Письма в ЖЭТФ, том 99, вып. 4, с. 250 – 254 © 2014 г. 25 февраля

Автоэлектронная эмиссия из углеродных нанотрубок в присутствии слабого высокочастотного электрического поля

А. Л. Мусатов[+*1)], *К. Р. Израэльянц*[+*], *Е. В. Благов*[*]

[+]*Институт радиотехники и электроники им. Котельникова РАН, 125009 Москва, Россия*

[*]*Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН, 119991 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 26 ноября 2013 г.

После переработки 22 января 2014 г.

В ходе исследований автоэлектронной эмиссии из углеродных нанотрубок в присутствии слабого высокочастотного электрического поля на частотных характеристиках эмиссионного тока обнаружены серии узких пиков в диапазоне частот $f \approx (50-1200)$ МГц. Проведенный анализ позволил сделать вывод о том, что эти пики связаны с резонансом первой и второй гармоник вынужденных механических колебаний углеродных нанотрубок в высокочастотном электрическом поле. Определена величина добротности нанотрубок. Она лежит в диапазоне 100–300.

DOI: 10.7868/S0370274X14040109

Высокочастотное электрическое поле возбуждает механические колебания углеродных нанотрубок (УНТ), закрепленных одним концом на подложке. Этот эффект связан с взаимодействием электрического поля с зарядом, наведенным на кончике нанотрубки [1, 2]. В случае, когда УНТ находится в режиме автоэлектронной эмиссии, т.е. когда ее свободный конец расположен рядом с анодом, на который подается постоянное напряжение, механические колебания УНТ вызывают колебания электрического поля у кончика УНТ. В результате в цепи эмиссионного тока возникает переменная составляющая на частоте электрического поля. Если частота электрического поля совпадает с собственной частотой механических колебаний УНТ, амплитуда последних становится максимальной – наступает резонанс. Одновременно с этим на частотной зависимости эмиссионного тока возникает резкий максимум на частоте собственных колебаний УНТ. Если высокочастотное напряжение модулировано низкой частотой, то вследствие нелинейности вольт-амперной характеристики автоэлектронной эмиссии в цепи эмиссионного тока появляется сигнал на частоте модуляции, т.е. происходит демодуляция высокочастотного напряжения. При этом частотную характеристику можно измерять на частоте модуляции, т.е. измерять зависимость сигнала на частоте модуляции от несущей частоты. Эффект демодуляции высокочастотного напряжения за счет механических колебаний УНТ был впервые продемонстрирован в работе К.Дженсена и др. [3] на примере демодуляции музыкальной радиопередачи в режиме частотной или амплитудной модуляции. Более подробно возможность использования эмиттеров на основе УНТ для демодуляции радиочастотных сигналов была рассмотрена в работе П.Винсента и др. [4]. В этой статье приведены формулы, описывающие эффект демодуляции радиочастотного сигнала с помощью УНТ, и проведен численный расчет величины демодулированного сигнала в зависимости от параметров эксперимента. Однако в [4] не приведено ни одной экспериментальной частотной характеристики демодулированного сигнала.

Целью настоящей работы стало исследование частотных характеристик автоэмиссионного тока УНТ в присутствии слабого высокочастотного электрического поля. В ходе этих исследований на частотных характеристиках эмиссионного тока были обнаружены серии узких пиков в диапазоне частот $f \approx (50-1200)$ МГц. Проведенный анализ позволил сделать вывод о том, что эти пики связаны с резонансом разных гармоник механических колебаний УНТ, возбужденных высокочастотным электрическим полем.

Исследования эмиссионных и частотных характеристик УНТ проводились в сверхвысоковакуумной установке в вакууме $p \sim 10^{-9}$ Торр. Исследуемые эмиттеры изготавливались на основе углеродного слоя, возникающего в электрической дуге между графитовыми электродами в гелиевой атмосфере на одном из электродов. Этот слой (депозит) состоит из аморфного углерода с отдельными УНТ. Эмиттеры представляли собой стальные иглы диаметром

[1)]e-mail: almus@mail.cplire.ru

0.5 мм, на кончики которых с помощью проводящей эпоксидной смолы приклеивался маленький кусочек депозита размером в несколько сотен микрон. Микрофотография участка поверхности эмиттера с УНТ, сделанная в растровом электронном микроскопе (РЭМ), приведена на рис. 1a. На ней видны отдельные УНТ, торчащие из слоя аморфного углерода. Длина УНТ равна 0.5–2 мкм, а толщина лежит в диапазоне 10–20 нм.

