

11;12

Влияние электрического поля на ориентацию углеродных нанотрубок в процессе их роста и эмиссии

© Г.С. Бочаров,¹ А.А. Книжник,^{2,3} А.В. Елецкий,^{2,3} Т.Ж. Sommerer⁴

¹ Московский энергетический институт (Технический университет),
111250 Москва, Россия

² Российский научный центр „Курчатовский институт“,
123182 Москва, Россия

³ KINTECH Lab,
123182 Москва, Россия

⁴ GE Global Research,
12309 Niskayuna, NY, USA
e-mail: Eletsii@imp.kiae.ru

(Поступило в Редакцию 26 апреля 2011 г.)

Рассмотрены проблемы, связанные с воздействием электрического поля на углеродные нанотрубки (УНТ) в процессе их роста и в условиях холодной полевой эмиссии. Установлены соотношения, определяющие скорость роста протяженной структуры при воздействии электрического поля. Соотношение между углом ориентации (УНТ), наклоненной относительно поверхности подложки, и величиной приложенного электрического поля используется для вычисления вольт-амперных характеристик катода, состоящего из наклонных УНТ. Степень отклонения этих характеристик от классической зависимости Фаулера–Нордгейма определяется, с одной стороны, параметрами, характеризующими разброс УНТ по углам наклона, а с другой стороны — величиной модуля Юнга, характеризующей изгибную жесткость нанотрубки. Показано, что в отсутствие внешнего электрического поля определенное влияние на ориентацию УНТ может оказывать потенциал УНТ относительно подложки, обусловленный эффектом контактной разности потенциалов.

Введение

Разработка холодных полевых эмиттеров на основе углеродных нанотрубок (УНТ) является одним из основных направлений прикладного использования этого нового наноматериала [1–3]. Основное преимущество использования УНТ в качестве холодных полевых эмиттеров связано с их высоким аспектным отношением (отношение высоты к диаметру), благодаря которому обеспечивается значительный ток эмиссии (на уровне μA) при относительно небольших приложенных напряжениях (порядка киловольт). Указанная особенность УНТ удачно сочетается с хорошей электропроводностью и теплопроводностью, а также высокой химической и термической стабильностью и уникальными механическими характеристиками. Все эти качества позволяют потенциально рассматривать УНТ как перспективный элемент нового класса вакуумных электронных приборов, где используются холодные полевые эмиттеры на основе УНТ [4]. К числу таких приборов относятся плоские мониторы [5], осветительные лампы (катодные люминесцентные трубки) [6], источники рентгеновского излучения [7]. Кроме того, следует отметить, что благодаря высокому коэффициенту усиления электрического поля вакуумные электронные приборы с катодами на основе УНТ могут работать при весьма малых межэлектродных расстояниях, что открывает возможность из использования в портативных системах усиления микроволнового излучения в мегагерцовом диапазоне частот [8]. Такие системы являются элементами спутниковых телекомму-

никационных устройств, условия эксплуатации которых содержат серьезные весогабаритные ограничения.

Несмотря на перечисленные выше обещающие перспективы и значительные усилия многих научных и инженерных групп в течение последних 15 лет, холодные полевые эмиттеры на основе УНТ до сих пор не нашли своего коммерческого использования. Это во многом связано с техническими трудностями, возникающими при выращивании на большой площади однородных массивов вертикально ориентированных УНТ с близкими электронными характеристиками. В силу указанных трудностей нанотрубки, составляющие такой массив, обычно различаются не только по высоте и углу хиральности, но также по углу наклона. Тем самым в силу резкой зависимости тока эмиссии от напряженности электрического поля вблизи вершины УНТ заметный вклад в эмиссию вносит лишь относительно небольшая часть нанотрубок, составляющих массив. Такие трубки характеризуются максимальным значением коэффициента усиления электрического поля, который обычно присущ нанотрубкам, либо выступающим из массива, либо обладающим строго вертикальной ориентацией. Отсюда возникает задача выращивания массива вертикально ориентированных УНТ. Обычно для решения этой задачи с помощью метода химического осаждения паров (CVD) [9–11] используется внешнее электрическое поле, направление которого перпендикулярно поверхности катода. Действие поля в процессе роста нанотрубок способствует их вертикальной ориентации. В настоящей работе на основании рассмотрения кинетики роста

протяженной наноструктуры в присутствии продольного электрического поля построен механизм воздействия электрического поля на продольную ориентацию такой структуры.

Нанотрубки в процессе роста могут оказаться заряженными и в отсутствие внешнего электрического поля. Это обусловлено различием значений работы выхода электрона (контактной разностью потенциалов) между УНТ и подложкой. Хотя значение контактной разности потенциалов относительно невелико (менее или порядка 1 eV), связанное с этим значение напряженности электрического поля может достигать величин порядка нескольких вольт на микрометр, что может повлиять на ориентацию нанотрубок в процессе их роста. Электрическое поле, образующееся в окрестности УНТ как следствие контактной разности потенциалов, приводит к взаимному отталкиванию соседних нанотрубок в массиве. В результате такого отталкивания угол ориентации УНТ относительно поверхности подложки оказывается зависящим от расстояния до центра массива. Указанная зависимость, неоднократно наблюдавшаяся экспериментально [12,13], получена в настоящей работе в рамках модели, основанной на решении электростатической задачи для массива УНТ с учетом контактной разности потенциалов.

Степень вертикальной ориентации нанотрубок никогда не бывает полной, так что электрическое поле, действующее на УНТ в процессе работы холодного полевого катода, оказывает воздействие на угол ориентации УНТ. Это приводит к зависимости угла ориентации, а следовательно, коэффициента усиления электрического поля индивидуальной нанотрубки, от напряженности поля. Такая зависимость изменяет вольт-амперную характеристику (ВАХ) катода, которая в результате отклоняется от функции Фаулера–Нордгейма. В работе представлены расчеты ВАХ массивов УНТ, обладающих различной степенью вертикального упорядочения, с учетом влияния электрического поля на угол ориентации нанотрубок. Показано, что степень влияния электрического поля на ВАХ определяется механическими характеристиками УНТ, которые выражаются модулем Юнга.

