

13 Влияние квантовых эффектов на параметры холодного катода с углеродными нанотрубками

© О.Е. Глухова, А.С. Колесникова, М.М. Слепченков

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
410012 Саратов, Россия
e-mail: graphene@yandex.ru

(Поступило в Редакцию 5 марта 2015 г.)

Рассмотрен вопрос влияния внешнего электрического поля на параметры холодного катода на углеродных нанотрубках с позиции квантового подхода в описании взаимодействия поля с атомной структурой нанозмиттеров. Впервые установлено, что удлинение эмитирующего края трубки в поле 10–11 V/nm увеличивает ток автоэмиссии электронов на 3–10%. Выявлено, что в поле 11 V/nm и выше атомы верхнего края углеродной нанотрубки будут отрываться с последующим разрушением атомного остова.

Углеродные нанотрубки (УНТ) широко применяются в эмиссионных вакуумных приборах, микроволновых устройствах [1] и источниках рентгеновского излучения [2]. Однако по-прежнему остается актуальным вопрос оптимизации параметров катода на углеродных нанотрубках. Например, в работе [3] было показано, что для конических углеродных наноструктур играет большую роль как морфология пленки с УНТ, так и подложка. В работе [4] продемонстрировано, что даже небольшое изменение геометрии вершины эмиттера заметно увеличивает коэффициент усиления поля β . Установлено, что β зависит от угла по квадратичному закону и при изменении угла отклонения УНТ от вертикали на 20° изменяется на 1% [5,6]. В оптимизации параметров катода применяется также комплексный подход — одновременный учет экранирования электрического поля соседними УНТ и явления тепловой неустойчивости, ограничивающие ток эмиссии [7]. Для катодов на УНТ с наконечниками в виде острий, конусов, полусфер получены формулы, связывающие коэффициент усиления поля с аспектным соотношением (H/d , H — высота УНТ, d — диаметр) и дистанцией R между УНТ в массиве: $\beta = \frac{H}{d} (1 + \frac{d}{L})$ [7], и формула, ранее выведенная при участии одного из соавторов настоящей работы, $\beta = 1 + (2 + Bx^D)(1 - \exp^{C(1-y)})$ для случая пребывания УНТ в однородном поле при условии, что расстояние $L \gg H$ ($x = H/d$, $y = R/d$, подобранные константы $B = 2.947$, $C = 0.04554$, $D = 0.7922$) [8].

Однако надо отметить, что во всех перечисленных работах рассматриваются закрытые УНТ, которые в эксперименте синтезируются только при определенных условиях, поскольку закрытие трубок с образованием пентагонов в атомной сетке энергетически невыгодно и требует дополнительной энергии. Не учитывается также слоистость УНТ, поскольку закрытые трубки моделируются сплошными стержнями. При этом исследование базируются на классическом подходе, хотя в электрическом поле в нанотрубках, представляющих собой слои атомных гексагонов, происходят заметные изменения на уровне электронного строения [9] и атом-

ного каркаса [10]. Эти изменения приводят к изменению работы выхода УНТ, деформации трубок, а при больших значениях напряженности — к разрушению нанозмиттеров. Поэтому крайне необходимо учитывать квантовую природу явлений, имеющих место в нанотрубках в сильных электрических полях, которые наблюдаются на эмитирующих центрах и обеспечивают автоэлектронную эмиссию.

Целью настоящей работы является исследование влияния на коэффициент усиления поля β количества слоев УНТ при различных длинах с одновременным учетом изменений атомной структуры УНТ в электрическом поле. Применяются две модели УНТ: континуальная и квантовая.

