

РАДИОТЕХНИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА И СРЕДСТВА ТЕЛЕКОММУНИКАЦИЙ

УДК 53.043

*Б.А. ДАНИЛЬЧЕНКО, д-р физ.-мат. наук, С.Б. ЛЕВ, канд. физ.-мат. наук, Н.А. ТРИПАЧКО,
И.Ю. УВАРОВА, Е.А. ВОЙЦИХОВСКАЯ, канд. физ.-мат. наук,
И.И. ЯСКОВЕЦ, д-р физ.-мат. наук*

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЯДЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ: ЭФФЕКТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ), как системы с уникальными механическими, электрическими, тепловыми и сорбционными свойствами, привлекают огромный научно-практический интерес и считаются перспективными материалами для применения в области нанoeлектроники, сенсорики, водородной энергетики [1]. Обычно, для изготовления полевых транзисторов, и других приборов нанoeлектроники используются не одиночные УНТ, а системы, состоящие множества УНТ – связок и сеток УНТ.

Электронная структура и проводимость углеродных нанотрубок существенно зависят от наличия в них различного типа дефектов. Поэтому контроль типа и концентрации структурных дефектов является действенным инструментом для целенаправленного изменения электронных и электрических свойств нанотрубок [2]. С этой целью обычно используют методы химической функционализации и облучения высокоэнергетическими частицами.

Ожидается, что облучение электронами и ионами будет широко применимо для контролируемого изменения физических свойств различных наноструктур, что приведет к созданию радиационной нанотехнологии. Ранее было показано, что облучение γ -квантами изменяет поверхностные функциональные возможности УНТ, а также влияет на параметры полевых транзисторов на основе УНТ [3]. Кроме этих практических аспектов, механизмы радиационных повреждений в УНТ интересны сами по себе, поскольку они существенно отличаются от радиационных повреждений в объемных системах.

В [4] показано, что образующиеся при облучении дефекты сильно влияют на сопротивление образцов, которое, как правило, возрастает на несколько порядков по величине, в зависимости от исходного совершенства образца и режима проводимости. Для связок УНТ эффект облучения является более сложным [5], поскольку им присуща немонотонная зависимость сопротивления от дозы облучения. Появление минимума в этом случае интерпретируется как результат двойного эффекта облучения: формирования ковалентных связей между трубками в связке, что приводит к увеличению числа проводящих мод и, следовательно, к снижению сопротивления, и разупорядочению структуры образцов при увеличивающихся дозах облучения. Такое объяснение немонотонной зависимости сопротивления от дозы получило достаточно широкое признание [4, 5].

Недавние исследования продемонстрировали сильную зависимость свойств низкоразмерных углеродных структур, а также параметров устройств на их основе от окружающей среды, имеющейся при облучении, и подложки. На практике, влияние окружающей среды может быть минимизировано, однако никогда не исключено полностью.

Начало систематического изучения влияния окружающей среды на свойства одностенных УНТ (ОУНТ), в частности при облучении высокоэнергетическими частицами, было положено в работах Б.А. Данильченко и др. [2, 6]. В основе подхода к объяснению подобных эффектов лежит представление об УНТ и их связках, как об открытых системах в термодинамическом смысле. Такая «открытость» обусловлена высоким отношением поверхности УНТ к их массе.

В настоящем сообщении представлены теоретические и экспериментальные результаты исследований эффективности образования дефектов в связках УНТ при их облучении γ -квантами в газовой среде. Предложенный механизм дефектообразования в низкоразмерных углеродных системах учитывает опосредованное образование структурных дефектов в ОУНТ атомами газового окружения. Согласно этому механизму, при наличии газовой среды бомбардирующие частицы в результате столкновений передают энергию не только атомам решетки нанотрубок, но и окружающим атомам газа. В этом случае атомы газа, получившие от бомбардирующих частиц энергию, достаточную для образования дефектов при их последующем столкновении с атомами кристаллической решетки, способны приводить к образованию дефектов. В работе показано существенное увеличение степени радиационного влияния на электрическое сопротивление в низкоразмерных углеродных структурах при их облучении в газовой среде. Предложенный теоретический подход хорошо описывает полученные экспериментальные результаты.