Влияние электрического поля на рост протяженной структуры

Отвлекаясь от химической природы процесса роста УНТ, рассмотрим начальную стадию роста протяженной структуры как результат взаимного притяжения нейтральных сферических частиц, которое они испытывают при наложении внешнего электрического поля. Электрическое поле E вызывает появление дипольного момента у нейтральной частицы, поэтому потенциал взаимодействия двух нейтральных частиц на далеких расстояниях R друг от друга определяется значениями этих наведенных дипольных моментов \mathbf{D}_1 и \mathbf{D}_2 и выра-

жается следующим соотношением:

$$U = \frac{\mathbf{D}_1 \mathbf{D}_2 - 3(\mathbf{D}_1 \mathbf{n})(\mathbf{D}_2 \mathbf{n})}{R^3} = -\frac{\alpha_1 \alpha_2 E^2 (3 \cos^2 \theta - 1)}{R^3}. \quad (1)$$

Здесь \mathbf{n} — единичный вектор, направленный вдоль линии, соединяющей центры диполей; θ — угол между векторами \mathbf{n} и \mathbf{E} ; дипольный момент частицы выражается через ее поляризуемость α соотношением $\mathbf{D} = \alpha \mathbf{E}$. Как следует из соотношения (1), при малых углах $0 < \theta < \arccos(1/3)$ имеет место электростатическое притяжение частиц, результатом которого является рост протяженной структуры. Нормальная F_n и тангенциальная F_t компоненты силы взаимодействия между наведенными диполями выражаются следующими соотношениями:

$$F_n = -\frac{\alpha_1 \alpha_2 E^2}{R^4} (3 \cos^2 \theta - 1), \quad F_t = \frac{3 \alpha_1 \alpha_2 E^2}{R^4} \sin 2\theta. \quad (2)$$

Поскольку сила притяжения наиболее существенна только при малых значениях углов θ , тангенциальной составляющей этой силы можно пренебречь. В таком случае значение угла θ в процессе сближения частиц не меняется, так что время сближения частиц, в начальный момент расположенных на расстоянии R друг от друга, определяется на основании уравнения движения в вязкой среде:

$$\tau = \frac{2\pi\eta R^5 r_{\text{eff}}}{\alpha_1 \alpha_2 E^2 (3 \cos^2 \theta - 1)}. \quad (3)$$

Здесь η — вязкость среды, r_{eff} — эффективный радиус частицы, характеризующий вязкое сопротивление при ее движении в среде. Усреднение этого соотношения по начальным положениям частиц дает

$$\tau_{\text{av}} = \frac{2.82\eta r_{\text{eff}}}{\alpha_1 \alpha_2 E^2 N^{5/3}}, \quad (4)$$

где N — плотность частиц. Поляризуемость сферической проводящей частицы радиусом r оценивается как $\alpha \approx r^3$. С учетом этой оценки и соотношения (4) имеем

$$\tau_{\text{ass}} \approx \frac{\eta}{E^2} (r^3 N)^{-5/3} \approx \tau_0 (r^3 N)^{-5/3}, \quad (5)$$

где $\tau_0 = \eta/E^2$ — характеристическое время задачи. Для типичных условий синтеза УНТ по методу химического осаждения паров (CVD) $\eta \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $E \approx 10^3 \text{ V/cm}$, $(r^3 N) \approx 10^{-7} - 10^{-6}$, откуда следует $\tau_0 \approx 10^{-5} - 10^{-4} \text{ s}$ и $\tau \approx 10^5 - 10^6 \text{ s}$. Указанное время представляется чересчур продолжительным, поэтому рассматриваемый механизм вряд ли играет заметную роль в рассматриваемой ситуации.

Еще один механизм ассоциации частиц включает в себя их диффузионное движение по направлению друг к другу. Константа скорости этого процесса определяется формулой Эйнштейна–Смолуховского [14]

$$k_{\text{dif}} = 4\pi r_{\text{eff}}(d_1 + d_2), \quad (6)$$

где d_1 и d_2 — значения коэффициентов диффузии частиц в газе, которые выражаются через соотношение

Эйнштейна с учетом формулы Стокса:

$$d_s = \frac{kT}{6\pi r_{\text{eff}}\eta}. \quad (7)$$

Это приводит к следующей оценке времени ассоциации, которое в данном случае не зависит от напряженности электрического поля:

$$\tau_{\text{dif}} = (Nk_{\text{dif}})^{-1} = \frac{3\eta}{NkT}. \quad (8a)$$

В случае прилипания малой сферической частицы радиуса r к протяженной частице длиной l выражение (8a) принимает вид

$$\tau_{\text{dif}} = (Nk_{\text{dif}})^{-1} = \frac{3l\eta}{NkTr}. \quad (8b)$$

Отношение величин, оцененных на основании соотношений (8a) и (5), выражается в виде

$$\frac{\tau_8}{\tau_5} \approx \frac{E^2(r^3N)^{5/3}}{NkT}. \quad (9)$$

Это выражение содержит два малых параметра: $(r^3N) \approx 10^{-6}$, представляющий по существу критерий идеальности газа, и $E^2/NkT \approx 10^{-9}$, который отражает малое значение энергии электрического поля, приходящейся на одну молекулу, по сравнению с ее тепловой энергией. Таким образом, выполненные оценки показывают, что в типичных условиях синтеза УНТ по методу CVD на начальном этапе роста основным механизмом ассоциации частиц является механизм, связанный с диффузией частиц, так что электрическое поле не оказывает сколько-нибудь заметного влияния на их рост. Согласно выражению (8a), характерное время ассоциации частиц оценивается значением $\tau_{\text{dif}} = 3\eta/NkT \approx 10^{-8}$ с. Эта оценка соответствует начальной стадии образования протяженной структуры.

