

Определение параметров многослойных примесных углеродных нанотрубок полупроводникового типа на основе анализа проводимости в статическом и переменном электрических полях

С.Ю. Глазов^{1,*}, Н.Е. Мещерякова¹, И.А. Подгорная^{1,2}

¹Волгоградский государственный социально-педагогический университет
Россия, 400005, Волгоград, проспект им. В.И. Ленина, д. 27

²Волгоградский государственный медицинский университет
Россия, 400066, Волгоград, пл. Павших Борцов, зд. 1

(Поступила в редакцию 03.07.2024; подписана в печать 14.07.2024)

В работе предложен аналитический метод определения параметров многослойных примесных углеродных нанотрубок полупроводникового типа (количество слоев, их радиусы, глубина залегания примесей и их концентрация) на основе сравнения экспериментальных и теоретических зависимостей силы тока от характеристик внешних статического и переменного электрических полей. Плотность электрического тока, возникающего в углеродной нанотрубке под действием внешних электрических полей вычислена с помощью кинетического уравнения Больцмана. При описании ионизации атомов применялся квазиклассический метод мнимого времени.

PACS: 73.63.Fg

УДК: 538.9

Ключевые слова: многослойные углеродные нанотрубки, проводимость, плотность тока, кинетического уравнения Больцмана, примеси, метод мнимого времени.

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то, что современные технологии позволяют получать углеродные нанотрубки (УНТ) практически без примесей [1], так называемые «чистые» нанотрубки, до сих пор достаточно сложно технологически получить нанообъекты с заранее определенными электрическими характеристиками. В связи с этим возникает потребность в разработке методов для идентификации и уточнения структуры УНТ. В настоящее время не ослабевает интерес к углеродной электронике на базе УНТ [1–11]. В работе [2] изучена проводимость беспримесных однослойных УНТ (ОУНТ) различных типов в присутствии постоянного электрического поля, получены вольтамперные характеристики, выявлены участки дифференциальной отрицательной проводимости. В [3] приведены результаты исследования влияния переменного электрического поля на проводимость и генерацию высших гармоник тока вертикально выровненного массива ОУНТ полупроводникового типа, находящегося в постоянном электрическом поле, и выявлен эффект абсолютной отрицательной проводимости. Наличие примесей существенно влияет на проводимость УНТ. В [4] исследована зависимость плотности тока в ОУНТ от характеристик приложенных статического и переменного квазиклассически сильных электрических полей с учетом ионизации примесных центров и показано, что ионизация приводит к росту концентрации носителей заряда в минимуме проводимости и соответственно, к увеличению плотности тока. Начало интенсивного роста тока и длительность процесса установления насыщения ионизации

определяются параметрами нанотрубки и примеси: глубиной залегания и концентрацией, что позволяет использовать эту информацию для детектирования примеси.

В представленной работе показана возможность определения параметров примесных многослойных УНТ (МУНТ) на основе теоретического исследования проводимости в рамках квазиклассического приближения.

МУНТ состоят из нескольких коаксиальных графеновых монослоев. Исследования многослойных нанотрубок показали, что в высококачественных МУНТ межслоевое расстояние может меняться от 0.334 нм до 0.390 нм в зависимости от диаметра, причем меньшему диаметру соответствует большее расстояние [5]. Такое расстояние между слоями позволяет пренебречь межслоевым взаимодействием, поскольку электронный спектр каждой трубки меняется незначительно, что подтверждается результатами численных расчетов электронного спектра двух- и трехслойных трубок с учетом межслоевого взаимодействия [6–8]. Это позволяет распространить теоретические результаты, первоначально полученные для ОУНТ, на многослойные УНТ.

1. МОДЕЛЬ И ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Энергетический спектр носителей заряда в ОУНТ типа zigzag ($m, 0$) в приближении сильной связи имеет вид [2]

$$\varepsilon(\mathbf{p}) = \pm \gamma \sqrt{1 + 4 \cos(ap_z) \cos\left(\frac{\pi s}{m}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\pi s}{m}\right)}, \quad (1)$$

* ser-glazov@yandex.ru

где $\mathbf{p} = (p_z, s)$ — квазиимпульс, p_z — параллельная оси нанотрубки компонента квазиимпульса, $\gamma \approx 2.7$ эВ — интеграл перекрытия, $a = 3b/2\hbar$, $b = 0.142$ нм — расстояние между соседними атомами углерода, $s = 1, 2, \dots, m$, m — индекс хиральности. Разные знаки относятся к зоне проводимости и валентной зоне.

