

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

А. Г. Петров, С. В. Роткин<sup>+1)</sup>

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

<sup>+</sup>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-

<sup>1)</sup>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  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{SrO}_2$  и тому подобных, однако даже для обыкновенного кварца,  $\text{SiO}_2$ , 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  $\omega_{SO}^{-1}$ , 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  $\alpha$ -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  $\tau$  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

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

где  $e$  – заряд электрона,  $L$  – нормировочная длина (длина НТ),  $\phi$  и  $z$  – координаты носителя на поверхности НТ,  $q$  и  $\Delta m$  – 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  $V_{\text{int}}$ :

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

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  $\omega_{LO}$  для больших значений статической проницаемости и диэлектрической функции на низкой частоте,  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_{\infty} \gg 1$ , характерных для полярных диэлектриков. Экспериментальные данные для  $\alpha$ -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  $\nu$  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  $\Delta m$  – переданный фонону угловой момент, который равен разности угловых моментов начальной и конечной подзон НТ, взятой по модулю. Величины  $q_z$  и  $\Delta m$  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  $\alpha$ -кварца: численные результаты.** Для получения численных результатов мы используем данные по диэлектрическим свойствам  $\alpha$ -кварца из статей [18–20]. В  $\alpha$ -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-

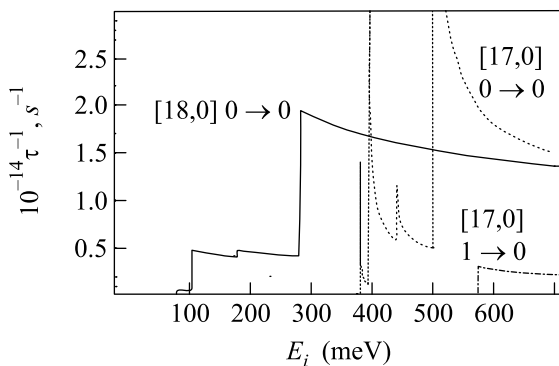


Рис.1. Вероятность (несамосогласованная) энергетической релаксации в НТ типа зигзаг для внутриподзонного ( $m_i = m_f = 0$ ) и межподзонного ( $m_i = 1, m_f = 0$ ) механизмов как функция энергии горячего носителя для полупроводниковой НТ [17,0] (пунктирная и штрих-пунктирная линия, соответственно) и 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  $\Delta m$  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,  $\sim 30$  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  $\tau$  самосогласованно.

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

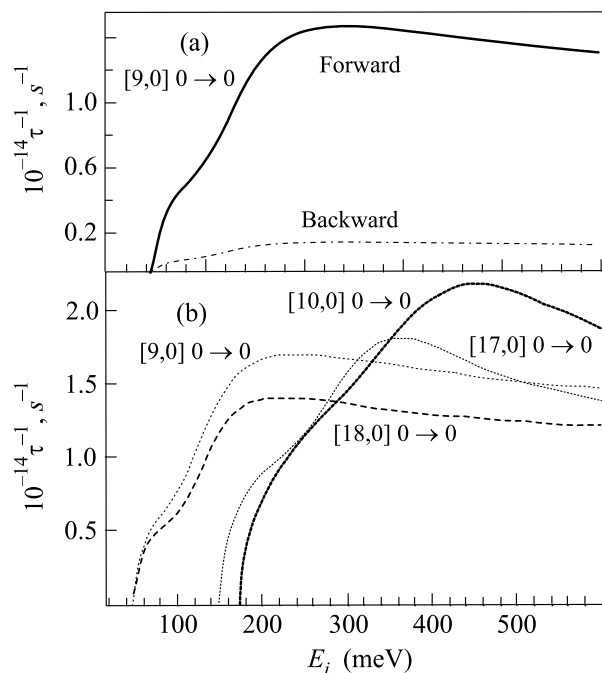


Рис.2. (а) Обратное внутриподзонное время рассеяния вперед (сплошная линия) и назад (штрих-пунктирная линия) для НТ [9,0] как функция энергии горячего носителя. (б) Скорость внутриподзонной ( $m = 0$ ) энергетической релаксации в НТ типа зигзаг для полупроводниковых НТ [17,0] (частый пунктир) и [10,0] (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 фононных модах  $\alpha$ -кварца (фононная мода 4 дважды вырождена). Параметры, используемые для численных расчетов, взяты из [18 – 20]**

$\nu$	$\hbar\omega_{SO}$	$\hbar\omega_{SO} (1/\epsilon_\infty - 1/\epsilon_0)$	$\tau$
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).