В рамках континуальной модели нанотрубка рассматривается как сплошной проводящий цилиндр, вертикально ориентированный к подложке. Толщина стенки определяется количеством слоев: однослойная УНТ — 0.342 nm (межслойное расстояние в графите), n -слойная — 0.342n. Схематичная расчетная модель представлена на рис. 1, *a* (УНТ и область вокруг нее являются осесимметричными, поэтому рассматривается 2D-модель): напряжение на аноде $U_a = 300$ V, на катоде $U_c = 0$ V, межэлектродное расстояние $L = 10$ μ m, сепаративное расстояние между соседними трубками $R = 720$ nm. Напряженность поля на подложке $E_0 = (U_a - U_c)/L$ равна 30 V/ μ m. Трубка выбрана одностенная диаметром ~ 2 nm, типа armchair. Известно, стабильными являются УНТ с $d > 1$ nm, и трубки armchair являются проводящими. Решение задачи электростатики производится в программе ANSYS 13.0 методом конечных элементов (МКЭ). На рис. 1, *b* представлено распределение напряженности по уровням атомов по мере удаления от верхнего края одностенной УНТ (высота трубки $H = 300$ nm), плотность автоэмиссионного тока j и эмиссионный ток I . Напряженность быстро убывает по мере удаления атомов от верхнего края УНТ, т.е. весь вклад в эмиссионный ток вносят только краевые атомы. Плотность тока рассчитывалась по формуле Фаулера–Нордгейма, в качестве эмитирующей

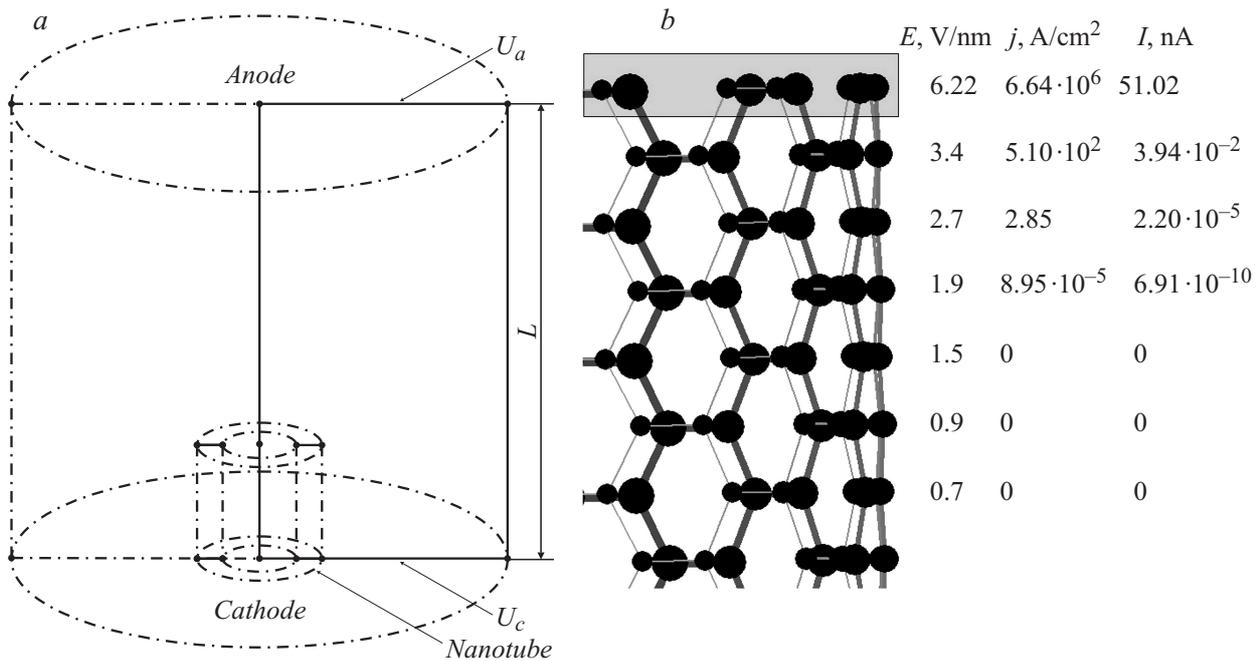


Рис. 1. Схематичная расчетная модель нанотрубки. *b* — распределение напряженности поля по уровням атомов, по мере удаления от верхнего края одностенной УНТ (высота трубки $H = 300 \text{ nm}$), плотность автоэмиссионного тока j и эмиссионный ток I .

поверхности S принималась площадь одного верхнего кольца атомов, отмеченного на рисунке серой полосой.

Исследовано влияние фактора слойности на параметры катода. В таблице приведены значения коэффициента усиления поля β , j и I от количества слоев N для двух трубок субмикронных длин. Характер зависимости коэффициента усиления поля от количества слоев дополнительно демонстрирует рис. 2 на примере коротких УНТ.