По мере увеличения длины структуры возрастает влияние электрического поля на ее рост. Это связано с эффектом усиления электрического поля в окрестности наконечника цилиндрической трубки. Угловая зависимость продольной составляющей напряженности электрического поля способствует преимущественному прилипанию частиц, налетающих с торцевой стороны трубки. Это вызывает ее рост в продольном направлении. Рассмотрим характер роста протяженной структуры с учетом эффекта усиления электрического поля. Электрическое поле, приложенное к протяженному проводящему цилиндру, наводит дипольный момент, который выражается соотношением

$$\mathbf{D}_2 = \int_{-l}^l Cz^2 dz, \quad (10)$$

где направление оси z совпадает с осью цилиндра, $\sigma(z) = Cz$ — удельный электрический заряд в расчете на единицу длины цилиндра. Интегрирование (10)

приводит к выражению $C = 3\mathbf{D}_2/(2l^3) = 3\alpha_{\parallel}E/(2l^3)$, где $\alpha_{\parallel} = -l^3/[3\ln(l/r)]$ — продольная компонента поляризуемости цилиндра, r — его радиус.

Потенциал взаимодействия сферической частицы, имеющей наведенный электрическим полем дипольный момент \mathbf{D}_1 , и протяженного цилиндра с моментом \mathbf{D}_2 выражается соотношением

$$U(R) = \int_{-l}^l Cz dz (\mathbf{D}_1 \mathbf{n}) / R^2 = \frac{3\mathbf{D}_2}{2l^3} \int_{-l}^l z dz (\mathbf{D}_1 \mathbf{n}) / R^2. \quad (11)$$

Здесь \mathbf{n} — единичный вектор, направленный вдоль вектора \mathbf{R} . Интегрирование вдоль оси цилиндра с использованием полярных координат z и ρ ($R = \sqrt{(z - z')^2 + \rho^2}$, z' — координата вдоль оси цилиндра) приводит к выражению

$$\begin{aligned} U(R) &= \frac{3\mathbf{D}_2}{2l^3} \int_{-l}^l z dz (\mathbf{D}_1 \mathbf{n}) / R^2 \\ &= \frac{3\mathbf{D}_1 \mathbf{D}_2}{2l^3} \int_{-l}^l z'(z' - z) dz' / R^3. \end{aligned} \quad (12)$$

В случае протяженного цилиндра $l \gg R$ основной вклад в интеграл (12) вносит область вблизи наконечника нанотрубки. Это позволяет заменить z' на l , что приводит к следующему выражению:

$$U(R) = -\frac{3\mathbf{D}_1 \mathbf{D}_2}{2l^2 R_0}, \quad (13)$$

где $R_0 = \sqrt{z^2 + \rho^2}$ — расстояние от сферической частицы до наконечника цилиндра. Выражение (13) справедливо в области $z > l$. Из этого выражения следует формула, связывающая напряженность электрического поля и силу, действующую в поле на сферическую частицу со стороны проводящей цилиндрической трубки:

$$\mathbf{F} = -\frac{3\mathbf{D}_1 \mathbf{D}_2}{2l^2 R_0^2} \mathbf{n} = -\frac{3\alpha_{\parallel} \alpha_{\parallel} E^2}{2l^2 R_0^2} \mathbf{n} = -\frac{r^3 l E^2}{2R_0^2 \ln(l/r)} \mathbf{n}. \quad (14a)$$

Считая, что положение протяженной структуры фиксировано, и используя для описания движения сферической частицы под действием указанной выше силы формулу Стокса

$$F = 6\pi r v \eta = -\frac{r^3 l E^2}{2R_0^2 \ln(l/r)}, \quad (14b)$$

получаем уравнение движения для частицы

$$v = \frac{dR_0}{dt} = \frac{F}{6\pi \eta r} = -\frac{r^3 l E^2}{2R_0^2 \ln(l/r)}. \quad (14c)$$

Решение этого уравнения приводит к следующему выражению для времени, за которое частица достигает поверхности протяженной структуры:

$$\tau_E = \frac{4\pi \eta R_0^3 \ln(l/r)}{r^2 l E^2}. \quad (15)$$

Усреднение этого выражения с учетом распределения расстояний R_0 между ближайшей частицей и наконечником УНТ приводит к соотношению

$$\tau_{av}^E = \frac{3\eta \ln(l/r)}{r^2 l E^2 N}, \quad (16)$$

где N — концентрация частиц. Полученное выражение справедливо при условии $Nl^3 \gg 1$. Как следует из данного выражения, характерное время присоединения малой частицы к протяженной структуре длиной l обратно пропорционально значению этого параметра, что связано с эффектом усиления электрического поля в окрестности наконечника УНТ. Однако скорость роста протяженной структуры определяется начальной, наиболее медленной стадией эволюции роста. Длительность роста структуры длиной L получается в результате усреднения выражения (16) по времени с учетом изменения ее длины

$$\tau_L = \frac{\eta[1 - \ln(L/r)r/L]}{3r^3 E^2 N}. \quad (17)$$

Как видно, длительность роста протяженной структуры $L \gg r$ критическим образом зависит от размера частиц r и весьма слабо чувствительно к длине трубки L . Время роста укорачивается по мере увеличения напряженности электрического поля E и концентрации частиц N . Типичное значение напряженности электрического поля, которое подается на подложку для обеспечения роста вертикально ориентированных УНТ при CVD-синтезе, составляет $\sim 10^2 - 10^3$ V/cm [12,15,16]. Подставляя в (17) эти значения, а также значения $r \approx 10^{-8}$ см и $N \approx 10^{-18}$ см $^{-3}$, типичные для условий синтеза УНТ, получаем для времени роста протяженной цилиндрической структуры оценку $\tau_L \approx 10^2 - 10^3$ с, которая соответствует реальным условиям роста [12,15,16].

Выполненные оценки позволяют понять физическую причину преимущества роста протяженной структуры по сравнению с агрегацией малых частиц в кластер. В окрестности наконечника протяженной структуры с аспектным отношением $a = l/r$ имеет место эффект усиления электрического поля, в силу которого локальное значение напряженности примерно в a раз превышает среднее значение напряженности поля в промежутке. Тем самым отношение среднего времени присоединения частицы к протяженной структуре (16) к характерному времени агрегации малых частиц в кластер, определяемому выражением (5), оценивается соотношением

$$\frac{\tau_{16}}{\tau_5} \approx \frac{\ln(l/r)(r^3 N)^{2/3}}{(l/r)^3}. \quad (18)$$

Это соотношение не зависит ни от напряженности электрического поля, ни от вязкости среды. Оно содержит два малых параметра, наличие которых определяет преимущественный рост протяженной структуры по сравнению с агрегацией малых частиц в кластер.