В этом приближении zigzag-нанотрубки с индексом хиральности $m \neq 3p$ являются одномерными полупроводниками с шириной запрещенной зоны $E_g = \gamma b/R$, где $R = \sqrt{3}bm/2\pi$ — радиус трубки.

Эффекты искривления в трубках малого диаметра могут сильно влиять на электрические свойства и приводить к нарушению правила $3p$ классификации ОУНТ по электрофизическим свойствам [9]. В данной работе численный анализ проведен для полупроводникового нанотрубок типа zigzag ($m, 0$) с индексами хиральности $m_1 = 14$, $m_2 = 23$ и $m_3 = 32$, которым соответствуют радиусы $R = 0.5480$, 0.9003 и 1.2526 нм. Расстояния между такими УНТ входят в интервал, в котором изменяется межслоевое расстояние в МУНТ (0.3523 нм).

В [4] получена постоянная составляющая плотности тока для ОУНТ с учетом ионизации примесей

$$j_z = j_0 B_{ion} \sum_{s=1}^m \sum_{n=1}^{\infty} A_{sn} C_{sn} \sum_{k=-\infty}^{\infty} J_k^2(n\alpha) \sin \varphi_{kn} \cos \varphi_{kn}, \quad (2)$$

где $B_{ion} = 1 + \frac{N}{n_0} \frac{\exp(-2ImS)}{\nu_r Imt_0 + \exp(-2ImS)}$, $j_0 = ean_0\gamma$, n_0 — концентрация электронов в зоне проводимости, N — концентрация примесей в УНТ, t_0 — время начала туннелирования, ν — характерная частота релаксации, ν_r — частота рекомбинации, $J_n(x)$ — функция Бесселя 1-го рода n -го порядка, $\sin \varphi_{kn} = \frac{\nu}{\sqrt{\nu^2 + (n\Omega + k\omega)^2}}$, $\alpha = eE_0 a/\omega$, $\Omega = eE_1 a$,

$$A_{sn} = \frac{2}{\pi C} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\sin ap_z \cos(\pi s/m) \sin nap_z}{\sqrt{1 + 4 \cos z \cos(\pi s/m) + 4 \cos^2(\pi s/m)}} dp_z,$$

$$\delta = \frac{\gamma/kT, \quad C_{sn} = \int_{-\pi}^{\pi} \cos(nap_z) \times$$

$$\times \exp(-\delta \sqrt{1 + 4 \cos ap_z \cos(\pi s/m) + 4 \cos^2(\pi s/m)}) dp_z,$$

$$C = \sum_s \int \exp[-\delta \times$$

$$\times \sqrt{1 + 4 \cos ap_z \cos(\pi s/m) + 4 \cos^2(\pi s/m)}] dp_z,$$

постоянное и переменное электрические поля поляризованы вдоль оси нанотрубки, $\mathbf{E} = (0, 0, E_1 + E_0 \cos \omega t)$ — суммарная напряженность электрического поля внешнего электрического поля, в котором находится нанотрубка, E_1 — модуль напряженности постоянного электрического поля, E_0 и ω — амплитуда и частота переменного электрического поля.

Плотность электрического тока, возникающего в УНТ под действием внешних электрических полей, найдена с помощью кинетического уравнения Больцмана с модельным интегралом столкновений Батнагара–Гросса–Крука при учете темпа генерации и рекомбинации. При описании ионизации атомов под действием внешних электрических полей применен квазиклассический метод мнимого времени, который накладывает ограничение на диапазон параметров приложенных полей. Для применения квазиклассиче-

ского приближения необходимо выполнение условия $Im(S) \gg \hbar$, где S — классическое действие, которое набирает частица при подбарьерном движении, определяемое формулой $S = \int_0^{t_0} [\varepsilon(p(t)) - V] dt$, V — энергия залегания примеси.

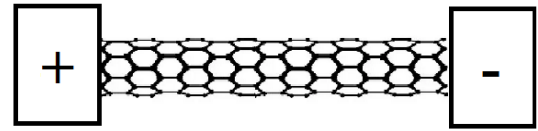


Рис. 1. Контакт микроэлектродов с МУНТ

В данной работе рассматривается контакт микроэлектродов с МУНТ так, как показано на рис. 1.

