

06;11

Оптимизация параметров холодного катода на основе углеродных нанотрубок

© Г.С. Бочаров,^{1,2} А.В. Елецкий,^{2,3} Т.Ж. Sommerer⁴¹ Московский энергетический институт (технический университет),
111250 Москва, Россия² Кинтех, 123182 Москва, Россия³ Российский научный центр „Курчатовский институт“,
123182 Москва, Россия⁴ GE Global Research,
12309 Niskayuna, NY, USA
e-mail: eletsii@imp.kiae.ru

(Поступило в Редакцию 24 июня 2010 г.)

Развита процедура оптимизации холодного полевого катода на основе углеродных нанотрубок (УНТ). Рассмотрен массив одинаковых равноотстоящих вертикально ориентированных УНТ. Процедура оптимизации включает в себя совместный учет эффекта экранирования электрического поля соседними нанотрубками на основе решения уравнения Лапласа, а также явление тепловой неустойчивости, ограничивающее ток эмиссии нанотрубки на основе решения уравнения теплопроводности. Связь между током эмиссии и приложенным напряжением обеспечивается соотношением Фаулера–Нордгейма, содержащего в качестве параметра температуру наконечника УНТ. В результате оптимизации вычисляется оптимальное расстояние между УНТ, обеспечивающее максимальную плотность тока эмиссии. Расчеты указывают на существенную зависимость этого параметра как от приложенного напряжения, так и от геометрии нанотрубок. Указанные зависимости слабо чувствительны к выбору значений транспортных коэффициентов (теплопроводность и электропроводность) нанотрубок.

Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) благодаря высокому аспектному отношению и хорошей электропроводности обладают уникальными эмиссионными характеристиками [1–4]. Это позволяет создавать на их основе холодные полевые эмиссионные катоды, работающие при относительно невысоких значениях приложенного напряжения (на уровне 1). Такая возможность обусловлена эффектом усиления электрического поля, благодаря которому напряженность электрического поля вблизи наконечника нанотрубки может в сотни раз превышать среднее значение этого параметра в межэлектродном промежутке. Широкое распространение катодов на основе УНТ и перспективы их использования в плоских мониторах [5–7], рентгеновских и осветительных трубках [8], а также в генераторах и усилителях сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения, входящих в систему космической связи [9,10], делает актуальной проблему установления физических факторов, ограничивающих плотность тока эмиссии с таких катодов и определения максимально достижимого значения этого параметра.

Вольт-амперная характеристика (ВАХ) индивидуальной нанотрубки с приемлемой точностью описывается соотношением Фаулера–Нордгейма [3], определяющего связь между током эмиссии и напряженностью электрического поля в области наконечника УНТ при заданном значении поперечного сечения и работы выхода электрона для УНТ. Однако в силу действия различных эффектов ВАХ катода, содержащего значительное

количество УНТ, может существенно отличаться от указанной зависимости.

Среди основных физических эффектов, влияющих на величину плотности тока эмиссии, следует в первую очередь назвать эффект экранирования электрического поля соседними нанотрубками, снижающий коэффициент усиления электрического поля по мере уменьшения расстояния между нанотрубками [11–13], а также явление тепловой неустойчивости, ограничивающее значение тока эмиссии с индивидуальной нанотрубки [4], статистический разброс индивидуальных параметров нанотрубок, изменяющий характер вольт-амперной характеристики катода [13,15]. Указанные и некоторые другие эффекты должны быть приняты во внимание при оптимизации полевого эмиссионного катода на основе УНТ.

Первые попытки оптимизации параметров катода на основе УНТ были предприняты в работе Нильсона и др. [11], где установлено существование оптимального расстояния между нанотрубками в катоде S , обеспечивающее максимальную плотность тока эмиссии J . Наличие оптимума в функции $J(S)$ обусловлено резким характером возрастания тока эмиссии индивидуальной нанотрубки в зависимости от коэффициента усиления электрического поля β , который, в свою очередь, является монотонно возрастающей функцией расстояния между нанотрубками S . Однако в работе [11] не учитывается, что характер возрастания $\beta(S)$ существенно зависит от параметров нанотрубок, составляющих катод. Кроме того, резко нелинейный характер функции, определяемой выражением Фаулера–Нордгейма, определяет

зависимость оптимального расстояния между УНТ в катоде от величины напряженности электрического поля в области наконечника УНТ. Тем самым результаты оптимизации параметров катода на основе УНТ, предпринятой в работе [11], носят качественный характер и вряд ли могут использоваться в практической работе.

