

12,17

## Частотные характеристики автоэлектронной эмиссии из длинных углеродных нанонитей/нанотрубок в присутствии слабого переменного электрического поля

© К.Р. Израэльянц<sup>1</sup>, А.П. Орлов<sup>1</sup>, А.Л. Мусатов<sup>1</sup>, Е.В. Благов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН, Москва, Россия

E-mail: ikaren@mail.ru

(Поступила в Редакцию 20 октября 2015 г.)

Проведены исследования частотных характеристик автоэлектронной эмиссии из длинных углеродных нанонитей/нанотрубок в сильном постоянном и слабом переменном электрических полях. В области частот в несколько сотен килогерц обнаружена серия узких пиков с добротностью до 1100. Проведенный анализ показал, что эти пики, вероятно, связаны с вынужденными механическими колебаниями углеродных нанонитей/нанотрубок в переменном электрическом поле.

### 1. Введение

Переменное электрическое поле возбуждает механические колебания углеродных нанотрубок (УНТ) вследствие взаимодействия электрического поля с зарядом, наведенным на нанотрубке [1–4]. В режиме автоэлектронной эмиссии, когда один конец УНТ свободен и находится рядом с анодом, к которому подключено 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 эта частота совпадает с собственной частотой механических колебаний УНТ, амплитуда механических колебаний 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.

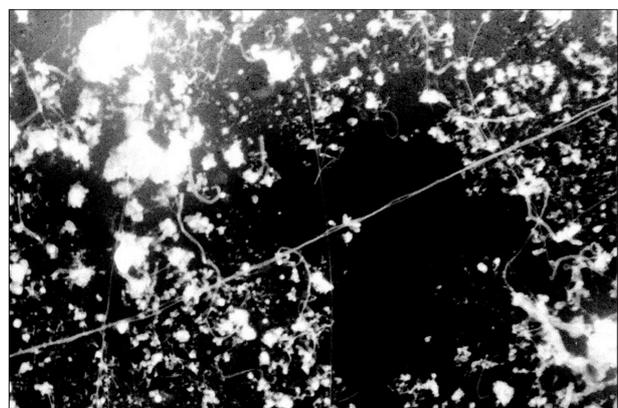
Эффект демодуляции высокочастотного напряжения за счет механических колебаний УНТ был впервые продемонстрирован в работе Дженсена и др. [3] и более подробно изучен в работе Винсента и др. [4]. В [5] нами были изучены частотные характеристики автоэлектронных эмиттеров, состоящих из коротких УНТ, и обнаружена серия узких пиков в диапазоне частот  $f = 50–1200$  МГц. В настоящей работе приведены результаты исследований частотных характеристик длинных углеродных нанонитей/нанотрубок. Обнаруже-

на серия узких пиков в области частот в несколько сотен килогерц. Обсуждается механизм возникновения этих пиков.

### 2. Методика исследований

Исследованные образцы представляли собой планарные слои с редко расположенными длинными углеродными нанонитями/нанотрубками, выращенные методом химического осаждения углерода из газовой фазы на подложках из кварца, покрытых микрочастицами катализатора — оксалата железа [6]. Образцы были изготовлены в Институте проблем химической физики РАН в группе Крестинина.

На рис. 1 представлена микрофотография участка поверхности одного из образцов. Микрофотография была



10  $\mu\text{m}$

Рис. 1. Микрофотография участка поверхности эмиттера с длинными углеродными нанонитями/нанотрубками, полученная в РЭМ.

получена в растровом электронном микроскопе (РЭМ) Ормонтом в Институте радиотехники и электроники РАН. На фотографии видны редко расположенные нанонити/нанотрубки длиной от десятка до сотен микрометров. По данным, полученным на аналогичных образцах с помощью просвечивающего электронного микроскопа в работе [6], нанонити/нанотрубки в выращенных слоях представляют собой одностенные нанотрубки диаметром 2–4 nm, покрытые слоем разупорядоченного углерода диаметром 50–100 nm.

