

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Холодные полевые эмиттеры на основе углеродных нанотрубок

А.В. Елецкий

*Представлен обзор современного состояния исследований, связанных с разработкой холодных полевых катодов на основе углеродных нанотрубок (УНТ). Применительно к углеродным нанотрубкам рассмотрены физические особенности полевой эмиссии электронов, определяющие уникальные эмиссионные свойства этих объектов. Анализируются физические эффекты и явления, оказывающие влияние на эмиссионные характеристики катодов на основе УНТ. Особое внимание уделяется таким эффектам, как усиление электрического поля в окрестности наконечника УНТ, экранирование электрического поля соседними нанотрубками, статистический разброс параметров индивидуальных УНТ, составляющих катод, тепловые эффекты, приводящие к термической деградации нанотрубок в процессе эмиссии, а также влияние адсорбатов на поверхности нанотрубок на эмиссионные свойства катодов. Рассмотрены достижения вакуумной электроники, использующей холодные полевые катоды на основе УНТ.*

PACS numbers: 73.63.Fg, 85.35.Kt, 85.45.Db

DOI: 10.3367/UFNr.0180.201009a.0897

### Содержание

1. Введение (897).
  2. Эмиссионные свойства индивидуальной нанотрубки (898).
    - 2.1. Холодная полевая эмиссия и соотношение Фаулера–Нордгейма.
    - 2.2. Усиление электрического поля.
    - 2.3. Структурные дефекты.
    - 2.4. Адсорбаты.
    - 2.5. Термические эффекты.
    - 2.6. Эмиссия с боковой поверхности нанотрубки.
    - 2.7. Влияние наклона УНТ на усиление поля.
    - 2.8. Работа выхода электрона для УНТ.
  3. Эмиссионные характеристики массивов УНТ (909).
    - 3.1. Эффекты экранирования.
    - 3.2. Статистический разброс параметров УНТ.
  4. Катоды на основе УНТ и их применения (915).
    - 4.1. Максимальная плотность тока эмиссии.
    - 4.2. Дисплеи на основе холодной полевой эмиссии.
    - 4.3. Осветительные лампы на основе холодной полевой эмиссии УНТ.
    - 4.4. Источники рентгеновского излучения.
    - 4.5. Лампы бегущей волны и усилители СВЧ-излучения.
  5. Заключение (927).
- Список литературы (928).

### 1. Введение

Углеродные нанотрубки представляют собой протяжённые цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких микрометров, которые состоят из одного или нескольких гексагональных графитовых слоёв, свёрнутых в трубку.

**А.В. Елецкий.** Российский научный центр "Курчатовский институт", пл. Курчатова 1, 123182 Москва, Российская Федерация  
Тел./Факс (499) 196-99-78. E-mail: eletsckii@imp.kiae.ru

Статья поступила 19 марта 2010 г.,  
после доработки 19 апреля 2010 г.

Обычно нанотрубка заканчивается полусферическим наконечником, который может рассматриваться как половина молекулы фуллера. Однако, в отличие от фуллеренов, которые представляют собой молекулярную модификацию углерода, УНТ сочетают в себе качества как молекулярного объекта, так и конденсированной фазы и потому могут рассматриваться как промежуточное между двумя этими формами состояние вещества. Подобная особенность привлекает растущий интерес исследователей, чья активность направлена на изучение фундаментальных свойств подобных экзотических объектов в различных ситуациях. В последние несколько лет наблюдается подлинный бум исследований, направленных на получение, установление физико-химических характеристик и определение путей наиболее эффективных применений УНТ. Ежегодно на эту тему публикуются тысячи статей. Такая активность приводит к быстрому изменению наших представлений о механизмах синтеза УНТ в различных экспериментальных условиях, их структурных и физико-химических особенностях, а также о возможностях прикладного использования. По этой причине, в частности, обзорная статья автора [1], посвящённая эмиссионным свойствам УНТ и опубликованная в УФН более восьми лет назад, в настоящее время существенно устарела и представляет главным образом исторический интерес.

Обычно считается, что УНТ были открыты Иджимой в 1991 г. [2], хотя протяжённые углеродные структуры нанометрового диаметра наблюдались и были описаны различными авторами задолго до этой публикации [3–5]. Удачное сочетание миниатюрных размеров, хорошей электропроводности, высокой механической, химической и термической стабильности делают УНТ весьма привлекательным объектом нанотехнологии. Высокая сорбционная способность УНТ позволяет рассматри-

вать их как потенциальное средство для хранения различных газообразных, жидких и твёрдых веществ в состоянии, защищённом от внешнего воздействия [6]. Уникальные механические характеристики УНТ и, в частности, рекордное значение модуля упругости, достигающее величин на уровне терапаскалей [7], делают этот объект перспективной основой нового типа материалов, сочетающих повышенные прочностные характеристики с электропроводностью и термической и химической стабильностью. Методы получения УНТ, их физико-химические и механические характеристики, а также некоторые возможные приложения детально описаны во многих монографиях и обзорах (см. [1, 7–13] и цитированную там литературу).

Важной особенностью УНТ является их высокое аспектное отношение (отношение высоты к диаметру), благодаря которому электрическое поле вблизи наконечника нанотрубки может в сотни раз превышать соответствующее среднее значение напряжённости электрического поля, создаваемого внешним источником. Это в свою очередь проявляется в возможности получения значительных токов холодной электронной эмиссии из УНТ при относительно невысоких значениях приложенного напряжения [14–20]. Благодаря указанному обстоятельству холодные полевые эмиттеры на основе УНТ далеко превосходят по своим эмиссионным характеристикам другие типы полевых эмиссионных катодов. Это привлекает значительный интерес к данной теме со стороны многих разработчиков новых типов вакуумных электронных приборов. К таким приборам относятся, в первую очередь, плоские дисплеи [21–23], катодно-лучевые трубки [24], источники рентгеновского излучения [25–27], источники и усилители СВЧ-излучения [28, 29]. Разработка холодных полевых эмиттеров на основе УНТ приводит к созданию нового класса электровакуумных приборов, отличающихся малыми поперечными размерами и сравнительно небольшим значением напряжения питания. Данная статья посвящена обзору современного состояния исследований, направленных на установление эмиссионных свойств УНТ и катодов на их основе, а также на разработку соответствующих электровакуумных устройств, содержащих такие катоды. Описываются физические принципы работы холодных полевых катодов на основе УНТ, анализируются естественные ограничения их рабочих характеристик, связанные с эффектами экранирования электрического поля в массиве УНТ, эффектами пространственного заряда, термическими эффектами и статистическим разбросом параметров индивидуальных УНТ. Рассмотрены достижения последних лет в области разработки конкретных приборов с катодами на основе УНТ. Отметим, что проблема разработки полевых эмиттеров на основе УНТ вкратце рассмотрена в обзорах [30–32].

## 2. Эмиссионные свойства индивидуальной нанотрубки

### 2.1. Холодная полевая эмиссия и соотношение Фаулера–Нордгейма

Явление холодной полевой эмиссии основано на эффекте квантового туннелирования электронов, находящихся внутри заземлённого проводника, через барьер, формируемый ионной решёткой проводника и внешним элект-

рическим полем [33]. Простой квантово-механический подход [33] приводит к следующей зависимости плотности тока эмиссии  $J$  от напряжённости электрического поля  $E$ , которая носит название соотношения Фаулера–Нордгейма (ФН):

$$J = C_1 E^2 \exp\left(-\frac{C_2}{E}\right), \quad (1)$$

где параметры  $C_1$  и  $C_2$  выражаются через значение работы выхода электрона  $\phi$  для рассматриваемого проводника и мировые постоянные (заряд и масса электрона  $e$  и  $m$  и постоянная Планка  $h$ ) как

$$C_1 = \frac{e^3}{8\pi h t^2(y)\phi}, \quad (2)$$

$$C_2 = \frac{8\pi\sqrt{2m}}{3he} \phi^{3/2} \theta(y), \quad y = \frac{e(eE)^{1/2}}{\phi}.$$

Здесь функции  $t(y)$  и  $\theta(y)$  представляют собой медленно меняющиеся зависимости, хорошо аппроксимируемые выражениями  $t(y) \approx 1$  и  $\theta(y) \approx 1 - y^2$ . Полный ток эмиссии  $I$  определяется в результате интегрирования выражения (1) по эмиттирующей поверхности:

$$I = \int_S J dS.$$

Соотношение Фаулера–Нордгейма (1) имеет приближённый характер. Это соотношение соответствует одномерной ситуации, когда эмиттирующая поверхность проводника представляет собой бесконечную плоскость, перпендикулярную направлению внешнего электрического поля. Кроме того, при выводе соотношения ФН предполагается, что все электроны проводимости в эмиттере имеют одинаковую энергию, соответствующую уровню Ферми материала. Такое допущение эквивалентно предположению, что температура проводника пренебрежимо мала по сравнению с энергией Ферми (или работой выхода  $\phi$ ). В случае нарушения данного предположения энергия электронов, способных к эмиссии, может быть различной, при этом возникает зависимость тока эмиссии от температуры, которая учитывается соответствующей поправкой к выражению ФН [34, 35]. Кроме того, предполагается, что работа выхода электрона для данного проводника не зависит от ориентации электрического поля относительно кристаллических осей проводника. Справедливость данного предположения в отношении углеродных нанотрубок, по-видимому, не исследовалась. Однако имеющийся разброс в значениях работы выхода электрона [1], измеренных для УНТ, полученных в различных условиях и обладающих различной структурой, указывает на возможное существование подобной зависимости.

Еще одним фактором, учёт которого усложняет характер зависимости (1), является так называемый эффект Шоттки, в соответствии с которым взаимодействие электрона, вылетающего с поверхности проводящего эмиттера, с его зеркальным отображением приводит к снижению потенциального барьера, создаваемого внешним электрическим полем. Поправка к соотношению ФН, учитывающая этот эффект, содержится в функции  $\theta(y)$ , входящей в выражение (2), и является существенной при больших полях. В случае УНТ значение работы

выхода электрона  $\varphi \approx 5$  эВ, так что данная поправка существенна при полях больших или порядка  $10^8$  В см $^{-1}$ . Обычно численное значение этой поправки не выходит за пределы неопределённости, вызванной такими факторами, как наличие дефектов в структуре УНТ, нарушающих их электронные характеристики, зависимость работы выхода от ориентации нанотрубки и др. Эти факторы будут детально обсуждаться ниже.

Следует отметить, что соотношение Фаулера–Нордгейма в форме (1) относится к проводникам с плоской геометрией. В этом случае задача об электронной эмиссии является одномерной. Реальные эмиттеры, к которым относятся в первую очередь углеродные нанотрубки, характеризуются существенно более сложной структурой. Наличие нанотрубки существенно искажает распределение электрического потенциала вблизи её наконечника, причём возможна ситуация, когда значения напряжённости электрического поля, действующего на разные области наконечника, отличаются друг от друга. В связи с этим возникает задача о нахождении зависимости тока эмиссии УНТ от приложенного напряжения с учётом реальной геометрии эмиттера и реального распределения электрического поля в его окрестности. Задача в подобной постановке решалась многими авторами (см., например, [36–44] и цитированную там литературу). Подобные расчёты способствуют более глубокому пониманию механизма холодной полевой эмиссии УНТ. Однако следует отметить, что неопределённость геометрии электрического поля и УНТ, составляющих массив эмиттера, зависимость эмиссионных характеристик от сорта и количества сорбированных молекул и значительный неконтролируемый разброс в электронных характеристиках УНТ создают неопределённость в их эмиссионных свойствах, масштаб которой выходит за рамки поправок к соотношению ФН (1), полученных в результате цитированных подходов. Об этом говорят, в частности, представленные на рис. 1 вольт-амперные характеристики (ВАХ) индивидуальной нанотрубки, которые в широком диапазоне изменения тока эмиссии хорошо соответствуют соотношению (1). Такое соответствие позволяет использовать соотношение ФН (1) в качестве достаточно удобной основы для анализа экспериментальных данных по эмиссии холод-

ных катодов на основе УНТ. Физические механизмы, вызывающие существенные отклонения от этого соотношения, будут детально проанализированы в данном обзоре.

Удобный способ обработки и анализа экспериментальных данных, исходя из соотношения ФН (1), основан на логарифмическом представлении этого выражения, в соответствии с которым имеется пропорциональная зависимость между отношением  $J/E^2$  (либо  $I/E^2$ ) и обратным значением напряжённости электрического поля  $1/E$ :

$$\ln \left( \frac{J}{E^2} \right) = C_1 - \frac{C_2}{E}. \quad (3)$$

Линейный ход данной зависимости указывает на механизм эмиссии электронов, связанный с автоэлектронной эмиссией. Параметры зависимости, такие как угол наклона и точки пересечения с осями позволяют, в принципе, определить площадь эмитирующей поверхности и работу выхода электрона.

Результаты многочисленных экспериментов показывают, что эмиссионные свойства индивидуальных УНТ достаточно хорошо описываются формулой (1). Это иллюстрируется представленными на рис. 1 в координатах Фаулера–Нордгейма вольт-амперными характеристиками индивидуальной УНТ, измеренными в работе [45] с помощью полевого эмиссионного сканирующего электронного микроскопа до и после термообработки. Как видно, несмотря на весьма приближённый характер соотношения ФН (1), указанные характеристики представляют собой линейную зависимость в весьма широком диапазоне изменения приложенного напряжения, т.е. соотношение (1) хорошо описывает экспериментальные данные. Возможные отклонения результатов измерения вольт-амперных характеристик от соотношения ФН всегда имеют физическое обоснование, которое будет далее служить предметом детального анализа.

## 2.2. Усиление электрического поля

Наиболее важной особенностью углеродных нанотрубок с точки зрения их эмиссионных свойств является их высокое аспектное отношение (отношение длины  $h$  к диаметру  $d$ ). Благодаря этой особенности величина напряжённости электрического поля вблизи наконечника вертикально ориентированной индивидуальной УНТ во много раз превышает среднее значение этого параметра  $E_0$ , определяемое как отношение приложенного напряжения  $U$  к расстоянию между наконечником нанотрубки и анодом  $D$ . Способность эмиттера к усилению электрического поля характеризуется коэффициентом полевого усиления  $\beta$ , определяемым как отношение истинного значения напряжённости электрического поля  $E$  к среднему значению  $E_0$ :

$$\beta = \frac{E}{E_0} = \frac{ED}{U}. \quad (4)$$

Поскольку аспектное отношение для УНТ может достигать значений порядка  $10^3$  и даже выше, полевая эмиссия нанотрубок наблюдается при гораздо более низких приложенных напряжениях, чем в случае традиционных холодных полевых эмиттеров. Это открывает возможность разработки нового поколения электровакуумных приборов, отличающихся пониженным значением напря-

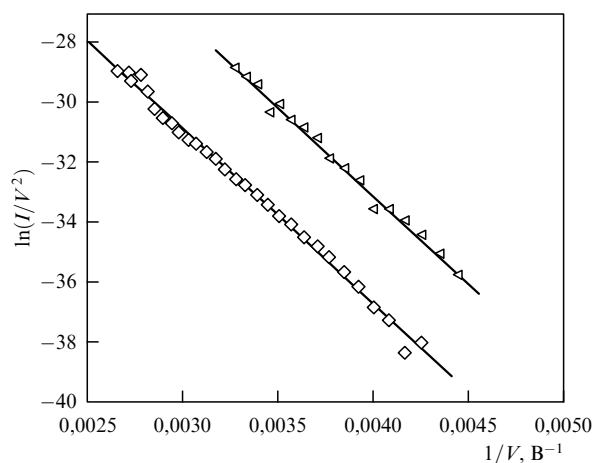
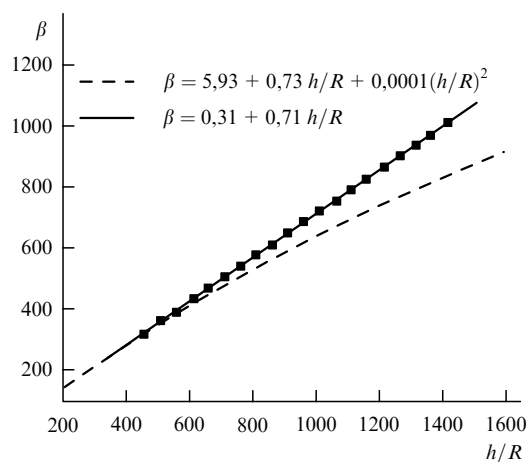


Рис. 1. Типичные ВАХ индивидуального эмиттера на основе многослойной УНТ диаметром 8 нм и длиной 1,1 мкм, измеренные до (треугольники) и после (ромбы) термической обработки [45].



**Рис. 2.** Зависимость коэффициента полевого усиления нанотрубкой от её аспектного отношения. Сплошная линия: УНТ моделируется проводящим цилиндром с плоской крышкой [46]; штриховая линия: УНТ моделируется столбиком из поставленных друг на друга проводящих шаров [47].  $R$  — радиус УНТ.