Роль окружающей газовой среды в дефектообразовании в наноструктурах

Доминирующим механизмом образования дефектов в углеродных наноструктурах, под действием высокоэнергетических бомбардирующих частиц, является смещение атомов из равновесных положений. Важной характеристикой этого процесса является пороговая энергия смещения атома из узлового положения в решетке углеродной нанотрубки – T_{dc} . При облучении высокоэнергетическими электронами атомам газа, окружающего нанотрубку, передается энергия T_g . Существует такое значение этой энергии T_{dg} , что при последующем соударении атома газа с атомами углерода последним будет передана энергия, превышающая T_{dc} . Величина энергии T_{dg} определяется из условия

$$T_{dg} = T_{dc} \cdot (M_g + M_c)^2 / (4 \cdot M_g \cdot M_c), \quad (1)$$

где $M_{g(c)}$ – масса атома газа (углерода). С другой стороны, максимальная энергия атома газа, которую он приобретает от бомбардирующей частицы:

$$T_{mg} = \frac{2 \cdot E_e \cdot (E_e + 2 \cdot m_e \cdot c^2)}{M_g \cdot c^2}, \quad (2)$$

где E_e – энергия бомбардирующих частиц (в рассматриваемом случае облучения γ -квантами ^{60}Co , принимается равной энергии генерируемых Комптоновских электронов $E_e \approx 0.85$ МэВ), m_e – масса бомбардирующих частиц, c – скорость света.

Распределение $P(T_g)$ атомов по энергиям, полученным после столкновения с высокоэнергетическим электроном (рис. 1): $P(T_g) \cdot dT_g = T_{mg} \cdot T_{dg} / (T_g^2 \cdot (T_{mg} - T_{dg})) \cdot dT_g$. Таким образом, с точки зрения способности приводить к образованию дефектов, актуальной является область энергий атомов газа $T_g \in (T_{dg}, T_{mg})$. Средняя энергия, которая передается от электронов атомам газового окружения в интервале энергий (T_{dg}, T_{mg}) , составляет: водород – 330,4 эВ, дейтерий – 184,6 эВ, гелий – 112,5 эВ, неон – 70,9 эВ, углерод – 66,6 эВ и аргон – 53,0 эВ.

Скорость образования дефектов в нанотрубках, при непосредственном воздействии ядерного излучения, определяется выражением $G_{ec} = \sigma_{ec}(E_e) \cdot N_c \cdot N_e \cdot v_e$, где N_c – концентрация атомов в нанотрубках, N_e и v_e – концентрация и скорость бомбардирующих электронов, а $\sigma_{ec}(E_e)$ – сечение смещения атомов углерода из узлов решетки Комптоновскими электронами с энергией E_e .

Скорость введения дефектов смещения в углеродной решетке за счет взаимодействия с атомами газа, имеющими энергию $T_g \in (T_{mg}, T_{dg})$,

$$G_{cg} = \sigma_{gc} \cdot N_c \cdot v_g \cdot N_g, \quad (3)$$

где v_g – скорость атомов газа с энергией, полученной в результате столкновения с электронами, N_g – их концентрация, а σ_{gc} – сечение смещения атомов углерода из узлов решетки высокоэнергетическими атомами газа.

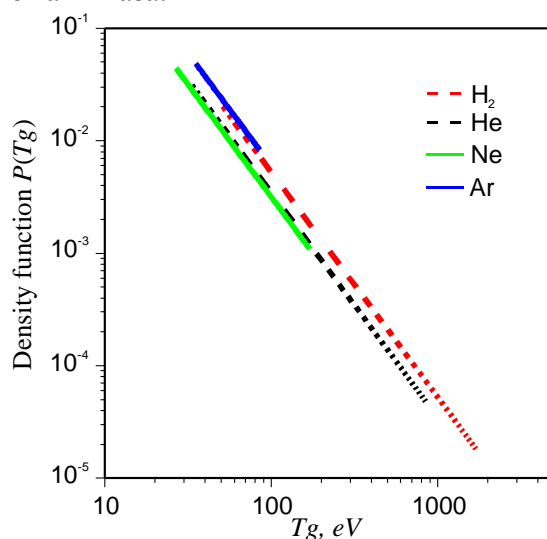


Рис. 1. Плотность распределения по энергии атомов отдачи H_2 , He, Ne и Ar в области (T_{dg}, T_{mg}) при облучении γ -квантами ^{60}Co

Поскольку атомы газа с энергией в области (T_{dg}, T_{mg}) , движутся в газовом облаке, сталкиваясь с другими атомами газа, то они могут рассеять свою энергию еще до соударения с атомом нанотрубки. Процессы таких столкновений характеризуются длиной пробега L_g , на которой атомы теряют свою энергию и выходят из области энергий (T_{mg}, T_{dg}) . Концентрация N_g атомов, имеющих энергию в интервале (T_{mg}, T_{dg}) , определяется уравнением $dN_g / dt = \lambda - N_g / \tau$, где $\lambda = \sigma_{eg} N_g^0 N_e v_e$ – скорость образования атомов газовой среды с энергией $T_g \in (T_{mg}, T_{dg})$, N_g^0 – полная концентрация атомов газа, а τ – время жизни атомов газа в интервале энергий (T_{mg}, T_{dg}) , которое может быть выражено через длину пробега $\tau = L_g / v_g$. В стационарном состоянии $N_g = \lambda \cdot \tau$ и, следовательно, скорость образования дефектов в газовом окружении (3) может быть записана как

$$G_{cg} = \sigma_{eg} \cdot \sigma_{gc} \cdot N_g^0 \cdot N_e \cdot N_c \cdot v_e \cdot L_g \quad (4).$$

Влияние газового окружения на эффективность введения радиационных дефектов в связках УНТ исследовалось путем измерения изменения сопротивления $\Delta R = (R(\phi) - R_0) / R_0$, с дозой облучения ϕ , нормированного на его начальное значение при комнатной температуре R_0 (рис. 2, а). Облучение проводилось при комнатной температуре γ -квантами ^{60}Co в среде водорода, дейтерия, гелия и аргона.

