

Энергетическая релаксация горячих носителей в однослойных углеродных нанотрубках на поверхностных оптических фононах подложки

А. Г. Петров, С. В. Роткин⁺¹⁾

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 С.-Петербург, Россия

⁺Department of Physics, Lehigh University, PA 18015, USA

Поступила в редакцию 4 июля 2006 г.

Предложен новый механизм энергетической релаксации горячих носителей в однослойных углеродных нанотрубках: рассеяние с испусканием поверхностных оптических фононов в полупроводниковую подложку. Теория включает внутривибронное и межвибронное рассеяния вперед и назад. Аналитический результат и численные данные показывают, что процесс внутривибронного рассеяния вперед является основным: соответствующее время жизни составляет несколько фемтосекунд для кварцевой подложки и позволяет считать этот механизм энергетической релаксации доминирующим для нанотрубки на поверхности полупроводника или диэлектрика.

PACS: 63.20.Kr, 81.05.Tr

Проблема расчета времени жизни высоковозбужденного (горячего) носителя заряда (электрона или дырки) в полупроводниковой или металлической однослойной углеродной нанотрубке (далее просто НТ) уже была рассмотрена в нескольких теоретических работах в последние годы [1, 2]. В НТ, как и во многих других материалах, одним из наиболее вероятных механизмов, ответственных за быструю релаксацию носителей, является неупругое рассеяние на оптических фононах. Горячие носители заряда экспериментально могут быть получены путем оптического возбуждения НТ: поглощение света на частоте, превышающей расстояние между вторыми подзонами (орбитального квантования) E_{22} сопровождается быстрыми переходами электронов (и дырок) в первую подзону, где их энергия существенно, на сотни мэВ, превышает равновесную энергию. Время энергетической релаксации горячих носителей ко дну первой подзоны было изучено методами оптической спектроскопии с высоким временным разрешением и резонансной рамановской спектроскопии в работах [3–5].

Удивительным является тот факт, что расчетное время жизни относительно испускания фонона в углеродной однослойной НТ на порядок и более [6] превышает фактическое, определенное в ряде экспериментальных работ. Тем более, что и электронная структура НТ, и фононный спектр тщательно изуче-

ны и большинство остальных теоретических предсказаний совпадает с экспериментом гораздо лучше.

Другой важной причиной, побуждающей нас к изучению процесса неупругого рассеяния на оптических фононах, является то, что этот механизм, очевидно, определяет ток насыщения – максимальный ток, который можно пропустить через канал одиночной НТ, увеличивая тянущее напряжение через нее. Эта величина может быть непосредственно измерена в транспортных экспериментах (см. работы [7–10]) и является одним из ключевых параметров при обсуждении возможных приборных применений НТ. В последнее время ряд теоретических работ был посвящен проблеме теплообмена в НТ транзисторе или резисторе в режиме насыщения тока [11, 12]. Энергия, переданная фононной подсистеме посредством рассеяния горячих носителей на оптических фононах, должна затем диссипировать либо в подложку, либо в контакты. Простейший расчет показывает, что прибор с НТ, подвешенной в вакууме или воздушном зазоре между контактами, и прибор с НТ, расположенной на теплопоглощающей подложке, будут иметь различные транспортные свойства, особенно в режиме тока насыщения. Очевидно, эти свойства будут существенно меняться в зависимости от эффективности теплопередачи от НТ к подложке.

Однако существует механизм неупругого рассеяния, который позволяет горячим носителям отдавать энергию непосредственно в подложку, без промежуточного этапа разогрева фононной подсистемы самой НТ (решетки НТ). В таком случае, температура элек-

¹⁾e-mail: rotkin@lehigh.edu

тронной подсистемы НТ выравнивается не с температурой решетки НТ, которая имеет ограниченную теплоемкость, а с температурой резервуара подложки, чья теплоемкость может считаться бесконечной в данном случае.

Этот механизм, ранее не изучавшийся для НТ, – рассеяние на полярных оптических модах поверхности диэлектрика (ионного полупроводника), будет представлен в настоящей работе. Как известно, для многих диэлектриков (и полупроводников с большой статической проницаемостью) существуют поверхностные поляритонные оптические моды, электрическое поле которых распространяется на значительные расстояния за пределами поверхности диэлектрика. Характерный параметр затухания электрического поля такой моды – это ее двумерный волновой вектор в плоскости поверхности. Мы оценим величину обратного параметра затухания для нашей задачи как $\lambda = v_F/\omega_{SO} \sim 40$ нм, где $v_F \sim 10^8$ см/с – скорость Ферми в НТ; $\hbar\omega_{SO} \sim 150$ мэВ – характерная частота поверхностного оптического фонона. Характерные значения электрических полей, связанных с таким механизмом, определяются исключительно разностью частот оптической продольной и поперечной мод и могут достигать существенной величины $\sim 10^5$ В/см.