жения питания и потребляемой мощности. Зависимость коэффициента усиления электрического поля от геометрии УНТ и межэлектродного промежутка может быть определена на основании решения электростатической задачи, которая сводится к решению уравнения Лапласа в окрестности заземлённой УНТ с граничными условиями, соответствующими нулевому значению потенциала на поверхности катода и заданному значению потенциала на поверхности анода. Численное решение уравнения позволяет определить напряжённость электрического поля во всей области межэлектродного промежутка и тем самым установить значение коэффициента полевого усиления в соответствии с выражением (4). В качестве примера подобного расчёта на рис. 2 приведены зависимости коэффициента усиления  $\beta$  от аспектного отношения нанотрубки, вычисленные в работах [46, 47]. Нанотрубка моделировалась вертикально ориентированным цилиндром с плоской крышкой [46] и столбиком, состоящим из поставленных друг на друга

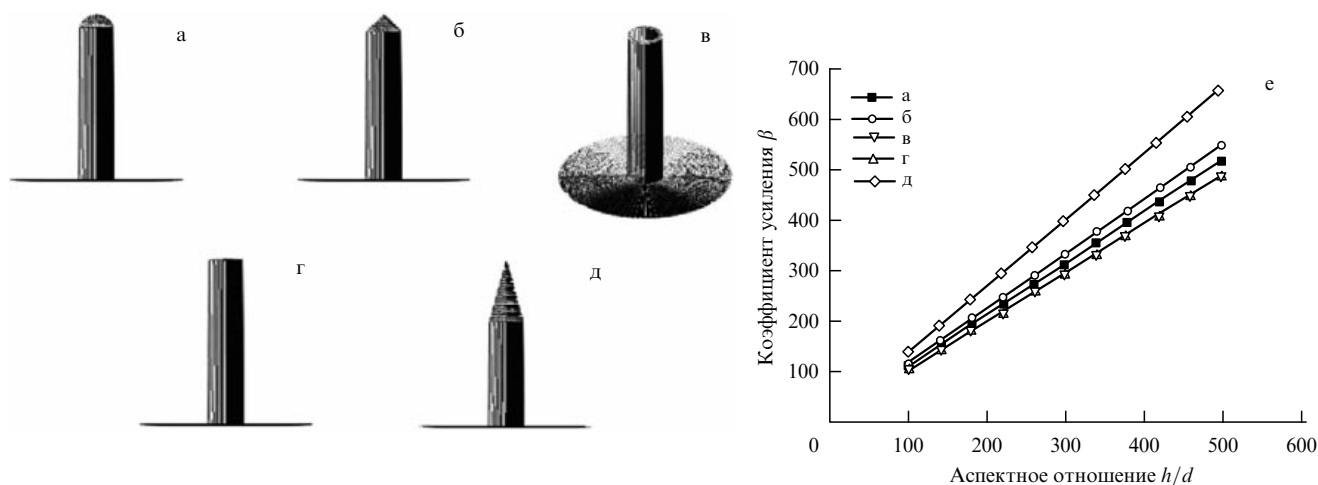
проводящих цилиндров [47]. Как видно, зависимость коэффициента усиления электрического поля от аспектного отношения близка к линейной:

$$\beta \approx \frac{h}{d}. \quad (5)$$

Несколько различное поведение этих зависимостей, полученных в рамках различных моделей, при высоких значениях аспектного отношения может быть объяснено различием в подходах к моделированию УНТ.

Степень чувствительности коэффициента полевого усиления нанотрубки  $\beta$  к структуре её наконечника может быть оценена на основании результатов расчётов зависимости этого коэффициента от аспектного отношения, выполненных для нанотрубок с различной структурой наконечника [48]. Расчёты проводились для индивидуальной УНТ диаметром 10 нм с варьируемой высотой, межэлектродного расстояния 200 мкм и величины приложенного напряжения 1000 В. На рисунке 3а–д показаны пять типов наконечников, для которых проводились вычисления. Результаты расчётов приведены на рис. 3е. Как видно, изменение структуры наконечника УНТ вызывает соответствующее изменение коэффициента полевого усиления в пределах 5–7%. Значительно более высокое значение коэффициента полевого усиления наблюдается для конического наконечника с углом раствора 30°. В этом случае структура наконечника вызывает дополнительный эффект усиления электрического поля.

Цитированные выше расчёты выполнены в предположении, что межэлектродное расстояние  $D$  значительно превышает высоту нанотрубки  $h$ . В случае нарушения этого предположения проявляется зависимость коэффициента  $\beta$  не только от аспектного отношения УНТ, но также и от отношения  $h/D$ . Так, если УНТ с плоским наконечником отстоит от поверхности анода на расстоянии  $D$ , которое много меньше диаметра нанотрубки  $d$ , то в области между УНТ и поверхностью анода реализуется ситуация плоского конденсатора. При этом напряжённость электрического поля в рассматриваемом пространстве  $E_1$  выражается простым соотношением  $E_1 = U/D$ . Поскольку среднее значение напряжённости



**Рис. 3.** Различные типы наконечников УНТ, рассмотренные при расчёте зависимости коэффициента полевого усиления от аспектного отношения: (а) полусфера; (б) конус с углом раствора 90°; (в) открытый полый цилиндр с толщиной стенки 1 нм; (г) плоская крышка; (д) конус с углом раствора 30°; (е) результаты расчётов, выполненных для УНТ переменной длины и диаметром 10 нм. Межэлектродное расстояние равно 200 мкм, приложенное напряжение 1000 В [48].

электрического поля в межэлектродном промежутке  $E_0 = U/(h + D)$ , коэффициент  $\beta$  выражается как

$$\beta = \frac{E_1}{E_0} = \frac{U(h + D)}{DU} \approx \frac{h + D}{D}. \quad (6)$$

Как видно, в предельном случае  $D \ll d$  коэффициент усиления электрического поля не зависит от диаметра нанотрубки и определяется лишь соотношением между высотой нанотрубки и межэлектродным расстоянием. В общем случае, при произвольном соотношении между параметрами  $D$  и  $d$ , зависимость коэффициента усиления электрического поля от межэлектродного расстояния имеет, естественно, более сложный характер и содержит в качестве параметра также диаметр УНТ. Можно предложить следующую интерполяционную формулу, выражающую коэффициент усиления электрического поля через геометрические параметры системы при произвольном соотношении между значениями  $h$ ,  $d$  и  $D$  [49]:

$$\beta = \frac{h}{d} \left( 1 + \frac{d}{D} \right). \quad (7)$$

В предельных случаях  $D \gg d$  и  $D \ll d$  данное выражение переходит в соотношения (5) и (6) соответственно.

Зависимость коэффициента  $\beta$  от геометрических параметров системы при малых значениях межэлектродного расстояния исследовалась экспериментально и теоретически авторами работ [50, 51], которые измеряли коэффициент полевого усиления с помощью специально созданного устройства. В этом устройстве в качестве подвижного катода, положение которого относительно анода изменялось с помощью пьезоманипулятора, использовалось вольфрамовое острие, протравленное электрохимическим методом. Анодом служила золотая проволока со сферическим наконечником. Устройство было вмонтировано в вакуумную камеру просвечивающего электронного микроскопа. Коэффициент полевого усиления определялся на основании обработки вольт-амперных характеристик эмиттера, представленных в координатах Фаулера–Нордгейма. Результаты такой обработки находятся в качественном соответствии с представленными выше оценками и подтверждаются данными более последовательных электростатических расчётов [50, 51]. Расчёты проводились для вертикально ориентированных УНТ диаметром 40 нм и высотой  $h = 1, 2$  и 3 мкм, что соответствует аспектному отношению  $\alpha = h/d = 25, 50$  и 75. Приложенное напряжение  $U$  задавалось равным 100 В. Расчёты показывают, что зависимость коэффициента усиления электрического поля  $\beta$  от межэлектродного расстояния  $D$  проявляется при  $D/h < 5$ , и при  $D \sim h$  коэффициент усиления примерно вдвое превышает асимптотическое значение, присущее большим промежуткам. Результаты численных расчётов хорошо аппроксимируются следующим выражением:

$$\beta = \frac{h}{d} \left[ 0,9 + 1,07 \left( \frac{d}{D} \right)^{0,42} \right], \quad (8)$$

которое, однако, не имеет правильной асимптотики при  $D \ll d$ .

Во избежание недоразумений следует указать на различие в подходах различных авторов к определению

коэффициента усиления электрического поля. Традиционный подход [1], выражаемый соотношением (4), определяет коэффициент усиления как отношение напряжённости электрического поля вблизи вершины нанотрубки к соответствующему значению в промежутке при отсутствии в нём нанотрубки. Альтернативный подход [50–53] определяет этот параметр как отношение напряжённости электрического поля вблизи вершины нанотрубки к соответствующему значению вблизи поверхности анода. Указанные два подхода приводят к идентичным значениям  $\beta$  при больших межэлектродных промежутках  $D \gg h$ . Однако при нарушении этого неравенства значения коэффициента усиления, вычисленные на основании двух указанных определений, сильно различаются. Так, при условии  $d \gg D$  альтернативное определение приводит к парадоксальному выводу об отсутствии эффекта усиления ( $\beta = 1$ ). Значения напряжённости электрического поля вблизи вершины УНТ, вычисленные на основании двух указанных определений коэффициента усиления, естественно, совпадают, поэтому к альтернативному определению коэффициента усиления следует относиться не как к неправильному, а как к неудобному, затрудняющему анализ ситуации.

### 2.3. Структурные дефекты

Дефекты, нарушающие структуру УНТ, могут оказывать влияние на их эмиссионные характеристики. Среди всех возможных типов дефектов структуры УНТ в первую очередь следует упомянуть два: вакансионные дефекты, которые проявляются в виде вакансии в гексагональной структуре нанотрубки, и дефекты Стоуна–Уэллса, которые являются результатом замещения пары двух шестиугольников на пару семиугольник–пятиугольник. Влияние этих двух типов дефектов на эмиссионные характеристики УНТ исследовалось теоретически в работе [54] с использованием метода функционала плотности. Согласно результатам этой работы, дефекты образуют рассеивающие центры, которые нарушают баллистический характер переноса электронов в УНТ. Влияние дефектов на эмиссионные свойства УНТ представляется коэффициентом  $k_d$ , который является множителем в выражении Фаулера–Нордгейма. Зависимости этого коэффициента от числа дефектов различного типа, вычисленные в работе [54], приводятся на рис. 4. Как видно, дефекты различного типа оказывают различное влияние на эмиссионные свойства УНТ. В то время как дефекты Стоуна–Уэллса снижают эмиссионный ток нанотрубки в результате нарушения баллистического характера проводимости, наличие вакансионных дефектов, наоборот, вызывает повышение тока эмиссии, что связано с возникновением в электронной структуре УНТ дополнительных электронных состояний, для которых значение работы выхода электрона ниже, чем в случае идеальной УНТ.

### 2.4. Адсорбаты

Хорошо воспроизводимые ВАХ эмиттера на основе УНТ могут быть получены только в случае, если поверхность нанотрубки не покрыта сорбированными молекулами и радикалами. В противном случае омический нагрев УНТ будет приводить к термической десорбции таких молекул, что вызовет изменение электронных свойств УНТ в процессе эмиссии. Это явление хорошо известно в случае обычных полевых эмиссион-

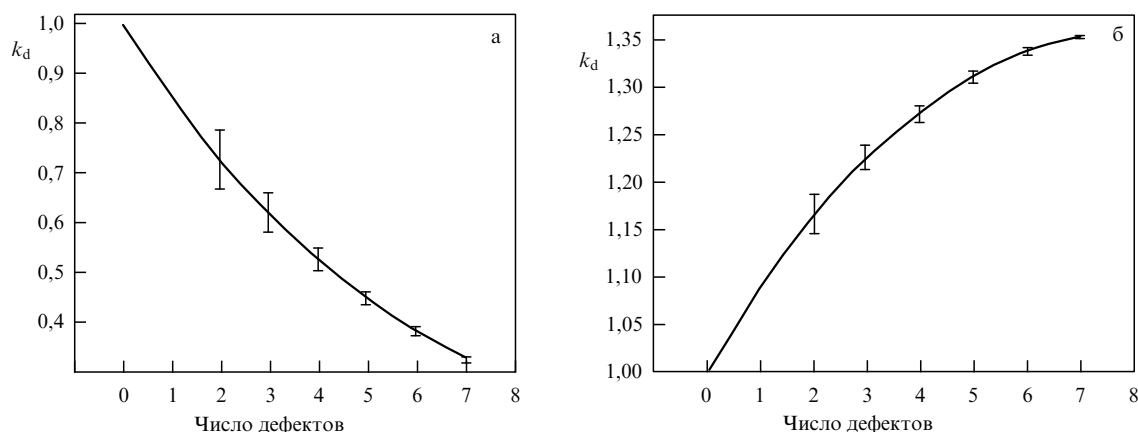


Рис. 4. Зависимость коэффициента  $k_d$  от числа дефектов однослойной УНТ, вычисленная методом функционала плотности [54]: (а) дефекты Стоуна – Уэллса; (б) вакансионные дефекты.

ных катодов на металлической основе, для которых было установлено [55, 56], что при комнатной температуре эмиссионные свойства поверхности эмиттера, не подвергнутой процедуре тщательной очистки, определяются поверхностными примесями. При этом наличие адсорбатов может оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на эмиссионные характеристики эмиттера.

Влияние адсорбатов на эмиссионные свойства УНТ впервые установлено в работах [57–59], авторы которых наблюдали три различных режима полевой эмиссии однослойных нанотрубок в диапазоне температур между 300 и 1800 К. Первый режим (I) наблюдается в диапазоне от 300 до 900 К и соответствует наличию адсорбатов на поверхности нанотрубок. Второй режим (II) имеет место при повышенных температурах, когда основная часть сорбированных молекул и радикалов удалена в результате термического воздействия. Переход от режима II к режиму III наблюдается при температурах, превышающих 1600 К. При этом эмиссионный ток каждой из УНТ резко падает. Температура перехода линейно зависит от приложенного напряжения, т.е. электрическое поле стабилизирует эмиссию катода.

Однослойные УНТ диаметром от 0,7 до 1,2 нм были получены электродуговым методом с использованием катализаторов на основе Fe и Ni. Помимо нанотрубок (5 об. %) образцы содержали металлические наночастицы, заключённые в графитовую оболочку, а также частицы аморфного углерода. Образец прикреплялся к вольфрамовой нити, температура которой могла изменяться в результате джоулевого нагрева с целью исследования температурной зависимости эмиссионного тока нанотрубок.

Результаты исследований указывают на высокую чувствительность эмиссионных характеристик УНТ к присутствию адсорбатов. Прямым подтверждением этого могут служить приведённые на рис. 1 ВАХ эмиттера, полученные для индивидуальной нанотрубки, содержащей адсорбаты и очищенной от их присутствия [45]. Как видно, удаление адсорбатов сопровождается снижением тока эмиссии примерно на порядок. Этот результат находится в соответствии с измерениями [57–59], согласно которым при повышении температуры эмиттера на основе УНТ выше 900 К ток эмиссии снижается по

крайней мере на два порядка, причём после охлаждения до комнатной температуры исходное значение тока эмиссии восстанавливается. Скорость восстановления определяется составом остаточных газов в вакуумной камере эмиттера. Так, измерения, выполненные с помощью квадрупольного масс-спектрометра, указывают на присутствие следов  $H_2$  при остаточном давлении  $10^{-9}$  торр и следов  $H_2O$ , CO и  $CO_2$  при давлении  $10^{-10}$  торр. Наряду с этим, источником адсорбатов является материал люминофора, покрывающего поверхность анода и разлагающегося под действием электронного облучения. В этом случае состав адсорбатов зависит от состава люминофора.

Прямой эксперимент с целью установления влияния адсорбатов на эмиссионные свойства индивидуальной однослойной УНТ длиной около 1,7 мкм был поставлен авторами работы [59]. Нанотрубка прикреплялась к вольфрамовой нити, имеющей форму петли. Полевая эмиссия наблюдалась при межэлектродном расстоянии 2 см. Измерения проводились для очищенной, а также для покрытой адсорбатами нанотрубки. Для введения адсорбатов чистая нанотрубка выдерживалась в течение 5 мин в парах воды при давлении  $10^{-7}$  торр. Это приводило примерно к 200-кратному увеличению тока эмиссии (при напряжении 1400 В). Вольт-амперные характеристики очищенной и покрытой адсорбатами УНТ сравниваются на рис. 5а. Как видно, для нанотрубки, покрытой адсорбатами, наблюдается насыщение ВАХ при напряжениях свыше 1300 В и существенное (до четырёх порядков величины) отклонение тока от зависимости, определяемой соотношением Фаулера – Нордгейма. Эффект насыщения сопровождается примерно 20-кратным увеличением уровня флуктуаций тока. В отличие от данных, полученных при наличии адсорбатов, ток эмиссии для очищенной УНТ хорошо согласуется с зависимостью Фаулера – Нордгейма вплоть до значений порядка 2 мкА, не проявляя признаков насыщения. Обе характеристики пересекаются при высоких полях, что указывает на эффект удаления адсорбатов в результате электронной эмиссии при больших токах.

Вольт-амперные характеристики эмиттера на основе однослойных УНТ, наблюдаемые для трёх описанных выше режимов эмиссии, приведены на рис. 5б в координатах Фаулера – Нордгейма. Линейный характер этих

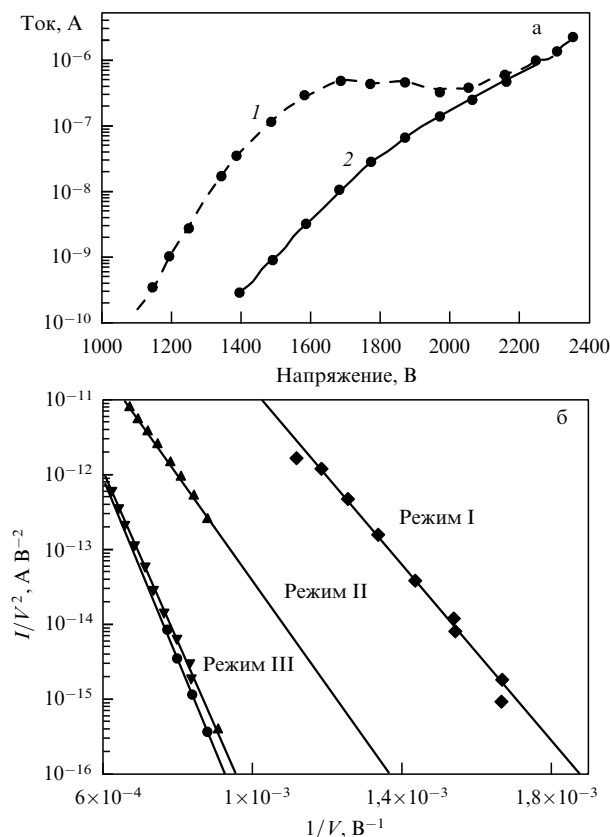


Рис. 5. Влияние адсорбатов на эмиссионные характеристики УНТ: (а) ВАХ индивидуальной УНТ, измеренная при наличии (1) и отсутствии (2) адсорбатов [58]; (б) ВАХ, измеренные для различных режимов работы эмиттеров на основе однослойных УНТ [57–59].