Ввиду неопределенности некоторых параметров в выражении (4) целесообразно оперировать с эффективностью введения дефектов f_D^g , отнесенной к некоторому референтному газу (в нашем случае выбран дейтерий): $f_D^g = G_{cg} / G_{CD}$. На рис. 2, б представлены результаты вычислений и результаты экспериментально измеренных (+) эффективностей дефектообразования при облучении в некоторых газовых средах (H_2 , D_2 , He и Ar) как функция атомного веса атомов газа.

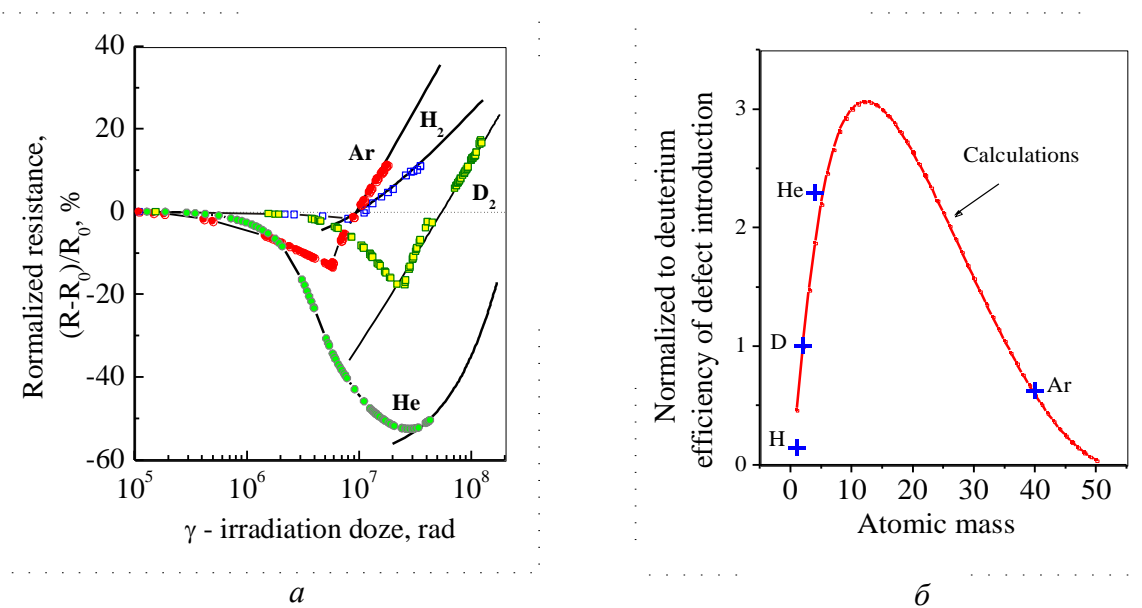


Рис. 2. *a* – нормированное изменение сопротивления $\Delta R(\phi)$ связок ОУНТ как функция дозы облучения в различных газовых средах; *б* – рассчитанная нормированная эффективность введения дефектов в связках углеродных нанотрубок при облучении γ -квантами ^{60}Co в различных газовых средах.

Экспериментальные результаты (+) соответствуют данным рис. 2, *a* для $\phi = 6 \cdot 10^6 \text{ рад}$.