Выстраивание УНТ под действием электрического поля

Нанотрубки, составляющие холодный полевой катод, обычно не ориентированы строго вертикально. При этом угол ориентации нанотрубки относительно подложки зависит от напряженности внешнего электрического поля, направление которого перпендикулярно плоскости подложки. Таким образом, возникает задача о зависимости угла ориентации УНТ относительно подложки от напряженности электрического поля. Ниже эта задача рассмотрена для конфигурации, показанной на рис. 1.

Нанотрубка, первоначально ориентированная относительно подложки под углом θ , в результате действия электрического поля частично выпрямляется, так что угол ориентации оказывается равным φ . Значение этого угла определяется на основании механического баланса сил, действующих на нанотрубку. Электрическое поле E создает поляризацию зарядов P в проводящей нанотрубке, равную $P = \alpha_{\parallel} E \cos \varphi$. Здесь α_{\parallel} — продольная поляризуемость трубки. Взаимодействие сформированного таким образом электрического диполя с электрическим полем создает крутящий момент [17], который выражается следующим соотношением:

$$M = EP = \frac{1}{2} E^2 (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \sin 2\varphi. \quad (19)$$

Согласно численным расчетам [17], для продольной и поперечной поляризуемости УНТ справедливы следующие соотношения:

$$\alpha_{\parallel} = (0.23 + 0.135D)(L^2 + 52.5), \quad (20)$$

$$\alpha_{\perp} = (0.12D^2 + 1.76)(L + 4.65), \quad (21)$$

где D и L — диаметр и длина нанотрубки (Å) соответственно. Как видно, продольная поляризуемость

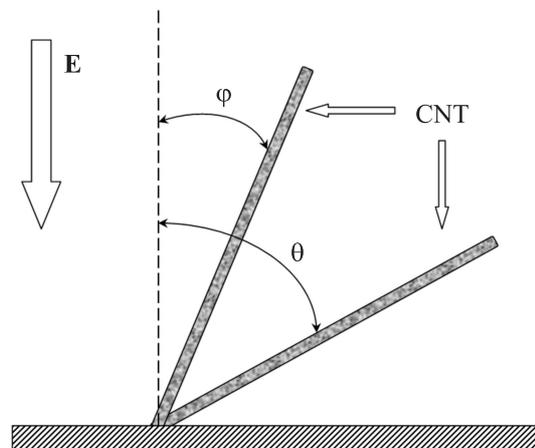


Рис. 1. Конфигурация наклоненной относительно подложки нанотрубки, ориентируемой под действием электрического поля. θ — начальный угол наклона нанотрубки, φ — результирующий угол наклона.

примерно в L/D раз превышает поперечную, поэтому для нанотрубок с большим аспектным отношением $L/D \gg 1$ поперечная поляризуемость пренебрежимо мала по сравнению с продольной.

Изгибной деформации нанотрубки под действием электрического поля противостоит упругая сила, величина которой определяется механической константой упругости, определяемой выражением [17]

$$k \approx 0.15 \frac{Y(D^4 - d^4)}{L^3}, \quad (22)$$

где Y — модуль Юнга, D, d — внешний и внутренний диаметры УНТ соответственно. Обычно для многослойной нанотрубки $D^4 - d^4 \approx D^4$, так что приближенно

$$k_{\text{MWNT}} \approx 0.15 \frac{YD^4}{L^3}. \quad (23)$$

Для однослойной УНТ $D^4 - d^4 \approx 4\delta D^3$, где $\delta \approx 3.4 \text{ \AA}$ — эффективная толщина стенки нанотрубки. Угол изгиба УНТ под действием электрического поля определяется на основании уравнения механического баланса между изгибающим моментом и моментом упругих сил:

$$\frac{E^2(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \sin 2\varphi}{2} = 0.15 \frac{Y(D^4 - d^4)}{L} (\theta - \varphi), \quad (24)$$

где угол $\theta - \varphi$ представляет собой угол изгиба УНТ. Выражение (24) позволяет оценить значение напряженности электрического поля E_c , компенсирующее начальный изгиб нанотрубки. С учетом условия $\varphi \ll 1$ эта оценка имеет следующий вид:

$$E_c^2 \approx Y \frac{(D^4 - d^4)}{L^3 D}. \quad (25a)$$

В случае многослойной УНТ (25a) сводится к

$$E_c^2 \approx Y \left(\frac{D}{L}\right)^3, \quad (25b)$$

а в случае однослойной УНТ

$$E_c^2 \approx Y \frac{4\delta}{D} \left(\frac{D}{L}\right)^3. \quad (25c)$$

Задавая параметры многослойных УНТ $Y = 200 \text{ GPa}$, $D_{\text{MWNT}}^I = 5 \text{ nm}$, $D_{\text{MWNT}}^{II} = 20 \text{ nm}$ и $L = 5 \mu\text{m}$, получаем оценку значения напряженности электрического поля, необходимого для обеспечения вертикальной ориентации УНТ: $E_{\text{MWNT}}^I \approx 1.4 \text{ V}/\mu\text{m}$, $E_{\text{MWNT}}^{II} \approx 80 \text{ V}/\mu\text{m}$. Для однослойной УНТ той же длины ($Y = 1000 \text{ GPa}$, $D_{\text{SWNT}} = 1 \text{ nm}$) оценка (25c) дает $E_{\text{SWNT}} \approx 0.3 \text{ V}/\mu\text{m}$. Таким образом, выполненные оценки указывают на возможность вертикальной ориентации УНТ в результате наложения внешнего электрического поля. При этом степень воздействия электрического поля на ориентацию УНТ определяется как аспектным отношением

нанотрубки, так и ее механическими характеристиками, которые определяются величиной модуля Юнга.