Исследования вольт-амперных и частотных характеристик углеродных нанонитей/нанотрубок проводились в сверхвысоковакуумной установке в вакууме при давлении  $p \sim 10^{-9}$  Торр. Для измерения этих характеристик была изготовлена и помещена в вакуумную камеру система электродов из двух стальных игл. К одному из этих электродов подключалось переменное электрическое напряжение, а другой электрод являлся анодом.

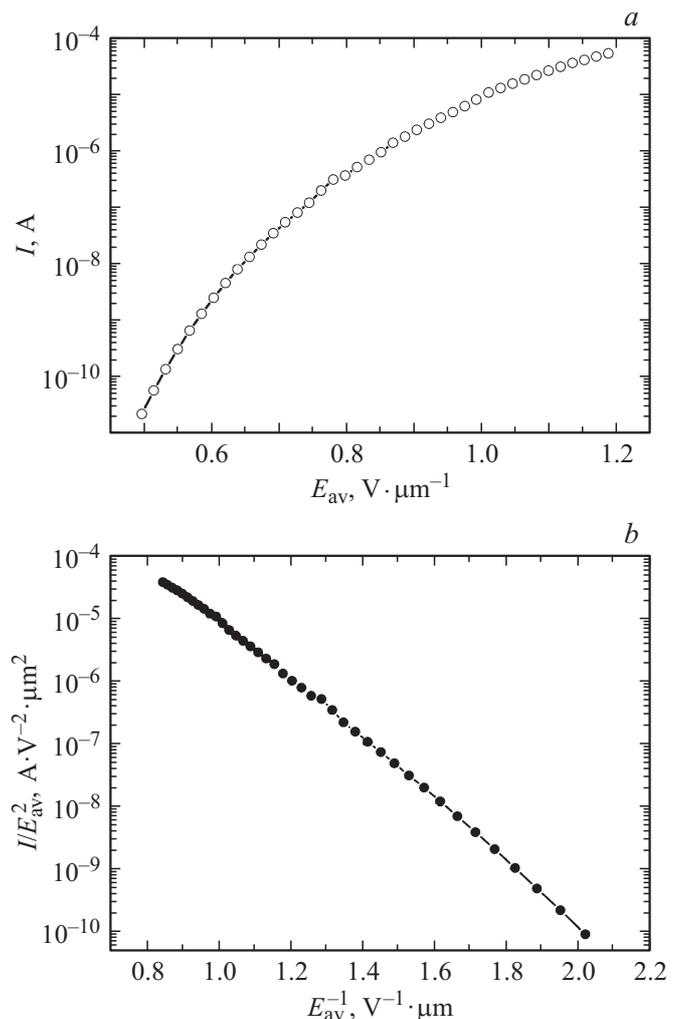
Измерения вольт-амперных характеристик автоэлектронной эмиссии проводились с использованием источника высокого напряжения Keithley 248 и пикоамперметра Keithley 6485. Для получения переменного электрического поля использовался высокочастотный генератор сигналов R&S SMB100A. Рабочий диапазон высокой частоты был ограничен полосой от 100 kHz до 1 MHz. Высокочастотный сигнал амплитудой  $V_{ac} = 1.5$  V был модулирован на частоте 1 kHz с коэффициентом модуляции  $m = 0.7$ . Для предотвращения попадания на образец постоянного напряжения и напряжения низкой частоты с выхода генератора использовались емкостная развязка и система фильтров высоких частот. Частотная характеристика измерялась на частоте модуляции с помощью усилителя с синхронным детектором Stanford Research SR830, подключаемого к образцу через систему фильтров низких частот. Для контроля амплитуд и оценки частотных искажений высокочастотных сигналов использовался цифровой осциллограф высокого разрешения Lecroy HDO6104. Для выполнения измерений амплитудно-фазо-частотных характеристик с обработкой данных в формате комплексных чисел была разработана программа на основе LabView, автоматизирующая процесс развертки частоты генератора и синхронизирующая сбор данных с синхронного детектора и осциллографа. Наш программно-аппаратный комплекс на базе персонального компьютера и описанных выше приборов позволил с высокой точностью и разрешением (вплоть до единиц герц) измерить частотные спектры углеродных нанонитей/нанотрубок.