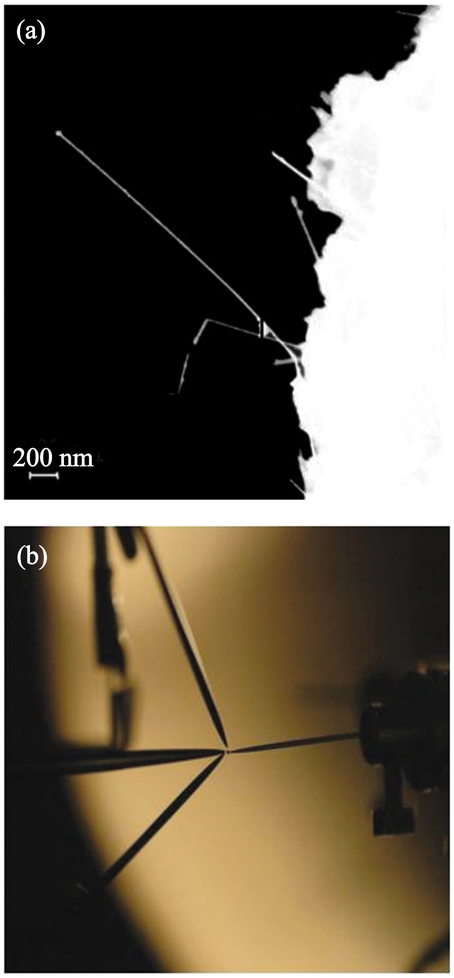

Рис. 1. (a) – Микрофотография участка поверхности эмиттера с УНТ, полученная в РЭМ. (b) – Фотография эмиттера (справа), анода и ВЧ-электродов (слева) в сверхвысоковакуумной камере

Для измерения вольт-амперных и частотных характеристик была изготовлена и помещена в вакуумную камеру система электродов из трёх стальных игл (рис. 1b слева). В центре находится толстая игла (диаметр $d \approx 1$ мм) – анод. Сбоку к аноду подходят две тонкие иглы (электроды). К одному из этих электродов подключалось высокочастотное (ВЧ) электрическое напряжение. Другой электрод соединялся с анодом. На рис. 1b справа видна металлическая игла, на которой закреплен кусочек аморфного углерода с УНТ, – эмиттер. Измерения вольт-амперных характеристик автоэлектронной эмиссии проводились с использованием источника высокого напряжения Keithley 248 и пикоамперметра Keithley 6485. Для получения высокочастотного электрического поля применялся генератор Agilent 8648C. Рабочий диапазон высокой частоты составлял от 100 КГц до 3 ГГц. Высокая частота была модулирована на частоте 1 кГц с коэффициентом модуляции $m = 0.7$. Частотная характеристика измерялась на частоте модуляции с помощью селективного усилителя Unipan 233 или усилителя с синхронным детектором SR 830.

Типичная вольт-амперная характеристика эмиссионного тока для одного из эмиттеров описанной выше конструкции приведена на рис. 2 в координатах