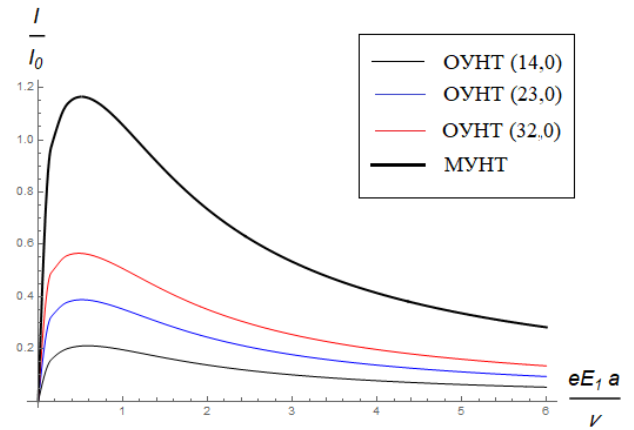


Рис. 2. Зависимости силы тока от напряженности постоянного электрического поля в безразмерных единицах

Для сравнительного анализа проводимости МУНТ удобнее рассматривать зависимости силы тока от напряженности постоянного и переменного электрических полей. Это связано с тем, что в отличие от плотности тока, сила тока является аддитивной величиной. Совместный ток для МУНТ находится как сумма токов в каждом слое. На рис. 2 показаны зависимости силы тока для МУНТ, состоящей из трех слоев.

Связь между плотностью тока и силой тока в УНТ устанавливается соотношением

$$I = 2\pi R \cdot j_z. \quad (3)$$

2. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ МУНТ И ГЛУБИНЫ ЗАЛЕГАНИЯ ПРИМЕСЕЙ

Знание поведения зависимости силы тока от напряженности приложенного поля для МУНТ и отдельных одиночных УНТ, из которых состоит МУНТ, позволяет разработать методику определения параметров МУНТ (количество слоев, их радиусы) и параметров

примесей (глубины залегания, концентрацию) на основе сравнения экспериментальных зависимостей и теоретических, варьируя структурные параметры МУНТ.

Сначала рассмотрим методику определения количества слоев в идеальной МУНТ без примесей. Внешний радиус нанотрубки легко определить, например оптическим методом. Для определения количества и радиусов внутренних слоев в данном случае достаточно знания силы тока, протекающего по ОУНТ, находящиеся под действием постоянного электрического поля. Для определенного значения напряженности E_1 по формуле (3) рассчитана сила тока для различных радиусов. Выбор значения E_1 (или соответствующего ему значения напряжения на УНТ) лучше осуществить вблизи максимума тока. Поскольку для однослойной УНТ определенного радиуса сила тока будет меньше, чем для многослойной с таким же радиусом внешнего слоя, для исследуемой нанотрубки необходимо сопоставить зависимость значения силы тока от напряженности поля, полученную экспериментальным путем, со значениями силы, рассчитанными для разных комбинаций слоев. Отклонение экспериментально полученных значений тока от табличных позволяет судить о качестве синтезированных МУНТ, позволит отбирать образцы с фиксированными параметрами с нужной точностью.

При рассмотрении беспримесных УНТ достаточно знать только одно значение силы тока, соответствующее заданным параметрам: значению поля и радиусу. Однако если УНТ содержит примеси, то наличие примесных центров увеличивает значение силы тока, начиная лишь с некоторого значения поля, поэтому необходимо знать зависимость силы тока в определенном диапазоне полей в пределах используемых приближений.

На рис. 3 показаны зависимости силы тока от напряженности постоянного электрического поля E_1 в безразмерных единицах, построенные для разных значений индекса m . Сплошной линией представлен график, соответствующий «чистым» (без примесей) УНТ, пунктирной — с учетом ионизации примесей. Для того чтобы учесть влияние каждого слоя в отдельности на результирующее значение силы тока, рассматриваем зависимости, когда примеси находятся только на одном слое — УНТ (32,0), затем только на другом слое — УНТ (23,0). Верхняя кривая на рис. 3 показывает влияние ионизации примесей в обоих слоях. Учитывая ионизацию попеременно на разных слоях, определяем слой, на котором находятся примеси.

Затем рассмотрим МУНТ, находящуюся под одновременным влиянием постоянного и переменного электрических полей.

