виде [12]

$$\frac{\partial f_s(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\partial t} + \mathbf{F} \frac{\partial f_s(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{p}} = \frac{f_s(\mathbf{p}, \mathbf{r}) - f_{0s}(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\tau}, \quad (3)$$

Постоянная сила \mathbf{F} , действующая на частицу, может быть выражена с помощью закона динамики

$$\mathbf{F} = \frac{d\mathbf{p}}{dt} = e\mathbf{E}.$$

Далее используем методику, изложенную в работе [13]. Функция распределения электронов $f_s(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ должна удовлетворять уравнению непрерывности

$$\frac{\partial f_s}{\partial t} = -\text{div}(f_s v_s). \quad (4)$$

Учитывая условие (4), можно записать уравнение Больцмана в операторном виде

$$\hat{L}_p f_s + \text{div}(f_s v_s) = \frac{f_{0s}(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\tau}, \quad (5)$$

где оператор

$$\hat{L}_p = -\frac{d\mathbf{p}}{dt} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} + \frac{1}{\tau}, \quad (6)$$

$f_{0s}(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ — функция распределения Ферми, $\mathbf{v}_s(\mathbf{p}) = \partial E_s(\mathbf{p}) / \partial \mathbf{p}$ — групповая скорость электронов в зоне Бриллюэна углеродной нанотрубки.

Решение уравнения (3) должно удовлетворять условию нормировки

$$\sum_{\mathbf{p}, s} (\mathbf{p}, \mathbf{r}) = n(\mathbf{r}), \quad (7)$$

где $n(\mathbf{r})$ — концентрация электронов. Плотность тока вычисляется по известной формуле [12]

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = e \sum_{\mathbf{p}, s} \mathbf{v} f_s(\mathbf{p}, \mathbf{r}). \quad (8)$$

Так как в стационарном случае отсутствуют источники зарядов, т.е. $\text{div} \mathbf{j}(\mathbf{r}) = 0$, в нулевом (стационарном) приближении решение уравнения (3) имеет вид

$$f_s^{(0)}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \hat{L}_p^{-1} \left(\frac{f_{0s}(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\tau} \right). \quad (9)$$

Обратный оператор определяется следующим правилом:

$$\hat{L}_{\pm p}^{-1} \psi(\mathbf{p}) = \int_0^{\infty} \psi(\mathbf{p} \mp \mathbf{p}(t)) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) dt, \quad (10)$$

где $\mathbf{p}(t)$ — решение уравнения движения $d\mathbf{p}/dt = \mathbf{F}$ с начальным условием $\mathbf{p}(0) = 0$, \mathbf{F} — действующая на частицу постоянная сила, в данном случае электростатическая $\mathbf{F} = e\mathbf{E}$.

Чтобы не нарушить условие нормировки (7) и корректно осуществить итерационную процедуру отыскания функции распределения $f_s(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ в виде ряда по степеням величины $\nabla_x n(\mathbf{r})$, в правую часть уравнения (3) добавляем равное нулю слагаемое $f_s^{(0)}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \text{div} \mathbf{j} / en$. Такой прием использовался в работах по исследованию неравновесных флуктуаций в электронном газе с синусоидальным и параболическим законом дисперсии [13,14]. После добавления слагаемого уравнение (3) запишется в виде

$$\hat{L}_p f_s = \frac{f_{0s}(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\tau} - \text{div}(f_s v_s) + f_s^{(0)}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \text{div} \mathbf{j} / en.$$

Тогда в первом приближении можно записать функцию распределения

$$f_s(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = f_s^{(0)}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \hat{L}_p^{-1} \phi(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = f_s^{(0)}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) + \hat{L}_p^{-1} \times \left\{ \frac{f_s^{(0)}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \text{div} \mathbf{j}}{en} - \text{div}(\mathbf{v}(\mathbf{p}) f_s^{(0)}(\mathbf{p}, \mathbf{r})) \right\}. \quad (11)$$