зависимостей указывает на полевой механизм эмиссии для всех режимов, а различие наклонов линий является свидетельством изменения работы выхода электрона с ростом температуры, что также указывает на влияние адсорбатов на электронные характеристики УНТ.

Анализ экспериментальных данных показывает, что влияние адсорбатов сводится к образованию в электронной структуре УНТ дополнительных электронных состояний, характеризующихся меньшим значением работы выхода электрона и потому способствующих эмиссии электронов при пониженных значениях приложенного напряжения.

Наличие адсорбатов, которые в процессе длительной работы эмиттера могут удаляться с поверхности нанотрубки, вызывает нестабильный характер работы соответствующего катода. Так, в работе [60] наблюдались заметные изменения эмиссионных характеристик катода на основе УНТ за времена порядка часов. В качестве источника эмиссии использовалась паста, содержащая помимо однослойных УНТ также органическую и неорганическую связку, фоточувствительный мономер и олигомер, фотоинициатор. Процесс приготовления эмиттера включает в себя нанесение пасты на подложку из оксида олова, допированного индием (ИТО), просушивание, точечное облучение ультрафиолетовым светом, отжиг при температуре  $450^\circ\text{C}$  в атмосфере азота и обработку поверхности с помощью липкой ленты. Источником эмиссии служили жгуты УНТ диаметром около 10 нм и длиной от 2 до 5 мкм. Жгуты заполняли

участки размером около 70 мкм, отстоящие друг от друга на расстоянии 450 мкм и составляющие матрицу  $22 \times 23$  общей площадью примерно  $0,02 \text{ мкм}^2$ . Измерения указывают на зависимость временной эволюции эмиссионных свойств катода от межэлектродного расстояния. Так, при межэлектродном зазоре 200 мкм значение напряжения, требуемого для обеспечения плотности тока эмиссии  $50$ ,  $10$  и  $150 \text{ А см}^{-2}$  в течение 15 ч работы, возросло на 10, 15 и 20 % соответственно. С ростом межэлектродного расстояния указанный эффект снижения эмиссионной способности катода уменьшается, и при величине зазора 500 мкм напряжение, поддерживающее плотность тока  $100 \text{ мА см}^{-2}$ , практически не меняется. Рост напряжения, необходимого для поддержания заданной плотности тока, является одним из проявлений деградации эмиттера, которая является результатом десорбции адсорбентов.

## 2.5. Термические эффекты

Повышение температуры нанотрубки в результате джоулева нагрева в процессе эмиссии может изменять её эмиссионные свойства. Эти изменения могут отражаться как на транспортных характеристиках УНТ (электропроводность, теплопроводность), так и собственно на её эмиссионной способности. В самом деле, проводник, нагретый до высокой температуры, может эмитировать электроны при ничтожно малом значении приложенного напряжения (термоэлектронная эмиссия). Это явление основано на существовании в проводнике высокоэнергетичных электронов, способных преодолеть потенциальную яму, создаваемую ионной решёткой. Следовательно, с ростом тока эмиссии можно ожидать перехода от полевой ионной эмиссии к термоэлектронной эмиссии [16]. Подобного рода явления наблюдаются в эмиттерах на основе УНТ, и область параметров, где такой переход имеет место, весьма широка.

Джоулев нагрев нанотрубки в процессе эмиссии вызывает температурную неоднородность по её длине, которая может привести к термическому разрушению УНТ. Указанный эффект ограничивает максимально достижимое значение тока эмиссии и определяет предельные рабочие характеристики соответствующего катода. В отличие от обычных полевых эмиттеров, УНТ являются весьма протяжёнными объектами, что затрудняет отвод джоулева тепла от УНТ к подложке. Это создает предпосылки для развития тепловой неустойчивости, которая приводит к нарушению теплового баланса в нанотрубке, эмитирующей электроны. Концепция тепловой неустойчивости эмиттера на основе УНТ была развита в работе [61], где было показано, что уравнение теплопроводности для УНТ, эмитирующей электроны, имеет решение лишь в ограниченном интервале изменения тока эмиссии. Превышение током эмиссии определённого значения вызывает неограниченный нагрев эмиттера, сопровождаемый его термическим разрушением. Физической причиной тепловой неустойчивости, ограничивающей ток эмиссии УНТ, является резкий (экспоненциальный) характер зависимости тока эмиссии от приложенного напряжения. Указанная экспоненциальная зависимость отражается на зависимости скорости тепловыделения от приложенного напряжения. Поскольку скорость теплоотвода в УНТ не столь сильно зависит от приложенного напряжения, превышение током эмиссии определённого значения приводит к

нарушению теплового баланса в нанотрубке, которое сопровождается её термическим разрушением.

Стационарное уравнение теплопроводности, описывающее баланс тепла в нанотрубке с учётом джоулева нагрева, радиационного охлаждения и отвода тепла за счёт теплопроводности, имеет следующий вид [62, 63]:

$$\pi r^2 \frac{d}{dx} \left( \lambda(T) \frac{dT}{dx} \right) - 2\pi r \eta \sigma (T^4 - T_0^4) + \frac{RI^2}{h} = 0. \quad (9)$$

Здесь начало координат ( $x = 0$ ) совпадает с точкой контакта УНТ с подложкой;  $T = T(x)$  — температурный профиль вдоль оси УНТ;  $\lambda(T)$  — коэффициент теплопроводности УНТ в продольном направлении;  $R(T)$  — электрическое сопротивление УНТ в продольном направлении;  $\sigma$  — постоянная Стефана–Больцмана;  $\eta < 1$  — коэффициент серости теплового излучения УНТ,  $r$  — внешний радиус нанотрубки;  $I$  — ток эмиссии. Первое граничное условие соответствует требованию равенства температуры в точке  $x = 0$  температуре подложки  $T_0$ :

$$T(0) = T_0, \quad (10)$$

а для формулирования второго граничного условия используется тот факт, что согласно принятой модели расчёта вершина нанотрубки находится в вакууме, а значит, поток тепла с вершины УНТ равен нулю. Это соответствует условию

$$\left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=h} = 0. \quad (11)$$

Значение тока эмиссии  $I$ , входящее в уравнение (3) в качестве параметра, связано с величиной приложенного напряжения соотношением ФН (1).

Для решения уравнения (9) необходимо располагать надёжными данными о температурных зависимостях коэффициента теплопроводности  $\lambda(T)$  и электрического сопротивления  $R(T)$  в направлении вдоль оси нанотрубки. В настоящее время данные подобного рода весьма неполны и противоречивы и характеризуются разбросом в несколько порядков величины (см. обзор [13], посвящённый транспортным характеристикам УНТ). Так, значения коэффициента теплопроводности, измеренные в работах [64, 65], составляют 3000 и 25 Вт мК<sup>-1</sup> соответственно. Электрическое сопротивление многослойных УНТ длиной около 100 нм изменяется, согласно измерениям [66], в пределах от 1,5 до 37 кОм. Исследования показывают, что как значения транспортных коэффициентов УНТ, так и их температурные зависимости определяются условиями синтеза нанотрубок и могут изменяться в весьма широком диапазоне. Причиной подобного разброса является наличие неконтролируемых дефектов в структуре УНТ, а также присоединённых функциональных групп, существенно влияющих на электронную структуру УНТ, фононный спектр и другие характеристики, определяющие свойства переноса. В силу указанной неопределённости решение задачи (9) вряд ли может дать точное значение предельной температуры эмитирующей нанотрубки.

Удобный способ представления температурных зависимостей коэффициентов электропроводности и тепло-

проводности УНТ опирается на так называемую квази-баллистическую модель переноса [13], в основу которой положен тот факт, что носителями заряда в УНТ являются главным образом электроны, в то время как тепло переносится в основном фононами. При этом учитывается то обстоятельство, что на участке нанотрубки, длина которого  $l$  соответствует средней длине свободного пробега  $l_{e,p}$  электрона (фонона) относительно упругого рассеяния на дефектах либо примесях, реализуется баллистический механизм переноса заряда (тепла). Согласно данному механизму, электроны (фононы) преодолевают указанную область УНТ без рассеяния, а соответствующие значения квантов баллистической электрической проводимости  $G_0$  и фононной теплопроводности  $G_{th}$  даются следующими выражениями:

$$G_0 = \frac{2e^2}{h} = 7,72 \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}, \quad (12)$$

$$G_{th} = \frac{\pi^2 k^2 T}{3\hbar} = 9,46 \times 10^{-13} \frac{\text{Вт}}{\text{К}^2} T. \quad (13)$$

Здесь  $G_{th}$  — квант фононной теплопроводности в предельном случае, когда характерная энергия кванта фононных колебаний много меньше температуры  $T$ . Для получения коэффициента баллистической теплопроводности УНТ величина  $G_{th}$  должна быть умножена на полное число фононных каналов  $N_p$  в данной нанотрубке. Последнее представляет собой утроенное число атомов в единичной ячейке  $2N$ , где  $N$  выражается следующей формулой через индексы хиральности нанотрубки  $(n, m)$  [8, 9]:

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

Здесь  $d_R$  — наибольший общий делитель для чисел  $(2n + m)$  и  $(2m + n)$ . Для однослойной УНТ со структурой *armchair* и индексами хиральности  $(n, n)$   $d_R = n$  и  $N = 6n$ . В этом случае, например, однослойная УНТ с индексами хиральности  $(10, 10)$ , имеющая диаметр 1,4 нм, содержит  $N_p = 120$  фононных каналов, а нанотрубка  $(200, 200)$  диаметром 27,5 нм содержит  $N_p = 2400$  фононных каналов. Следовательно, коэффициент баллистической фононной теплопроводности нанотрубок  $(10, 10)$  и  $(200, 200)$  составляет  $120G_{th}$  и  $2400G_{th}$  соответственно.

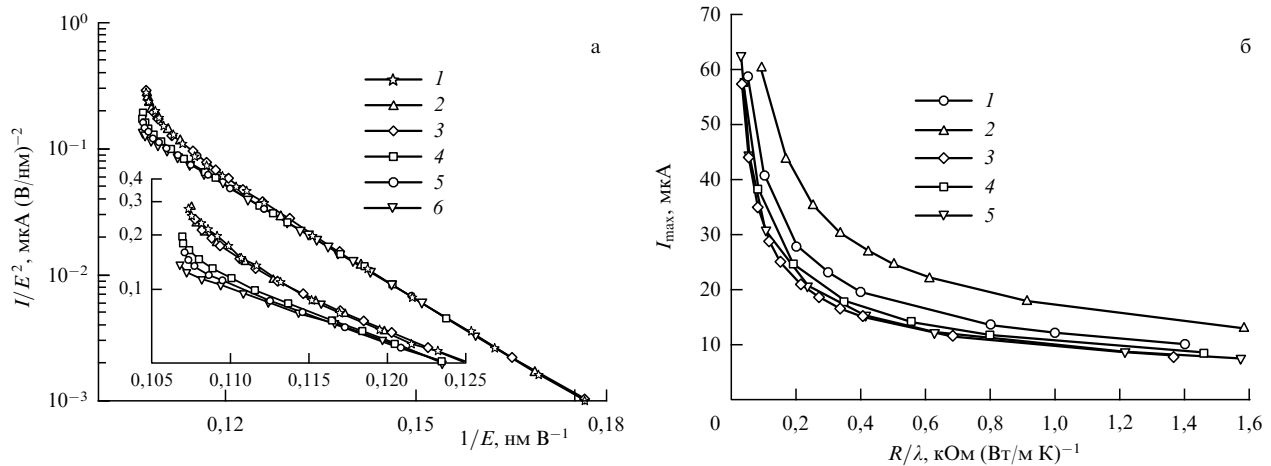
Обычно длина нанотрубки  $h$  в несколько раз, а то и на порядки величины превышает характерное значение длины пробега  $l_{e,p}$  электрона (фонона) относительно рассеяния на структурных дефектах. В этом случае, отвечаящем квазибаллистическому режиму переноса заряда и тепла, представленные выше выражения (12), (13) для баллистического переноса заряда и тепла должны быть скорректированы на поправочный коэффициент

$$k_{de,p} = \frac{h + l_{e,p}}{l_{e,p}}. \quad (14)$$

С учётом этой поправки сопротивление  $R$  нанотрубки представляется в виде

$$R = \frac{h}{4e^2} \frac{h + l_e}{l_e}, \quad (15)$$





**Рис. 6.** Результаты решения уравнения теплопроводности (9) совместно с выражением ФН (1) [61]. (а) ВАХ УНТ радиусом 5 нм и длиной 1,6 мкм, вычисленные для различных модельных температурных зависимостей коэффициентов переноса: 1 — эксперимент [63]; 2 —  $\alpha = 4$ ; 3 —  $\alpha = -1$ ; 4 —  $\alpha = 0$ ; 5 —  $\alpha = 0$ ,  $\lambda = \text{const}$ ; 6 —  $\alpha = 1$ . На вставке показана часть ВАХ в увеличенном виде. (б) Зависимости предельных значений  $I_{\max}$  от отношения  $R/\lambda$ , вычисленные для различных модельных температурных зависимостей коэффициентов переноса: 1 —  $\alpha = 0$ ,  $\lambda = \text{const}$ ; 2 —  $\alpha = 4$ ; 3 —  $\alpha = -1$ ; 4 —  $\alpha = 0$ ; 5 —  $\alpha = 1$ .

а её теплопроводность выражается соотношением [13]

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{k_{\text{dp}}} = NG_{\text{th}} \frac{l_p}{h + l_p} \frac{h}{\pi r^2}. \quad (16)$$

В соответствии с выражениями (15), (16) коэффициенты переноса УНТ зависят от её длины, что может рассматриваться как одно из проявлений размерного эффекта, присущего нанообъектам.

Как следует из представленного рассмотрения, в рамках квазибаллистического механизма переноса заряда и тепла температурные зависимости коэффициентов переноса определяются соответствующими зависимостями длины пробега электрона (фонона) относительно упругого рассеяния. Поскольку тип структурных дефектов УНТ, определяющий характер рассеяния электронов и фононов, как правило, неизвестен, основным источником надёжной информации о температурных зависимостях коэффициентов переноса является эксперимент [13]. В расчётах обычно принимается  $k_{\text{de}} = k_{\text{dp}}$ , что соответствует равенству длин пробега электрона и фонона относительно упругого рассеяния на дефектах и других неоднородностях. Что же касается температурных зависимостей коэффициентов переноса, то в силу отсутствия надёжных данных в вычислениях используется модельная степенная зависимость типа

$$R(T) = R_0 \left( \frac{T}{T_0} \right)^\alpha, \quad (17)$$

где  $R_0$  — значение сопротивления при  $T = T_0$ ,  $\alpha$  — параметр модели. Аналогичным образом представляется температурная зависимость коэффициента теплопроводности, однако в этом случае с учётом предположения  $k_{\text{de}} = k_{\text{dp}}$  коэффициент  $\alpha$  имеет противоположный знак.

Результаты решения уравнения теплопроводности (9) совместно с уравнением ФН (1), полученные для нанотрубки радиусом 5 нм и длиной 1,6 мкм с использованием различных модельных предположений о температурных зависимостях коэффициентов переноса, приве-

дены на рис. 6 [61]. Расчёты показывают, что, независимо от этих предположений, существует максимально достижимое значение тока эмиссии, превышение которого приводит к развитию тепловой неустойчивости и термическому разрушению УНТ. Следует отметить, что, как показывают расчёты, даже в предположении, что коэффициент серости  $\eta = 1$ , вклад радиационных потерь в тепловой баланс нанотрубки обычно не превышает 10 %. Можно ожидать, однако, что этот вклад будет возрастать с ростом длины УНТ. Тем самым учёт радиационного охлаждения УНТ не влияет качественно на сформулированный в данной работе вывод о механизме ограничения тока эмиссии, связанном с тепловой неустойчивостью. На рисунке 6а ВАХ, вычисленные для нанотрубки радиусом 5 нм, длиной 1,6 мкм, с коэффициентом усиления электрического поля  $\beta = 218,1$  и площадью эмиттирующей поверхности  $S_{\text{эм}} = 12,57 \text{ нм}^2$ , сравниваются с результатами измерений, выполненных в [63] для нанотрубки с такой же геометрией. При малых токах ВАХ в выбранных координатах представляет собой прямую линию, что соответствует классической зависимости Фаулера–Нордгейма. Отклонения ВАХ от этой зависимости, наблюдаемые при больших токах, обусловлены влиянием нагрева эмиттера. При этом характер отклонения зависит от вида температурной зависимости коэффициента теплопроводности или электрического сопротивления (параметр  $\alpha$  в (17)). Обрыв ВАХ, наблюдаемый при некотором значении напряжённости электрического поля, соответствует порогу возникновения тепловой неустойчивости. Различия в поведении ВАХ, рассчитанных в рамках различных моделей в области больших токов, объясняется тем, что эмиссионный ток достигает предельных значений при различных температурах  $T_{\max}$  наконечника. Чем выше температура нанотрубки, тем больше отличие ВАХ от зависимости Фаулера–Нордгейма, тем "круче" будет загибаться "хвост" ВАХ УНТ.

На рисунке 6б представлены зависимости предельного значения тока эмиссии  $I_{\max}$  от отношения  $R/\lambda$ , т.е. от предельного значения температуры  $T_{\max}$  наконечника УНТ, вычисленные для пяти моделей расчёта ВАХ. Как

видно, характер указанных зависимостей весьма слабо чувствителен к принятым предположениям относительно температурной зависимости коэффициентов переноса. Это указывает на универсальную природу рассматриваемой неустойчивости, которая проявляется независимо от модельных предположений.