### 3. Результаты исследований и их анализ

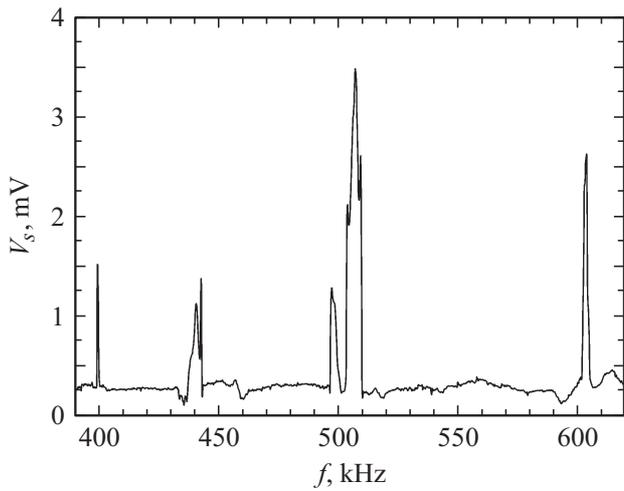
Типичная вольт-амперная характеристика эмиссионного тока для одного из эмиттеров приведена на рис. 2 в координатах  $\lg I - E_{av}$  (a) и в координатах Фаулера–Нордгейма (b). Здесь  $I$  — эмиссионный ток,

а  $E_{av}$  — среднее электрическое поле в зазоре анод–эмиттер. 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  $V_s$  на частоте модуляции в цепи эмиссионного тока от несущей частоты. При измерениях частотных характеристик величина эмиссионного тока обычно лежала в диапазоне 5–10  $\mu$ A, а расстояние анод–эмиттер — 200–400  $\mu$ m. На рис. 3 приведена частотная характеристика для одного из исследованных эмиттеров в диапазоне частот 390–620 kHz. Именно в этом диапазоне находилось большинство пиков для данного образца. Частотная характеристика представляет собой серию узких пиков. При измерениях этой частотной характеристики постоянное анодное напряжение  $V_{dc} = 460$  V, эмиссионный ток  $I \approx 5$   $\mu$ A, а переменное напряжение  $V_{ac} = 1.5$  V.



**Рис. 2.** Типичная вольт-амперная характеристика эмиссионного тока из длинных углеродных нанонитей/нанотрубок. a — в координатах  $\lg I - E_{av}$ , b — в координатах Фаулера–Нордгейма.



**Рис. 3.** Частотная характеристика эмиттера с длинными углеродными нанонитями/нанотрубками в диапазоне частот 390–620 kHz.

Большое число пиков на частотной характеристике может быть связано с резонансом основных мод механических колебаний разных углеродных нанонитей/нанотрубок, принимающих участие в эмиссионном процессе. Разные углеродные нанонити/нанотрубки имеют различные параметры, прежде всего длину и диаметр, и вследствие этого частоты основных мод их механических колебаний будут различаться. Согласно [1,7], собственная частота для разных гармоник механических колебаний УНТ  $f_i$  равна