Рассеяние на таких модах будет очень велико для полярных диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью, таких как HfO_2 , SrO_2 и тому подобных, однако даже для обыкновенного кварца, SiO_2 , наиболее часто используемого в качестве подложек в экспериментах с НТ, как мы покажем далее, время рассеяния с испусканием оптического поверхностного фонона будет на 1.5–2 порядка меньше, чем время взаимодействия с оптическими фононами самой НТ. Оценочная величина времени релаксации может быть получена методом размерного анализа: она обратно пропорциональна частоте оптического фонона ω_{SO}^{-1} , деленной на скорость Ферми в НТ и умноженной на константу Фрелиха диэлектрика на частоте оптического фонона (порядка 4% для кварца). Для получения правильной размерности эту величину следует разделить на e^2/\hbar – квант кондактанса имеет нужную размерность скорости. Безразмерное отношение скорости Ферми в НТ к e^2/\hbar имеет физический смысл погонной квантовой емкости НТ [13] $\hbar v_F/e^2 = 4/\pi C_Q$ и характеризует плотность состояний в одной подзоне орбитального квантования [14]. Размерная оценка дает $\tau \sim 10\omega_{SO}^{-1}/\nu \simeq 20$ фс для α -кварца ($\nu = 2$ – число фононных мод, дающих существенный вклад в механизм релаксации), что несколько превышает результат точного расчета, при-

веденный ниже, но, тем не менее, намного быстрее времени энергетической релаксации на оптических фононах самой НТ: $\tau_{NT} \geq 300$ фс. Величина τ может быть также выражена через параметр затухания поля поверхностной моды $\tau \sim 10\hbar\lambda/e^2\nu$. Мы можем заключить, что наш механизм энергетической релаксации будет доминировать при условии, что НТ удалена от поверхности полярного диэлектрика на расстояние, не сильно превышающее $\lambda \sim 40$ нм.

Взаимодействие носителей заряда в НТ с полярными оптическими фононами диэлектрика. Волна поляризации на поверхности диэлектрика, связанная с фононным поляритонном, может быть записана в следующем виде [15]: $\mathbf{P}(\mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{g}_{\mathbf{q}}(\mathbf{R}) a_{-\mathbf{q}}^{\dagger} + \text{с.с.}$, где амплитуда нормальной моды вектора поляризации $\mathbf{g}_{\mathbf{q}}(\mathbf{R}) = F\sqrt{|\mathbf{q}|}e^{-|\mathbf{q}|x+i\mathbf{q}\mathbf{R}}(\mathbf{e}_{\mathbf{q}} - i\mathbf{e}_x)$. Здесь ось z выбрана в направлении НТ, а x перпендикулярна поверхности диэлектрика. В этом случае оператор взаимодействия точечного заряда с поверхностными оптическими фононами равен

$$\widehat{\mathbf{V}}(|\mathbf{R} - \mathbf{r}|) = e \frac{\mathbf{R} - \mathbf{r}}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|^3} \mathbf{P}(\mathbf{R}).$$

Матричный элемент энергии взаимодействия с носителем заряда на цилиндрической поверхности НТ может быть записан в виде

$$V_{\text{int}} = \frac{eF}{2\pi L} \sum_{\mathbf{q}} \sqrt{q} \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-\infty}^{\infty} dz e^{i(k-k')z} e^{i\Delta m \phi(x,y)} \times \\ \times \int_{-\infty}^{\infty} dz' \int_{-\infty}^{\infty} dy' \int_{-\infty}^0 dx' e^{|\mathbf{q}|x'} e^{iq_z z'} e^{iq_y y'} \times \\ \times \frac{q_y(y' - y) + q_z(z' - z) - i|\mathbf{q}|(x' - x)}{((x' - x)^2 + (y' - y)^2 + (z' - z)^2)^{3/2}}, \quad (1)$$

где e – заряд электрона, L – нормировочная длина (длина НТ), ϕ и z – координаты носителя на поверхности НТ, q и Δm – переданный линейный и угловой моменты, соответственно.