Несколько иной подход к описанию тепловых явлений в эмиттере на основе УНТ был развит авторами работы [67]. Согласно этой трактовке эмиттер разрушается по достижении температуры плавления. Для расчёта определяемых таким образом критических параметров эмиссии (ток, напряжение и температура) авторы используют аппроксимационную температурную зависимость удельного сопротивления нанотрубки в виде  $\rho(T) = \rho_0(1 - \alpha T + \beta T^{3/2})$ , где параметры аппроксимации принимались равными  $\rho_0 = 3,26 \times 10^{-5}$  Ом м,  $\alpha = 8,5 \times 10^{-4}$  К<sup>-1</sup>,  $\beta = 9,8 \times 10^{-6}$  К<sup>-3/2</sup>. Коэффициент теплопроводности предполагался не зависящим от температуры и равным 100 Вт м<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>. Результаты расчётов указывают на нелинейный характер зависимостей предельного (критического) значения температуры, напряжённости электрического поля и плотности тока эмиссии от длины УНТ. Так, зависимость критической температуры от длины имеет немонотонный характер и принимает минимальное значение при  $h = 19$  мкм. Дальнейшее увеличение длины УНТ сопровождается ростом критической температуры и снижением величины критического тока. Это обусловлено снижением эффективности теплоотвода с ростом длины УНТ.

Следует отметить, что тепловые эффекты могут оказывать существенное влияние на работу холодных полевых катодов любой природы. Однако рассматриваемое здесь явление тепловой неустойчивости присуще, по-видимому, только катодам на основе УНТ. Дело в том, что, в отличие от традиционных полевых эмиттеров, имеющих коническую структуру, нанотрубки представляют собой одномерные проводящие системы в виде продолговатого цилиндра, в которых имеется естественное ограничение скорости переноса тепла через поперечное сечение УНТ. По мере роста тока тепловыделение возрастает, а скорость теплоотвода остаётся практически неизменной и даже, в случае падающей температурной зависимости коэффициента теплопроводности нанотрубки, может понизиться. Это, в конечном счёте, может привести к неограниченному возрастанию температуры вблизи наконечника УНТ и её термическому разрушению.

Влияние тепловых эффектов на эмиссионные свойства полевых эмиттеров на основе УНТ наблюдалось во многих работах. Так, авторы работы [68], где описываются эксперименты с эмиттером на основе индивидуальной многослойной УНТ высотой около 0,5 мкм и диаметром порядка 10 нм, наблюдали катастрофическое разрушение эмиттера при превышении током эмиссии значения 0,2 мА. Однако другие авторы [69] называют примерно на порядок более низкое значение предельно достижимого тока эмиссии. По-видимому, термическая стабильность эмиттеров на основе УНТ весьма чувствительна к составу и количеству дефектов в нанотрубках, что, в свою очередь, зависит от процедуры и условий их получения.

Детальное исследование явления термического разрушения эмиттеров на основе УНТ вследствие джоулева нагрева при эмиссии выполнено в работе [69]. На

основании анализа экспериментальных данных авторы пришли к выводу, что при сравнительно низких значениях приложенного напряжения разрушение УНТ является следствием механических повреждений контакта между нанотрубкой и подложкой, а в области высоких напряжений и токов основной причиной разрушения является джоулев нагрев эмиттера. В качестве источника эмиссии использовалась разреженная плёнка многослойных УНТ, выращенная методом парофазного осаждения (CVD) с катализатором на основе Ni или Fe. Катализатор представлял собой металлическую плёнку толщиной 300 нм с внедрёнными наночастицами Ni или Fe. Нанотрубки выращивались в течение 15 мин при температуре подложки 570 °С в смеси водорода с метаном. Полученная плёнка УНТ помещалась в камеру сканирующего электронного микроскопа на заданном расстоянии от анода, в качестве которого использовалась вольфрамовая проволока с радиусом кривизны около 1 мкм. Передвижение анода над поверхностью плёнки позволяло добиться того, чтобы вклад в эмиссию определялся единственной нанотрубкой, параметры которой могли быть определены с помощью микроскопа. Измерения показывают, что ВАХ такого эмиттера при относительно невысоких токах соответствует зависимости Фаулера–Нордгейма, а при повышении тока достигает насыщения. Дальнейшее увеличение тока сопровождается термическим разрушением эмиттера. Для нанотрубки длиной 0,66 мкм и радиусом 5 нм значение тока насыщения составляет 920 нА, а необратимое термическое разрушение эмиттера наблюдается при токе около 7,5 мкА. Обработка ВАХ, выраженной в координатах Фаулера–Нордгейма, позволила определить значение коэффициента усиления электрического поля  $\beta = 110 \pm 20$  и площадь эмитирующей поверхности  $3 \times 10^{-15}$  м<sup>2</sup> в предположении, что величина работы выхода электрона равна 5,1 эВ. В то время как оценённое значение параметра  $\beta$  находится в разумном согласии с приближённым выражением  $\beta \sim h/d$ , оценённая величина площади эмитирующей поверхности примерно в 30 раз превышает геометрический поперечник нанотрубки.

В качестве ещё одного проявления термического механизма разрушения нанотрубок в результате джоулева нагрева можно упомянуть результаты эксперимента [69], выполненного в двухконтактной конфигурации. В этом случае вначале наблюдалась полевая эмиссия, которая возникает в описанной выше конфигурации при напряжении между УНТ и анодом выше 112 В. Вольт-амперная характеристика при малых токах хорошо описывается выражением ФН (1) и достигает насыщения при напряжении 160 В и токе 50 нА. Затем ВАХ нанотрубки, открытый конец которой приводился в контакт с анодом, исследовались в двухконтактной конфигурации. При напряжении 4 В и токе 20 мкА наблюдалось термическое разрушение УНТ, две части которой оставались прикреплёнными к поверхностям катода и анода. Полевая эмиссия оставшегося на катоде сегмента УНТ наблюдалась при напряжении свыше 43 В, следуя соотношению Фаулера–Нордгейма вплоть до разрушения эмиттера при напряжении 108 В и токе 9 мкА.

По мере увеличения тока эмиссии растёт температура УНТ, что изменяет не только характер эмиссии, но также и её механизм. Наряду с автоэлектронной эмиссией, которая является результатом туннелирования

электронов через барьер, образующийся на границе проводника, определённый вклад вносит термоэлектронная эмиссия, для которой электронам не требуется преодоление потенциального барьера. Относительный вклад термоэлектронной эмиссии возрастает с температурой, причём этот вклад тем заметнее, чем выше значение напряжённости электрического поля. Характер перехода автоэлектронной эмиссии в термоэлектронную детально исследовался авторами теоретической работы [70], которые для описания электронных характеристик однослойной УНТ с индексами хиральности (12, 0) использовали приближение сильной связи. Согласно расчётам механизм полевой эмиссии преобладает при  $T < 1000$  К в диапазоне изменения напряжённости электрического поля  $2 < E < 8$  В нм<sup>-1</sup>, где ВАХ находится в хорошем соответствии с выражением Фаулера–Нордгейма. В области температур  $T > 1000$  К полевая эмиссия доминирует при напряжённостях электрического поля  $E < 6$  В нм<sup>-1</sup>, в то время как при более высоких полях вклад термоэлектронной эмиссии становится определяющим. Тем самым относительный вклад термоэлектронной эмиссии имеет минимум в области изменения поля  $E = 5–6$  В нм<sup>-1</sup>. Положение минимума, естественно, зависит от температуры.

**Эффект Ноттингема.** При достаточно высоких значениях тока эмиссии определённый вклад в тепловой баланс нанотрубки может вносить явление охлаждения эмиттера за счёт преимущественной эмиссии электронов, средняя энергия которых превышает соответствующее равновесное значение, определяемое температурой эмиттера (эффект Ноттингема) [71, 72]. Данное явление имеет место при условиях, когда температура эмиттера заметно превышает комнатную, так что вероятность подбарьерного туннелирования электрона существенно зависит от его кинетической энергии. Учёт эффекта Ноттингема в уравнении теплопроводности (9) для эмиттера на основе УНТ [62, 72] приводит к снижению абсолютного значения температуры эмиттера на несколько процентов. Однако более существенным результатом этого эффекта является немонотонный характер распределения температуры вдоль УНТ с максимумом на некотором расстоянии от наконечника [72]. Это приводит к тому, что термическое разрушение нанотрубки происходит в точке максимума температуры и вызывает отделение от неё фрагмента длиной около 20 % от длины нанотрубки. Указанные выводы, полученные на основании решения уравнения теплопроводности для УНТ с учётом эффекта Ноттингема, подтверждаются результатами эксперимента [72], выполненного с индивидуальной УНТ, помещённой в камеру просвечивающего электронного микроскопа. Нанотрубка длиной 470 нм и диаметром 14 нм, используемая в качестве катода, прикреплялась к вольфрамовому наконечнику. Расстояние от УНТ до анода составляло 800 нм. При напряжении на аноде 95 В и токе эмиссии 35 мкА наблюдалось отделение от нанотрубки фрагмента длиной 80 нм. Это положение разрыва оказалось близким к точке, вычисленной на основании решения уравнения теплопроводности с учётом эффекта Ноттингема.

## 2.6. Эмиссия с боковой поверхности нанотрубки

Принято считать, что основным источником полевой электронной эмиссии является торцевая поверхность

УНТ, где величина напряжённости электрического поля принимает максимальное значение. Однако анализ экспериментальных данных не позволяет утверждать это с полной определённой. Так, некоторые из авторов на основании своих экспериментальных данных приходят к заключению, что боковая поверхность УНТ по своему вкладу в ток эмиссии превосходит торцевую поверхность, в то время как другие исследователи приходят к противоположному заключению. Эмиссионные свойства боковой поверхности УНТ исследовались детально авторами работы [73], где в качестве источника эмиссии использовалась индивидуальная УНТ диаметром около 40 нм и длиной около 10 мкм, синтезированная методом CVD. Облучение пучком ионов Ga при токе до 500 пА в течение нескольких секунд приводило к изгибу нанотрубки. При токе пучка в несколько пикоампер нанотрубка скручивалась в петлю радиусом около 300 нм. Полученная таким образом петля вводилась в вакуумную камеру для эмиссионных измерений, которые проводились при расстоянии от эмиттера до анода  $150 \pm 2$  мкм. Во избежание разрушения эмиттера ток эмиссии был ограничен значением 100 нА. Это значение достигалось при напряжении около 70 В, что соответствует средней напряжённости поля в промежутке около  $0,5$  В мкм<sup>-1</sup>. Измеренные вольт-амперные характеристики эмиттера находятся в хорошем соответствии с зависимостью Фаулера–Нордгейма, причём восстановленное на основании этой зависимости (в предположении, что работа выхода эмиттера равна  $5$  эВ) значение коэффициента усиления электрического поля оказалось в пределах между 380000 и 400000. Столь высокое значение коэффициента усиления вряд ли соответствует действительности и может быть объяснено снижением работы выхода электрона в результате свертывания УНТ в петлю, а также в результате возникновения дефектов, обусловленных ионным облучением. Поскольку петля, свернутая из нанотрубки, обладает только боковой поверхностью, авторы делают вывод о высокой эмиссионной способности такой поверхности. Можно предположить, что причиной столь неожиданного заключения является наличие адсорбатов на поверхности УНТ, которое, как известно, сопровождается заметным снижением работы выхода электрона. В этом случае, как следует из выражения (1), величина коэффициента усиления, оценённая на основании ВАХ эмиттера, должна оказаться ниже указанных значений, а площадь эмитирующей поверхности соответствует не торцу, а всей площади нанотрубки, обращённой к аноду.

К аналогичному заключению пришли авторы работы [74], которые исследовали эмиссию нанотрубок, ориентированных различным образом по отношению к плоскости подложки. Эти УНТ наносились с помощью плазменного напыления на нагретую нить перпендикулярно, под углом  $45^\circ$  и параллельно поверхности подложки. Измерения показали, что в случае УНТ, ориентированных параллельно поверхности подложки, эмиссия наблюдается при более низких значениях приложенного напряжения, чем в других случаях. Подобный неожиданный результат, входящий в противоречие с интуитивными представлениями, авторы объясняют более высоким содержанием дефектов в УНТ, ориентированных параллельно поверхности подложки.

Описанные выше результаты [73, 74] находятся в противоречии с экспериментальными данными работы

[75], где проведено сравнение вкладов в эмиссионный ток торцевой и боковой поверхностей индивидуальной УНТ. Многослойная УНТ прикреплялась к вольфрамовому наконечнику, помещённому в камеру сканирующего электронного микроскопа. При этом в некоторых случаях прикрепленная нанотрубка образовывала петлю. Измерения показали, что эмиссия с боковой поверхности нанотрубки наблюдается при напряжении, в 3,8 раз превышающем соответствующее значение для эмиссии с наконечника.

## 2.7. Влияние наклона УНТ на усиление поля

Отвлекаясь от возможности эмиссии с боковой поверхности УНТ, можно поставить вопрос о зависимости эмиссионных свойств нанотрубки от её ориентации относительно подложки. Важность этого вопроса связана с тем обстоятельством, что в реальных условиях УНТ, составляющие массив эмиттера, могут быть наклонены под различными углами к поверхности катода. Это отражается как на величине коэффициента усиления отдельных нанотрубок, так и на ВАХ катода в целом. Особую значимость данный вопрос приобретает в связи с воздействием электрического поля на угол ориентации УНТ. Учёт такого воздействия приводит к зависимости коэффициента усиления нанотрубки от напряжённости электрического поля на её наконечнике, которая существенно усложняет характер ВАХ как индивидуальной УНТ, так и катода в целом.

Зависимость коэффициента усиления индивидуальной УНТ от угла её наклона к поверхности подложки определялась в работе [49] на основании решения уравнения Лапласа в окрестности нанотрубки, наклонённой по отношению к подложке. На основании результатов решения электростатической задачи делается вывод о чувствительности эмиссионных характеристик катода на основе УНТ к степени отклонения от вертикальной ориентации индивидуальных УНТ. Пространственное распределение электрического потенциала в окрестности вершины УНТ, наклонённой к поверхности катода под различными углами, вычислялось методом граничных элементов, основанным на интегральной формуле Грина, которая позволяет выразить значение потенциала в заданной точке через специальные интегралы по поверхности электродов [76, 77]. Под знаком этих интегралов содержится произведение неизвестной функции, определяемой на основании решения интегральных уравнений, и фундаментального решения уравнения Лапласа  $\Delta\varphi = 0$ , представляющего собой в трёхмерном случае единицу, делённую на расстояние от данной точки до произвольно определяемого центра координат. Тем самым искомым потенциал выражается в виде суперпозиции потенциалов, создаваемых виртуальными зарядами, расположенными на поверхности проводника. Расположение этих зарядов на поверхности выбирается таким образом, чтобы обеспечить пространственное распределение потенциала в той области, где оно известно.

Данный подход обеспечивает правильное поведение потенциала на расстояниях от поверхности эмиттера, превышающих расстояние между соседними виртуальными зарядами. При этом распределение потенциала в области, прилегающей к поверхности эмиттера, определяется на основании экстраполяции из более удалённой области.

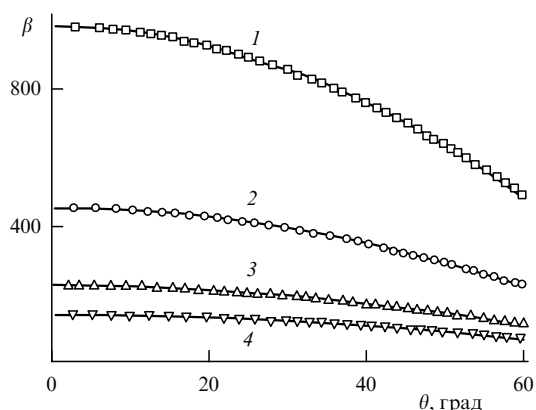


Рис. 7. Зависимости коэффициента усиления электрического поля от угла наклона УНТ относительно поверхности катода, вычисленные для УНТ высотой 1 мкм и диаметром 1,4 нм (1); 3 нм (2); 6 нм (3) и 10 нм (4) [49]. Сплошными линиями показана параболическая аппроксимация результатов расчёта в соответствии с выражением (18).

На рисунке 7 показаны результаты численного расчёта зависимостей коэффициента усиления электрического поля от угла наклона УНТ высотой 1 мкм и различного диаметра. Эти зависимости хорошо аппроксимируются параболической формулой

$$\beta = \beta_0(1 - k\theta^2), \quad (18)$$

где  $\beta_0$  — коэффициент усиления вертикально ориентированной нанотрубки, который определяется её геометрией,  $\theta$  — угол наклона УНТ,  $k$  — подгоночный параметр. Значения параметров  $\beta_0$  и  $k$  приведены в табл. 1. Как видно, значение параметра  $k$  практически не зависит от диаметра нанотрубки.

Таблица 1. Значения параметров соотношения (18), определённые для УНТ высотой 1 мкм и различного диаметра [49]

$d$ , нм	1,4	3	6	10
$\beta_0$	795	393	209	132
$k, 10^{-4}$	1,42	1,42	1,42	1,41

## 2.8. Работа выхода электрона для УНТ

Важнейшим параметром, определяющим эмиссионные свойства углеродных нанотрубок, является работа выхода электрона. Обычно принято считать, что значение этого параметра близко к аналогичной величине для графита (около 5 эВ). Такое предположение, с одной стороны, соответствует интуитивным представлениям о подобии электронной структуры углеродных нанотрубок соответствующей структуре графита, а с другой стороны, не противоречит многочисленным экспериментам по полевой эмиссии УНТ. Однако прямые измерения величины работы выхода УНТ характеризуются значительным разбросом, величина которого заставляет относиться с осторожностью к использованию указанного выше значения. Разброс обусловлен различием условий получения УНТ, которое влечёт за собой различие не только в их геометрии, но и в электронной структуре. Так, полусферическая структура наконечника нанотрубок может быть в некоторых случаях либо искажена,

либо вовсе разрушена. Это, безусловно, отражается на электронных свойствах эмиттера и, в частности, на соответствующем значении работы выхода. Кроме того, поверхность УНТ может содержать присоединённые радикалы либо молекулы, в числе которых, в первую очередь, следует упомянуть  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $OH$ ,  $NO$ . Наличие этих аддуктов вызывает возникновение дополнительных состояний в электронной структуре УНТ, что также может изменить значение работы выхода электрона. Можно не сомневаться, что даже нанотрубки, образующие единый массив, обладают значительным разбросом значений работы выхода электрона. В связи с этим использование единого значения работы выхода оправдано скорее из соображений удобства и может рассматриваться как результат усреднения по некоторому, довольно широкому распределению величин.

