

Акустические и акустоэлектронные свойства углеродных нанотрубных пленок

© Г.Д. Мансфельд, Ю.В. Гуляев, З.Я. Косаковская, С.Г. Алексеев, В.В. Сарайкин

Институт радиотехники и электроники Российской академии наук,
101999 Москва, Россия

E-mail: tube@mail.cplire.ru, mans@mail.cplire.ru

С помощью акустической резонаторной СВЧ-спектроскопии открыт эффект самопроизвольного легирования нанотрубок атомами подложки. Наблюдался акустоэлектрический эффект в нанотрубных пленках на поверхностных акустических волнах. Проанализирована возможность использования нанотрубных пленок для эффективного возбуждения акустических волн в твердых телах за счет электрострикции.

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований № 99-02-17602 и 01-02-18017, грантом Минпромнауки РФ ("Фуллерены и атомные кластеры") № 99034.

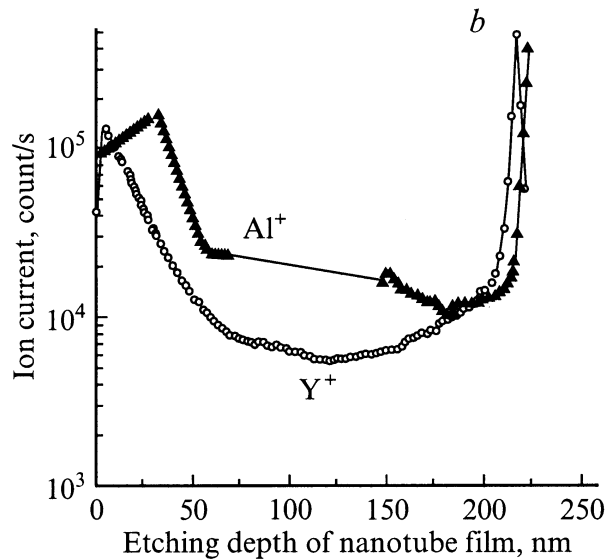
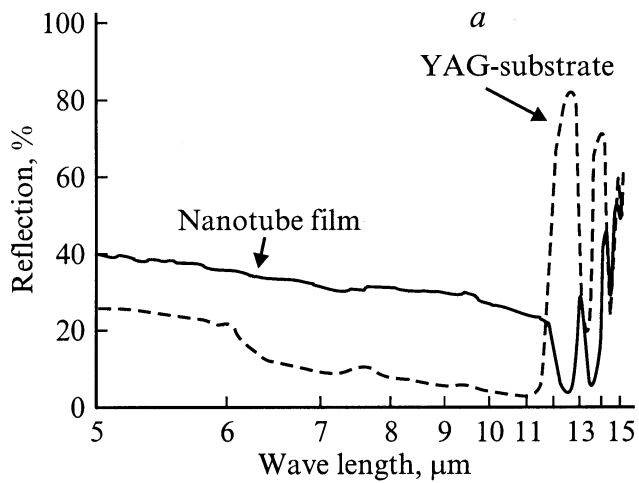
Открытие углеродных нанотрубок и новых эффективных методов их изготовления стимулировало большой интерес к новым материалам [1]. В нашей предыдущей работе [2] резонаторная акустическая СВЧ-спектроскопия [3] была использована для нахождения плотности, скорости звука и коэффициента поглощения акустических волн в углеродных нанотрубных пленках. Оказалось, что скорость звука сильно меняется во времени; было предложено объяснение этого проявлением ранее неизвестного эффекта самопроизвольного легирования нанотрубок атомами веществ, образующих подложку. Дополнительные атомы могут уменьшать плотность нанотрубной пленки и изменять ее упругость. В настоящей работе приводятся дополнительные аргументы, доказывающие именно такую природу эффекта. Кроме того, в данной работе начаты исследования акустоэлектронных эффектов на поверхностных акустических волнах (ПАВ) в слоистых структурах, содержащих углеродные нанотрубные пленки.

Экспериментальные исследования проводились на нанотрубках, синтезированных оригинальным методом — электронно-лучевым испарением чистого графита в вакууме [4]. В опытах с составными резонаторами углеродные пленки наносились на поверхность пластин из алюмоиттриевого граната (YAG) или кварца. В опытах на ПАВ пленки наносились на поверхность YZ ниобата лития (LiNbO₃). Известно, что эффект электрострикции можно с успехом использовать для возбуждения акустических волн в пьезоэлектриках при приложении к кристаллической среде постоянного электрического поля [5,6], причем эффект генерации волн пропорционален величине постоянного поля. При изготовлении электрода в виде тонкой нанотрубной пленки из-за очень малых диаметров сфер, образующих верхушки трубок, вблизи этих верхушек легко возбуждаются очень большие значения электрических полей. Таким образом, возможно резкое увеличение эффективности возбуждения и приема акустических волн за счет эффекта электрострикции.

1. Исследование эффекта самолегирования

Эффект самопроизвольного легирования исследовался с использованием резонаторной СВЧ-спектроскопии, ИК-спектроскопии, методами масс-спектроскопии и туннельной электронной микроскопии. В первом случае изготавливался составной СВЧ-резонатор объемных акустических волн. Он состоял из пластины YAG и пленки окиси цинка с платиновыми электродами, нанесенной на одну из поверхностей YAG. Исследуемая углеродная пленка наносилась на другую поверхность пластины. Структура представляла собой многочастотный СВЧ-резонатор с резонансными пиками в диапазоне 1.5–2 GHz. Расстояние между пиками и их ширина измерялись до и после нанесения углеродных пленок. На основе этих измерений было найдено значение плотности материала пленки, равное $2.05 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$ (для графита это значение близко к 2.2 g/cm^3). Измеренное значение скорости составило $2 \cdot 10^6 \text{ cm/s}$, что соответствует значению модуля упругости c_{33} порядка 1 ТПа, которое согласуется с расчетами [1]. Однако две недели спустя измеренное значение скорости на той же пленке оказалось равным $8 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$. Было высказано предположение, что акустические свойства трубок изменяются в результате эффекта их самопроизвольного легирования атомами материалов подложки. Дополнительные атомы в случае проникновения внутрь трубок или в области между трубками существенно изменяют эффективную упругость и плотность пленки.