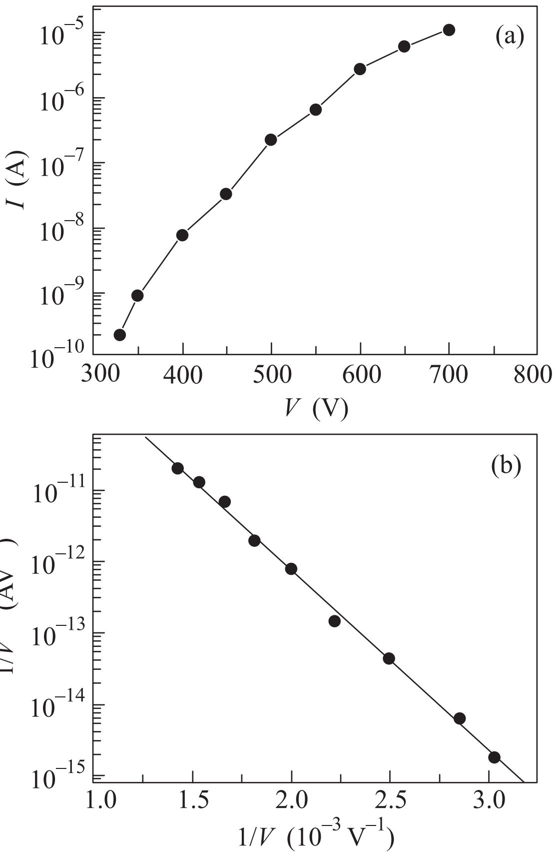

Рис. 2. Вольт-амперные характеристики эмиссионного тока эмиттера с УНТ. (a) – В координатах $\lg I = f(V)$, (b) – в координатах Фаулера–Нордгейма. Расстояние анод–эмиттер $d = 100$ мкм

$\lg I = f(V)$ (a) и в координатах Фаулера–Нордгейма $\lg I/V^2 = f(1/V)$ (b). Эта характеристика была измерена при расстоянии анод–эмиттер $d = 100$ мкм.

При таком зазоре для получения эмиссионного тока $I \approx 10$ мкА необходимо приложить анодное напряжение $V = 700$ В. При измерениях частотных характеристик величина эмиссионного тока обычно лежала в диапазоне 5–10 мкА. Как видно из рисунка, вольт-амперная характеристика прямолинейна в координатах Фаулера–Нордгейма, что указывает на автоэлектронный механизм эмиссионного тока.

Нами были проведены исследования частотных характеристик эмиссионного тока, т.е. зависимостей сигнала на частоте модуляции в цепи эмиссионного тока от несущей частоты f, для восьми эмиттеров на основе УНТ описанной выше конструкции. В качестве примера на рис. 3 приведены полученные характеристики для двух из них. При измерениях характеристики образца 1 (рис. 3a) постоянное анодное напряжение составляло $V_{dc} = 700$ В, а высокочастотное напряжение $V_{ac} = 1.5$ В. При измерении характеристики образца 2 (рис. 3b) напряжения равнялись $V_{dc} = 340$ В и $V_{ac} = 1.5$ В.