Для определения работы выхода УНТ используются два подхода, которые часто приводят к различающимся результатам. Первый из этих подходов (I) основан на обработке эмиссионных вольт-амперных характеристик нанотрубок с использованием выражения ФН (1). Использование данного подхода требует детальной информации о структуре нанотрубки либо дополнительных данных о функции распределения эмитируемых электронов по энергиям. Второй подход к установлению работы выхода (II) основан на определении спектра энергий фотоэлектронов, эмитируемых при оптическом облучении поверхности материала. Нижняя граница спектра соответствует работе выхода электрона.

В таблице 2 приведены значения работы выхода электрона, измеренные и оценённые различными авторами. Как видно, в большинстве случаев величина работы выхода электрона для нанотрубок близка к соответствующему значению для графита, которое изменяется в пределах между 4,4 и 5 эВ. При этом не наблюдается сколько-нибудь заметного различия между работой выхода для многослойных и однослойных УНТ. Значения работы выхода электрона для УНТ ( $\varphi = 0,2 - 2$  эВ), приводимые в [85–90], заметно выпадают из общего набора данных. Однако эти значения являются скорее результатом косвенных оценок, весьма чувствительных к принятому в расчётах предположению о величине радиуса кривизны эмиттера. Последняя устанавливается визуальным образом на основании анализа микрофотографий и вряд ли может считаться вполне достоверной. Можно предположить, что в этом случае источником полевой эмиссии является открытый наконечник нанотрубки, так что характерный размер эмитирующей поверхности в несколько раз меньше диаметра УНТ, величина которого используется при оценке работы выхода электрона.

**Таблица 2.** Значения работы выхода электрона УНТ, измеренные и оценённые различными авторами

Тип нанотрубок	Диаметр, нм	Метод измерения	Работа выхода, эВ	Литература
Многослойные	44	I	$7,3 \pm 0,7$	[78]
Однослойные	1,0–1,4	II	$4,65 \pm 0,1$	[79]
Однослойные	1,4	II	4,8	[80]
Многослойные		II	5,7	[81]
Многослойные		II	4,3	[82]
Многослойные	10	II	4,95	[83]
Однослойные	1,4	I	5,1	[84]
Многослойные	10–50	I	0,2–2	[85–90]

Статистическая обработка представленных в табл. 2 данных приводит к усреднённому значению работы выхода электрона  $\varphi = 5,26 \pm 0,85$  эВ. Как показывает анализ публикаций, посвящённых определению величины работы выхода электрона, многие вопросы, относящиеся к этой проблеме, остаются невыясненными. В частности, неясно, как зависит величина этого параметра от диаметра и хиральности однослойной УНТ. Остаётся невыясненным, чем определяется величина работы выхода электрона многослойной УНТ, состоящей из однослойных нанотрубок различной хиральности. В распоряжении исследователей нет данных о зависимости работы выхода электрона от положения на эмитирующей поверхности, от угла сворачивания нанотрубки и от наличия дефектов на её поверхности. Можно надеяться, что дальнейшие исследования, направленные на разрешение этих и других подобных вопросов, а также на развитие методов синтеза УНТ с заданными электронными свойствами, откроет путь для разработки полевых эмиттеров на основе УНТ, имеющих надёжные данные по эмиссионным характеристикам.

Некоторое представление о степени чувствительности значений работы выхода электрона к структурным особенностям УНТ можно составить на основании результатов расчётов, выполненных в работе [91] методом функционала плотности. Авторы этой статьи вычисляли работу выхода нанотрубок с закрытым наконечником, имеющих индексы хиральности (3, 3) и (5, 0), а также нанотрубок с присоединёнными радикалами водорода в зависимости от расстояния между индивидуальными УНТ. Как следует из результатов расчётов, величина этого параметра существенно зависит не только от длины УНТ, но также от их взаимного расположения и наличия присоединённых радикалов. В частности, работа выхода объединённых в жгуты нанотрубок с индексами хиральности (3, 3), равная 5,7 эВ, примерно на 15 % превышает значение этого параметра для индивидуальных УНТ, а также для нанотрубок, разделённых расстоянием 1,5–3,0 нм. Иная ситуация имеет место в случае нанотрубок той же хиральности с присоединёнными радикалами водорода. Работа выхода таких объектов, объединённых в жгуты (около 3 эВ), примерно на 25 % ниже соответствующего значения для индивидуальных УНТ и нанотрубок, разделённых расстоянием 1,5–3,0 нм. Объединение нанотрубок с индексами хиральности (5, 0) не приводит к столь заметному изменению работы выхода электрона, которая в этом случае не проявляет зависимости от расстояния между УНТ. Зависимость работы выхода от расстояния между нанотрубками в жгуте может быть положена в основу создания массивов УНТ с регулируемым значением работы выхода электрона.

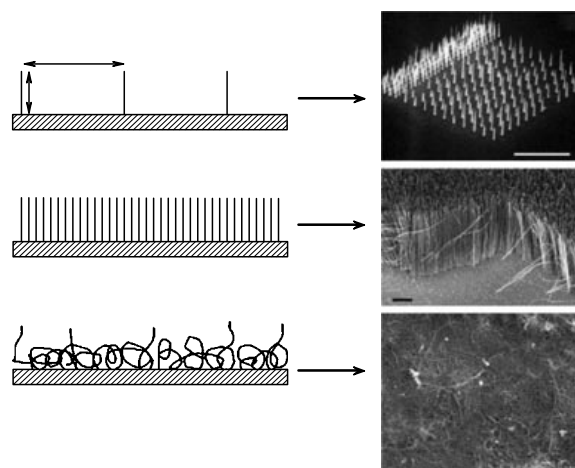
### 3. Эмиссионные характеристики массивов УНТ

Массив УНТ обычно содержит огромное количество индивидуальных нанотрубок. Эти эмиттеры отличаются друг от друга по своей геометрии, степени выстраивания, электронным свойствам и т.п. Вследствие резкого характера зависимости тока эмиссии индивидуальной УНТ от напряжённости электрического поля в окрестности её наконечника, основной вклад в эмиссию обычно вносит относительно неболь-

шое число нанотрубок, для которых значение коэффициента усиления электрического поля  $\beta$  максимально. Обычно это наиболее высокие УНТ, прорастающие из массива. По мере увеличения приложенного напряжения возрастает относительный вклад в эмиссию остальных УНТ. Таким образом, эмиссионные характеристики катода сочетают в себе вольт-амперные характеристики индивидуальных УНТ, однако могут существенно отличаться от зависимости Фаулера–Нордгейма (1). Помимо этого, электрическое поле в окрестности индивидуальной УНТ, входящей в состав массива, может существенно искажаться благодаря экранирующему воздействию окружающих соседей. В результате такого воздействия коэффициент усиления электрического поля  $\beta$  нанотрубки, входящей в состав массива, должен зависеть не только от её аспектного отношения и межэлектродного расстояния, но также от геометрии и плотности УНТ в массиве. Этот эффект экранирования проявляется в немонокотонной зависимости плотности тока эмиссии от поверхностной плотности УНТ в массиве. Максимальная плотность тока эмиссии достигается при среднем расстоянии между нанотрубками порядка высоты индивидуальных УНТ, составляющих массив. Далее будут рассмотрены эмиссионные характеристики катодов на основе УНТ с учётом вышеупомянутых эффектов статистического разброса, экранирования и некоторых других явлений физического и технического плана.

### 3.1. Эффекты экранирования

Можно выделить несколько типов взаимного расположения нанотрубок в массиве. Три из них показаны на рис. 8 [30]. Характер эмиссии разреженного однородного массива вертикально ориентированных УНТ (верхний рисунок) аналогичен тому, который наблюдается в случае индивидуальной УНТ. Это означает, что распределение потенциала электрического поля в окрестности наконечника каждой индивидуальной УНТ, образующей массив, не подвержено возмущающему воздействию соседних нанотрубок, так что полный ток эмиссии является результатом суммирования вкладов отдельных УНТ. В случае однородного массива плотно упакованных, вертикально ориентированных УНТ (средний рисунок) потенциал, образуемый вблизи наконечника каждой из нанотрубок, экранируется соседними нанотрубками, так что напряжённость электрического поля существенно зависит от плотности УНТ в массиве. Это приводит к немонокотонной зависимости плотности тока эмиссии от плотности УНТ в массиве. Указанная зависимость может быть определена на основании решения трёхмерного уравнения Лапласа для массивов различной плотности. Третий тип взаимного расположения УНТ в массиве, показанный на нижней части рис. 8, представляет собой неупорядоченную плёнку перепутанных между собой нанотрубок различной геометрии. Такой тип эмиттера весьма труден для анализа. Необходимо отметить, что эмиссионные свойства подобной плёнки определяются, главным образом, нанотрубками, выступающими из массива наружу. Поскольку число подобных эмиттеров относительно невелико, а характер их эмиссии весьма неустойчив и невоспроизводим, эмиттеры подобного типа характеризуются относительно невысоким уровнем плотности тока эмиссии, который определяется количеством и структурой наиболее

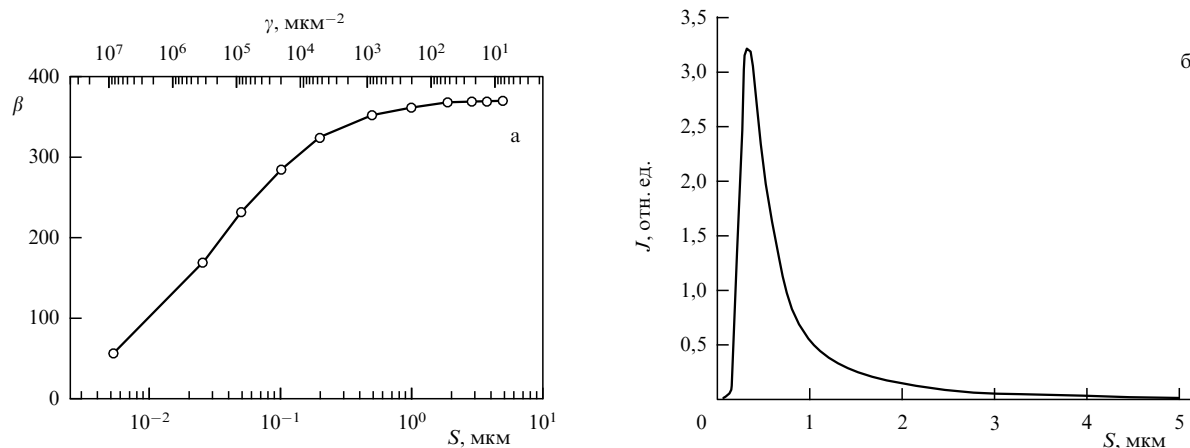


**Рис. 8.** Различные типы взаимного расположения УНТ в полевых эмиссионных катодах [30]: верх — массив низкой плотности, эмиссионное поведение которого соответствует эмиссии индивидуальной УНТ; середина — плотный массив вертикально ориентированных УНТ, для которого плотность тока эмиссии немонокотонным образом зависит от плотности массива; нижний рисунок — плёнка разупорядоченных, сильно запутанных УНТ, для которой плотность тока эмиссии определяется количеством и структурой наиболее сильно выступающих УНТ.

заметно выступающих УНТ. Таким образом, следует признать, что оптимальное взаимное расположение нанотрубок соответствует матрице вертикально ориентированных эмиттеров умеренной плотности, для которой эффект экранирования незначителен.

Модельные расчёты зависимости плотности тока эмиссии от среднего расстояния между нанотрубками в массиве были впервые выполнены авторами работы [92], которые на основании решения трёхмерного уравнения Лапласа провели вычисления потенциала электрического поля для массива вертикально ориентированных УНТ в зависимости от расстояния между ними. Это позволило авторам установить зависимость плотности тока эмиссии от среднего расстояния между УНТ и найти оптимальное значение этого расстояния, которое оказалось близким к удвоенной высоте нанотрубки. Данный результат несколько отличается от вывода, полученного в работе [46], где уравнение Лапласа решалось для двумерного массива одинаковых вертикально ориентированных УНТ диаметром 1 нм и высотой 1 мкм, имеющих плоскую вершину. Согласно этим расчётам, результаты которых представлены на рис. 9, оптимальное значение среднего расстояния между УНТ, обеспечивающее максимальную плотность тока, составляет примерно половину высоты нанотрубки.

Как показали последующие исследования [94, 95], различие в количественных выводах авторов работ [92, 93] обусловлено тем, что зависимость плотности тока эмиссии от расстояния между нанотрубками в массиве имеет различный вид при различных значениях приложенного напряжения. Это связано с нелинейным характером соотношения ФН (1), связывающего ток эмиссии и напряжение на промежутке. Тем самым форма указанной зависимости определяется величиной приложенного напряжения. Как правило, величина этого параметра в публикациях не приводится, что может привести к недоразумениям.



**Рис. 9.** Результаты решения уравнения Лапласа для двумерного массива одинаковых, вертикально ориентированных УНТ диаметром 1 нм и высотой 1 мкм, имеющих плоскую вершину [93]: (а) зависимость коэффициента усиления электрического поля УНТ, входящей в массив, от среднего расстояния между нанотрубками  $S$  и поверхностной плотности нанотрубок  $\gamma$ ; (б) зависимость плотности тока эмиссии массива УНТ от среднего расстояния между УНТ, вычисленная с учётом явления экранирования.

Более сложный характер экранирования наблюдается в весьма распространённом случае, когда эмиттер состоит не из изолированных УНТ, а из жгутов, каждый из которых включает в себя несколько десятков нанотрубок. Расчётное моделирование такой ситуации наталкивается на значительные вычислительные трудности, поэтому основным источником информации в этом случае является эксперимент. Детальные экспериментальные исследования явления усиления электрического поля катода, составленного из жгутов УНТ различного диаметра, при наличии эффекта экранирования выполнены в работе [96]. 320 индивидуальных, вертикально ориентированных жгутов высотой около 100 мкм и диаметром 120, 60, 30 и 15 мкм размещались регулярным образом на подложке размером  $3600 \times 3600$  мкм на расстоянии 200 мкм друг от друга. Нанотрубки выращивались на кремниевой подложке методом CVD в потоке  $H_2 + C_2H_2$  при температуре  $700^\circ\text{C}$  с использованием катализатора на основе железа. Диаметр жгута определялся размером частицы катализатора. Индивидуальные УНТ, образующие жгуты, имели диаметр 10–15 нм, состояли из 5–7 графитовых слоёв и располагались в среднем на расстоянии около 50 нм друг от друга. При исследовании эмиссионных свойств катода в качестве анода использовался цилиндрический вольфрамовый зонд диаметром 150 мкм с плоской вершиной. Тем самым площадь поверхности анода значительно превышала поперечное сечение любого жгута, однако размер анода оставался меньше расстояния между жгутами. Измерения эмиссионного тока производились при межэлектродном расстоянии 100 мкм. Результаты выполненных измерений указывают на сильную зависимость ВАХ эмиттера от диаметра жгута. Значения усреднённой по промежутку напряжённости электрического поля  $E_{i0}$  и  $E_{th}$ , обеспечивающие плотность тока эмиссии на уровне  $10 \text{ мкА см}^{-2}$  и  $10 \text{ мА см}^{-2}$  соответственно, приведены в табл. 3. Там же указаны значения коэффициента усиления электрического поля  $\beta$ , полученные в результате обработки вольт-амперных характеристик.

Как видно из представленных в таблице данных, чем меньше диаметр жгута, тем при меньшем значении приложенного напряжения наблюдается эмиссия. Интересно отметить, что приведённые значения коэф-

**Таблица 3.** Значения напряжённости электрического поля  $E_{i0}$  и  $E_{th}$  и коэффициента усиления электрического поля  $\beta$  [96]

Диаметр жгута, мкм	$E_{i0}$ , В мкм $^{-1}$	$E_{th}$ , В мкм $^{-1}$	$\beta$
400	6,7	11,6	602
120	5,6	8,7	639
60	4,1	7,9	1013
30	2,9	6,2	1726
15	1,6	2,5	2425

фициента усиления электрического поля примерно на два порядка превышают величину аспектного отношения жгута, однако в несколько раз меньше соответствующего значения для индивидуальной УНТ,  $\beta \approx 10000$ . Тем самым использование в качестве эмиттеров жгутов УНТ позволяет преодолеть одну из наиболее серьёзных проблем, связанных с электростатическим экранированием нанотрубок.

Ещё один эффективный подход к повышению коэффициента усиления электрического поля индивидуальных УНТ продемонстрирован авторами работы [97], которым удалось значительно улучшить эмиссионные характеристики катода на основе УНТ, вырастив на наконечниках многослойных УНТ большого диаметра однослойные либо тонкие многослойные нанотрубки. В качестве подложки использовалась пластина пористого кремния диаметром 5 см и толщиной 300 мкм, с удельным сопротивлением в диапазоне от 0,008 до 0,02 Ом см и диаметром пор 15–20 нм. На подложку наносился тонкий слой железа (10 нм), используемого в качестве катализатора. Контакт частиц катализатора с нанопорами обеспечивался в результате отжига образца при  $300^\circ\text{C}$  в течение 12 ч. Многослойные вертикально ориентированные УНТ длиной 55 мкм и диаметром 15–20 нм выращивались в течение 40 мин при  $700^\circ\text{C}$  в потоке ацетилена. С целью выращивания на вершинах многослойных УНТ трубок меньшего диаметра на эти вершины с помощью теневой маски напылялись частицы Fe-катализатора. Подготовленные таким образом образцы подложек с нанотрубками помещались в камеру CVD, где в течение 5 мин при температуре  $900^\circ\text{C}$  в потоке метана ( $1000 \text{ см}^3 \text{ мин}^{-1}$ ) и этилена ( $5 \text{ см}^3 \text{ мин}^{-1}$ ) выращивались однослойные и тонкие многослойные

нанотрубки высотой 10–15 мкм и диаметром от 2 до 10 нм.