Учитывая, что фурье-образ кулоновского дипольного взаимодействия в двумерном случае равен $2\pi e^{-2qz}/q$, мы получаем окончательное выражение для V_{int} :

$$V_{\text{int}} = \frac{2ieF\pi(-q_z)\Delta m e^{-h\sqrt{q_y^2+q_z^2}} I_{\Delta m}(|q_z R|)}{\sqrt{q_y^2+q_z^2} \left(\sqrt{q_y^2+q_z^2} - q_y\right)^{\Delta m}}, \quad (2)$$

где h – расстояние между осью НТ и подложкой, $I_m(x)$ – функция Бесселя мнимого аргумента [16]. Мы использовали тот факт, что для поверхностной моды $q_y^2 = q_x^2 + q_z^2$ [15].

Параметр

$$F = \sqrt{\frac{\hbar\omega_{SO}}{2\pi S} \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty} + 1} - \frac{1}{\epsilon_0 + 1} \right)}$$

определяет мощность электрического поля поверхностного оптического фонона, частота которого

$\omega_{SO} = \sqrt{\frac{1 + \epsilon_0^{-1}}{1 + \epsilon_{\infty}^{-1}}} \omega_{LO}$ близка к частоте продольной оптической моды ω_{LO} для больших значений статической проницаемости и диэлектрической функции на низкой частоте, ϵ_0 и $\epsilon_{\infty} \gg 1$, характерных для полярных диэлектриков. Экспериментальные данные для α -кварца приведены в таблице.

Вероятность энергетической релаксации на поверхностных фононных модах. Теперь мы можем использовать золотое правило Ферми для того, чтобы вычислить вероятность рассеяния с испусканием фонона в борновском приближении:

$$W = \frac{S}{\pi\hbar} \sum_{\nu} \int_{-\infty}^{\infty} dq_z \int_0^{\infty} dq_y |V_{\text{int}}|^2 \times \delta \left(E_f(k_i - q_z) - E_i(k_i) - \hbar\omega_{SO}^{(\nu)} \right), \quad (3)$$

где S – нормировочная площадь (поверхности подложки), E_f и E_i – энергии конечного и начального состояний электрона в НТ. Сумма по ν берется по всем поверхностным оптическим фононным модам.

Мы интегрируем выражение (3) по всем возможным значениям q_y , компоненты момента поверхностного фонона вдоль подложки и перпендикулярно к оси НТ и получаем вероятность энергетической релаксации:

$$W = 4 \sum_{\nu} \frac{e^2 F^2 S \pi}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dq_z I_{\Delta m}(Rq_z)^2 K_{2\Delta m}(2hq_z) \times \delta \left(E_f(k_i - q_z) - E_i(k_i) - \hbar\omega_{SO}^{(\nu)} \right). \quad (4)$$

Здесь R – радиус НТ, h – расстояние от ее оси до поверхности подложки, $K_m(x)$ – функция Бесселя 2-го рода мнимого аргумента [16], k_i – волновой вектор электрона в НТ в начальном состоянии, q_z – переданный фонону линейный момент носителя заряда, а Δm – переданный фонону угловой момент, который равен разности угловых моментов начальной и конечной подзон НТ, взятой по модулю. Величины q_z и Δm заданы законом сохранения энергии и импульса и будут определены ниже с учетом конкретного закона дисперсии энергии носителя в НТ. Как мы упомянули в начале статьи, характерное значение $q_z \sim 1/\lambda = \omega_{SO}/v_F \sim 0.02 \text{ нм}^{-1}$, а значение $\Delta m = 0$ для релаксации носителя в пределах одной

подзоны и $\Delta m = 1$ для межподзонных переходов (переходы с $\Delta m > 1$ могли бы осуществляться, если горячие носители были бы созданы в еще более высоких подзонах).