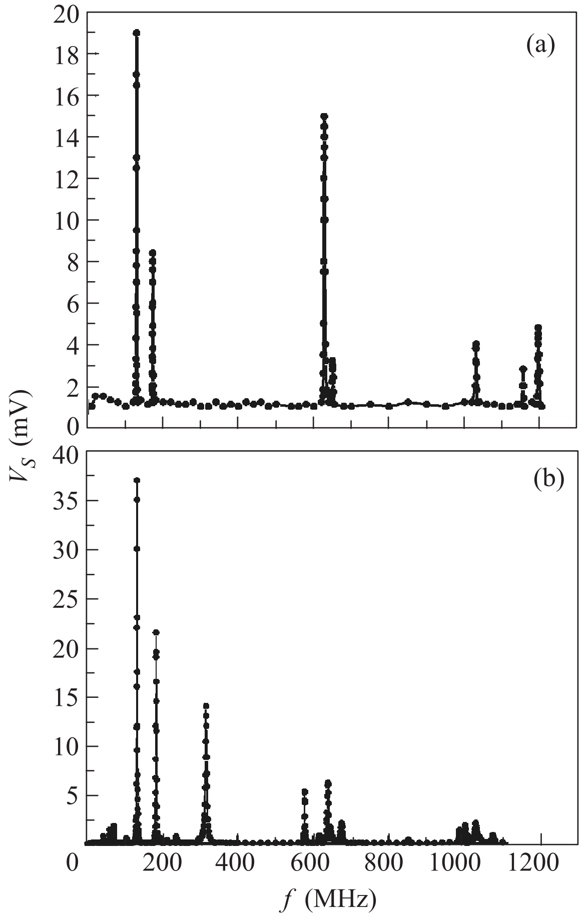

Рис. 3. Частотные характеристики эмиттеров с УНТ. Характеристики состоят из трех групп узких пиков: $f \approx (50-300)$ МГц, при $f \approx (600-700)$ МГц и при $f \approx (1000-1200)$ МГц. (a) – образец 1, анодное напряжение $V_{dc} = 700$ В, высокочастотное напряжение $V_{ac} = 1.5$ В. (b) – Образец 2, $V_{dc} = 340$ В, $V_{ac} = 1.5$ В

Как видно из рис. 3, частотные характеристики этих двух образцов состоят из узких пиков, лежащих в диапазоне частот $f \approx (50-1200)$ МГц. Все пики можно разбить на 3 группы: первая группа пиков лежит в области частот $f \approx (50-300)$ МГц, вторая – в области частот $f \approx (600-700)$ МГц, а третья – в области частот $f \approx (1000-1200)$ МГц. Частотные характеристики других образцов также состояли из серий узких пиков, лежащих в указанном диапазоне частот. Пики из 1-й и 2-й групп хотя бы частично присутствовали на характеристиках всех исследованных образцов, а 3-я группа пиков наблюдалась лишь на части образцов. Частоты пиков на разных образцах в пределах одной группы различаются.

Большое число пиков на частотной характеристике может быть объяснено двумя причинами. Во-первых, разные пики могут быть связаны с резонансом основной моды механических колебаний разных УНТ, принимающих участие в эмиссионном процессе. Разные УНТ имеют различные параметры, прежде всего длину и диаметр. Вследствие этого основные моды их механических колебаний будут различаться. Во-вторых, разные пики могут быть обусловлены различными гармониками механических колебаний одной и той же УНТ. Согласно [1, 5] собственная частота для разных гармоник механических колебаний УНТ равна

$$f_i = \frac{\gamma_i^2}{8\pi}\frac{1}{L^2}\sqrt{(D^2 + D_1^2)}\sqrt{\frac{E_b}{\rho}}. \tag{1}$$

Здесь L – длина УНТ, D – внешний диаметр УНТ, D_1 – ее внутренний диаметр, E_b – модуль Юнга, ρ – плотность УНТ, i – номер гармоники колебаний, $\gamma_1 = 1.875$, $\gamma_2 = 4.694$ [1, 5]. Для оценки средней частоты f_1 основной гармоники механических колебаний исследуемых нами УНТ примем $L = 1$ мкм, $D = 20$ нм, $D_1 \approx 3$ нм [6], $E_b \approx 5 \cdot 10^{11}$ Па, $\rho = 2.26 \cdot 10^3$ кг/м^3 [2] (как у графита). Подставляя эти значения в формулу для f_i, получим $f_1 \approx 4.2 \cdot 10^7$ Гц.

Приведенная выше формула относится к случаю отсутствия постоянного электрического поля около УНТ. В режиме автоэлектронной эмиссии электрическое поле между анодом и УНТ вытягивает нанотрубку к аноду. Возникшее механическое напряжение меняет собственную частоту механических колебаний УНТ (увеличивает ее в 2–2.5 раза) [2, 4]. Таким образом, для приведенных выше параметров УНТ основная гармоника их механических колебаний в режиме автоэлектронной эмиссии должна быть равна $f_1 \approx 100$ МГц.

Основываясь на проведенном анализе, мы сделали вывод о том, что пики на частотных характеристиках рис. 3 с частотами $f(1) = 129$ МГц и $f(2) = 172$ МГц связаны с основными модами механических колебаний двух УНТ с длинами $L_1 \approx 0.9$ мкм и $L_2 \approx 0.75$ мкм, соответственно, диаметром $D \approx 20$ нм и другими параметрами, указанными выше. Возможны, конечно, определенные изменения параметров, входящих в формулу (1), по сравнению с набором параметров, приведенных выше. Пики с частотой $f(3) \approx 300$ МГц, по-видимому, и определяются основной модой механических колебаний УНТ, которые имеют иные параметры (см. формулу (1)).