На рис. 4 показана зависимость силы тока от напряженности постоянного электрического поля при фиксированных значениях частоты ω и амплитуды переменного электрического поля E_0 . В этом случае эффект увеличения силы тока при ионизации примесей начинается для меньших значений полей по сравнению со случаем воздействия только постоянного

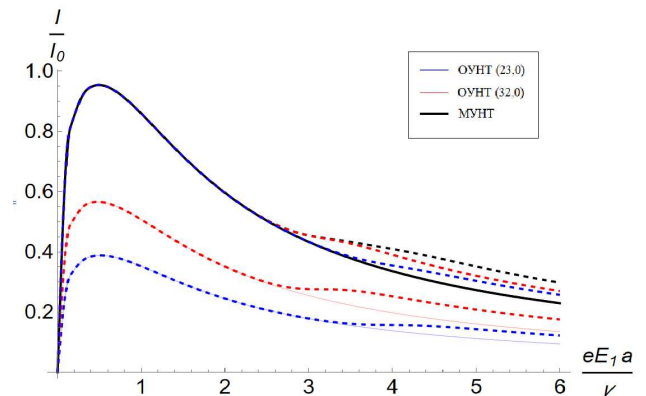


Рис. 3. Зависимости силы тока от напряженности постоянного электрического поля в безразмерных единицах

электрического поля.

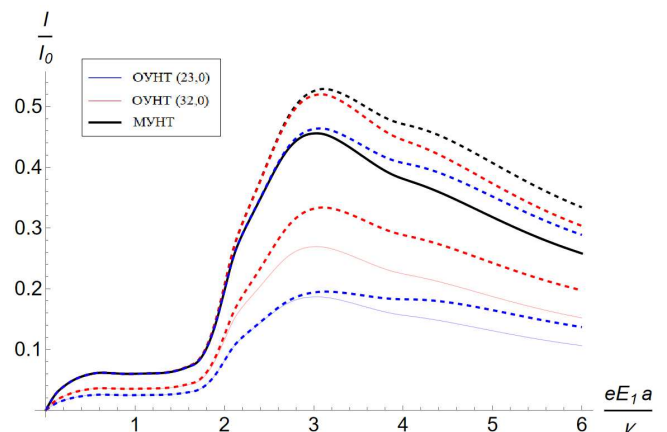


Рис. 4. Зависимости силы тока от напряженности постоянного электрического поля в безразмерных единицах при $\omega/\nu = 2$; $aeE_0/\nu = 3$

В данной работе показана принципиальная возможность определения параметров многослойных примесных углеродных нанотрубок полупроводникового типа: количество слоев, их радиусы, глубина залегания примесей и их концентрация на основе сравнения экспериментальных и теоретических зависимостей силы тока от характеристик внешних статического и переменного электрических полей. На основе полученных результатов возможно создание программно-инструментального комплекса для определения параметров МУНТ.

Приведем численные оценки параметров, используемых при построении графиков на рис. 2–4. Численный анализ проведен для нанотрубок типа zigzag ($m,0$) полупроводникового типа при $m_0 = 23$, $m_1 = 23$ и $m_2 = 32$. Индексы m выбираются таким образом, чтобы расстояния между соседними слоями составляли около 0.34 нм. Концентрация примесей

$N = 3 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, частота релаксации $\nu = 2 \times 10^{11} \text{ с}^{-1}$, частота рекомбинации $\nu_r = 10^8 \text{ с}^{-1}$, $n_0 = 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Значению безразмерной напряженности E при $aeE/\nu = 1$ соответствует 10^4 В/см , а безразмерной частоте $\omega/\nu = 1$ соответствует $\omega \approx 10^{12} \text{ Гц}$, температура $T = 100 \text{ К}$. Для УНТ типа (14,0), (23,0) и (32,0) значения полуширины запрещенной зоны соответственно равны $\Delta_0 \approx 0.130\gamma$, $\Delta_1 \approx 0.079\gamma$ и $\Delta_2 \approx 0.057\gamma$. Глубина залегания примеси в каждой трубке $v = 0.3\Delta_0/\gamma = 0.0389$.

При решении задачи пренебрегали межзонными переходами, что соответствует выполнению условия $\hbar\omega \ll 2\Delta$, и тепловыми забросами электронов с примеси в подзоны — $k \ll v$ ($T \ll 2 \times 10^3 \text{ К}$).