Еще один эффект, учет которого изменяет оптимальные параметры катода на основе УНТ, связан с тепловой неустойчивостью, которая ограничивает ток эмиссии нанотрубки [14]. Механизм указанной неустойчивости связан с резко возрастающей зависимостью эмиссионных свойств нанотрубки от температуры наконечника. Поскольку отвод тепла происходит за счет теплопроводности, интенсивность которой пропорциональна указанному значению температуры, а скорость тепловыделения характеризуется гораздо более резкой температурной зависимостью, при превышении некоторого значения тока эмиссии баланс тепла в нанотрубке нарушается. Это приводит к неограниченному возрастанию температуры наконечника и сопровождается термическим разрушением нанотрубки. Условия тепловой неустойчивости определяются на основе уравнения теплопроводности для нанотрубки, стационарное решение которого существует лишь в ограниченной области значений тока эмиссии [14]. Поскольку условия неустойчивости легче выполняются для длинных и тонких нанотрубок, теплоотвод из которых более затруднен, учет тепловой неустойчивости приводит к изменению оптимальных параметров катода.

В настоящей работе развита процедура оптимизации параметров полевого эмиссионного катода, представляющего собой массив из одинаковых вертикально ориентированных равноотстоящих нанотрубок. Наряду с эффектом экранирования, обычно учитываемым при оптимизации, в данную процедуру включены тепловые эффекты, что позволяет установить максимально достижимые значения тока эмиссии, ограниченные явлением тепловой неустойчивости. Параметрами оптимизации являются высота h и диаметр D нанотрубок, а также расстояние S между ними.

Электростатическое экранирование

Основным параметром, определяющим эмиссионные свойства катода на основе УНТ, является коэффициент усиления электрического поля β , который характеризует нанотрубки, составляющие массив. Этот параметр определяется следующим соотношением:

$$\beta = \frac{E}{E_0}, \quad (1)$$

где E — локальное значение напряженности электрического поля вблизи наконечника УНТ, а E_0 — среднее значение этого параметра, определяемое как отношение приложенного напряжения U к величине межэлектродного расстояния H . Для единичной вертикально ориентированной нанотрубки $\beta_0 \approx h/d$, где h — ее высота, а

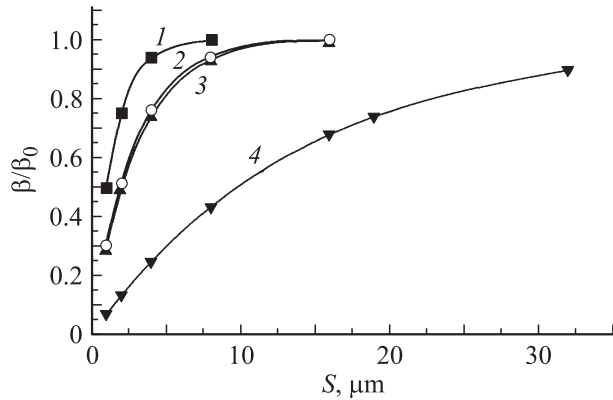


Рис. 1. Зависимости коэффициента усиления электрического поля от расстояния между нанотрубками, вычисленные для массивов, составленных из нанотрубок различной геометрии (1 — $D = 1$, $h = 2$; 2 — $D = 1$, $h = 4$; 3 — $D = 5$, $h = 4$; 4 — $D = 5$ nm, $h = 20$ μm).

d — диаметр. Для массива, состоящего из некоторого количества одинаковых вертикально ориентированных равноотстоящих нанотрубок величина β зависит от расстояния между соседними нанотрубками вследствие эффекта экранирования, который состоит в снижении коэффициента усиления УНТ в результате экранирования электрического поля со стороны соседних нанотрубок. Эффект снижения зависит в первую очередь от расстояния между нанотрубками S , увеличение которого сопровождается монотонным ростом коэффициента усиления. При $S \gg h$ коэффициент усиления достигает своего предельного значения $\beta_0 \approx h/d$.