На рис. 2 показаны результаты расчетов зависимостей угла изгиба нанотрубки под действием электрического

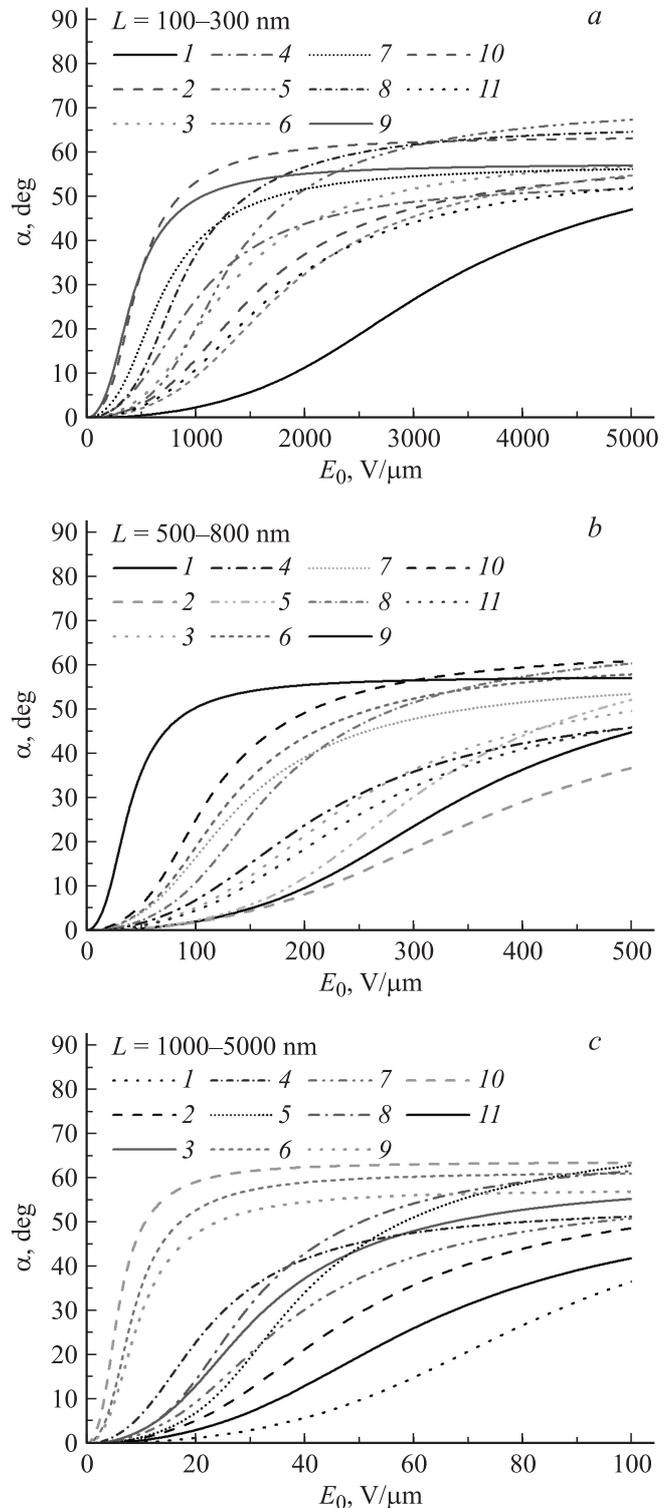


Рис. 2. Зависимости угла наклона $\alpha = \theta - \varphi$ от локального значения напряженности электрического поля, вычисленные для УНТ, параметры которых указаны в таблице. Значения L , nm: *a* — 100–300, *b* — 500–800, *c* — 10^3 – $5 \cdot 10^3$.

Параметры нанотрубок, для которых выполнены расчеты, представленные на рис. 2

№	D , nm	θ°	Y , GPa	L , μm (0.1–0.3)	L , μm (0.5–0.8)	L , μm (1–5)
1	49.3	66.3	36.9	0.183	0.754	1.88
2	45.8	59.1	45.2	0.286	0.695	2.76
3	46.8	60.2	18.9	0.252	0.730	2.80
4	27.9	53.6	34.7	0.214	0.573	2.57
5	38.7	71.1	19.8	0.214	0.524	2.07
6	19.5	61.4	44.2	0.109	0.602	3.66
7	22.2	57.1	47.4	0.237	0.674	1.62
8	27.1	66.3	30.5	0.216	0.633	1.98
9	10.4	57.4	49.7	0.153	0.732	1.87
10	15.5	63.6	43.0	0.206	0.524	3.70
11	42.7	57.4	25.6	0.210	0.702	1.79

поля от локального значения напряженности E , вычисленные на основании решения уравнения механического баланса (24). Расчеты проводились для УНТ различной длины, разделенных по трем группам. Параметры УНТ, выбираемые случайным образом с помощью генератора случайных чисел из определенного диапазона значений, приведены в таблице. Как видно, область насыщения вычисленных зависимостей определяется как геометрическими параметрами нанотрубки, так и ее механическими свойствами (модуль Юнга).

Вольт-амперные характеристики УНТ-катода с учетом стимулированной поля ориентации

Влияние электрического поля на степень вертикальной ориентации УНТ изменяет ВАХ-катода. В самом деле увеличение потенциала, подаваемого на катод, не только вызывает увеличение тока эмиссии в соответствии с выражением Фаулера–Нордгейма, но также приводит к увеличению коэффициента усиления электрического поля благодаря изменению угла ориентации УНТ относительно плоскости подложки [18]. Тем самым форма ВАХ-массива нанотрубок, начальный угол ориентации которых отличен от нуля, может отличаться от классической зависимости Фаулера–Нордгейма. Степень отличия определяется геометрией массива и механическими характеристиками входящих в него нанотрубок.