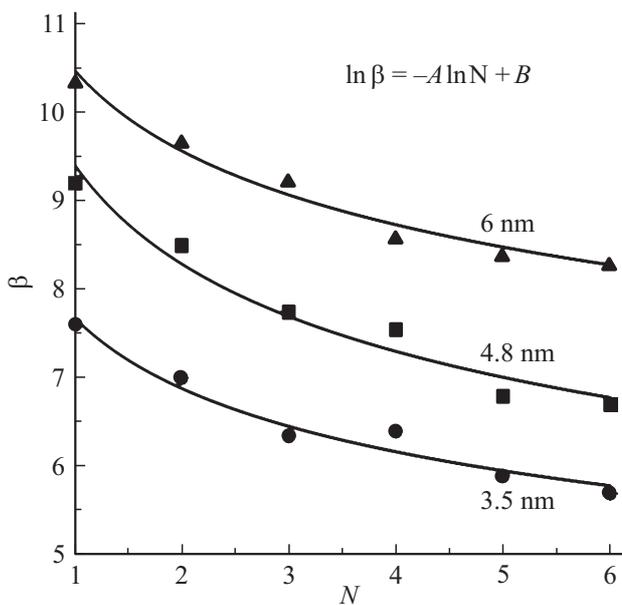


Рис. 2. Зависимость коэффициента усиления поля от количества слоев.

Заметное уменьшение β наблюдаются при появлении второго, третьего слоев. Аналитически зависимость можно записать как

$$\ln \beta = -A \ln N + B, \quad (1)$$

где A и B — положительные числа, значения которых зависят от длины трубки. С увеличением количества слоев до 15–20 фактор β достигает насыщения, стремясь к определенному значению. Площадь эмитирующего кольца атомов УНТ увеличивается, в результате чего эмиссионный ток возрастает на два порядка. При этом в расчет принимается только внешний слой многослойных УНТ. Наши исследования обнаружили, что даже при увеличении диаметра на несколько нанометров (от 2 до 10 nm) напряженность на внутреннем слое УНТ мала для эмиссии электронов и существенно меньше напряженности на внешнем слое. Чтобы эмиссия стала возможной, изнутри УНТ диаметр должен быть 40–50 nm, однако такой диаметр характерен не для трубок, а для гигантских полых углеродных капсул [11].

Достичь существенного увеличения β (в 10 и более раз) можно, изменяя только сепарирующее расстояние R , например, для тонких трубок диаметром 1–2 nm и высотой $\sim 1 \mu\text{m}$ эффект экранирования эмиттеров друг другом исчезает при $R \sim 1 \mu\text{m}$ [7]. Однако бесконтрольное возрастание напряженности приводит к разрушению атомной клетки. Чтобы найти границу допустимого предела напряженности для УНТ, нами проведено комплексное исследование, базирующееся на одновременном использовании квантовой модели УНТ для расчета деформации атомной сетки в поле, и МКЭ для расчета напряженности на УНТ. Квантовая модель

Параметры катода на УНТ в зависимости от количества слоев

N	S, nm ²	H = 60 nm		H = 100 nm		H = 200 nm		H = 300 nm	
		β	I, A	β	I, A	β	I, A	β	I, A
1	0.77	65.61	2.31E-18	107.61	1.35E-12	148.61	5.14E-10	200.61	3.44E-08
2	1.03	64.81	4.09E-18	106.81	3.08E-12	147.81	1.26E-09	199.81	8.77E-08
3	1.29	64.38	6.14E-18	106.39	5.32E-12	147.39	2.27E-09	199.39	1.61E-07
4	1.56	64.09	8.45E-18	106.1	8.05E-12	147.1	3.52E-09	199.1	2.53E-07
5	1.82	63.88	1.10E-17	105.89	1.13E-11	146.89	5.03E-09	198.89	3.65E-07
6	2.08	63.71	1.38E-17	105.72	1.49E-11	146.72	6.78E-09	198.72	4.95E-07
10	3.13	63.26	2.71E-17	105.27	3.42E-11	146.27	1.62E-08	198.27	1.21E-06
20	5.76	62.71	7.33E-17	104.71	1.12E-10	145.71	5.59E-08	197.71	4.28E-06

