

Сплошные и дискретные энергораспределения автоэлектронов из углеродной нанотрубки

© В.М. Лобанов, Е.П. Шешин

Башкирский государственный аграрный университет, Уфа

E-mail: LobanovVM@bsau.ru

Московский физико-технический институт (государственный университет)

E-mail: sheshin@lafeet.mipt.ru

В окончательной редакции 14 июля 2006 г.

С помощью полевого электронного микроскопа и дисперсионного энергоанализатора автоэлектронов исследовались углеродные нанотрубки, нанесенные методом электрофореза на вольфрамовую фольгу. Измерены энергораспределения автоэлектронов нормального вида и покрытые сетью узких максимумов с интервалами 30 и 55 meV. Сеть узких максимумов с интервалом 55 meV сохранялась и после термополевой перестройки вершины нанотрубки. Обнаруженные особенности энергораспределения автоэлектронов находятся в согласии с квантово-размерной моделью автоэлектронной эмиссии из углеродной нанотрубки.

PACS: 61.46.Fg, 68.37.Vj

К настоящему времени экспериментальными исследованиями установлено, что энергораспределение автоэлектронов из углеродной нанотрубки (НТ) с замкнутой вершиной, составленной из пяти- и шестиугольных колец атомов углерода, соответствует модели свободных электронов. Одновременно получено несколько результатов, указывающих на дискретность электронного спектра в области уровня Ферми и его зависимость от приложенного напряжения при автоэлектронной эмиссии. Измерение энергораспределения автоэлектронов (ЭРА), эмитированных пленкой, приготовленной из углеродных нанотрубок, показало, что при низких токах эмиссии оно состоит из отдельных пиков шириной около 0.12 eV, объясняемых эмиссией с дискретных электронных уровней отдельных нанотрубок, различающихся положениями относительно уровня Ферми [1]. Измерения

проводимости углеродных нанотрубок при низкой и комнатной температурах показали, что нанотрубки ведут себя как квантовые проводники, в которых перенос электронов осуществляется с помощью ясно различаемых дискретных электронных уровней [2]. Недавние теоретические расчеты электронного спектра одностенной углеродной нанотрубки с металлической проводимостью в условиях автоэлектронной эмиссии дали линейчатое энергораспределение автоэлектронов [3] с интервалом, вполне разрешимым современными энергоанализаторами.

В исследовании [4] на вершине нанотрубки были обнаружены пятиугольные кольца с шестым атомом углерода в центре, ЭРА из этих колец имело дополнительный низкоэнергетический максимум, расположенный на ~ 0.5 eV ниже основного. Проведенные нами исследования автоэлектронной эмиссии из углеродных эмиттеров и нанотрубок позволили объяснить появление этого максимума образованием поверхностных электронных состояний на вершине НТ после ее самопроизвольной термополевой перестройки (СТП) [5,6]. Сопоставление результатов исследований [4] и [5,6], позволяет высказывать предположение, что пятиугольные кольца углеродных атомов с шестым атомом углерода в центре образуются на вершине нанотрубки в ходе автоэмиссионного исследования — после саморазогрева и термополевой перестройки ее вершины (СТП). Энергораспределения автоэлектронов с двумя максимумами, разделенными интервалом ~ 0.5 eV, зарегистрированы для НТ и другими авторами.

В настоящей работе объектом исследований служили углеродные нанотрубки, нанесенные методом электрофореза на W-фольгу. Предварительный осмотр нескольких срезов фольги в просвечивающем электронном микроскопе JEM 100S показал, что нанотрубки на краю фольги были отдельно стоящими, имели разную длину, диаметры и обладали полусферическими вершинами.

Методика. Полоска фольги с нанотрубками размерами $\sim 1 \times 2$ mm перегибалась пополам, приваривалась к суппорту и через шлюзовое устройство вводилась в сверхвысоковакуумную камеру УСУ-4, оборудованную полевым электронным микроскопом-проектором Мюллера и электростатическим дисперсионным энергоанализатором с плоским анодом, вторично-электронный умножитель которого работал в режиме счета электронов. Вакуумная система прогревалась для получения рабочего вакуума не хуже $5 \cdot 10^{-10}$ Torr, после чего на эмиттер

подавалось высокое напряжение и поверхность образца очищалась термодесорбцией при прогреве протекавшим эмиссионным током [7]. Анодное напряжение плавно повышалось и при достижении эмиссионным током значения ~ 350 nA изображение вершины нанотрубки, представлявшее собой пятно неправильной формы и нерегулярной яркости стабилизировалось, свидетельствуя об очистке поверхности НТ. Измерения ЭРА проводились по методике, изложенной в [8]. Результирующее ЭРА получалось суммированием массивов после 10 последовательных сканирований энергораспределения автоэлектронов с интервалом сканирования 5 meV. При наименьших анодных напряжениях ЭРА очищались от шумов сглаживанием по 5 точкам методом наименьших квадратов. Термополевая перестройка вершины НТ проводилась после включения балластного сопротивления между источником высокого напряжения и эмиттером по методике, изложенной в [6].