Время энергетической релаксации горячих носителей в НТ типа зигзаг. Для однослойной углеродной НТ типа зигзаг электронные состояния хорошо описываются в модели сильной связи через уравнение Вейля для безмассового нейтрино [17], а закон дисперсии имеет диракоподобный вид: $E_m(k) = \sqrt{(\hbar v_F k)^2 + \mathcal{E}_m^2}$, где $v_F = 3b\gamma/2\hbar$ – скорость Ферми в НТ, $\gamma \sim 2.7 \text{ эВ}$ – энергетический параметр модели сильной связи, $b \simeq 0.14 \text{ нм}$ – межатомное расстояние в НТ,

$$\mathcal{E}_m = \frac{\gamma b}{2R} \left| 3m - \text{Mod}_3 \left[\frac{2\pi R}{\sqrt{3}b} \right] \right|$$

– энергия минимума m -й подзоны (для дырок – максимума подзоны), $m = 0, 1, 2 \dots$ – номер подзоны, отсчитываемый от уровня электронейтральности (середины запрещенной зоны для полупроводниковой НТ).

Тогда полная вероятность перехода электрона (дырки) в n -й подзоне, имеющего энергию E , в состояние с меньшей энергией с испусканием оптического фонона в подложку равна:

$$W_n(E) = \sum_{\nu} \sum_m \frac{2e^2 \omega_{SO}^{(\nu)}}{3b\gamma} \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}^{(\nu)} + 1} - \frac{1}{\epsilon_0 + 1} \right) \times \times \frac{E - \hbar\omega_{SO}^{(\nu)}}{\sqrt{(E - \hbar\omega_{SO}^{(\nu)})^2 - \mathcal{E}_m^2}} \sum_{\pm} I_{\Delta m}(Rq_{\pm})^2 K_{2\Delta m}(2hq_{\pm}). \quad (5)$$

Суммирование проводится по всем конечным состояниям m , переход на которые возможен с учетом закона сохранения энергии и углового момента $\Delta m = |m - n|$, а также здесь суммируются (\pm) вероятности рассеяния назад (+1) и вперед (–1). Переданный линейный момент определяется из закона сохранения энергии и импульса:

$$q_{\pm} = \frac{2}{3b\gamma} \left(\sqrt{E^2 - \mathcal{E}_n^2} \mp \sqrt{(E - \hbar\omega_{SO})^2 - \mathcal{E}_m^2} \right), \quad (6)$$

а энергия конечного состояния $E - \hbar\omega_{SO}$ не может быть ниже дна подзоны орбитального квантования \mathcal{E}_m для электронов (не выше потолка подзоны для дырок).

Рассмотрим предельный случай внутривозонного ($\Delta m = 0$) рассеяния очень горячих носителей: $E \gg \mathcal{E}_m + \hbar\omega_{SO}$. В этом пределе переданный импульс для рассеяния назад $\sim 2k_i$, а для рассеяния вперед $\sim 1/\lambda = \omega_{SO}/v_F$. Поскольку вероятность рассеяния тем выше, чем меньше переданный импульс,

доминировать будет процесс рассеяния вперед. Это утверждение справедливо во всем диапазоне энергий электрона, как показано на рис.2а.

Время энергетической релаксации для подложки α -кварца: численные результаты. Для получения численных результатов мы используем данные по диэлектрическим свойствам α -кварца из статей [18–20]. В α -кварце имеются пять мод полярных оптических фононов. Оптическая активность первой и третьей мод крайне невелика, и ими обычно пренебрегают.

На рис.1 показана зависимость вероятности испускания оптического фонона (5) горячим электро-

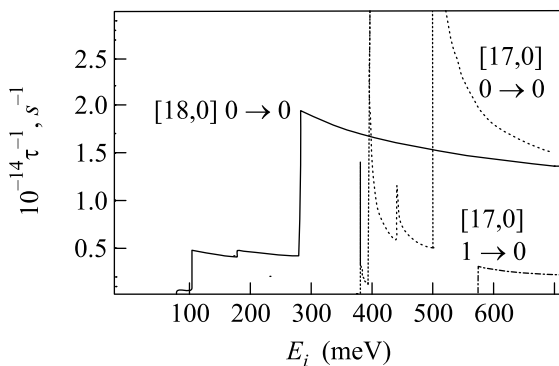


Рис.1. Вероятность (несамосогласованная) энергетической релаксации в НТ типа зигзаг для внутриподзонного ($m_i = m_f = 0$) и межподзонного ($m_i = 1, m_f = 0$) механизмов как функция энергии горячего носителя для полупроводниковой НТ [17,0] (пунктирная и штрих-пунктирная линия, соответственно) и металлической НТ [18,0] (сплошная линия)