Для иллюстрации влияния электрического поля на эмиссионные свойства катода на основе УНТ были выполнены расчеты ВАХ-массива, содержащего 1000 УНТ, наклоненных по отношению к плоскости подложки. Угол наклона и геометрические параметры нанотрубок случайным образом распределены в определенном диапазоне значений. При вычислениях использовалась установленная ранее на основании электростатических расчетов [18] зависимость коэффициента усиления от уг-

ла ориентации УНТ относительно плоскости подложки

$$\beta = \beta_0(1 - k\varphi^2), \quad (26)$$

где $k = 1.41 \cdot 10^{-4} \text{ deg}^{-2}$ — численный коэффициент, значение которого практически не зависит от диаметра нанотрубки, а зависимость угла наклона φ от напряженности электрического поля E определялась на основании уравнения баланса (24) (рис. 2). Для нахождения ВАХ индивидуальной нанотрубки использовалось классическое выражение Фаулера–Нордгейма:

$$J = C_1 E^2 \exp\left[-\frac{C_2}{E}\right], \quad (27)$$

в котором значения коэффициентов C_1 и C_2 выражаются стандартным образом через фундаментальные постоянные и работу выхода электрона [4]. Локальная напряженность электрического поля E выражалась через среднее по промежутку значение этого параметра E_0 соотношением $E = E_0\beta$, где коэффициент усиления электрического поля β , однако, не является постоянным, а характеризуется зависимостью от локальной напряженности электрического поля в соответствии с соотношениями (24) и (26).

Полученные зависимости угла наклона УНТ от напряженности электрического поля использовались далее для расчета ВАХ-катода, состоящего из 1000 индивидуальных УНТ различной геометрии, имеющих различные значения модуля Юнга. Результаты расчета сравниваются на рис. 3 с ВАХ, вычисленными на основании выражения Фаулера–Нордгейма без учета влияния поля на ориентацию нанотрубок, а также с соответствующими зависимостями, полученными для массива вертикально ориентированных нанотрубок. Расчеты проводились без учета эффекта экранирования [19] в предположении, что индивидуальные УНТ достаточно далеко отстоят друг от друга. Значение работы выхода электрона полагалось равным $\varphi_0 = 4.6 \text{ eV}$. Как видно из результатов расчетов, влияние электрического поля на эмиссионные свойства УНТ наиболее существенно при относительно низких

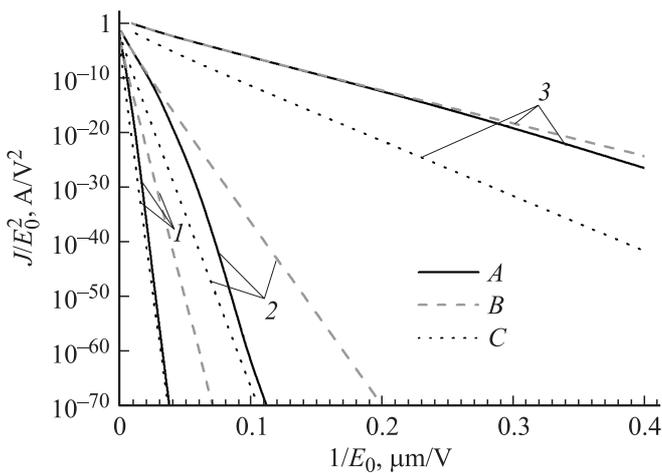


Рис. 3. ВАХ-массивов, содержащих 1000 УНТ длиной L , nm: 1 — 100–300, 2 — 500–800, 3 — 1000–5000, диаметром $D = 10–50$ nm, и с модулем Юнга в диапазоне $Y = 10–50$ GPa. Начальный угол наклона УНТ выбирался из диапазона $\theta = 50–80^\circ$. А — расчет на основании выражений (24), (26), (27); В — расчет в предположении, что все нанотрубки вертикально ориентированы; С — расчет без учета эффекта полевой ориентации.

полях, когда ориентирующее воздействие поля касается максимального количества нанотрубок. С ростом напряженности электрического поля доля вертикально ориентированных УНТ возрастает, так что ВАХ приближается к зависимости, характерной для массива вертикально ориентированных УНТ. Чем длиннее нанотрубка, тем ближе ее ВАХ к зависимости, присущей вертикально ориентированному эмиттеру.

Собственное электрическое поле нанотрубок

Нанотрубки, составляющие эмиссионный катод, располагаются на проводящей подложке. Работа выхода материала подложки, естественно, отличается от работы выхода УНТ, поэтому между подложкой и нанотрубкой устанавливается контактная разность потенциалов (КРП), определяющая ненулевой потенциал нанотрубки относительно подложки. Значение этого потенциала относительно невелико (на уровне десятых долей вольта), однако в силу миниатюрных размеров нанотрубки наличие такого потенциала приводит к достаточно высоким электрическим полям, достигающим значений $\sim 10^4$ V/cm. Как следует из представленных выше оценок, при таких полях уже проявляется способность электрического поля к воздействию на угол ориентации нанотрубок. Даже в случае массива, состоящего из первоначально вертикально ориентированных УНТ, собственное электрическое поле нанотрубок, обусловленное КРП, может изменять их ориентацию, что отражается

на виде вольт-амперных эмиссионных характеристик катода.

С целью установления влияния собственного электрического поля нанотрубок, обусловленного эффектом КРП, на их ориентацию в массиве, была рассмотрена модельная конфигурация массива УНТ, представленная на рис. 4. В этой конфигурации ряды одинаковых вертикально ориентированных УНТ располагаются на подложке на концентрических окружностях, разделенных расстоянием $S = S_2 - S_1$. В силу КРП-трубки независимо от знака КРП отталкиваются друг от друга, что приводит к зависимости угла ориентации от расстояния до центра. Чем больше расстояние до центра, тем больше значение отталкивающей силы, действующей на УНТ в направлении от центра к периферии. На рис. 5, а–с представлены зависимости угла ориентации УНТ от расстояния до центра массива, вычисленные на основании решений уравнения механического баланса (24) и уравнения Лапласа для массива УНТ. Эти расчеты проведены для массивов УНТ различной геометрии, обладающих различными механическими характеристиками. Каждый из массивов имел структуру, показанную на рис. 4, и содержал 10 рядов УНТ, равно отстоящих друг от друга. На рис. 5, d для сравнения приводится зависимость угла ориентации УНТ от расстояния до периферии массива, измеренная в работе [19]. Как видно, предсказанный здесь эффект воздействия УНТ, составляющих массив, друг на друга, приводящего к зависимости угла ориентации от положения относительно центра массива, находит свое качественное экспериментальное подтверждение. Для количественного сравнения результатов выполненных здесь расчетов с экспериментом необходимо обладать информацией о механических характеристиках (модуль Юнга) УНТ, составляющих массив. Кроме того, в работе [19] отсутствуют данные о геометрии нанотрубок. Следует отметить, что падающая зависимость угла ориентации от расстояния