Эксперимент и результаты. После прогрева эмиттера зондовый ток обладал стабильностью, достаточной для проведения измерений ЭРА. Сканирование ЭРА производилось в диапазоне анодных напряжений $1040 \div 1440$ V. С увеличением анодного напряжения энергораспределение автоэлектронов смещалось в область низких энергий (см. рис. 1, *a*). При напряжениях $U_a = 1380\text{--}1400$ V оба склона и вершина ЭРА были покрыты сетью узких максимумов с интервалом около 55 meV. Для увеличения коэффициента усиления напряжение на вторично-электронном умножителе энергоанализатора повышалось и проводилось повторное сканирование ЭРА в диапазоне анодных напряжений $900 \div 1400$ V. При напряжениях $U_a = 1200\text{--}1220$ V оба склона и вершину ЭРА покрывала сеть узких максимумов с интервалом около 30 meV (рис. 1, *b*).

Самопроизвольная термополевая перестройка вершины исследуемой нанотрубки произошла при подъеме напряжения эмиссии до 1500 V. Величина тока зондируемой области уменьшилась на полпорядка, а в ЭРА появился дополнительный низкоэнергетический максимум, расположенный ниже основного на ~ 0.5 eV. Сканирование ЭРА производилось в диапазоне анодных напряжений $980 \div 1500$ V. С увеличением напряжения эмиссии ЭРА смещалось в область низких энергий. При анодных напряжениях $1380\text{--}1400$ V сеть узких максимумов с интервалом 55 meV покрывала основной и дополнительный максимумы ЭРА (см. рис. 1, *c*).

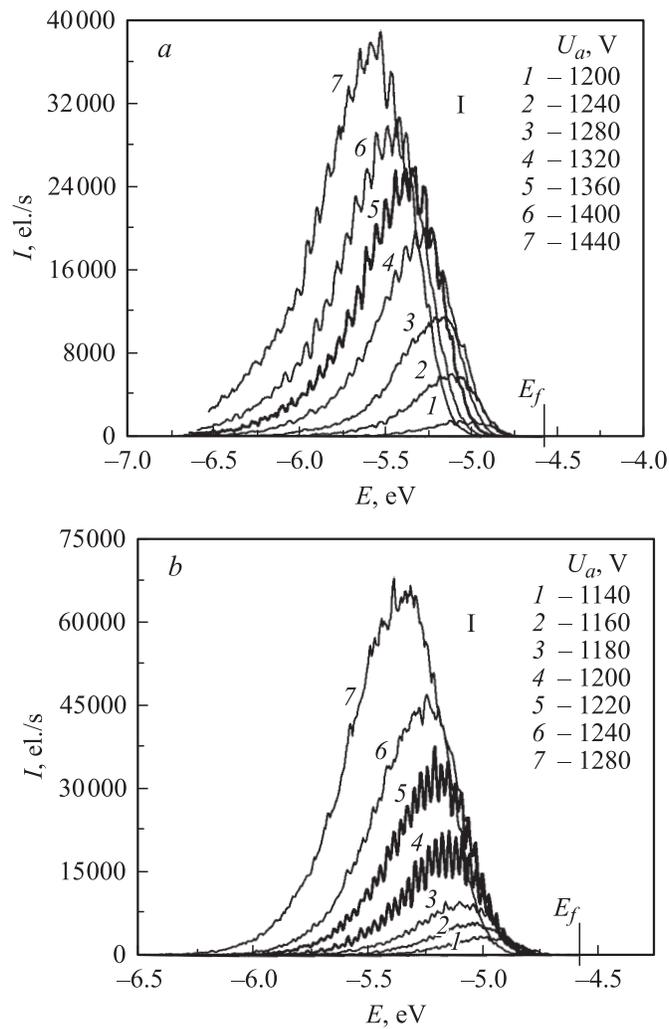


Рис. 1. Изменение ЭРА в зависимости от напряжения эмиссии: *a* — НТ после прогрева, при $U_a = 1380\text{--}1400$ V интервал сети узких максимумов около 55 meV; *b* — НТ после прогрева, при $U_a = 1200\text{--}1220$ V интервал сети узких максимумов около 30 meV; *c* — НТ после СТП вершины, при $U_a = 1380\text{--}1400$ V интервал сети узких максимумов около 55 meV.

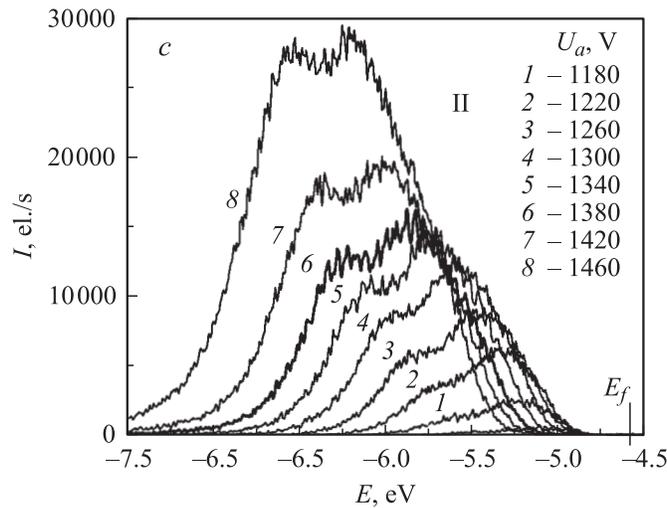


Рис. 1 (продолжение).