Эмиссионные характеристики изготовленных катодов измерялись в диодной конфигурации при межэлектродном расстоянии 900 мкм и давлении остаточного газа  $\sim 10^{-6}$  торр. ВАХ катодов с эмиттерами из многослойных УНТ, а также многослойных УНТ с выращенными на них трубками меньшего диаметра хорошо соответствуют зависимости Фаулера–Нордгейма, однако ток эмиссии для двухступенчатых нанотрубок при фиксированном значении приложенного напряжения в десятки раз превышает соответствующее значение для исходных многослойных УНТ. Обработка эмиссионных характеристик, представленных в координатах Фаулера–Нордгейма, позволила заключить, что использование двухступенчатых эмиттеров приводит к повышению коэффициента усиления электрического поля с 8400 до 26200. Таким образом, изменение геометрии эмиттера открывает путь к повышению его рабочих характеристик.

### 3.2. Статистический разброс параметров УНТ

Как следует из результатов выполненного выше анализа, эмиссионные характеристики УНТ весьма чувствительны к их индивидуальным параметрам, таким как высота, диаметр, работа выхода и т.п. Естественный разброс в значениях этих параметров, обусловленный условиями синтеза и изменениями в процессе работы, приводит к заметным отклонениям вольт-амперных характеристик массива УНТ от зависимости ФН (1), присущей индивидуальному эмиттеру. Простой подход, иллюстрирующий влияние статистического разброса параметров УНТ на ВАХ катода, был развит в работе [98], в которой предполагается, что статистический разброс коэффициента усиления электрического поля индивидуальной УНТ  $\beta$  описывается нормальным распределением. При этом ВАХ индивидуальной УНТ подчиняется соотношению Фаулера–Нордгейма

$$J(E_0, \beta) = C_1 \beta^2 E_0^2 \exp \left( -\frac{C_2}{\beta E_0} \right),$$

в котором  $E_0$  — среднее по промежутку значение напряжённости электрического поля. В силу наличия статистического разброса параметра  $\beta$  величина напряжённости электрического поля вблизи наконечника УНТ также имеет разброс, учёт которого приводит к отличию вольт-амперной характеристики катода от зависимости ФН (1). Это отличие может быть описано на основании простой модели, основанной на предположении о нормальном распределении параметра  $\beta$ :

$$P(\beta) = \frac{1}{\Delta\beta\sqrt{\pi}} \exp \left[ -\frac{(\beta - \beta_0)^2}{\Delta\beta^2} \right]. \quad (19)$$

Здесь  $P(\beta)$  — плотность вероятности данного значения  $\beta$ ,  $\beta_0$  — среднее значение этого параметра,  $\Delta\beta$  — дисперсия. Плотность тока эмиссии представляется как результат статистического усреднения ВАХ индивидуальной УНТ (1) с учётом распределения вероятностей (19):

$$\begin{aligned} J &= \int_0^\infty P(\beta) J(\beta) d\beta = \\ &= \int_0^\infty \frac{C_1 E_0^2 \beta^2}{\Delta\beta\sqrt{\pi}} \exp \left[ -\frac{C_2}{\beta E_0} - \frac{(\beta - \beta_0)^2}{\Delta\beta^2} \right] d\beta. \end{aligned} \quad (20)$$

Данный интеграл легко вычисляется аналитически при условиях

$$\Delta\beta \ll \beta_0, \quad \frac{C_2}{E_0 \beta_0} \gg 1. \quad (21)$$

В этом случае, во-первых, нижний предел интегрирования может быть распространён до  $-\infty$ , во-вторых, плавная предэкспоненциальная зависимость в подынтегральном выражении может не учитываться на фоне резко меняющейся экспоненты, а в-третьих, первое слагаемое под знаком экспоненты может быть стандартным образом представлено в виде разложения

$$\frac{C_2}{\beta E_0} \approx \frac{C_2}{\beta_0 E_0} \left( 1 - \frac{\beta - \beta_0}{\beta_0} \right). \quad (22)$$

Вычисление интеграла (20) с учётом указанных упрощений приводит к следующему выражению:

$$J = C_1 E_0^2 \beta_0^2 \exp \left( -\frac{C_2}{\beta_0 E_0} + \frac{C_2^2 \Delta\beta^2}{4\beta_0^4 E_0^2} \right), \quad (23)$$

которое может рассматриваться как обобщенное соотношение Фаулера–Нордгейма. Полученное выражение представляет собой произведение двух сомножителей, первый из которых соответствует классическому соотношению ФН (1) и преобладает в области относительно высоких полей,

$$E_0 \gg \frac{C_2}{4\beta_0} \frac{\Delta\beta^2}{\beta_0^2}, \quad (24)$$

в то время как вклад второго сомножителя становится заметным при низких полях, удовлетворяющих обратному неравенству. Соотношение (23), выраженное в стандартных переменных Фаулера–Нордгейма, имеет следующий вид:

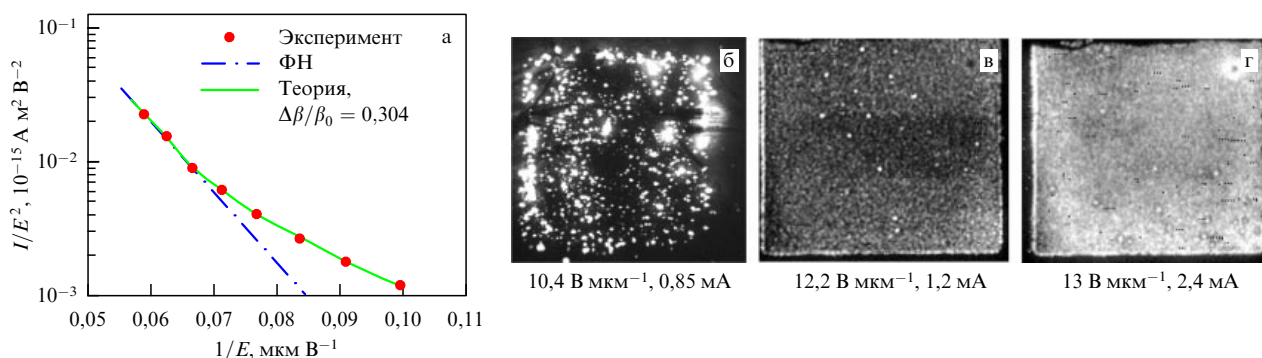
$$\ln \frac{J}{E_0^2} = \ln(C_1 \beta_0^2) - \frac{C_2}{\beta_0 E_0} + \frac{C_2^2 (\Delta\beta)^2}{4\beta_0^4 E_0^2}. \quad (25)$$

Правая часть этого соотношения содержит, наряду с линейной, также квадратичную зависимость от обратного значения напряжённости электрического поля.

Полученная зависимость (23) использовалась для обработки ВАХ полевых эмиссионных катодов на основе УНТ с целью определения степени однородности параметров индивидуальных эмиттеров. Типичная ВАХ подобного рода приведена в координатах Фаулера–Нордгейма на рис. 10а [99]. Как видно, в области относительно высоких полей эта зависимость представляет собой практически прямую линию, что согласуется с выражением ФН (1). В области низких полей наблюдается значительное отличие от выражения (1), которое обусловлено статистическим разбросом параметров УНТ. Измеренная зависимость согласуется с выражением (25) при  $\Delta\beta/\beta_0 = 0,304$ .

Как следует из результатов выполненного выше анализа, в силу естественной статистической неоднородности массива УНТ относительное количество нанотрубок, вносящих вклад в ток эмиссии, зависит от величины напряжённости электрического поля. При малых полях только небольшое число наиболее высоко выступающих





**Рис. 10.** Иллюстрация влияния статистического разброса параметров УНТ на рабочие характеристики полевого эмиссионного катода: (а) сравнение ВАХ Фаулера – Нордгейма (штрихпунктир) с результатом расчёта на основе обобщённого соотношения (23) (сплошная линия), а также с результатами измерений [99] (точки); (б)–(г) изображения распределения интенсивности свечения по поверхности люминофора, полученные при различных значениях напряжённости электрического поля и тока эмиссии [99].

УНТ, имеющих достаточно высокое значение коэффициента усиления электрического поля, может эмитировать электроны. По мере увеличения поля число таких УНТ возрастает, так что вклад в эмиссию способны вносить нанотрубки с умеренным значением коэффициента  $\beta$ . При очень высоких полях практически все УНТ вовлечены в эмиссию. Приведённые соображения нашли своё прямое экспериментальное подтверждение в работе [99], где в качестве источника эмиссии использовались однослойные УНТ, синтезированные в электродуговой камере объёмом 7 л при использовании катализатора на основе Ni/Cr [100]. При синтезе УНТ в качестве катода использовался цилиндрический графитовый стержень с заострённым концом диаметром 6 мм. В качестве расходимого анода использовалась сэндвич-структура, состоящая из двух графитовых стержней прямоугольного сечения ( $7 \times 3,5 \text{ мм}$ ), между которыми проложена фольга толщиной 0,2 мм из Ni/Cr в массовом отношении 80/20, играющая роль катализатора. Масса фольги составляет около 10 % от массы материала анода. Описанная структура анода обеспечивает однородное поступление катализатора в область газоразрядной плазмы. Разряд постоянного тока осуществлялся при давлении He 700 торр, токе 60 А, напряжении 29–30 В и межэлектродном расстоянии 4 мм. Установка оснащена устройствами автоматической стабилизации напряжения и межэлектродного зазора. Скорость термического распыления материала анода составляла около  $1 \text{ г ч}^{-1}$ .

В результате длительного горения разрядного тока стенки разрядной камеры покрывались материалом, содержащим однослойные УНТ. Этот материал имел слоистую тканеподобную структуру с пористостью на уровне 90 %. Он легко отделялся от стенок камеры и сохранял свою стабильность по отношению к лёгким механическим воздействиям. Скорость роста данного слоя составляла примерно  $0,1 \text{ мм ч}^{-1}$ . Полученный материал исследовался методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), просвечивающей электронной микроскопии и термогравиметрии. Помимо этого, образец подвергался кислотной обработке. Исследования показали, что синтезированные образцы содержали однослойные УНТ длиной до 5 мкм и диаметром от 1,2 до 1,5 нм с максимумом распределения около 1,24 нм. Нанотрубки объединены в жгуты диаметром около 10 нм, содержащие порядка 100 индивидуальных УНТ. Материал сильно загрязнён углеродными наночасти-

цами и частицами металлического катализатора, большая часть которых может быть удалена в результате термообработки в среде кислорода либо на воздухе.

Образцы сажи, содержащей УНТ, использовались для изготовления полевого эмиссионного катода. С этой целью сажа отжигалась на воздухе при  $600^\circ\text{C}$ , после чего измельчалась в агатовой ступке. Полученный таким образом мелко диспергированный порошок использовался для получения суспензии на основе  $\text{CCl}_4$ . Эта суспензия наносилась на кремниевую либо медную подложку площадью  $1 \times 1 \text{ см}$  и просушивалась при комнатной температуре. Полученные таким образом плёнки однослойных УНТ обладали адгезией, достаточной для проведения эмиссионных измерений.

Эмиссионные характеристики изготовленных по вышеописанной методике катодов измерялись в работе [99] с помощью широкоапертурного диодного устройства, в котором в качестве анода использовалась стеклянная пластинка, покрытая люминофором и проводящим слоем на основе оксида индия–олова (ИТО). Измерения проводились при межэлектродном расстоянии 500 мкм и остаточном давлении газа ниже  $10^{-6}$  торр. К промежутку прикладывалось импульсное напряжение до 9 кВ с длительностью импульса 100 мкс и частотой повторения 50 Гц. Распределение плотности тока эмиссии по поверхности анода вызывало соответствующее свечение люминофора, которое фотографировалось и записывалось. Следует отметить высокую чувствительность характера эмиссии к толщине слоя сажи на подложке. Так, при толщине слоя сажи свыше 0,3 мм эмиссия вообще не наблюдалась.

Типичная вольт-амперная характеристика катода показана на рис. 10а в координатах Фаулера–Нордгейма. Наблюдаемое при низких полях ( $E \leq 10 \text{ В мкВ}^{-1}$ ) отклонение полученной зависимости от функции Фаулера–Нордгейма обсуждалось выше и связано со статистическим разбросом параметров индивидуальных УНТ, в силу которого при низких полях вклад в эмиссию вносит лишь небольшое количество нанотрубок, выступающих из массива. Этот эффект находит своё прямое подтверждение при сравнении представленных на рис. 10б–г распределений интенсивности свечения по поверхности люминофора, которые получены при различных значениях приложенного напряжения. Как видно, увеличение напряжённости электрического поля приводит не только к увеличению яркости свечения

**Таблица 4.** Относительный разброс значений коэффициента усиления электрического поля  $\Delta\beta/\beta$ , определённый на основании обработки экспериментальных данных для полевых эмиссионных катодов на основе УНТ [98]

Тип УНТ	Диаметр, нм	Плотность эмиттеров, см <sup>-2</sup>	Межэлектродное расстояние, мм	$\Delta\beta/\beta$	Диапазон напряжений, кВ	Диапазон токов, мкА	Литература
Однослойные	5	$10^5$	5–20	0,24	5–15	$10^{-4}$ – $10^2$	[101]
Однослойные	1–2	$10^5$	0,006	0,16	0,01–0,02	$10^{-4}$ – $10^2$	[102]
		$10^5$	0,002	0,105	0,02–0,07	0,1–5	[103]
Однослойные	1,2		0,25	0,103	0,2–0,4	$10^{-6}$ –1	[104]
Многослойные	25		0,25	0,13	0,4–0,7	$10^{-6}$ –0,1	[104]
Многослойные	20		1	0,18	0,02–0,04	0,1–5	[105]
Однослойные	1–1,5		0,5	0,304	0,1–9	$10^{-2}$ – $10^2$	[98]

люминофора, но также к увеличению площади светящейся поверхности.

Полученная взаимосвязь формы вольт-амперной характеристики катода на основе УНТ с относительным разбросом параметров индивидуальных эмиттеров позволяет определить степень неоднородности массива УНТ посредством обработки ВАХ. Результаты такой обработки, выполненной для нескольких измеренных различными авторами ВАХ полевых эмиссионных катодов на основе УНТ, показаны в табл. 4. Как видно, величина относительного разброса параметра  $\Delta\beta$ , определённая на основании обработки различных измерений, изменяется в диапазоне  $\Delta\beta/\beta = 0,1$ – $0,3$ . Учитывая резкую экспоненциальную зависимость тока эмиссии от этого параметра, можно заключить, что используемые катоды характеризуются весьма высокой степенью поверхностной неоднородности. С другой стороны, установленная выше взаимосвязь между степенью неоднородности катода и видом его ВАХ может быть использована для контроля качества поверхности, покрытой УНТ, не обязательно предназначенной для полевой эмиссии.

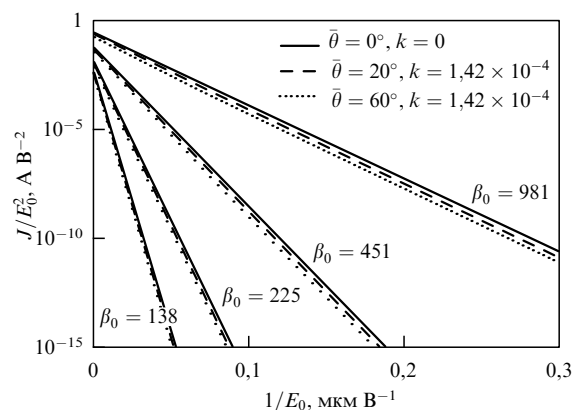
Статистический разброс эмиссионных свойств индивидуальных УНТ, составляющих катод, может быть связан не только с различием их геометрических параметров, но также с различным значением угла наклона нанотрубок относительно поверхности подложки. В этом случае, как показано в разделе 2.7 [49] (см. (18) и рис. 7), различным значениям угла наклона соответствуют различные значения коэффициента усиления электрического поля, характеризующие индивидуальные УНТ. Это может привести к отклонению ВАХ катода от зависимости Фаулера–Нордгейма, причём степень отклонения определяется как степень разброса углов ориентации УНТ, так и средним значением этого параметра.

Вольт-амперные характеристики катода на основе УНТ с учётом статистического разброса нанотрубок по углам наклона вычислялись в работе [49]. При этом использовались приведённые в разделе 2.7 зависимости коэффициента усиления электрического поля от угла наклона нанотрубки. Предполагалось, что распределение УНТ по углам ориентации соответствует функции Пуассона

$$dP(\theta) = A \frac{d\theta}{\theta} \exp\left(-\frac{\theta}{\bar{\theta}}\right), \quad (26)$$

где  $\bar{\theta}$  представляет среднее значение угла наклона, а множитель

$$A = \left[ \int_0^{90^\circ} \frac{d\theta}{\theta} \exp\left(-\frac{\theta}{\bar{\theta}}\right) \right]^{-1} = \left[ 1 - \exp\left(-\frac{90^\circ}{\bar{\theta}}\right) \right]^{-1} \quad (27)$$



**Рис. 11.** Вольт-амперные характеристики катода на основе УНТ, вычисленные с учётом наклона нанотрубок в соответствии с выражением (11) [49]. Случай без учёта наклона соответствует  $\bar{\theta} = 0$ .