УНТ построена в рамках метода сильной связи с оригинальной параметризацией атомных термов и интегралов перекрытия [8]. В рамках применяемой модели изменение энергии взаимодействия электронов i и j под действием поля с напряженностью E определяется выражением вида

$$-(-e)E \cdot \langle \psi_i | \mathbf{r} | \psi_j \rangle, \quad (2)$$

где ψ — волновая функция электрона, зависящая от координат, r — расстояние между взаимодействующими атомами, на которых локализованы электроны i и j . Выражение $-e \cdot \langle \psi_i | \mathbf{r} | \psi_j \rangle$ определяет вектор дипольного момента на химической связи. Рассчитана зависимость осевой деформации атомной клетки от напряженности. Поле неоднородное (рис. 1, b), поэтому сильному воздействию подвержены только самые верхние кольца атомов УНТ. На рис. 3, a приведено изменение деформации верхнего кольца гексагонов (относительное удлинение вдоль оси трубки) при разных значениях E и указана длина C–C-связи, достигающая критической величины 0.186 nm при $E = 11$ V/nm. Известно, что C–C-связь

разрушается в промежутке 0.17–0.19 nm. Таким образом, при локальном достижении напряженности поля на краевых атомах УНТ значения ~ 11 V/nm трубка начнет разрушаться. На рис. 3, b показано, как влияет удлинение края трубки в сильном поле на эмиссионный ток. Это объясняет наблюдаемый в эксперименте факт [8]: первоначально вольт-амперная характеристика находится в низковольтной области, затем ток исчезает, а кривая сдвигается в область больших напряжений. Это происходит по той причине, что с достижением напряженностью критического значения ~ 11 V/nm эмитирующие края трубок разрушаются, и ток резко снижается. Когда напряжение увеличивается достаточно для эмиссии, электроны испускаются уже другими центрами. Установленное нами критическое значение хорошо согласуется с экспериментальными данными. В работе [12] показано, что трубки начинают разрушаться в сильных электрических полях с напряженностью 10 V/nm и выше. В другой работе [13] установлен факт испарения с УНТ вершин, представляющих собой полые наночастицы диаметром 2 nm, в поле 20 V/nm. Другой тип разрушения,