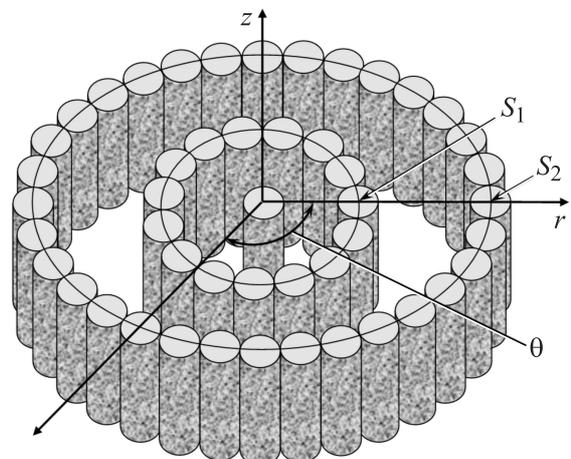


Рис. 4. Модельная конфигурация рассматриваемого массива УНТ. Здесь (r, θ, z) — цилиндрические координаты; S_1, S_2 — расстояния рядов УНТ от центра массива.

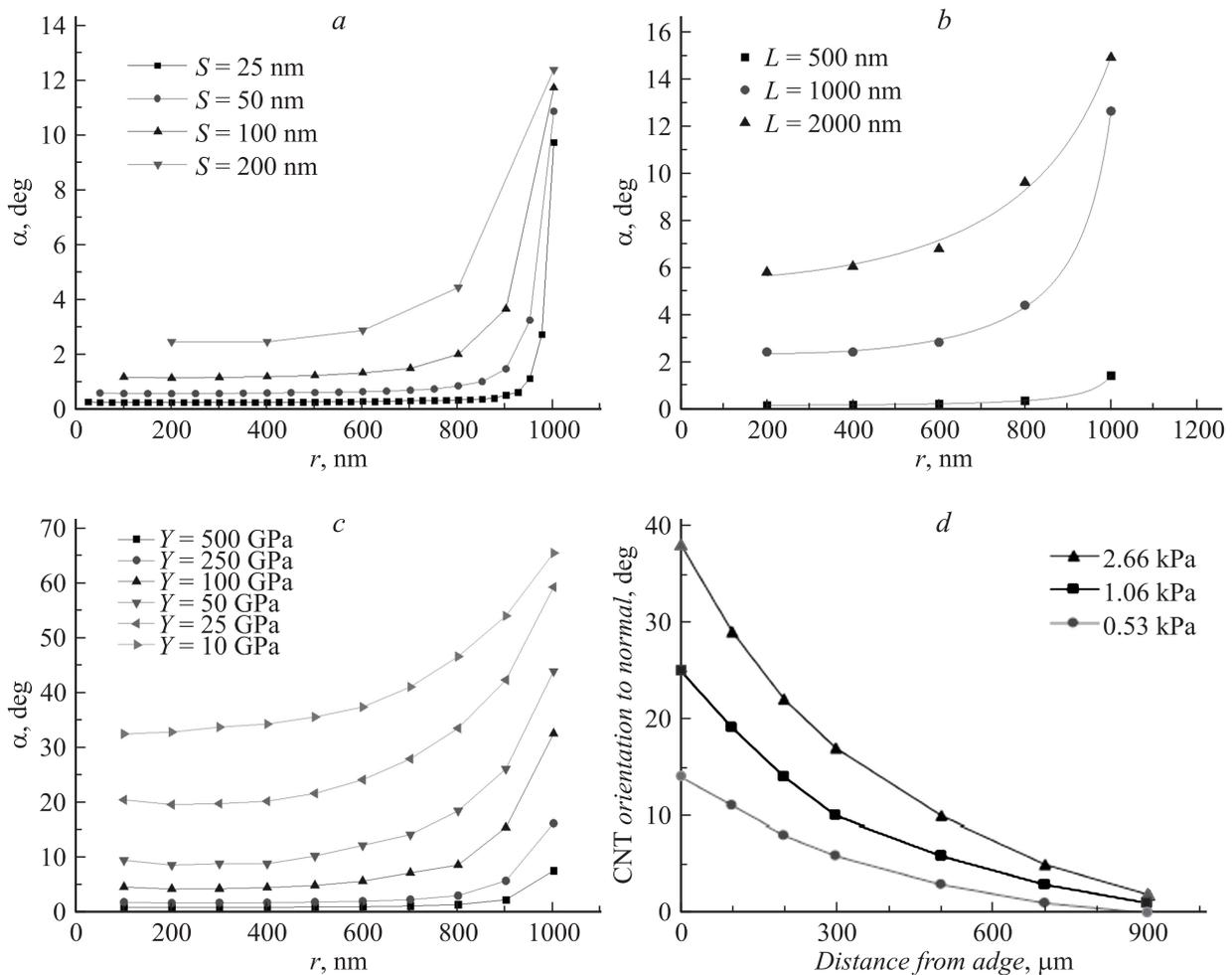


Рис. 5. Зависимости угла ориентации УНТ от положения на подложке: *a* — от расстояния до центра, вычисленные для массивов с различными расстояниями между рядами S в предположении, что контактная разность потенциалов между УНТ и материалом подложки $\Delta\varphi = 1$ eV, диаметр УНТ $D = 10$ nm, длина $L = 1$ μ m, модуль Юнга $Y = 30$ GPa; *b* — те же зависимости, вычисленные для массивов УНТ с модулем Юнга $Y = 30$ GPa, диаметром $D = 10$ nm и различной длины, при расстоянии между рядами $S = 200$ nm; *c* — те же зависимости, вычисленные для массивов УНТ с различным модулем Юнга; *d* — зависимости угла ориентации УНТ от расстояния до края массива, которые измерены для нанотрубок, синтезированных при различных давлениях буферного газа [19].