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

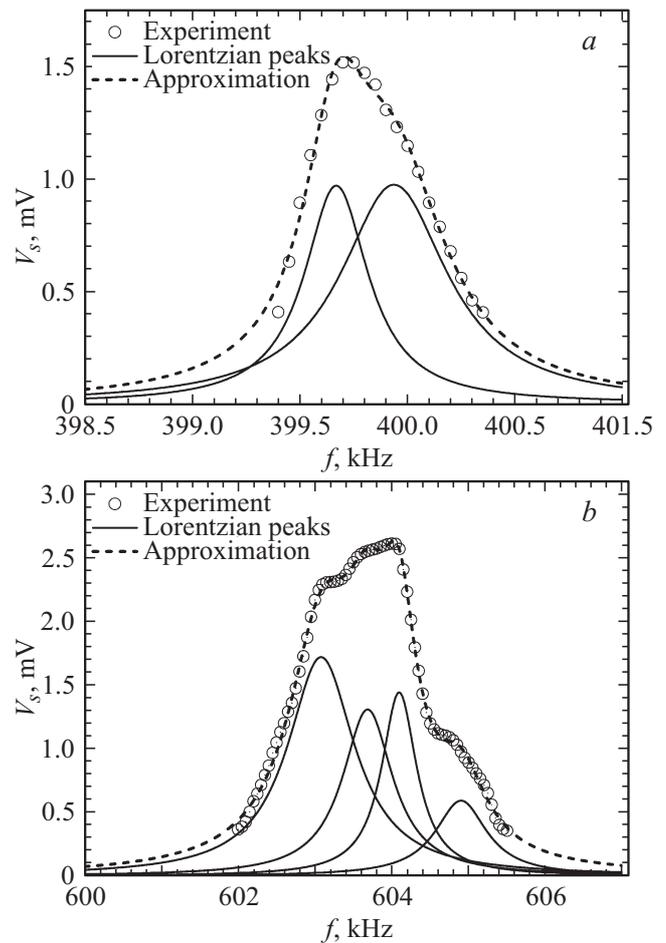
Здесь  $L$  — длина УНТ,  $D$  — внешний диаметр УНТ,  $D_1$  — ее внутренний диаметр,  $E_b$  — модуль Юнга,  $\rho$  — плотность УНТ,  $i$  — номер гармоники колебаний,  $\gamma_1 = 1.875$ ,  $\gamma_2 = 4.694$  [1,5]. Для оценки средней частоты основной гармоники механических колебаний исследуемых нанонитей/нанотрубок  $f_1$  примем  $L = 10 \mu\text{m}$ ,  $D = 50 \text{ nm}$ ,  $D_1 \approx 2 \text{ nm}$  [6],  $E_b = 10^{11} \text{ Pa}$ ,  $\rho = 2.26 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$  [2] (как у графита). Подставляя эти значения в формулу для  $f_i$ , получим, что  $f_1 \approx 4.7 \cdot 10^5 \text{ Hz}$ . Таким образом, основная частота механических колебаний нанонитей/нанотрубок с параметрами  $L = 10 \mu\text{m}$ ,  $D = 50 \text{ nm}$ ,  $E_b \approx 10^{11} \text{ Pa}$  лежит в диапазоне частот наблюдаемых нами пиков (рис. 3). Такое совпадение подтверждает наше предположение, о том, что пики, наблюдаемые нами на частотной характеристике, связаны с механическими колебаниями углеродных нанонитей/нанотрубок. Параметры разных нанонитей/нанотрубок, по-видимому, слегка различаются, что приводит к большому числу близко расположенных пиков.

Дополнительную информацию о свойствах УНТ дает анализ формы пиков вблизи резонанса. С помощью такого анализа мы определили добротность нанонитей/нанотрубок. Согласно [4,7], амплитуда вынужденных колебаний кончика УНТ вблизи резонанса описывается формулой

$$y_m = \frac{qE_{ac}}{m_{\text{eff}} \sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \left(\frac{\omega_0 \omega}{Q}\right)^2}}. \quad (2)$$

Здесь  $q$  — заряд на кончике УНТ,  $E_{ac}$  — переменное электрическое поле вблизи кончика УНТ,  $Q$  — добротность УНТ,  $m_{\text{eff}}$  — эффективная масса УНТ,  $m_{\text{eff}} = 0.24m$ , где  $m$  — масса УНТ,  $\omega_0$  — собственная угловая частота механических колебаний УНТ,  $\omega$  — угловая частота.

Для определения величины  $Q$  по частотной характеристике была проведена аппроксимация экспериментальных частотных пиков  $V_s(f)$  линейной комбинацией



**Рис. 4.** Форма двух пиков на частотной характеристике эмиттера с длинными углеродными нанонитями/нанотрубками (рис. 3) для областей частот  $f_1 = 398.5\text{--}401 \text{ kHz}$  (a) и  $f_2 = 600\text{--}607 \text{ kHz}$  (b). Пики аппроксимированы суммой функций Лоренца. Центральные частоты функций Лоренца: a —  $f_{0k} = 399.67, 399.94 \text{ kHz}$ ; b —  $f_{0k} = 603.10, 603.69, 604.10, 604.90 \text{ kHz}$ .