определяется на основании нормировочного соотношения

$$\int_0^{90^\circ} dP(\theta) = \int_0^{90^\circ} \frac{A}{\theta} \exp\left(-\frac{\theta}{\bar{\theta}}\right) d\theta = 1. \quad (28)$$

Если среднее значение угла наклона невелико ( $\bar{\theta} \ll 1$ ), то величина множителя  $A$  близка к единице. Так,  $A(\bar{\theta} = 20^\circ) = 1,011$ . Плотность тока, эмитируемого массивом УНТ со случайно распределёнными значениями угла наклона, определяется очевидным интегралом

$$J = \int_0^{90^\circ} I_{FN}(E) N dP(\theta) = \int_0^{90^\circ} I_{FN}(E_0 \beta_0 (1 - k\theta^2)) \frac{SN}{\theta} \exp\left(-\frac{\theta}{\bar{\theta}}\right) d\theta. \quad (29)$$

Здесь  $I_{FN}(E)$  — ток эмиссии индивидуальной УНТ, значение которого определяется соотношением Фаулера–Нордгейма (1) с учётом зависимости (18) коэффициента усиления электрического поля от угла наклона  $\theta$  и случайного распределения УНТ по углам наклона (28),  $N$  — число нанотрубок, приходящихся на единицу площади эмиттера.

Результаты расчёта ВАХ катода с учётом разброса УНТ по углам ориентации, выполненного на основании соотношения (29) для различных средних значений этого параметра, приведены на рис. 11. Как видно, даже для больших значений  $\bar{\theta} = 60^\circ$  отклонение этой характеристики от зависимости Фаулера–Нордгейма относительно невелико по сравнению с тем, которое связано со

статистическим разбросом геометрических параметров УНТ (ср. рис. 10а).

#### 4. Катоды на основе УНТ и их применения

##### 4.1. Максимальная плотность тока эмиссии

Максимально достижимое значение плотности тока эмиссии катода на основе УНТ может быть грубо оценено на основании следующих соображений. Максимальная плотность нанотрубок на подложке ограничена эффектами экранирования, в соответствии с чем оптимальное расстояние между УНТ в массиве составляет величину порядка высоты УНТ. Так, для массива УНТ высотой 1 мкм оптимальная плотность эмиттеров порядка  $10^8 \text{ см}^{-2}$ . Максимально достижимый ток эмиссии индивидуальной УНТ ограничен тепловыми эффектами и составляет порядка 1 мкА. Отсюда следует, что максимально достижимая плотность тока эмиссии катода на основе УНТ должна достигать  $100 \text{ А см}^{-2}$ . В действительности столь высокие значения плотности тока эмиссии вряд ли можно получить в стационарных условиях для катодов большой площади. В качестве основных причин такого противоречия следует назвать в первую очередь нарушение однородного характера распределения УНТ по поверхности катода, а также невысокую степень вертикальной ориентации нанотрубок. В силу этих факторов весомый вклад в полный ток эмиссии обусловлен лишь теми немногочисленными УНТ, которые выступают на фоне массива и обладают максимальным значением коэффициента усиления электрического поля. Кроме того, в плотном массиве УНТ затруднён теплоотвод, поэтому тепловые ограничения тока эмиссии возникают при существенно более низких токах, чем это имеет место в случае индивидуальных изолированных УНТ. Отсюда следует, что максимально достижимое значение плотности тока эмиссии может быть получено только в результате тщательного приготвления катода с обеспечением высокой степени поверхностной однородности и вертикальной ориентации УНТ. В связи с этим максимальное значение плотности тока эмиссии, достигнутое во многих публикациях, заметно уступает результатам выполненной выше оценки. Далее будут проанализированы системы, в которых плотность тока эмиссии превышает  $1 \text{ А см}^{-2}$ .

Эмиссия с плотностью тока порядка нескольких ампер на квадратный сантиметр описана во многих публикациях последних лет (см., например, [106–109]). Так, в работе [106] описана процедура изготовления и испытания катода с плотностью тока эмиссии до  $2,8 \text{ А см}^{-2}$ . Для выращивания вертикально ориентированных жгутов УНТ использовался метод CVD, совмещённый с фотолитографическим нанесением частиц катализатора. На участки подложки из нержавеющей стали диаметром 50 мкм при комнатной температуре с помощью фотолитографии и электронно-лучевого напыления наносились частицы Fe диаметром 1 нм и Al (10 нм). Полученные образцы отжигались в течение 1 ч, далее проводился CVD-процесс при температуре  $650^\circ\text{C}$  и давлении 4,5 торр. В качестве рабочего газа использовалась смесь  $\text{C}_2\text{H}_2$  и He в отношении 1 : 4, прокачиваемая со скоростью  $100 \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$  (в пересчёте на нормальное давление). В результате такой процедуры выросло пять жгутов, состоящих из многослойных УНТ с внут-

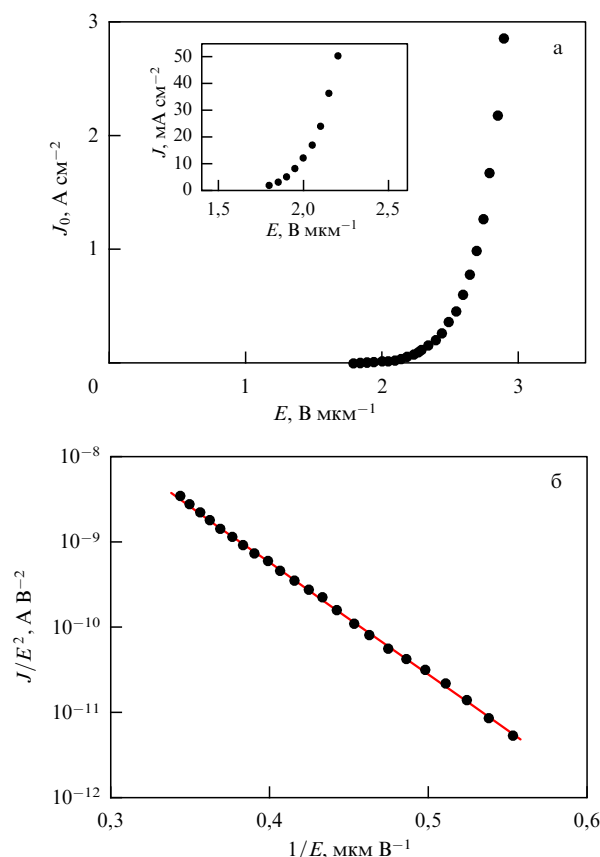


Рис. 12. Эмиссионные характеристики жгута ориентированных УНТ: (а) координаты  $J$ – $E$ , (б) координаты Фаулера – Нордгейма [106].

ренним диаметром около 4 нм и внешним диаметром около 9 нм. Жгуты располагались на расстоянии 3 мм друг от друга. Диаметр каждого из жгутов составлял 50 мкм, а высота составляла около 70 мкм. Плотность УНТ в жгутах была около  $10^{10} \text{ см}^{-2}$ . Эмиссионные свойства полученного таким образом катода исследовались в условиях вакуума при давлении  $10^{-7} \text{ Па}$ .

Эмиссионная вольт-амперная характеристика жгута показана на рис. 12. На вставке приведена увеличенная часть этой зависимости, соответствующая значениям плотности тока  $J$  ниже  $50 \text{ мА см}^{-2}$ . Плотность тока эмиссии определялась в результате деления величины измеренного тока на полную площадь поперечного сечения пяти жгутов ( $1,96 \times 10^{-5} \text{ см}^2$ ). Пороговое значение напряжённости электрического поля  $E_{\text{th}}$ , обеспечивающей плотность тока  $J = 10 \text{ мА см}^{-2}$ , составляет  $2,0 \text{ В мкм}^{-1}$ . При  $E = 2,9 \text{ В мкм}^{-1}$  достигается значение  $J = 2,8 \text{ А см}^{-2}$ . Вольт-амперная характеристика хорошо согласуется с зависимостью ФН, что указывает на полевую природу наблюдаемой эмиссии. Обработка этой зависимости в предположении, что работа выхода электрона для УНТ составляет 5 эВ, даёт оценку коэффициента усиления электрического поля  $\beta \approx 2500$ . Стабильность эмиссионных свойств эмиттера исследовалась в условиях высокого вакуума при напряжённости электрического поля  $2,4 \text{ В мкм}^{-1}$ . Измерения показали, что ток эмиссии в расчёте на один жгут оставался стабильным в течение 200 ч на уровне 3 мкА, что соответствует значению плотности тока  $J = 150 \text{ мА см}^{-2}$ .

Результаты численного анализа [106] указывают на неоднородный характер распределения электрического

поля по торцевой поверхности жгута. Значение поля на периферии поперечного сечения жгута существенно превышает величину этого параметра в центральной области. Так, при приложенном напряжении 2400 В, соответствующем среднему значению напряжённости электрического поля  $2,4 \text{ В мкм}^{-1}$ , поле на периферийном участке торцевой поверхности жгута составляет  $15 \text{ В мкм}^{-1}$ , в то время как значение этого параметра в центральной части поперечного сечения составляет  $4,2 \text{ В мкм}^{-1}$ . Отсюда следует, что основным источником эмиссии служит периферийная область жгута, вклад которой определяет высокую плотность тока эмиссии. Предполагая, что эмиссия обусловлена вкладом только тех УНТ, которые составляют внешнюю поверхность жгута, и оценивая на основании геометрических параметров жгута число таких нанотрубок в  $\approx 1600$ , получаем ток эмиссии в расчёте на одну УНТ около  $2 \text{ нА}$  [106]. Это значение примерно на три порядка ниже величины предельного тока эмиссии, ограниченной явлением тепловой неустойчивости.

Стабильность эмиссионных характеристик жгута по отношению к окружающей атмосфере исследовалась при остаточном давлении кислорода  $5 \times 10^{-7}$  торр, напряжённости электрического поля  $E = 2,2 \text{ В мкм}^{-1}$  и плотности тока эмиссии  $J = 30 \text{ мА см}^{-2}$ . Измерения показали, что в результате 40 ч работы ток эмиссии снизился примерно до 5 % от своего начального значения. Однако в результате последующей термообработки в условиях вакуума при температуре  $150^\circ\text{C}$  ток эмиссии полностью восстановился. Это указывает на сохранение структуры УНТ при воздействии кислорода.

Ещё более высокая плотность тока эмиссии была достигнута авторами работы [107], которые установили, что для получения однородных массивов вертикально ориентированных УНТ с высокой степенью адгезии УНТ к подложке необходимо уделить особое внимание структуре поверхности подложки. С этой целью была разработана оригинальная процедура изготовления катода. Согласно этой процедуре, получившей название "метод сэндвича", на очищенной кремниевой подложке методом фотолитографии формируется матрица из углублений шириной  $3,5 \text{ мкм}$  и расстоянием между центрами  $10 \text{ мкм}$ . Затем на подложку наносятся последовательно

тонкие слои никеля ( $\sim 150 \text{ нм}$ ), алюминия ( $\sim 2 \text{ нм}$ ) и железа ( $\sim 2 \text{ нм}$ ). Далее на кремниевую подложку с напылёнными участками катализатора накладывается другая подложка, покрытая сплошными слоями катализатора аналогичного состава. По окончании процедуры синтеза УНТ вторая подложка удаляется. Синтез УНТ проводится в плазменном ВЧ-реакторе, работающем на частоте  $2,45 \text{ ГГц}$  при мощности питания на уровне  $1 \text{ кВт}$ , температуре  $600^\circ\text{C}$  и давлении  $25 \text{ мбар}$ . В качестве рабочих газов использовалась смесь  $\text{CH}_4 + \text{H}_2$  в отношении  $1:9$ , прокачиваемая со скоростью  $200 \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$  (в пересчёте на нормальные условия). Температура смеси поддерживалась с помощью независимого ВЧ-нагревателя. Полученные образцы эмиттера анализировались с помощью сканирующего и просвечивающего электронных микроскопов.

В результате описанной процедуры были синтезированы массивы многослойных УНТ размером около  $3,5 \times 3,5 \text{ мкм}$ , расположенные на расстоянии около  $10 \text{ мкм}$  друг от друга. Нанотрубки, составляющие массивы, отличаются высоким уровнем однородности по высоте и диаметру, что определяет высокие эмиссионные характеристики эмиттера. Благодаря наличию тонкого буферного слоя Ni между УНТ и подложкой обеспечивается хорошее механическое сцепление основания УНТ с материалом подложки, а также достаточно надёжный электрический контакт. Для улучшения эмиссионных характеристик катода массив УНТ в течение 3 мин подвергался обработке ВЧ-плазмой кислорода при напряжении смещения  $-300 \text{ В}$ . Благодаря этой обработке расстояние между нанотрубками в массивах увеличивалось, что способствовало снижению эффекта экранирования.

Эмиссионные характеристики катода исследовались в условиях вакуума при остаточном давлении  $8 \times 10^{-9}$  мбар и межэлектродном расстоянии  $300 \text{ мкм}$ ; при токах эмиссии выше  $15 \text{ мА}$  давление возрастало до  $5 \times 10^{-7}$  мбар. В качестве анода использовалась пластинка из тантала диаметром  $5 \text{ мм}$ . Результаты измерений показаны на рис. 13. Кривая 4 на рис. 13а относится к массиву, используемому без плазменной обработки. Кривые 1–3 представляют собой ВАХ обработанных массивов, измеренные в различные дни. Дальнейшее

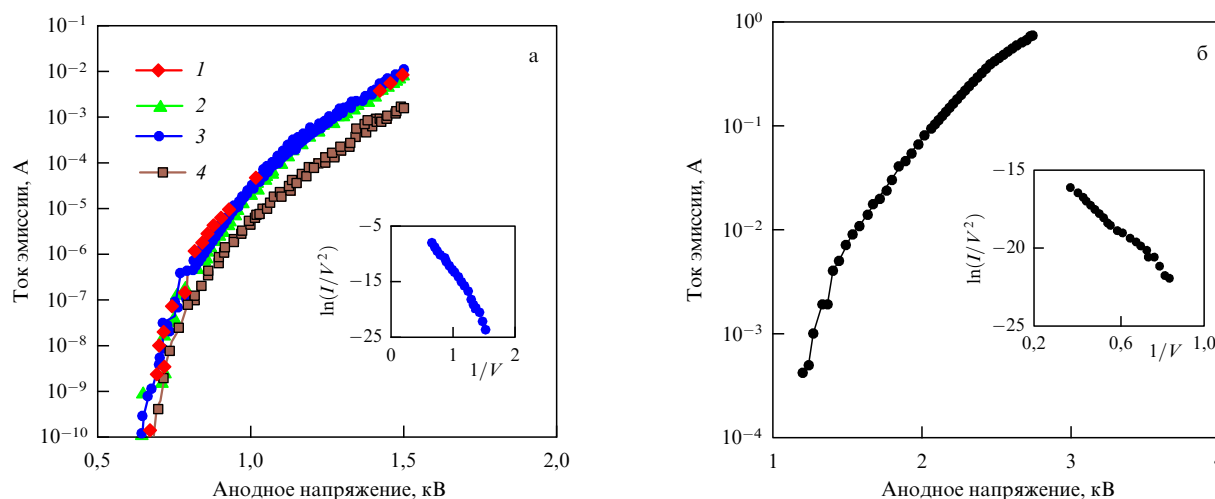


Рис. 13. Эмиссионные характеристики массивов многослойных УНТ, выращенных методом "сэндвича" [107]: (а) режим постоянного тока; (б) импульсный режим.

увеличение анодного напряжения (свыше 1500 В) сопровождалось резким нагревом и красным свечением поверхности анода. В связи с этим для получения высоких плотностей тока эмиссии использовался импульсный режим с частотой повторения импульсов 100 Гц и длительностью импульсов 10 мкс (скважность 0,1 %).

Как видно из зависимости, представленной на рис. 13б и отражающей импульсный режим работы катода, при напряжении 2,89 кВ ток эмиссии достигает значения около  $3,55 \text{ А см}^{-2}$ . С учётом неполного покрытия поверхности подложки массивами УНТ (степень покрытия составляет 12,25 %), реальное значение плотности тока эмиссии достигает  $28,9 \text{ А см}^{-2}$ . Измерения показывают, что ток эмиссии на уровне 500 мА в импульсном режиме сохраняет свою стабильность в течение 20 ч. Столь высокие показатели обусловлены удачной конструкцией катода, которой присущи высокая степень однородности и хорошая адгезия УНТ к подложке.

Описанный подход к синтезу массивов УНТ с высокой степенью вертикальной ориентации нашёл своё дальнейшее развитие в работе [108], где продемонстрированы хорошие эмиссионные свойства таких массивов. В качестве подложки использовалась кремниевая пластина, которая для предотвращения химической реакции катализатора с подложкой покрывалась диффузионным барьерным слоем нитрида титана (TiN). Затем на слой TiN напылялась плёнка никеля толщиной 500 нм, играющая роль второго каталитического слоя, поглощающего ионы  $\text{CH}_x^+$  и радикалы  $\text{CH}_x$  и образующего буферную прослойку между УНТ и подложкой. Поверх слоя Ni наносился слой алюминия толщиной  $\sim 2 \text{ нм}$ , препятствующий миграции и агрегации наночастиц катализатора. После обработки полученного сэндвича СВЧ-плазмой (2,45 ГГц) слой алюминия покрывался слоем железа толщиной 2 нм, который играл роль катализатора при росте УНТ. Описанная последовательность операций выполнялась при остаточном давлении  $5 \times 10^{-5}$  мбар, а после её завершения и до начала CVD-процесса к подложке не допускался атмосферный воздух.

Нанотрубки выращивались методом плазменного CVD с использованием плазмы СВЧ-разряда на частоте 2,45 ГГц. Процесс проводился при мощности разряда около 1 кВт, давлении смеси  $\text{H}_2 + \text{CH}_4$  (9 : 1) 25 мбар и скорости прокачки смеси, приведённой к нормальным условиям,  $200 \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ . Температура роста, равная  $600^\circ\text{C}$ , устанавливалась с помощью ВЧ-нагревателя на основе газового разряда в водороде. Хотя на воздухе происходило частичное окисление катализатора, обработки образцов в течение 20 мин в плазме водорода было достаточно для восстановления оксидов Ni и Fe.