В данной работе применен квазиклассический подход, при котором использовался закон дисперсии носителей, полученный в результате квантово-механического расчета, а вычисление электрического тока производилось с помощью классического кинетического уравнения. Такой подход правомерен в случае, когда какая-либо характеристика электрического поля размерности частоты (частота переменного электрического поля, штарковские частоты, соответствующие напряженностям постоянного и переменного полей)

много меньше ширины разрешенной зоны [12]. Даже в случае сильного квантующего электрического поля $aeE_1/\nu \gg 1$ при выполнении условия $aeE/\nu \ll E_e$ (E_e — минимальная ширина разрешенной подзоны) на ширине зоны укладывается много уровней и ситуация квазиклассична.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено теоретическое исследование проводимости примесных МУНТ, состоящих из полупроводниковых ОУНТ типа zigzag в рамках квазиклассического приближения, пренебрегая межслоевым взаимодействием.

Показана возможность получения информации как о количестве и радиусах содержащихся в УНТ слоев, так и о глубине залегания примесей и их концентрации.

Предложена методика определения параметров нанотрубки на основе численного анализа зависимости силы тока в УНТ от величины внешних приложенных полей и от глубины залегания примесей.

- [1] Zhukova E.A., Urvanov S.A., Karaeva A.R. et al. // Mater. Today. Proc. **5**, N 12. Art. No. 25948 (2018).
- [2] Максименко С.А., Слепян Г.Я. // РиЭ. **47**, № 3. 261 (2002).
- [3] Белоненко М.Б., Глазов С.Ю., Мещерякова Н.Е. // ФТП. **44**, № 9. 1248 (2010).
- [4] Глазов С.Ю., Мещерякова Н.Е., Подгорная И.А. // Изв. РАН. Сер. физ. **86**, № 1. 58 (2022).
- [5] Домашнев И. А., Тарасов Б. П., Колесникова А. М. и др. // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. № 1. 70 (2002).
- [6] Ahlskog M., Herranen O., Leppäniemi J. Mtsuko D. // Eur. Phys. J. B. **95**, 130 (2022).
- [7] Kotosonov, A.S., Atrazhev V.V. // Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. 72(2). 53 (2000).
- [8] Levshov D.I., Tran H.-N., Michel T. et al. // Physica Status Solidi (b). **254**, N 11. 1700251. (2017).
- [9] Сысов И.В., Переславцева Н.С., Дубровский О.И. // Конденсированные среды и межфазные границы. **16**, № 3. 318 (2014).
- [10] Chalin D.V., Rochal S.B. // Phys. Rev. B **102**. 115426 (2020).
- [11] Лянгузов Н.В., Никитина Е.В., Сим В.С. // Письма в ЖТФ. **48**, № 7. 23 (2022).
- [12] Басс А.А., Булгаков А.П., Тетервов Ф.Г. Высококачественные свойства полупроводников со сверхрешетками. М., 1989.

Determination of the parameters of multilayer impurity semiconductor-type carbon nanotubes based on the analysis of conductivity in static and alternating electric fields

S.Y. Glazov^{1,a}, N.E. Mescheryakova¹, I.A. Podgornaya^{1,2}

¹Department of Higher Mathematics and Physics Volgograd State Social Pedagogical University
Volgograd 400005, Russia

²Department of Physics, Mathematics and Informatics, Volgograd State Medical University
Volgograd 400066, Russia

E-mail: ^aser-glazov@yandex.ru

The paper proposes an analytical method for determining the parameters of multilayer impurity carbon nanotubes of semiconductor type (number of layers, their radii, depth of impurities and their concentration) based on a comparison of experimental and theoretical dependences of current strength on the characteristics of external static and alternating electric fields. The density of the electric current generated in a carbon nanotube under the action of external electric fields is calculated using the kinetic Boltzmann equation. The quasi-classical imaginary time method was used to describe the ionization of atoms.

PACS: 73.63.Fg.

Keywords: multilayer carbon nanotubes, conductivity, current density, Boltzmann kinetic equation, impurities, imaginary time method.

Received 03 July 2024.

Сведения об авторах

1. Глазов Сергей Юрьевич — докт. физ.-мат. наук, доцент, профессор; e-mail: ser-glazov@yandex.ru.
2. Мещерякова Наталья Евгеньевна — канд. физ.-мат. наук, доцент; e-mail: dandelion1@yandex.ru.
3. Подгорная Иоланта Александровна — ст. преподаватель; . e-mail: pspia_78@mail.ru.