Выражение для плотности тока в первом приближении будет иметь вид

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \mathbf{j}^{(0)}(\mathbf{r}) + e \sum_{\mathbf{p}, s} \mathbf{v}_s(\mathbf{p}) \hat{L}_p^{-1} \left\{ -\text{div} \left[\mathbf{v}_s(\mathbf{p}) \hat{L}_p^{-1} \left(\frac{f_{0s}(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\tau} \right) \right] \right\} + \frac{1}{en} \hat{L}_p^{-1} \left(\frac{f_{0s}(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\tau} \right) \text{div} \left[e \sum_{\mathbf{p}, s} \mathbf{v}_s(\mathbf{p}) \hat{L}_p^{-1} \left(\frac{f_{0s}(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\tau} \right) \right], \quad (12)$$

где

$$\mathbf{j}^{(0)}(\mathbf{r}) = e \sum_{\mathbf{p}, s} \mathbf{v}_s(\mathbf{p}) f_s^{(0)}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = e \sum_{\mathbf{p}, s} \mathbf{v}_s(\mathbf{p}) \hat{L}_p^{-1} \left(\frac{f_{0s}(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\tau} \right)$$

— плотность тока, получающаяся из выражения (8), если принять $f_s = f_s^{(0)}$. Используя соотношения (12),

(11), (10) и (2), можно найти продольную компоненту плотности тока $j = j_x$

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \sigma(\mathbf{E})\mathbf{E} + D(\mathbf{E}) \frac{\nabla_x n}{n}. \quad (13)$$

Для случая однородного распределения температуры $T(r) = \text{const}$ в линейном приближении по величине $\nabla_x n$ из формулы (12) можно получить выражения для транспортных коэффициентов УНТ: нелинейной проводимости и коэффициента диффузии электронов.

В конечном итоге после несложных преобразований нелинейная проводимость углеродной нанотрубки в безразмерном виде задается следующим выражением:

$$\sigma(E) = \sum_s \int_{-\pi}^{\pi} \sum_m A_{ms} m f_{0s}(p_x, x) \frac{E}{E^2 m^2 + 1} \times [\sin(m p_x) + E m \cos(m p_x)] d p_x. \quad (14)$$

Выражение для коэффициента диффузии электронов в полупроводниковой углеродной нанотрубке имеет следующий вид:

$$D(E) = \sum_s \int_{-\pi}^{\pi} f_{0s}(p_x, x) \sum_m A_{ms} m \sum_{m'} A_{m's} m' \times \left\{ \frac{E^2(m^2 + m'^2) + 1}{K(E, m, m')} [EmR(E, m, m', p_x) + M(E, m, m', p_x)] + \frac{E^3(m'^3 - 2m^2 m') + Em'}{K(E, m, m')} \right\} d p_x + \sum_s \int_{-\pi}^{\pi} f_{0s}(p_x, x) \times \sum_m A_{ms} m \sum_{m'} A_{m's} m' \frac{1}{P(E, m, m')} F(E, m, m', p_x) d p_x. \quad (15)$$

Здесь обозначено: $K(E, m, m') = [E^4(m^4 + m'^4 - 2m^2 m'^2) + 2E^2(m^2 + m'^2) + 1][E^2 m^2 + 1]$,

$$P(E, m, m') = [E^2 m^2 + 1]^2 [E^2 m'^2 + 1],$$

$$R(E, m, m', p_x) = \cos(m p_x) \sin(m' p_x) + \cos(m p_x) \cos(m' p_x) - \sin(m p_x) \sin(m' p_x),$$

$$M(E, m, m', p_x) = \sin(m p_x) \sin(m' p_x) + \sin(m p_x) \cos(m' p_x) + \cos(m p_x) \sin(m' p_x),$$

$$T(E, m, m', p_x) = [\cos(m p_x) \cos(m' p_x) - Em \sin(m p_x) \cos(m' p_x)],$$

$$F(E, m, m', p_x) = [\sin(m' p_x) + Em \cos(m' p_x)]$$

$$\times [\sin(m p_x) + 2Em \cos(m p_x) - E^2 m^2 \sin(m p_x)],$$

где A_{ms} и $A_{m's}$ — коэффициенты разложения энергии электронов в ряд Фурье.