ном в полупроводниковой НТ типа зигзаг [17,0] в сравнении с металлической НТ [18,0] в пренебрежении уширением энергетических уровней. Скорости внутри- и межподзонной релаксаций существенно различны, что связано с дополнительной малостью матричного элемента межподзонной релаксации, для которого переданный угловой момент Δm всегда имеет ненулевую величину. Таким образом, для практических расчетов всегда можно пренебречь межподзонной релаксацией в сравнении с внутриподзонной. Кроме того, межподзонная релаксация становится возможна только, когда энергия горячего носителя, как минимум, на $\hbar\omega_{SO}$ превышает энергию дна (потолка) второй подзоны. Мы хотели бы подчеркнуть, что, в согласии с ранее приведенной оценкой, обратное время испускания фонона велико, ~ 30 мэВ, и, следовательно, следует ожидать существенного уширения электронных (дырочных) состояний. В результате сингулярности ван-Хова, возник-

шие из одномерной плотности состояний полупроводниковой НТ и показанные на рис.1, будут полностью размыты.

Чтобы определить характерное время жизни горячего носителя, при заданной энергии начального состояния с учетом конечного времени жизни этого состояния мы заменяем в уравнении (3) дельта-функцию лоренцевским фактором:

$$\tau_n^{-1}(E) = \frac{S}{\pi\hbar} \sum_{\nu} \int_{-\infty}^{\infty} dq_z \int_0^{\infty} dq_y |V_{\text{int}}|^2 \times \frac{1}{\pi} \frac{\tau^{-1}}{\left(E_f(k_i - q_z) - E_i(k_i) - \hbar\omega_{SO}^{(\nu)}\right)^2 + \tau^{-2}}, \quad (7)$$

и решаем данное уравнение относительно τ самосогласованно.

На рис.2 показана зависимость скорости внутриподзонной энергетической релаксации τ^{-1} горяче-

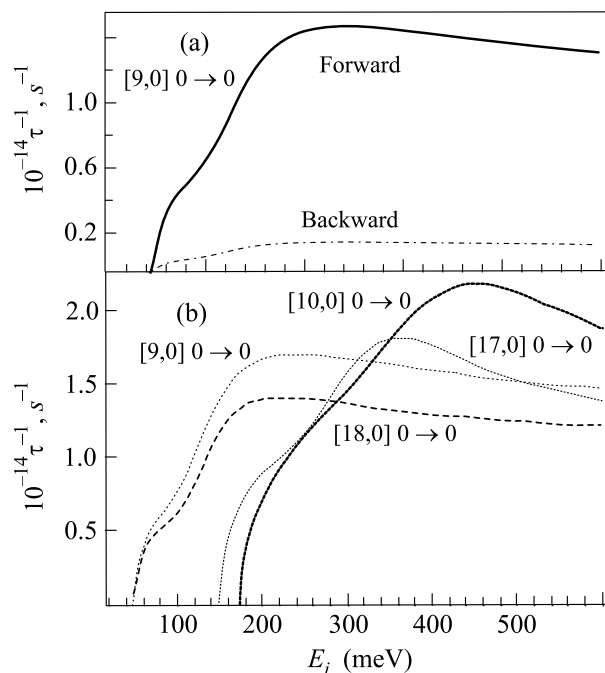


Рис.2. (а) Обратное внутриподзонное время рассеяния вперед (сплошная линия) и назад (штрих-пунктирная линия) для НТ [9,0] как функция энергии горячего носителя. (б) Скорость внутриподзонной ($m = 0$) энергетической релаксации в НТ типа зигзаг для полупроводниковых НТ [17,0] (частый пунктир) и [10,0] (сплошная линия), а также металлических НТ [18,0] (штрих) и [9,0] (разреженный пунктир)

го электрона в полупроводниковых НТ типа зигзаг [10,0] и [17,0] в сравнении с металлическими НТ [9,0] и [18,0] с учетом уширения уровней (но в пренебрежении температурой решетки НТ). Очевидно, ско-

рость релаксации в полупроводниковой НТ не слишком отличается от соответствующей величины для металлической НТ и составляет несколько фемтосекунд. Мы подчеркиваем, что процесс энергетической релаксации на оптических фонах является пороговым, с минимальным значением энергии носителей порядка $\hbar\omega_{SO}$ для металлической НТ и $\mathcal{E}_m + \hbar\omega_{SO}$ для полупроводниковой НТ. Этим объясняется тот факт, что пороговая энергия релаксации одна и та же для обеих металлических НТ, а для полупроводниковой НТ – уменьшается с ростом индекса НТ (радиуса НТ), который обратно пропорционален энергетической щели \mathcal{E}_m .