Интерпретация других пиков на частотных характеристиках включает возможность появления второй гармоники колебаний тех же нанотрубок. Согласно формуле (1) с учетом значений γ_1 и γ_2 теоретическое значение отношения резонансных частот второй и первой гармоник $(f_2/f_1)_{\text{teor}} = (\gamma_2/\gamma_1)^2 = 6.27$. Вторая гармоника механических колебаний УНТ, закрепленных в аморфном углероде, наблюдалась в просвечивающем электронном микроскопе в работе [1]. В этой работе было получено, что экспериментальное отношение резонансных частот второй и первой гармоник механических колебаний УНТ составляет $(f_2/f_1)_{\text{exp}} \approx 5.68$. Различие теоретического и экспериментального значений f_2/f_1, возможно, связано с недостаточно жестким креплением УНТ в аморфном углероде (депозите). Для наших частотных характеристик отношение среднего значения резонансных частот пиков во второй группе $f(2g)$ к частоте пика $f(1) = 129$ МГц равно $f(2g)/f(1) \approx 5$, а отношение среднего значения резонансных частот пиков в третьей группе $f(3g)$ к частоте пика $f(2) = 172$ МГц составляет $f(3g)/f(2) \approx 6.4$. Эти значения близки к приведенным выше величинам $(f_2/f_1)_{\text{teor}}$ и $(f_2/f_1)_{\text{exp}}$. Исходя из этого мы делаем вывод, что пики второй группы ($f \approx (600-700)$ МГц) определяются резонансом второй гармоники механических колебаний УНТ с основной модой на частоте $f(1) = 129$ МГц, а пики третьей группы ($f \approx (1000-1200)$ МГц) связаны с резонансом второй гармоники механических колебаний УНТ с основной модой на частоте $f(2) = 172$ МГц. Следует отметить, что для разных УНТ реальные значения γ_i могут различаться из-за разного качества закрепления УНТ в аморфном углероде. Вследствие этого будут различаться резонансные частоты второй гармоники механических колебаний УНТ. По-видимому, этим обстоятельством и обусловлено появление на частотных характеристиках групп резонансных пиков. Таким образом, бóльшая часть пиков на частотных характеристиках эмиссионного тока определяется резонансом второй гармоники механических колебаний УНТ.

Дополнительную информацию о свойствах УНТ дает исследование формы пиков вблизи резонанса. Согласно [4, 5] амплитуда вынужденных колебаний кончика УНТ вблизи резонанса описывается формулой

$$Y_m = \frac{qE_{ac}}{m_{\text{eff}}\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega_0\omega/Q)^2}}. \tag{2}$$

Здесь q – заряд на кончике УНТ, E_{ac} – высокочастотное электрическое поле вблизи кончика УНТ, Q – добротность УНТ, m_{eff} – эффективная масса УНТ ($m_{\text{eff}} = 0.24m$, где m – масса УНТ), ω_0 – собственная угловая частота механических колебаний УНТ, ω – угловая частота.

Для определения величины Q из частотной характеристики мы аппроксимировали резонансный пик формулой Лоренца и провели анализ с помо-