3. Результаты численного анализа

Несмотря на использованные приближения, анализировать аналитически зависимости (14), (15) достаточно затруднительно. Поэтому были проведены численные расчеты коэффициента диффузии электронов $D(E)$ как функции электрического поля для четырех полупроводниковых зигзагообразных углеродных нанотрубок: (5,0), (10,0), (20,0) и (40,0) (рис. 1).

Для расчетов выбраны следующие параметры системы: температура $T \approx 300$ К, $d = 0.142$ нм, время релаксации $\tau \approx 10^{-12}$ с, единица измерения напряженности электрического поля $E_0 = \hbar/etd \approx 4.64 \cdot 10^6$ В/м. Из рисунка видно, что коэффициент диффузии электронов имеет ярко выраженный нелинейный характер. Увеличение поля сначала ведет к росту коэффициента, а потом к его убыванию до стационарного значения. Отметим, что это явление общее для всех систем с периодическим и ограниченным законом дисперсии электронов [13]. Коэффициент диффузии электронов можно считать постоянным при амплитудах поля порядка $E \approx 9.28 \cdot 10^6$ В/м. Из рисунка видно, что существует зависимость максимума коэффициента диффузии электронов от диаметра нанотрубки. Максимальное значение коэффициента для УНТ (5,0) наблюдается при напряженностях поля порядка $E \approx 10^6$ В/м, для УНТ (40,0) — при $E \approx 0.49 \cdot 10^6$ В/м. Таким образом, при увеличении числа атомов в ее окружности максимум наблюдается при более низких напряженностях поля. Это обстоятельство, вероятнее всего, связано с тем, что при увеличении диаметра нанотрубки растет число квантовых состояний электронов (мод), описываемых законом дисперсии (1).

На рис. 2 представлены зависимости нелинейной электронной проводимости нанотрубок от амплитуды электрического поля для зигзагообразных углеродных нанотрубок (5,0), (10,0), (20,0) и (40,0). Из графика

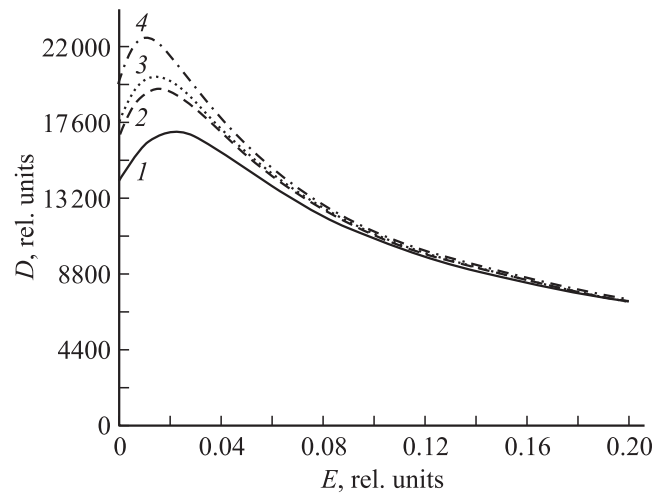


Рис. 1. Зависимости коэффициента диффузии электронов от амплитуды электрического поля для различных типов УНТ. 1 — (5,0), 2 — (10,0), 3 — (20,0), 4 — (40,0).