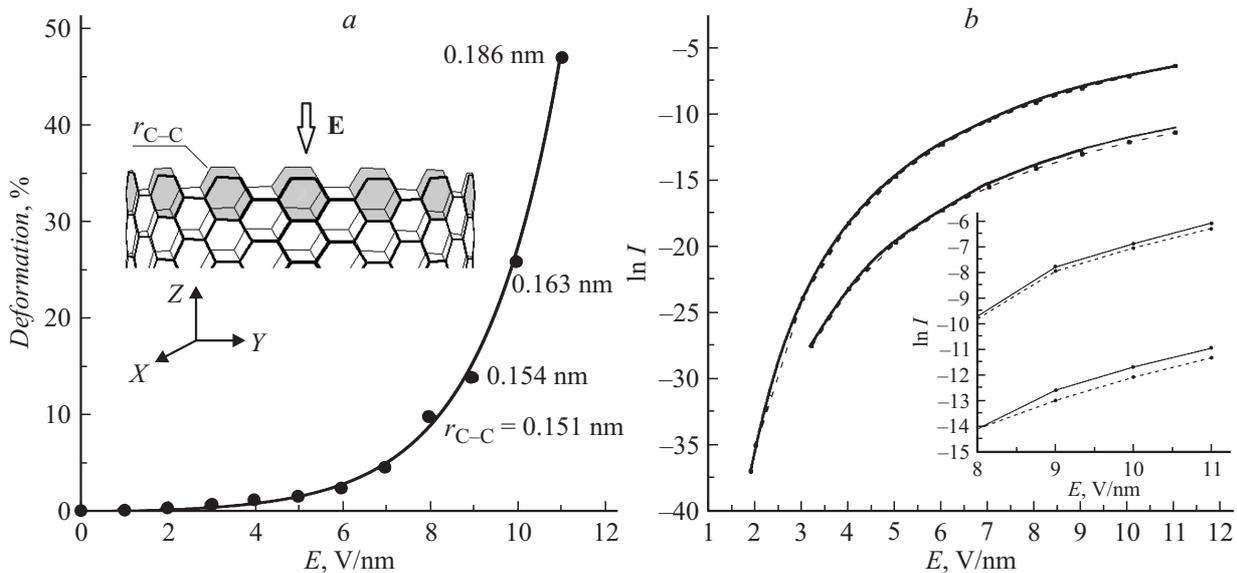


Рис. 3. a — изменение деформации верхнего кольца гексагонов (относительное удлинение вдоль оси трубки) при разных значениях напряженности поля. b — зависимость эмиссионного тока от величины удлинения края трубки в сильном поле.

когда отрываются не целые фрагменты, а атомы испаряются постепенно с внешних слоев трубки, показан в работе [14]. Авторы явно не указывают напряженность поля, только напряжения, но с помощью известных формул можно пересчитать коэффициент усиления поля, который позволяет оценить напряженность. Ее значение находится в пределах 10–20 V/nm. Можно заключить, что точной информации о напряженности разрушающего поля на сегодняшний день нет, поэтому подобные расчеты и эксперименты являются очень актуальными.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (грант № СП-2302.2013.1), грантов РФФИ № 13-08-00986, 14-01-31429, 14-01-31508 и Министерством образования и науки Российской Федерации в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности № 3.1155.2014/К.

Список литературы

- [1] Teo K.B.K., Minoux E., Hudanski L., Peauger F., Schnell J.P., Gangloff L., Legagneux P., Dieumegard D., Amaratunga G.A.J., Milne W.I. // *Nature*. 2005. Vol. 437. P. 968.
- [2] Yue G.Z., Qiu Q., Gao B., Cheng Y., Zhang J., Shimoda H., Chang S., Lu J.P., Zhou O. // *Appl. Phys. Lett.* 2002. Vol. 81. P. 355.
- [3] Sherehiy A., Dumpala S., Safir A. Mudd D., Arnold I., Cohn R.W., Sunkara M.K., Sumanasekera G.U. // *Diamond and Related Materials*. 2013. Vol. 34. P. 1.
- [4] Zeng W., Fang G., Liua N., Yuan L., Yang X., Guo S., Wang D., Liu Z., Zhaoet X. // *Diam. Relat. Mater.* 2009. Vol. 18. P. 1381.
- [5] Vincent P., Poncharal P., Barois T., Perisanu S., Gouttenoire V., Frachon H., Lazarus A., de Langre E., Minoux E., Charles M., Ziaei A., Guillot D., Choueib M., Ayari A., Purcellet S.T. // *Phys. Rev. B*. 2011. Vol. 83. P. 155446.
- [6] Бочаров Г.С., Елецкий А.В., Sommerer T.J. // *ЖТФ*. 2011. Т. 81. Вып. 4. С. 111.
- [7] Бельский М.Д., Бочаров Г.С., Елецкий А.В., Sommerer T.J. // *ЖТФ*. 2010. Т. 80. Вып. 2. С. 130.
- [8] Glukhova O.E., Zhanov A.I., Torgashov G.V., Sinityn N.I., Torgashov I.G. // *Appl. Surf. Sci.* 2003. Vol. 215. N 1–4. P. 149.
- [9] Ren W., Cho T.H., Leung T.C., Chan C.T. // *Appl. Phys. Lett.* 2008. Vol. 93. P. 142 102.
- [10] Cabria I., Amovilli C., López M.J., March N.H., Alonso J.A. // *Phys. Rev. A*. 2006. Vol. 74. P. 063 201.
- [11] Qiu J., Li Y., Wang X., Zhao Z.B. // *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 2004. Vol. 49. P. 876.
- [12] Hata K., Ariff M., Tohji K., Saito Y. // *Chem. Phys. Lett.* 1999. Vol. 308. P. 343.
- [13] Umnov A.G., Mordkovich V.Z. // *Appl. Phys. A*. 2001. Vol. 73. P. 301.
- [14] Wanga Z.L., Gao R.P., de Heer W.A., Ponchara P. // *Appl. Phys. Lett.* 2002. Vol. 80. P. 856.