Зависимость $\beta(S)$ определяется на основе решения уравнения Лапласа для массива УНТ и используется в качестве основы при оптимизации массива в отношении максимально достижимого значения плотности тока эмиссии [11,12]. Однако в ранних расчетах [11,12] не отмечалось наличие зависимости функции $\beta(S)$ от диаметра и высоты нанотрубки. Указанная зависимость иллюстрируется рис. 1, где представлены результаты расчетов функции $\beta(S)$ для массивов, составленных из нанотрубок различной геометрии. Как видно, форма функции $\beta(S)$ определяется параметрами нанотрубок, образующих данный массив.

Процедура оптимизации

Процедура оптимизации эмиссионных свойств массива УНТ включает в себя решение электростатической задачи, позволяющее определить эффект экранирования, и решение уравнения теплопроводности для нанотрубки, позволяющее определить максимально достижимый ток эмиссии, ограниченный развитием тепловой неустойчивости. Кроме того, используется соотношение Фаулера–Нордгейма, связывающее ток эмиссии и напряжение на наконечнике нанотрубки. Процедуры

оптимизации включает в себя следующую последовательность действий.

1. Задается ток эмиссии I для индивидуальной нанотрубки определенной геометрии.

2. Решается уравнение теплопроводности для нанотрубки длиной h и заданного тока эмиссии I :

$$\pi r^2 \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - 2\pi r \sigma (T^4 - T_0^4) + \frac{I^2 R(T)}{h} = 0. \quad (2)$$

В качестве граничных условий для уравнения теплопроводности (2) используется очевидное равенство

$$T(x=0) = T_0, \quad (3)$$

а также соотношение

$$\frac{\partial T}{\partial x}(x=h) = 0. \quad (4)$$

Здесь ось x направлена вдоль нанотрубки, так что точка $x=0$ соответствует подложке, а точка $x=h$ соответствует наконечнику нанотрубки; $T = T(x)$ — температурный профиль вдоль оси нанотрубки; r — радиус нанотрубки; $\kappa(T)$ — коэффициент теплопроводности нанотрубки; $R(T)$ — локальное значение электрического сопротивления нанотрубки; σ — постоянная Стефана–Больцмана.

Второе слагаемое в уравнении теплопроводности (2) учитывает радиационное охлаждение нанотрубки. При этом предполагается, что нагретая нанотрубка излучает как абсолютно черное тело. Поскольку, как показывают расчеты, даже при таком предположении вклад радиационного охлаждения в баланс тепла нанотрубки не превышает 20%, вряд ли уточнение излучательной способности поверхности нанотрубки существенно повлияет на результаты оптимизации. Кроме того, уравнение теплопроводности, записанное в форме (2)–(4), не учитывает эффект Ноттингема [16,17], который состоит в охлаждении нанотрубки в результате эмиссии электронов, средняя энергия которых превышает соответствующее значение для нанотрубки. Роль этого эффекта зависит от выбора (в известной степени произвольного) значений коэффициентов переноса (теплопроводности и электропроводности). Указанный эффект легко учесть, изменив граничное условие (4). Однако при использованных в данной работе достаточно высоких значениях коэффициентов переноса (см. далее) вклад эффекта Ноттингема в баланс энергии нанотрубки пренебрежимо мал. Столь высокие значения коэффициентов переноса характеризуют нанотрубки с относительно малым содержанием дефектов [18], которые и являются основным предметом внимания в данной работе.

Решение уравнения (2) представляет собой соотношение, связывающее ток эмиссии с температурой наконечника нанотрубки T_h :

$$I_0 = j(T_h, R, \kappa). \quad (5)$$

Это соотношение содержит в качестве параметров температурные зависимости электрического сопротивления R и коэффициента теплопроводности нанотрубки κ .