Рассчитанные парциальные времена релаксации на поверхностных фоновых модах α -кварца (фононная мода 4 дважды вырождена). Параметры, используемые для численных расчетов, взяты из [18 – 20]

ν	$\hbar\omega_{SO}$	$\hbar\omega_{SO} (1/\epsilon_\infty - 1/\epsilon_0)$	τ
1	50 мэВ	0,2 мэВ	0,4 пс
2	63 мэВ	2,4 мэВ	45 фс
3	100 мэВ	0,5 мэВ	0,3 пс
4	153 мэВ	6,8 мэВ	12 фс

В заключение подведем итог. Мы представили в данной работе новый механизм энергетической релаксации горячих носителей в однослойных углеродных НТ: релаксацию с испусканием оптического фона в подложку полярного диэлектрика (или полупроводника). Расчет показывает, что время внутриподзонной релаксации оказывается существенно, на два порядка, меньше времени релаксации с испусканием оптического фона в решетку самой НТ. Нами получены аналитическая оценка для времени релаксации и численные результаты для НТ типа зигзаг на поверхности кварца. Таким образом, предложенный нами механизм должен доминировать процесс энергетической релаксации горячих носителей в НТ, помещенных на полярной подложке (или на расстояниях не более десятка нанометров от нее). Мы подчеркиваем, что в нашем механизме температура носителей выравнивается непосредственно с температурой подложки (а не с температурой решетки НТ, которая может оставаться сравнительно холодной). Данный результат позволяет по-новому интерпретировать существующие данные оптической спектроскопии НТ и измерения тока насыщения в транспортных экспериментах и открывает новые возможности для изучения свойств горячих носителей в НТ.

С.В.Р. выражает благодарность проф. P. Vogl за обсуждения, стимулировавшие работу, а также NSF за поддержку в рамках проекта 0609050, Центру передовых материалов и нанотехнологий (CAMN, Lehigh University) и Центру оптических технологий (COT, Lehigh University).

1. J. Jiang, R. Saito, A. Gruneis et al., Phys. Rev. B **71**, 045417 (2005).
2. H. Suzuura and T. Ando, Phys. Rev. B **65**, 235412 (2002).
3. S. Reich, M. Dworzak, A. Hoffmann et al., Phys. Rev. B **71**, 033402 (2005).
4. A. Jorio, C. Fantini, M. S. S. Dantas et al., Phys. Rev. B **66**, 115411 (2002).
5. A. Hagen, G. Moos, V. Talalaev, and T. Hertel, Appl. Phys. A: Materials Science & Processing, **78**, 1137 (2004).
6. S. Reich, private communication.
7. E. Pop, D. Mann, J. Cao et al., Phys. Rev. Lett. **95**, 155505 (2005).
8. Yung-Fu Chen and M. S. Fuhrer, Phys. Rev. Lett. **95**, 236803 (2005).
9. Zhen Yao, C. L. Kane, and C. Dekker, Phys. Rev. Lett. **84**, 2941 (2000).
10. M. Radosavljević, J. Lefebvre, and A. T. Johnson, Phys. Rev. B **64**, 241307 (2001).
11. M. A. Kuroda, A. Cangelaris, and J.-P. Leburton, Phys. Rev. Lett. **95**, 266803 (2005).
12. M. Lazzeri and F. Mauri, Phys. Rev. B **73**, 165419 (2006).
13. K. A. Bulashevich and S. V. Rotkin, JETP Letters **75**, 205 (2002).
14. S. V. Rotkin, *From Quantum Models to Novel Effects to New Applications: Theory of Nanotube Devices*, in Appl. Phys. of Nanotubes; Ser. Ed. Ph. Avouris, Springer Verlag, GmbH Co. KG, 2005.
15. S. Q. Wang and G. D. Mahan, Phys. Rev. B **6**, 4517 (1972).
16. *Handbook of Mathematical Functions*, Ed. M. Abramowitz, National Bureau of Standards, 1972.
17. T. Ando, J. Soc. Phys. Jpn. **74**, 777 (2005).
18. N. Sano, J. Phys. D **22**, 309 (1989).
19. W. Lynch, JAP **43**, 3274 (1972).
20. W. G. Spitzer and D. A. Kleinman, Phys. Rev. **121**, 1324 (1961).