

# 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  $\gamma$ -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  $\gamma$ -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  $\gamma$ -квантами  $^{60}\text{Co}$ , 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  $\sigma_{gc}$  – сечение смещения атомов углерода из узлов решетки высокоэнергетическими атомами газа.

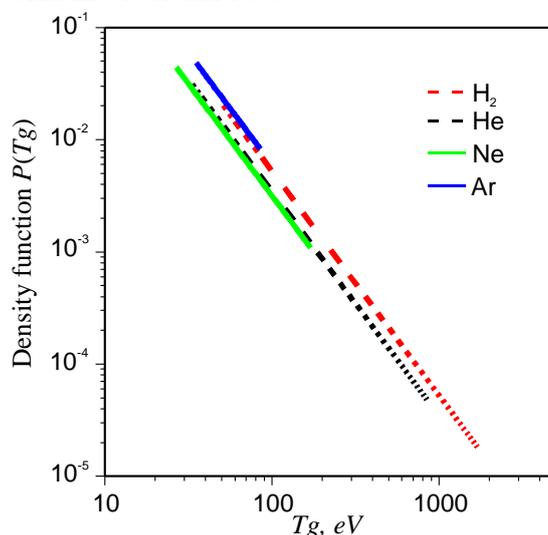


Рис. 1. Плотность распределения по энергии атомов отдачи  $H_2$ , He, Ne и Ar в области  $(T_{dg}, T_{mg})$  при облучении  $\gamma$ -квантами  $^{60}Co$

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  $\tau$  – 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  $\phi$ , нормированного на его начальное значение при комнатной температуре  $R_0$  (рис. 2, а). Облучение проводилось при комнатной температуре  $\gamma$ -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.

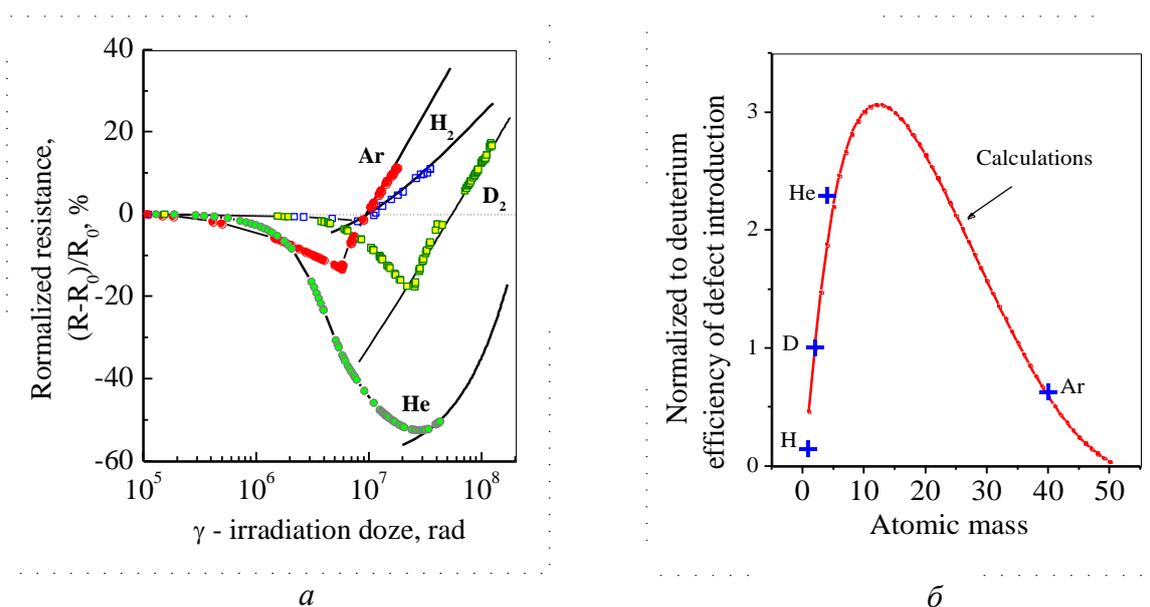


Рис. 2. *a* – нормированное изменение сопротивления  $\Delta R(\phi)$  связок ОУНТ как функция дозы облучения в различных газовых средах; *b* – рассчитанная нормированная эффективность введения дефектов в связках углеродных нанотрубок при облучении  $\gamma$ -квантами  $^{60}Co$  в различных газовых 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  $\nu$  – доля поврежденных нанотрубок. В этом выражении  $\lambda = I \cdot \sigma_{ec} \cdot N_c$ , где  $I$  – флюэнс  $\gamma$ -квантов,  $\sigma_{ec}$  – 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  $\nu$  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  $\delta$  и  $\phi_0$  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, а.

## Выводы

В работе представлены теоретические и экспериментальные результаты исследований эффективности образования дефектов в УНТ при их облучении  $\gamma$ -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., Leonard, 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