Температурные зависимости коэффициентов переноса в настоящей статье представлялись в рамках квазибаллистической модели [18,19], согласно которой использовались выражения для баллистического переноса фононов и электронов с поправкой, учитывающей содержание дефектов. Так, выражение для коэффициента теплопроводности нанотрубки представлялось в виде:

$$\kappa = \frac{\kappa_0}{k_{Dp}} = G \frac{h}{\pi r^2} \frac{1}{k_{Dp}} = N G_{th} \frac{h}{\pi r^2} \frac{1}{k_{Dp}}, \quad (6)$$

где κ_0 — коэффициент фононной теплопроводности бездефектной нанотрубки по баллистическому механизму:

$$G_{th} \left[\frac{W}{K^2} \right] = \frac{\pi^2 k^2 T}{3\hbar} = (9.46 \cdot 10^{-13}) T \quad (7)$$

— квант баллистической теплопроводности; k — константа Больцмана; \hbar — постоянная Планка; $k_{Dp} = (h + l_{fp})/l_{fp}$ — поправочный множитель, учитывающий наличие дефектов; l_{fp} — средняя длина свободного пробега фонона относительно рассеяния на дефектах. Множитель N , зависящий от числа фононных каналов в нанотрубке, следующим образом выражается через индексы хиральности n и m :

$$N = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{d_R},$$

где d_R — наименьший общий делитель для чисел $(2n + m)$ и $(2m + n)$. Описанный подход к определению баллистической теплопроводности соответствует предельному случаю высоких температур по сравнению с характерной частотой фононов.

Аналогичный подход использовался при определении электрического сопротивления нанотрубок:

$$R = k_{De} \frac{1}{2G_0} = k_{De} \cdot 6.45 \text{ k}\Omega. \quad (8)$$

Здесь $G_0 = 2e^2/\hbar$ — баллистическая электропроводность; постоянная Планка; $k_{De} = (h + l_{fe})/l_{fe}$ — поправочный коэффициент, учитывающий рассеяние электронов на дефектах, l_{fe} — средняя длина свободного пробега электрона относительно рассеяния на дефектах. В силу неопределенности параметров, характеризующих содержание в нанотрубках, в расчетах принималось, $k_{Dp} = k_{De}$, что означает равенство длин свободного пробега фононов l_{fp} и электронов l_{fe} относительно рассеяния на дефектах. При повышенных температурах содержание дефектов возрастает, что приводит к температурной зависимости коэффициентов переноса. В данной работе эта зависимость характеризовалась степенными функциями типа $R = R_0(T/T_0)^\alpha$; $\kappa = \kappa_0(T/T_0)^\alpha$, где R_0 и κ_0 — значения коэффициентов переноса при комнатной температуре T_0 , α — подгоночный параметр.

При бóльших точках эмиссии наконечник нанотрубки нагревается до весьма высоких температур (выше или порядка 2000 К). При таких температурах соотношение Фаулера–Нордгейма, описывающее эмиссионную способность нанотрубки, включает в себя достаточно резкую температурную зависимость, которая возникает благодаря тому, что высота барьера для электронов снижается по мере роста их кинетической энергии. В силу резкой температурной зависимости тока эмиссии уравнение теплопроводности (2) при превышении некоторого критического значения тока не имеет стационарного решения. Указанное критическое значение соответствует условию возникновения тепловой неустойчивости [14], развитие которой приводит к неограниченному росту температуры и термическому разрушению нанотрубки. Данное явление, ограничивающее ток эмиссии нанотрубки, лежит в основе процедуры оптимизации.

3. Взаимосвязь между величиной критического тока эмиссии I_c и локальным значением напряженности электрического поля E на наконечнике УНТ дается соотношением Фаулера–Нордгейма, содержащим в качестве параметра температуру наконечника:

$$I_c = f_{F-N}(E, T_h). \quad (9)$$

4. При фиксированном среднем значении напряженности электрического поля E_0 и определенном на основании (9) локальном значении этого параметра E определяется коэффициент усиления электрического поля с учетом эффекта экранирования:

$$E = \beta(S, h, d)E_0. \quad (10)$$

5. С учетом найденной ранее на основании решения уравнения Лапласа зависимости этого коэффициента от геометрии нанотрубки и расстояния между нанотрубками S (рис. 1) определяется оптимальное расстояние S_0 , соответствующее заданной геометрии нанотрубок (значениям d и h). Максимальное значение плотности тока эмиссии дается очевидным соотношением:

$$J_{\max} = \frac{I_c}{S_0^2}. \quad (11)$$

На рис. 2 представлены некоторые зависимости плотности тока эмиссии массива УНТ от высоты нанотрубок и от расстояния между нанотрубками, вычисленные для различных средних значений напряженности электрического поля. Эти зависимости получены на основании описанной выше процедуры, учитывающей эффекты экранирования и тепловую неустойчивость нанотрубок. Диаметр нанотрубок предполагался равным $d = 10$ нм, работа выхода $\phi = 4.6$ эВ, параметры, характеризующие температурные зависимости транспортных коэффициентов, $l_{fp} = l_{fe} = 480$ нм, $\alpha = 1.5$.