На рис. 2 приведены графики зависимости положения максимума ЭРА от напряжения эмиссии $\Delta E_{sh} = f(U_a)$ после прогрева (I) и после СТП вершины нанотрубки (II). Линейный характер смещения максимума свидетельствовал о зинеровском падении напряжения на трубке, указывая на полупроводниковый характер ее проводимости до и после СТП ее вершины. Зинеровское падение напряжения на углеродном эмиттере является необходимым условием его термополевой перестройки как в прямом, так и в обратном направлениях [6], и линейная зависимость смещения вершины ЭРА (II) от напряжения эмиссии указывала на возможность самопроизвольной термополевой перестройки вершины НТ в обратном направлении.

Таким образом, проведено исследование эмиссионных свойств и энергораспределения автоэлектронов из углеродной нанотрубки, обладавшей полупроводниковой проводимостью. После прогрева НТ энергораспределение автоэлектронов при низких напряжениях эмиссии соответствовало модели свободных электронов. С увеличением напряжения эмиссии ЭРА смещалось в низкоэнергетическую область пропорционально приложенному напряжению. При напряжениях эмиссии

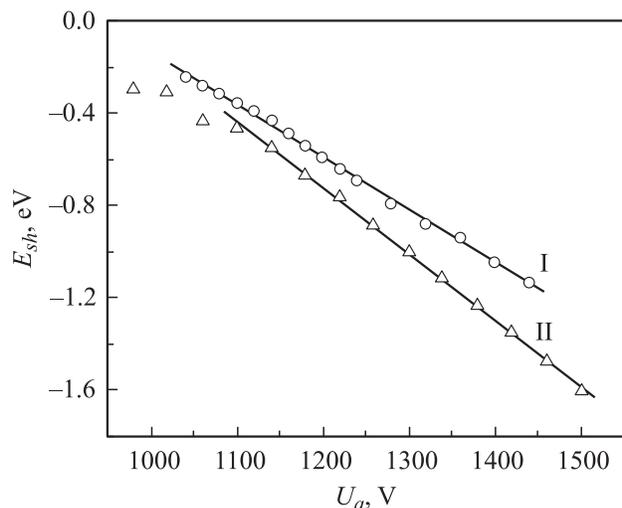


Рис. 2. Зависимость положения максимума энергораспределения автоэлектронов из полупроводниковой нанотрубки относительно уровня Ферми от напряжения эмиссии после прогрева (I) и после СТП вершины нанотрубки (II).

~ 1210 и ~ 1380 V энергораспределение автоэлектронов из сплошного превращалось в дискретное с интервалами соответственно ~ 30 и ~ 55 meV.

После термополевой перестройки вершины нанотрубки в энергораспределении автоэлектронов появился дополнительный низкоэнергетический максимум, расположенный на ~ 0.5 eV ниже основного. При напряжениях эмиссии ~ 1380 V ЭРА из сплошного превращалось в дискретное с интервалом ~ 55 meV.

Общая форма полученных дискретных энергораспределений с учетом разрешения использованного энергоанализатора и наблюдавшаяся зависимость интервала дискретизации от напряжения эмиссии и напряжения на НТ находились в видимом согласии с дискретными энергораспределениями автоэлектронов из углеродной нанотрубки, рассчитанными теоретически для двух значений напряжения эмиссии и представленными в [3], экспериментально подтверждая зависимость квантово-размерной дискретизации энергораспределения автоэлектронов от напряжения эмиссии и падения напряжения на нанотрубке.

Список литературы

- [1] *De Heer W.A.* et al. // Fullerenes and Fullerene Nanostructures. Singapore: World Scientific, 1996. P. 215.
- [2] *Tans S.J., Devoret M.H., Dai H.* et al. // Nature (London). 1997. V. 386. P. 474–477.
- [3] *Filip L.D., Nicolaescu D., Silva S.R.P.* Technical Digest of the 18th International Vacuum Nanoelectronics Conferens. Oxford, 2005. P. 87–88.
- [4] *Takakura A., Hata K., Saito Y.* et al. Energy distributions of field emitted electrons from a multi-wall carbon nanotube. Proc. Of 47th International Field Emission Symposium. Berlin, 2001, EP05.
- [5] *Лобанов В.М. Юмагузин Ю.М.* // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 28. В. 1. С. 3–10.
- [6] *Лобанов В.М.* // ЖТФ. 2005. Т. 75. В. 11. С. 92–96.
- [7] *Purcell S.T., Vincent P., Journet C., Vu Thien Binh.* // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. N 10. P. 105502.
- [8] *Бахтизин Р.З., Лобанов В.М., Юмагузин Ю.М.* // ПТЭ. 1987. № 4. С. 247.