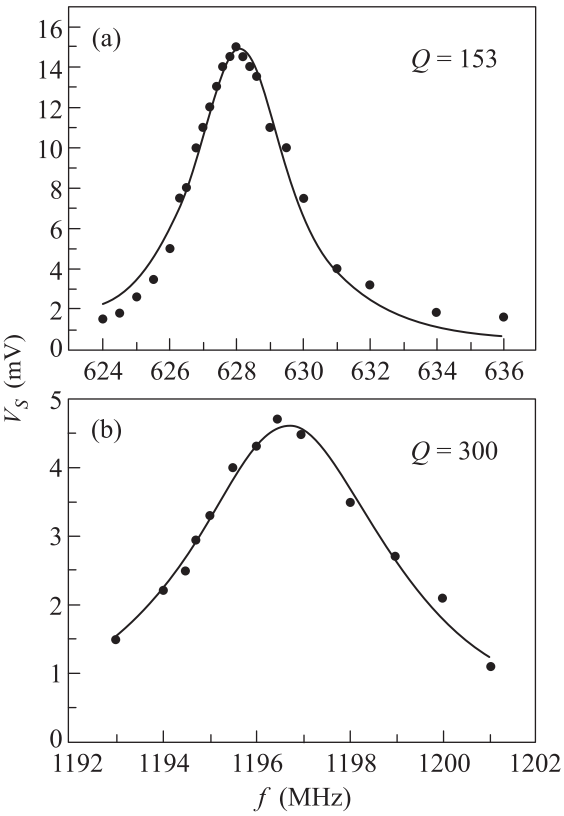

Рис. 4. Форма двух пиков на частотной характеристике эмиттера с УНТ (рис. 3a) для частот $f = 628$ МГц (a) и $f = 1196.5$ МГц(b). Пики аппроксимированы функцией Лоренца; Q – добротность УНТ

щью компьютерной программы Origin 7.5. При этом мы использовали для добротности выражение $Q = f_0/\Delta f$, где Δf – ширина резонансного пика на половине высоты. Результаты такого анализа представлены на рис. 4. На нем приведены в крупном масштабе резонансные пики на частотах 628 и 1196.5 МГц и аппроксимирующие их функции Лоренца. В первом случае $Q_1 = 153$, а во втором $Q_2 = 300$. Для остальных пиков величина Q лежит в диапазоне 100–300. Сравнительно низкая добротность исследуемых нами УНТ, по-видимому, определяется малой величиной модуля Юнга. В [1] для УНТ с модулем Юнга $E_b = 10^{11}$ Па приведена величина $Q = 170$, и лишь для УНТ с $E_b = 7.3 \cdot 10^{11}$ Па добротность повышается до $Q = 500$. Другой причиной низкой величины Q, возможно, является недостаточная жесткость крепления УНТ в аморфном углероде (депозите). В работе [4] УНТ приклеивали к острию из вольфрама и получили $Q = 800$. По нашему мнению изучение частотных характеристик эмиссионного тока углеродных нанотрубок в присутствии слабого высокочастотного электрического поля является прямым методом определения собственных частот механических колебаний углеродных нанотрубок и их добротности.

Таким образом, в ходе проведенных исследований по влиянию слабого высокочастотного электрического поля на автоэлектронную эмиссию из УНТ на частотной зависимости эмиссионного тока обнаружена серия узких пиков в диапазоне частот $f \approx \approx (50-1200)$ МГц. Проведенный анализ позволил сделать вывод о том, что эти пики связаны с резонансом 1-й и 2-й гармоник вынужденных механических колебаний УНТ. Добротность УНТ лежит в диапазоне 100–300.

Авторы благодарны И.Л. Закутаеву и О.А. Косичкину за обсуждение результатов работы, Б.П. Тарасову за предоставление образцов аморфного углерода с УНТ, А.М. Смоловичу за проведение электронно-микроскопических исследований эмиттеров с УНТ и А.Б. Ормонту за помощь при проведении экспериментов.

1. P. Poncharal, Z. L. Wang, D. Ugarte, and W. A. de Heer, Science **283**, 1513 (1999).
2. S. T. Purcell, P. Vincent, C. Journet, and V. T. Binh, Phys. Rev. Lett. **89**, 276103 (2002).
3. K. Jensen, J. Weldon, H. Garcia, and A. Zettl, Nano Lett. **7**, 3508 (2007).
4. P. Vincent, P. Poncharal, T. Barois, S. Perisanu, V. Gouttenoire, H. Frachon, A. Lazarus, E. de Langre, E. Minoux, M. Charles, A. Ziaei, D. Guillot, M. Choueib, A. Ayari, and S. T. Purcell, Phys. Rev. B **83**, 155446 (2011).
5. С. П. Стрелков, *Введение в теорию колебаний*, Изд-во "Лань", СПб. (2005).
6. M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, and Gibson, Nature **381**, 678 (1996).