Результаты расчетов, представленных на рисунках, указывают на монотонно спадающую зависимость оптимального расстояния между нанотрубками от среднего

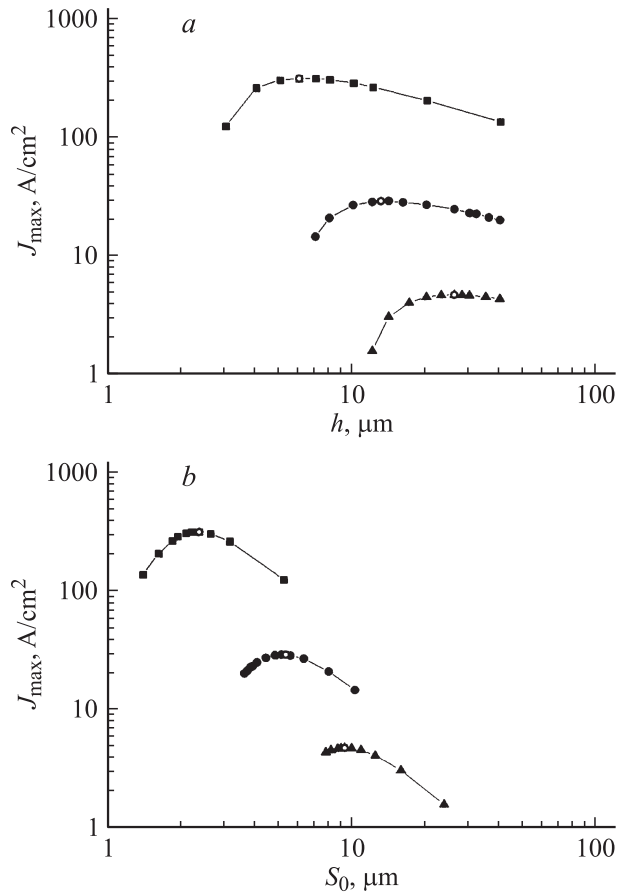


Рис. 2. Зависимости максимальной плотности тока эмиссии массива УНТ от высоты нанотрубок (а) и расстояния между нанотрубками (б), вычисленные для различных средних значений напряженности электрического поля (■ — $E_0 = 50$, ● — 20, ▲ — 10 V/μm; ○ — максимум).

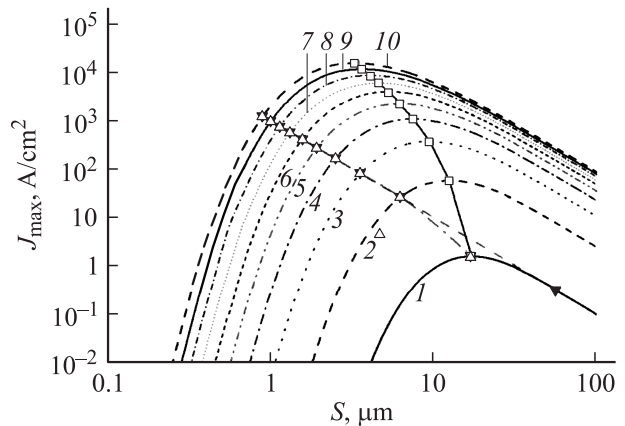


Рис. 3. Зависимость плотности тока от расстояния между нанотрубками $J(S)$, вычисленная для различных средних значений напряженности электрического поля с учетом эффекта экранирования и тепловой неустойчивости: □ — точки с максимумом в зависимости $J(S)$; ▼ — точки, в которых наступает тепловая неустойчивость; △ — оптимизационная кривая $J(S)$ для данного массива УНТ. Диаметр нанотрубок $d = 10$ нм, высота нанотрубок $h = 10$ μm (1 — $E_0 = 11.4$, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 40, 5 — 50, 6 — 60, 7 — 70, 8 — 80, 9 — 90, 10 — 100 V/μm).