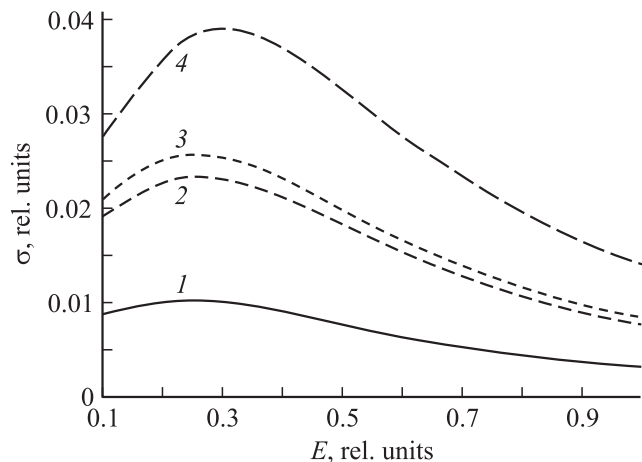


Рис. 2. Зависимости нелинейной электронной проводимости от амплитуды электрического поля для различных типов УНТ. 1 — (5,0), 2 — (10,0), 3 — (20,0), 4 — (40,0).

видно, что с увеличением диаметра УНТ проводимость возрастает. Зависимость проводимости от амплитуды поля нелинейная, что также связано с периодическим и ограниченным законом дисперсии. Так же как и для коэффициента диффузии, обнаружено смещение максимума нелинейной проводимости. Для УНТ (5,0) максимум наблюдается при поле $E \approx 1.3 \cdot 10^6$ V/m, для УНТ (20,0) — при $E \approx 1.53 \cdot 10^6$ V/m. При амплитуде поля порядка $E \approx 1.8 \cdot 10^7$ V/m электронная проводимость выходит на насыщение.

4. Заключение

Сформулируем основные результаты проведенного исследования и выводы.

1) Предложена методика теоретического расчета транспортных коэффициентов электронов однослойных полупроводниковых УНТ в присутствии электрического поля в приближении времени релаксации.

2) Получены аналитически и проанализированы численно выражения для коэффициента диффузии электронов и нелинейной электронной проводимости. Обнаружен нелинейный характер зависимости указанных коэффициентов от напряженности поля. При увеличении диаметра УНТ эти коэффициенты также возрастают. Показано, что для сильных полей данные коэффициенты стремятся к насыщению.

3) Обнаружен сдвиг максимум для коэффициента диффузии электронов и нелинейной электронной проводимости с ростом диаметра УНТ.

Список литературы

[1] П. Харрис. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века. Техносфера, М. (2003). 336 с.

- [2] П.Н. Дьячков. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. БИНОМ, Лаборатория знаний, М. (2006). 293 с.
- [3] П.М. Островский. Письма в ЖЭТФ **72**, 8, 600 (2000).
- [4] А.В. Елецкий. УФН **172**, 4, 401 (2002).
- [5] А.В. Елецкий. УФН **179**, 3, 225 (2009).
- [6] Г.С. Иванченко, Н.Г. Лебедев. ФТТ **49**, 1, 183 (2007).
- [7] Г.С. Иванченко, Н.Г. Лебедев. ФТТ **51**, 11, 2281 (2009).
- [8] S.A. Maksimenko, G.Ya. Slepyan. In: Handbook of nanotechnology. Nanometer structure: theory, modeling, and simulation. SPIE Press, Bellingham (2004). 576 p.
- [9] G.Ya Slepyan, S.A. Maksimenko, V.P. Kalosha, J. Harrmann, E.E.B. Campbell, I.V. Hertel. Phys. Rev. A. **60**, R 777 (1999).
- [10] М.Б. Белоненко, Е.В. Демущкина, Н.Г. Лебедев. ФТТ **50**, 2, 368 (2008).
- [11] H.T. Grahn, K. von Klitzing, K. Ploog, G.H. Döhler. Phys. Rev. B **43**, 12 095 (1991).
- [12] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Физическая кинетика. Физматлит, М. (1979). 528 с.
- [13] А.С. Булыгин, Г.М. Шмелев, И.И. Маглеванный. ФТТ **41**, 7, 1314 (1999).
- [14] И.М. Дыкман, П.М. Томчук. Явления переноса и флуктуации в полупроводниках. Наук. думка, Киев (1981). 320 с.