до края массива наблюдалась также в работе [12], авторы которой в качестве источника эмиссии использовали массив вертикально ориентированных углеродных нитей.

Как видно из результатов расчетов, угол наклона УНТ возрастает с высотой нанотрубки, т.е. чем выше нанотрубка, тем больше она подвержена изгибу. Зависимость угла наклона от расстояния между рядами в массиве может рассматриваться как одно из проявлений эффекта экранирования электрического поля соседними нанотрубками [18,20,21]. Чем теснее они расположены, тем ниже значение коэффициента усиления электрического поля, значение которого определяет величину локальной напряженности электрического поля вблизи наконечника УНТ. По мере увеличения расстояния от центра массива эффект экранирования ослабевает, что приводит к возрастанию угла наклона нанотрубок.

При наложении внешнего электрического поля с целью осуществления эмиссии электронов роль собственного электрического поля, связанного с наличием КРП, снижается. Угол наклона УНТ с ростом внешнего поля уменьшается, что отражается на форме ВАХ-массива. Влияние собственного электрического поля на эмиссионное поведение массива УНТ иллюстрируется на рис. 6, где сравниваются ВАХ-массива УНТ со структурой, показанной на рис. 4, вычисленные с учетом и без учета этого влияния. Как видно, учет собственного электрического поля нанотрубок, обусловленного наличием КРП, приводит к эффекту снижения тока эмиссии, которое наиболее заметно в области низких значений напряженности электрического поля. Указанный эффект практически пропадает при достаточно высоких полях, величина которых значительно превышает значение собственного электрического поля УНТ.

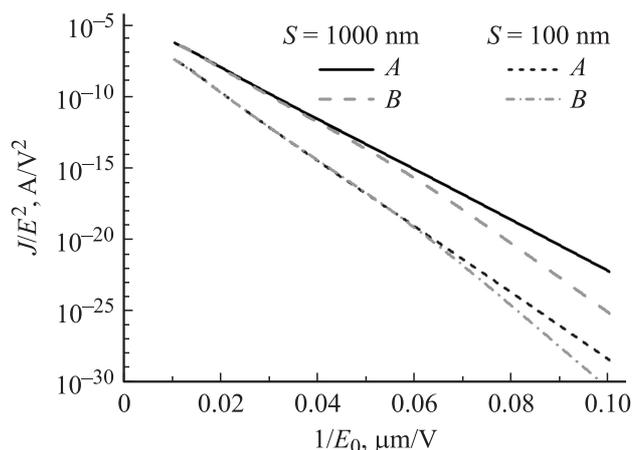


Рис. 6. ВАХ цилиндрического массива УНТ (рис. 4), вычисленная без учета (А) и с учетом (В) собственного электрического поля нанотрубок для расстояний между рядами $S = 1000$ и 100 nm. Высота нанотрубок $L = 1 \mu\text{m}$, диаметр $D = 5$ nm, работа выхода $\phi = 4.6$ eV, модуль Юнга $Y = 50$ GPa. Контактная разность потенциалов $\Delta\phi = 1$ V. Радиус массива в обоих случаях равен $10 \mu\text{m}$, что соответствует числу рядов в массиве 10 и 100 соответственно.

Заключение

Результаты выполненных расчетов показывают, что учет наклона нанотрубок относительно плоскости катода приводит к заметному изменению ВАХ холодного полевого эмиттера на основе углеродных нанотрубок. Количественно это изменение зависит от геометрии нанотрубки и ее механических характеристик, а также от расположения электрических полей в окрестности нанотрубки. Некоторое влияние на ориентацию УНТ может оказывать электрическое поле, образующееся при наличии контактной разности потенциалов между нанотрубкой и подложкой. В этом случае возникает зависимость угла ориентации нанотрубки от расстояния до центра массива, которая наблюдалась в ряде экспериментов [12,19]. Указанный эффект также влияет на характер ВАХ-массива УНТ, что наиболее заметно проявляется в области малых значений приложенного электрического поля.

Список литературы

- [1] Chernozatonskii L.A. et al. // Chem. Phys. Lett. 1995. Vol. 233. P. 63.
- [2] De Heer W.A., Chatelain A. // Ugarte D Science. 1995. Vol. 270. P. 1179.
- [3] Rinzler A.G. et al. // Science. 1995. Vol. 269. P. 1550.
- [4] Елецкий А.В. // Успехи физических наук. 2002. Т. 172. С. 401.
- [5] Chen J. et al. // Ultramicroscopy. 2003. Vol. 95. P. 153.
- [6] Образцов А.Н., Клещ В.И. Католюминесцентная диодная лампа. Пат. РФ по заявке № 2008141395/09(053681) от 21.10.2008.

- [7] Kawakita K. et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2006. Vol. 24. P. 950.
- [8] Manohara H.M. et al. // Lunar and Planetary Science XXXVIII. 2007. P. 1436.
- [9] Avigal Y., Kalish R. // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 78. P. 2291.
- [10] Bulgakova N.M. et al. // Appl. Phys. A. 2006. Vol. 85. P. 109.
- [11] Dittmer S., Svensson J., Campbell E.E.B. // Curr. Appl. Phys. 2004. Vol. 4. P. 595.
- [12] Merkulov V.I. et al. // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 80. P. 4816.
- [13] Yang Q. et al. // Diamond and Related Materials. 2003. Vol. 12. P. 1482.
- [14] Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров. М.: Наука, 1991. 280 с.
- [15] Merkulov V.I. et al. // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 79. P. 2970.
- [16] Chhowalla M. et al. // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 90. P. 5308.
- [17] Shao-Jie M.A., Guo W.-L. // Chin. Phys. Lett. 2008. Vol. 25. P. 270.
- [18] Бельский М.Д. и др. // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 2. С. 130.
- [19] Yang Q. et al. // Diamond and Related Materials. 2003. Vol. 12. P. 1482.
- [20] Боcharов Г.С., Елецкий А.В. // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 7. С. 126.
- [21] Eletskiy A.V., Bocharov G.S. // Plasma Sources Science and Technology. 2009. Vol. 18. P. 034013.