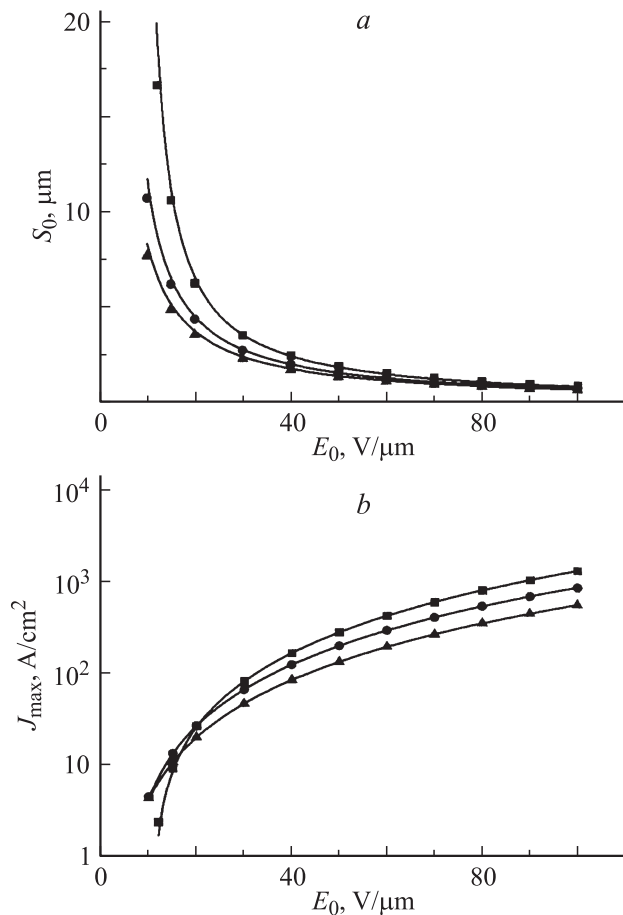


Рис. 4. Зависимости оптимального расстояния между нанотрубками S_0 (а) и максимально достижимого значения плотности тока эмиссии J_{\max} (б) от среднего значения напряженности электрического поля E_0 , вычисленные для УНТ диаметром $d = 10$ нм и различной высоты. Кривая — аппроксимация по формулам (12) и (13), точки: ■ — $h = 10$, ● — 20 , ▲ — 40 мкм.

значения напряженности электрического поля. Уменьшение оптимального расстояния между нанотрубками, естественно, сопровождается ростом максимально достижимого значения плотности тока эмиссии с ростом приложенного напряжения. Более детальные расчеты подобного рода отражены на рис. 3, где охвачен более широкий диапазон изменения среднего значения напряженности электрического поля.

Зависимости оптимального значения расстояния между нанотрубками, а также максимального значения плотности тока эмиссии от среднего значения напряженности электрического поля, вычисленные для нанотрубок различной высоты, показаны на рис. 4. Эти зависимости удобно аппроксимировать выражениями:

$$S_0 = \frac{1}{a_1 E_0 - a_2}, \quad (12)$$

$$J_{\max} = E_0(a_3 E_0 - a_4). \quad (13)$$

Значения параметров a_1 , a_2 , a_3 , a_4 даны в таблице.

Параметры аппроксимации

$d = 10$ нм			
$h, \mu\text{m}$	10	20	40
a_1	0.012	0.013	0.015
a_2	0.085	0.040	0.019
a_3	0.146	0.090	0.057
a_4	1.608	0.463	0.135

Чувствительность результатов оптимизации к выбору транспортных коэффициентов

Описанный выше подход к оптимизации эмиссионных свойств холодных катодов на основе УНТ содержит неопределенность, связанную с произвольным выбором температурных зависимостей транспортных коэффициентов нанотрубок. Указанная неопределенность характеризует разброс в имеющихся экспериментальных и теоретических данных [18] и связана в первую очередь с высокой чувствительностью содержания дефектов в УНТ к условиям их синтеза.