Обнаружено, что в области роста сопротивления относительное изменение электрического сопротивления $\Delta R / R_0$ пропорционально $\propto \ln(\phi)$ (рис. 2, *a*). Такая зависимость допускает естественное объяснение в рамках простой квазиконтинуальной модели [7]. Набор пучков нанотрубок можно рассматривать как сетку размещенных случайным образом N проводящих каналов. Общая их проводимость которых $G = G_0 \times N$, где G_0 – проводимость одного канала. При облучении исходное число каналов N_0 уменьшается на величину N^* : $N = N_0 - N^*$. Тогда, относительное изменение сопротивления можно представить в виде $\Delta R / R_0 \propto N^* / N_0$. Скорость генерации поврежденных каналов можно представить в виде: $dN^* / dt = \lambda \cdot (1 - \nu)$, где ν – доля поврежденных нанотрубок. В этом выражении $\lambda = I \cdot \sigma_{ec} \cdot N_c$, где I – флюэнс γ -квантов, σ_{ec} – сечение смещения атомов углерода в нанотрубке всеми бомбардирующими частицами, а N_c – количество атомов углерода на единицу объема. При достаточно больших дозах облучения следует учитывать, что образование нанотрубок с радиационными дефектами dN^* изменяет их долю на величину $d\nu$. При увеличении количества поврежденных трубок dN^* их относительная доля $d\nu$ растет только за счет неповрежденных трубок: $(1 - \nu)$. Таким образом, дифференциальное уравнение для нахождения ν может быть записано в виде $d\nu / dN^* = V_0 \cdot (1 - \nu)$, где V_0 – константа. В результате получаем: $N^* = (1 / V_0) \cdot \ln(\lambda \cdot V_0 \cdot t + 1)$. Учитывая, что доза облучения $I \times t = \phi$ и обозначая $\sigma \cdot N_c \cdot V_0 = \phi_0^{-1}$ находим, что относительное изменение сопротивления можно представить в общем виде: $\Delta R / R_0 = (1 / (N_0 \cdot V_0)) \cdot \ln(\phi / \phi_0 + \delta)$. Численное значение величин δ и ϕ_0 определяется условиями облучения. Таким образом, полученная зависимость $\Delta R / R_0 \propto \ln(\phi / \phi_0 + \delta)$ хорошо описывает экспериментальные результаты, полученные в области высоких доз и представленные на рис. 2, *a*.

Выводы

В работе представлены теоретические и экспериментальные результаты исследований эффективности образования дефектов в УНТ при их облучении γ -квантами в различных газовых средах. Показано, что эффективность введения радиационных дефектов в углеродных нанотрубках немонотонно зависит от массы атомов газового окружения использованного при облучении. Это объясняется тем, что в отличие от объемных твердых тел, углеродным нанотрубкам присуще большое отношение площади поверхности к их массе. Благодаря чему атомы газового окружения могут принимать непосредственное участие в процессе дефектообразования. Предложенный механизм дефектообразования в низкоразмерных углеродных системах учитывает опосредованное образование структурных дефектов в ОУНТ атомами газового окружения. Полученные теоретические зависимости хорошо описывают экспериментальные результаты и могут быть использованы для оценки радиационной модификации свойств других низкоразмерных структур, а также основанных на них приборов наноэлектроники.

Экспериментальные результаты указывают на существенное увеличение электропроводности связок ОУНТ при их облучении в газовой среде до доз $\sim 10^6$ рад. Так, облучение в среде гелия до дозы $2 \cdot 10^6$ рад приводит к уменьшению сопротивления связок ОУНТ в два раза. Такая модификация свойств УНТ может быть использована для повышения проводимости каналов полевых транзисторов и активных областей других устройств наноэлектроники, которые представляют собой связки ОУНТ.

Список литературы: 1. *Anantram, M. P., L'eonard, F.* Physics of carbon nanotube electronic devices // Rep. Prog. Phys. – 2006. – Vol. 69. – P. 507–561. 2. *Danilchenko, B.A., Tripachko, N.A., Voitsihovska, E.A., Obukhov, I.A., Yaskovets, I.I., Sundqvist, B.* Self-heating of metallic carbon nanotube bundles in the regime of the Luttinger-liquid conductivity // Low Temp. Phys. – 2011. – Vol. 37, No. 8. – P.710–717. 3. *Neophytou, N., Kienle, D., Polizzi, E., Anantram, M. P.* Influence of defects on nanotube transistor performance // Appl. Phys.Lett. – 2006. – Vol. 88, No. 24, 242106. 4. *Krashennnikov, A V., Nordlund, K.* Ion and electron irradiation-induced effects in nanostructured materials // J. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 107, No. 10, 071301. 5. *Stahl, H., Appenzeller, J., Martel, R., Avouris, P., Lengeler, B.,* Intertube coupling in ropes of single-wall carbon nanotubes // Phys. Rev. Lett. – Vol. 85, No. 24, 5186. 6. *Danilchenko, B.A., Tripachko, N.A., Uvarova, I.Y., Yaskovets, I.I.* Novel mechanism of damage introduction into carbon nanotubes caused by irradiation in gas medium // Phys. Status Solidi B. – 2013. – Vol. 250, No. 8, 1488–1491. 7. *Danilchenko, B.A., Tripachko, N.A., Voitsihovska, E.A., Yaskovets, I.I., Uvarova, I.Y., Sundqvist, B.* Stability of the Tomonaga–Luttinger liquid state in gamma-irradiated carbon nanotube bundles // J. Phys.: Condens. Matter. – 2013. – Vol. 25, 475302.

Институт физики НАН Украины

Поступила в редколлегию 17.10.2015