(суммой) функций Лоренца с помощью математического пакета Mathcad. Функция  $V_s(f)$  аппроксимировалась формулой

$$V_s(f) = \sum_{k=1}^K \left( \frac{2A_k}{\pi} \frac{\Delta f_k}{4(f - f_{0k})^2 + \Delta f_k^2} \right). \quad (3)$$

Здесь  $K$  — число используемых пиков, описываемых формулой Лоренца, форма которых определяется независимым набором переменных (параметры модели):  $f_{0k}$  — центральная частота  $k$ -пика,  $A_k$  — весовой коэффициент  $k$ -пика,  $\Delta f_k$  — ширина  $k$ -пика.

Применив алгоритм оптимизации Левенберга–Марквардта, мы нашли оптимальные значения параметров экстраполяционной модели для пиков в областях частот  $f_1 = 398.5\text{--}401$  kHz и  $f_2 = 600\text{--}607$  kHz. Результаты анализа представлены на рис. 4, *a* и *b*, где приведены резонансные пики и аппроксимирующие их функции Лоренца. Резонансный пик в области частот  $f_1 = 398.5\text{--}401$  kHz (рис. 4, *a*) аппроксимировался двумя функциями Лоренца с центральными частотами  $f_{0k} = 399.67, 399.94$  kHz, а резонансный пик в области частот  $f_2 = 600\text{--}607$  kHz (рис. 4, *b*) — четырьмя функциями Лоренца с центральными частотами  $f_{0k} = 603.10, 603.69, 604.10, 604.90$  kHz. Для расчета добротности мы использовали выражение  $Q = f_0/\Delta f$ , где  $\Delta f$  — ширина резонансного пика на половине высоты от его амплитуды. В первом случае (рис. 4, *a*)  $Q_{1k} = [1105, 663]$ , а во втором (рис. 4, *b*) —  $Q_{2k} = [566, 759, 1085, 742]$ .

Таким образом, в исследуемых эмиттерах имеются нанонити/нанотрубки с очень близкими резонансными частотами, ввиду чего их резонансные пики на частотных характеристиках не разрешаются, а результирующие огибающие имеют сложную форму, которая хорошо описывается линейной комбинацией функций Лоренца.

## 4. Заключение

На частотных характеристиках автоэлектронной эмиссии из длинных углеродных нанонитей/нанотрубок в присутствии слабого переменного электрического поля обнаружена серия узких пиков в области частот в несколько сотен килогерц. Проведенный анализ позволил сделать вывод, что эти пики связаны с резонансом вынужденных механических колебаний отдельных нанонитей/нанотрубок в переменном электрическом поле. Добротность этих нанонитей/нанотрубок достигает 1100.

Авторы благодарны А.В. Крестинину за предоставление образцов с длинными углеродными нанонитями/нанотрубками и А.Б. Ормонту за проведение электронно-микроскопических исследований этих образцов.

## Список литературы

- [1] P. Poncharal, Z.L. Wang, D. Ugarte, W.A. de Heer. *Science* **283**, 1513 (1999).
- [2] S.T. Purcell, P. Vincent, C. Journet, V.T. Binh. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 276 103 (2002).
- [3] K. Jensen, J. Weldon, H. Garcia, 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. Gharles, A. Ziaei, D. Guillot, M. Choueib, A. Ayari, S.T. Purcell. *Phys. Rev. B* **83**, 155 446 (2011).
- [5] А.Л. Мусатов, К.Р. Израэльянц, Е.В. Благоев. *Письма в ЖЭТФ* **99**, 250 (2014).
- [6] N.A. Kiselev, A.V. Krestinin, фли А.В. Raevskii, O.M. Zhigalina, G.I. Zvereva, M.B. Kislov, V.V. Artemov, Yu.V. Grigoriev, J.L. Hutchinson. *Carbon* **44**, 2289 (2006).
- [7] С.П. Стрелков. *Введение в теорию колебаний*. Лань, СПб. (2005). 437 с.