С целью оценки степени чувствительности результатов оптимизации к выбору транспортных коэффициентов были выполнены оптимизационные расчеты с использованием различных значений параметров l_f ($l_f = l_{fp} = l_{fe}$) и α характеризующих абсолютные значения и температурные зависимости транспортных коэффициентов УНТ. Сравнение результатов таких расчетов, проведенных для нанотрубок различной геометрии и представленных на рис. 5, позволяет сделать заключение об относительно невысокой чувствительности результатов оптимизации к выбору транспортных коэффициентов УНТ.

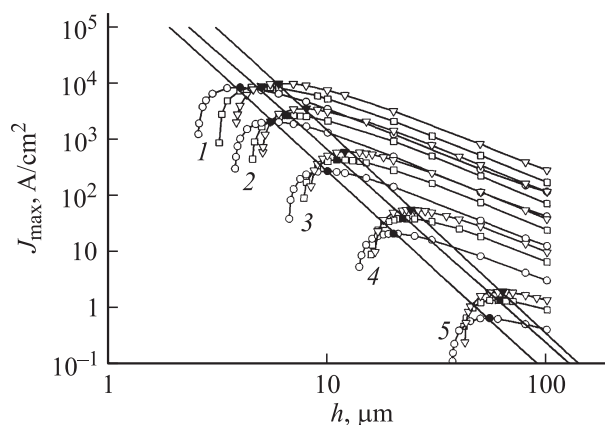


Рис. 5. Оптимизационные кривые, вычисленные для массива УНТ высотой h и различного диаметра d при различных предположениях об абсолютных значениях и температурных зависимостях транспортных коэффициентов (1 — $d = 1$, 2 — 2, 3 — 5, 4 — 14, 5 — 50 нм; точки — аппроксимация для ● — $d = 1$, $l_f = 100$; ▼ — $\alpha = 1$, $l_f = 480$; ■ = 1.5, $l_f = 480$ нм).

Заключение

Описанная в данной работе процедура оптимизации массива вертикально ориентированных углеродных нанотрубок в отношении его эмиссионных характеристик включает в себя учет эффекта экранирования и явления тепловой неустойчивости УНТ, ограничивающих плотность нанотрубок в массиве и максимально достижимый ток эмиссии. Результаты оптимизации указывают на существенную зависимость оптимального расстояния между нанотрубками в массиве от характерного значения приложенного напряжения, определяющего среднее значение напряженности электрического поля в промежутке. Данный качественный результат практически не зависит от выбора температурных зависимостей коэффициентов теплопроводности и электропроводности нанотрубок.

Список литературы

- [1] *Gulyaev Yu.V. et al. // Proc. 7th Int. Vacuum Microel. Conf. Grenoble. 1994. P. 322; Vacuum Sci. & Tech. (B13) 1995. P. 234; Гуляев Ю.В. и др. // Микроэлектроника. 1997. Т. 26. № 2. С. 84; 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. // УФН. 2002. Т. 172. С. 401.*
- [5] *Jung I.S. et al. // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 78. P. 901.*
- [6] *Wang Q.H., Yan M., Chang R.P.H. // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 78. P. 1294.*
- [7] *Mauger M., Vu T.B. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2006. Vol. 24. P. 972.*
- [8] *Saito Y., Uemura S. // Carbon. 2000. Vol. 38. P. 169.*
- [9] *Teo K.B.K. et al. // Nature. 2005. Vol. 437. P. 968.*
- [10] *Milne W.I. et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2006. Vol. 24 (1). P. 345.*
- [11] *Nilsson L. et al. // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 76. P. 2071.*
- [12] *Бочаров Г.С., Елецкий А.В. // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 7. С. 126.*
- [13] *Бельский М.Д. и др. // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 2. С. 130.*
- [14] *Бочаров Г.С., Елецкий А.В. // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 4. С. 107.*
- [15] *Bocharov G.S., Eletsii A.V., Korshakov A.V. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2003. Vol. 5. N 4. P. 371.*
- [16] *Wei W. et al. // Nano Lett. 2007. Vol. 7. P. 64.*
- [17] *Dionne M., Coulombe S., Meunier J.L. // Phys. Rev. B. 2009. Vol. 80. P. 085 429.*
- [18] *Елецкий А.В. // УФН. 2009. Т. 179. С. 225.*
- [19] *Brown E. et al. // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 87. P. 023 107.*