С целью подтверждения высказанного предположения было проведено исследование изменения химического состава нанотрубной пленки во времени. Изучение химического состава нанотрубных пленок на YAG проводилось методами ИК-спектроскопии и масс-спектроскопии вторичных ионов. Было установлено, что после двухнедельной выдержки на воздухе при комнатной температуре в ИК-спектре нанотрубной пленки появляются полосы, характерные для алюмоиттриевого граната (см. рисунок, а). Масс-спектрометрическое исследова-



ИК-спектры отражения нанотрубных углеродных пленок после двухнедельной выдержки (а) и распределение атомов алюминия и иттрия по толщине пленки (б).

ние химического состава пленки по толщине показало, что нанотрубные пленки действительно абсорбируют атомы алюминия и иттрия из подложки и концентрация этих атомов оказывается максимальной вблизи концов трубок (см. рисунок, б).

Начаты исследования акустоэлектронных свойств углеродных нанотрубных пленок с помощью ПАВ. С этой целью нанотрубные углеродные пленки наносились между встречно-штыревыми преобразователями и измерялся акустоэлектрический эффект. Акустоэлектрическое напряжение снималось с омических контактов, сделанных из индия. Это напряжение было пропорционально мощности акустических волн в соответствии с соотношением Вайнрайха. Однако оказалось, что величина наблюдаемого напряжения и даже его знак сильно зависят от времени и эта зависимость носит случайный характер. Данные исследования в настоящее время носят предварительный характер.

2. Использование нанотрубных пленок для возбуждения объемных акустических волн

Эффект электрострикции, существующий во всех диэлектриках, может быть использован для возбуждения акустических волн. В этом случае с ним можно связать наведенный пьезоэффект, пропорциональный постоянно-му полю смещения в соответствии с формулой

$$e_{ijk} = \chi_{ijkl} E_l. \quad (1)$$

Здесь χ_{ijkl} — компоненты тензора постоянных электрострикции, E_l — постоянное поле смещения.

Как указывалось ранее, из-за малых значений диаметров верхушек углеродных трубок в непосредственной близости от них могут возникать чрезвычайно большие значения электрических полей. Это делает возможным увеличение эффективности емкостных электроакустических преобразователей, использующих эффект электрострикции. В наших расчетах величина электрического поля вблизи верхушки нанотрубки оценивалась с помощью решения уравнения Лапласа для электрического потенциала, причем трубка рассматривалась как половина проводящего эллипсоида. Затем рассчитывалось электрическое поле отдельных пучков нанотрубок, которые далее рассматривались как элементарные сферические излучатели. Акустическое поле, генерируемое решеткой таких излучателей, вычислялось в пределе $D/\lambda \gg 1$ (D — диаметр преобразователя).

Возбуждение акустических волн с помощью групп нанотрубок может быть описано с помощью эффективного пьезомодуля

$$\tilde{\beta} = 2\pi a^2 \chi n_x n_y \gamma^2 E_0. \quad (2)$$

Здесь χ — постоянная электрострикции, a — эффективный диаметр излучателя, $n_x n_y$ — число излучателей на единицу площади, γ — фактор увеличения поля из-за малости диаметра излучателя.

Заметим, что в выражении (2) величина $\tilde{\beta}$ пропорциональна γ^2 . Таким образом, учитывается рост эффективного пьезомодуля и за счет увеличения переменного электрического поля вблизи поверхности диэлектрика вследствие малости диаметра излучателя.

Оценки показывают, что значение эффективного коэффициента электромеханической связи для пластин YAG при $n_x = n_y = 10^6$, $\gamma = 33$, $a = 5$ nm, $D = 7$ mm составляют примерно 10% при полях порядка 100 V/cm. При использовании обычных металлических электродов для достижения столь высоких значений константы электромеханической связи требуются в 10^4 – 10^5 раз большие значения полей.

Таким образом, в настоящей работе доказано, что изменение акустических свойств нанотрубных углеродных пленок со временем может быть связано с эффектом самопроизвольного легирования трубок атомами материалов подложки.

Показано, что сильные постоянные и переменные электрические поля, возникающие вблизи верхушек нанотрубок из-за их малого диаметра, могут быть использованы для эффективной генерации акустических волн.

Список литературы

- [1] А.В. Елецкий. УФН **167**, 945 (1997).
- [2] G.D. Mansfeld, S.G. Alekseev, Yu.V. Gulyaev, Z.Ya. Kosakovskaya, I.M. Kotelyanskii. 1999 Ultrasonics Symp., proc. (1999). V. 1. P. 561.
- [3] G.D. Mansfeld. 1994 Ultrasonics Symp., proc. (1994). V. 2. P. 655.
- [4] З.Я. Косаковская, Л.А. Чернозатонский, Е.А. Федоров. Письма в ЖЭТФ **56**, 1, 26 (1992).
- [5] Ю.В. Гуляев. ФТТ **9**, 6, 1816 (1967).
- [6] К.О. Болтарь, И.М. Котелянский, Г.Д. Мансфельд. Акуст. журн. **23**, 4, 544 (1977).