Наблюдения, выполненные с помощью сканирующего и просвечивающего электронных микроскопов, указывают на высокую степень однородности распределения эмиттеров по подложке. Диаметр каждого из эмиттеров, состоящих из большого количества многослойных УНТ, составлял около 40 мкм, а расстояние между эмиттерами было 100 мкм. Высота нанотрубок зависела от условий роста и обычно составляла  $\sim 6 \text{ мкм}$ , что соответствует скорости роста около  $2 \text{ мкм мин}^{-1}$ . С целью уменьшения плотности УНТ на подложке с тем чтобы снизить нежелательный эффект экранирования массивы нанотрубок подвергались обработке плазмой ВЧ-разряда в кислороде. Обработка проводилась при напряжении смещения  $-600 \text{ В}$ , мощности ВЧ-разряда

600 Вт, остаточном давлении  $4 \times 10^{-4}$  мбар и скорости прокачивания кислорода, приведённой к нормальным условиям,  $8 \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ . Наблюдения показывают, что, хотя в результате подобной обработки плотность УНТ заметно снизилась, вертикальная ориентация УНТ и степень их адгезии к поверхности подложки существенно не изменились.

Эмиссионные характеристики полученных образцов УНТ исследовались в вакуумной камере в диодном режиме при межэлектродном расстоянии 250 мкм, остаточном давлении менее  $2 \times 10^{-7}$  мбар и диапазоне изменения приложенного напряжения 0–3 кВ. В качестве анода использовалась танталовая пластинка, мало чувствительная к электронной бомбардировке. Измерения показали, что пороговое значение средней по промежутку напряжённости электрического поля, обеспечивающее плотность тока эмиссии на уровне  $10^{-6} \text{ А см}^{-2}$ , составило около  $3,9 \text{ В мкм}^{-1}$ . При напряжении на аноде 2,8 кВ ток эмиссии составил 20 мА, что с учётом полной площади поверхности катода  $1 \text{ мм}^2$  соответствует плотности тока эмиссии около  $2 \text{ А см}^{-2}$ . Полученное на основании обработки ВАХ значение коэффициента усиления электрического поля составило  $\beta = 890$ .

Ещё один подход к изготовлению полевого эмиттера большой площади, характеризуемого высоким током эмиссии в импульсном режиме, был продемонстрирован в серии работ [110–113]. В этом случае в качестве источников эмиссии использовались многослойные УНТ диаметром около 30 нм, синтезированные методом термического CVD. Очищенные УНТ в смеси с органической связкой в течение часа подвергались ультразвуковой обработке, что приводило к образованию мелкодисперсной пасты. Эта паста наносилась на кремниевую подложку диаметром 5 см и просушивалась в течение 20 мин при температуре  $80^\circ\text{C}$  в среде азота. Таким образом, плёнка, покрывающая подложку, содержала нанотрубки с произвольной ориентацией относительно поверхности подложки.

Эмиссионные свойства полученного таким образом катода исследовались в диодной конфигурации при остаточном давлении  $10^{-3}$  Па в режиме однократных и двукратных импульсов [110]. В случае однократных импульсов величина напряжения, прикладываемого к межэлектродному промежутку длиной 98 мм, составляла  $\sim 1,64 \text{ МВ}$  при длительности импульса  $\sim 100 \text{ нс}$ . В режиме двойных импульсов напряжение на промежутке длиной 65 мм составляло  $\sim 1 \text{ МВ}$  при длительности каждого импульса  $\sim 100 \text{ нс}$  и интервале между импульсами 400 нс. В режиме однократных импульсов максимальное значение наблюдаемого тока эмиссии достигалось при средней по промежутку напряжённости электрического поля  $16,7 \text{ В мкм}^{-1}$  и составило 1,95 кА, что соответствует плотности тока эмиссии  $99 \text{ А см}^{-2}$ .

В режиме двукратных импульсов ток эмиссии во время второго импульса существенно превышал соответствующее значение во время первого импульса. Максимальный ток эмиссии наблюдался при напряжении 1 кВ и составил 5,25 кА, что соответствует плотности тока эмиссии  $267 \text{ А см}^{-2}$  при средней по промежутку напряжённости электрического поля  $15,4 \text{ В мкм}^{-1}$ . Причиной существенного увеличения тока эмиссии во втором импульсе по отношению к первому является образование плазменного слоя вблизи поверхности подложки в результате воздействия первого импульса напряжения.



Наличие плазменного слоя изменяет распределение электрического поля в окрестности подложки и эффективно уменьшает величину межэлектродного расстояния, что приводит к увеличению напряжённости электрического поля во втором импульсе.

Описанный подход [110] получил своё дальнейшее развитие в работе [111], где при среднем (по промежутку) значении напряжённости электрического поля  $16,7 \text{ В мкм}^{-1}$  была получена плотность тока эмиссии  $344 \text{ А см}^{-2}$ . В этом случае толщина плёнки, содержащей многослойные УНТ диаметром 30 нм, составляла 2 мкм. Эта плёнка получалась в результате высушивания смеси очищенных УНТ (1 г) с органическим растворителем (32 г), состоящим из этилцеллюлозы, терпинеола и этанола в массовом отношении (1 : 100 : 230). Эмиссионные свойства полученного таким образом катода исследовались в импульсном режиме в условиях вакуума ( $\sim 10^{-3} \text{ Па}$ ). Анод представлял собой полый цилиндр диаметром 60 см. Измерения проводились для двух типов импульсов приложенного напряжения. В первом случае (высоковольтный режим) напряжение на промежутке размером 98 мм составляло  $\sim 1,64 \text{ МВ}$  при длительности импульса  $\sim 100 \text{ нс}$ . Во втором случае (низковольтный режим) напряжение на промежутке длиной 65 мм было  $\sim 0,74 \text{ МВ}$  при длительности импульса  $\sim 100 \text{ нс}$ . Временной интервал между последовательными импульсами составлял 120 с, что исключало их влияние друг на друга.

Наблюдения, выполненные с помощью электронного микроскопа, показывают, что на поверхности плёнки имеется значительное количество вертикально ориентированных УНТ высотой 2–3 мкм, отстоящих друг от друга на расстоянии около 1 мкм. Распределение УНТ по поверхности отличается высокой степенью однородности. Некоторое количество нанотрубок может быть удалено с поверхности плёнки с помощью липкой ленты (скотча). В результате импульса эмиссии внешний вид плёнки УНТ заметно изменяется: на поверхности подложки появляются углубления, в то время как многие вертикально стоявшие нанотрубки исчезают. По мере роста числа импульсов плотность тока эмиссии снижается. Максимальное значение этого параметра достигнуто в первом высоковольтном импульсе; при напряжении 1,64 МВ на промежутке длиной 98 мм наблюдался ток эмиссии 6,75 кА. Это соответствует плотности тока эмиссии  $344 \text{ А см}^{-2}$  при средней по промежутку напряжённости электрического поля  $16,7 \text{ В мкм}^{-1}$ . В описанном режиме катод способен выдержать до 110 импульсов. Максимальное значение тока эмиссии в низковольтном режиме достигалось при напряжении 0,74 МВ и составило 0,98 кА, что соответствует плотности тока эмиссии  $50 \text{ А см}^{-2}$  при среднем значении напряжённости электрического поля  $11,4 \text{ В мкм}^{-1}$ . В этом режиме катод выдерживает до 90 импульсов.

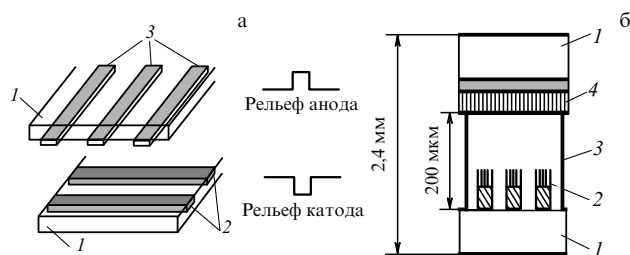
В качестве механизма, объясняющего столь высокие значения тока эмиссии в описанных экспериментах, авторы привлекают явление взрывной эмиссии электронов [114, 115], согласно которому усиление электрического поля вблизи наконечников УНТ способствует холодной полевой эмиссии электронов. Джоулев нагрев УНТ приводит к быстрому переходу автоэлектронной эмиссии в термоэлектронную, которая сопровождается образованием на поверхности катода плазменного слоя. Этот слой и является основным источником электронов.

#### 4.2. Дисплеи на основе холодной полевой эмиссии

Одно из наиболее перспективных применений холодных полевых катодов на основе УНТ связано с разработкой дисплеев. Впервые дисплеи на основе холодной полевой эмиссии были продемонстрированы десятки лет назад с использованием так называемой конфигурации Шпиндта [116, 117]. Преимущества использования катодов на основе УНТ по сравнению с такими системами заключаются в относительно низком напряжении питания, которое обусловлено высоким значением коэффициента усиления электрического поля нанотрубками. Кроме того, устройства с катодами на основе УНТ благодаря относительно низкому значению приложенного напряжения (порядка 1 кВ) работают при малых межэлектродных расстояниях, что определяет их миниатюрные поперечные размеры и низкий уровень потребляемой энергии. Благодаря высокой термической и химической стабильности УНТ срок службы таких приборов не имеет принципиальных ограничений. Ещё одно преимущество УНТ над традиционно используемыми кремнием и молибденом в качестве материалов для холодных полевых эмиттеров связано с относительной простотой изготовления таких эмиттеров и их механической стабильностью. Человеческое зрение обладает высокой чувствительностью и способно реагировать на снижение рабочих характеристик даже единичного пикселя, составляющего изображение. Отсюда следует, что время жизни каждого пикселя должно быть не менее нескольких лет. Катоды на основе УНТ способны удовлетворить этому жёсткому требованию.

На разработку дисплеев с холодными полевыми катодами на основе УНТ направлены усилия многих научных коллективов. В частности, компания Самсунг представила прототип телевизионного экрана с диагональю 38", работающего на таком принципе [118]. Принципиальный подход к изготовлению плоского дисплея с катодом на основе УНТ описан в одной из первых публикаций на эту тему [119]. В этом случае поперечный размер экрана составлял 1 см. Соединённые в жгуты многослойные УНТ были синтезированы стандартным электродуговым методом, после чего они диспергировались в метаноле и подвергались термообработке на воздухе при  $700^\circ\text{C}$ , что способствовало удалению загрязнений и приводило к повышению содержания УНТ в образце до 80 %. Некоторые из УНТ имели открытые концы, другие заканчивались коническими наконечниками с радиусом кривизны около 2 нм.

Схема дисплея [119] представлена на рис. 14. В качестве катода использовалась стеклянная пластина, в которой с помощью плавиковой кислоты протравливались микроканалы шириной 200 мкм, глубиной 100 мкм и расстоянием между каналами 300 мкм. В эти микроканалы помещались полоски эпоксидной смолы, содержащей до 50 об. % УНТ. Поверхностная плотность УНТ составляла около  $2 \text{ мкм}^{-2}$ . В качестве анода использовалась аналогичная стеклянная пластина, заполненная полосками люминофора шириной 200 мкм и длиной 300 мкм. Межэлектродное расстояние составляло 30 мкм. Полоски, содержащие УНТ, были ориентированы перпендикулярно полоскам люминофора, так что в местах их пересечения образовывались индивидуальные пиксели. Общее число таких пикселей на эмиттере площадью  $1 \times 1 \text{ см}$  составило 16. Эмиссионные вольт-амперные характеристики, измеренные неза-



**Рис. 14.** Принципиальные схемы плоских дисплеев с катодами на основе УНТ. (а) Прототипная модель [119]: 1 — стеклянные пластины; 2 — полоски эпоксидной смолы, содержащей УНТ; 3 — полоски люминофора. (б) Цветной дисплей с размерами  $132 \times 113 \times 2,4$  мм [120]: 1 — стеклянные пластины толщиной 1,1 мм; 2 — матрица УНТ на металлической подложке; 3 — разделяющие пластины; 4 — матрица люминофора.

висимо для каждого пикселя при давлении  $10^{-6}$  торр, с большой точностью наложился друг на друга. Это свидетельствует о высокой степени однородности монитора описываемой конструкции. Номинальное значение плотности тока эмиссии ( $76 \text{ мА мм}^{-2}$ ), достаточное для нормальной работы монитора, достигалось при величине приложенного напряжения 230 В. Уровень флуктуаций тока, измеренный в течение 12 ч при напряжении 300 В, не превышал 8 %. Для получения чёткого изображения любой буквы оказалось достаточно двенадцати пикселей.

Следующим шагом на пути разработки плоских дисплеев стало создание и практическое испытание цветного монитора с диагональю 4,5" [120]. Это устройство, схема которого показана на рис. 14б, содержит две стеклянные пластины толщиной 1,1 мм, одна из которых покрыта слоем однослойных УНТ, а вторая покрыта слоем люминофора. Расстояние между подложками фиксировалось на уровне 200 мкм. Однослойные УНТ диаметром около 1,4 нм и длиной от 0,5 до 2,0 мкм были получены стандартным электродуговым методом и очищены в смеси азотной и серной кислот (1:1) при  $T \sim 1000^\circ\text{C}$ . Очищенные образцы, содержащие УНТ, нарезались на небольшие кусочки, промывались в дистиллированной воде и просушивались, после чего заливались изопропиловым спиртом и подвергались ультразвуковой обработке. Это приводило к образованию мелкодисперсной суспензии, которая смешивалась с металлическим порошком и органическим связующим материалом. Полученная смесь наносилась на подложку, после чего связующий материал удалялся в результате термообработки при  $T \sim 300^\circ\text{C}$  в течение 20 мин. После удаления с поверхности полученной плёнки металлических частиц с помощью обработки абразивным материалом некоторые из нанотрубок оказались выступающими над поверхностью. Поверхность анода покрывалась слоем люминофора, который содержал  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Eu}$ ,  $\text{ZnS:Cu}$ ,  $\text{Al}$  и  $\text{ZnS:Ag, Cl}$ , что соответствует красному, зелёному и синему цветам, и имел толщину от 6 до 10 мкм. Изготовленная таким образом панель с фиксированным межэлектродным расстоянием откачивалась до давления  $10^{-7}$  торр и отпаивалась при  $T \sim 415^\circ\text{C}$  в среде очищенного аргона. Процедура изготовления монитора легко воспроизводима и масштабируема.

Описанный монитор применялся для получения качественного цветного изображения с высокой степенью поверхностной однородности и временной стабильно-

сти. Испытания проводились с использованием зелёного люминофора при напряжении на аноде 800 В, которое соответствует среднему значению напряжённости электрического поля  $4 \text{ В мкм}^{-1}$ , скважности 1/4 и частоте повторения импульсов 15,7 кГц. При указанных условиях яркость свечения достигала  $1800 \text{ кд м}^{-2}$ . Столь высокие показатели обусловлены высокой степенью вертикальной ориентации УНТ, их большой поверхностной плотностью и пространственной однородностью материала катода.

Одна из наиболее привлекательных особенностей плоских дисплеев на основе УНТ связана с чрезвычайно низким уровнем потребляемой мощности, который обусловлен низким значением приложенного напряжения. С этой точки зрения более привлекательной, по сравнению с вышеописанной диодной схемой, представляется триодная схема, согласно которой ток эмиссии управляется с помощью дополнительного электрода. Подобная схема, обеспечивающая ещё более низкий уровень энергопотребления, была реализована авторами работы [121]. В этой работе однослойные УНТ были получены стандартным электродуговым методом в атмосфере гелия. 1 г исходной сажи, содержащей 60 % (по массе) однослойных УНТ, в течение нескольких минут размешивался в 200 мл смеси концентрированных серной и азотной кислот различного состава. Затем полученная суспензия в течение нескольких часов размешивалась при температуре  $100\text{--}120^\circ\text{C}$  и подвергалась фильтрации с помощью бумажного фильтра. Порошок, полученный в результате фильтрации, несколько раз промывался дистиллированной водой и просушивался при комнатной температуре, после чего вновь заливался дистиллированной водой и подвергался центрифугированию. С целью придания частицам, содержащим нанотрубки, поверхностного заряда, в суспензию вводилось от  $10^{-6}$  до  $10^{-2}$  молей  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ . Осаждение УНТ на металлическую поверхность катода производилось методом электрофореза. Согласно этому методу, к катоду прикладывалось напряжение смещения от 10 до 50 В, благодаря чему УНТ осаждались на заранее подготовленные участки поверхности. Наблюдения, выполненные с помощью сканирующего и просвечивающего электронных микроскопов, а также КР-спектрометра и методом термогравиметрического анализа, показали, что нанотрубки, объединённые в жгуты диаметром 10–30 нм, не содержали практически никаких загрязнений.

Как следует из результатов численных расчётов, вследствие эффектов усиления электрического поля эмиссия с торцевой поверхности жгута характеризуется сильной неоднородностью. Периферийная область этой поверхности эмитирует значительно более высокую плотность тока по сравнению с центральной областью. Для преодоления этой проблемы авторы работы [122] вводили между анодом и катодом управляющий электрод, создавая тем самым триодную конфигурацию. Триодная конфигурация схематически показана на рис. 15. Управляющий электрод, помещённый на расстоянии 1,1 мм от анода, содержал систему отверстий диаметром 300 мкм, что обеспечивало прохождение эмитируемых электронов. Для характеристики полевой эмиссии использовался зелёный люминофор на основе  $\text{ZnS:Cu, Al}$ . Напряжение на управляющем электроде изменялось в диапазоне между 100 и 300 В по синус-

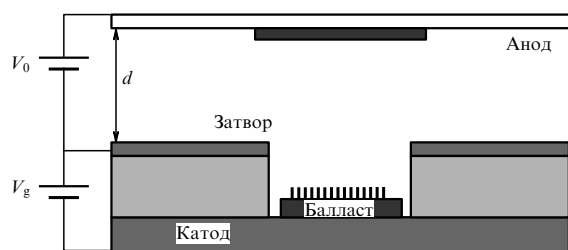


Рис. 15. Триодная схема управления, содержащая балластное сопротивление, которое последовательно соединено с эмиттером [122].

соидальному закону с частотой 25 кГц. Яркость свечения определялась величиной напряжения на аноде. Так, при анодном напряжении 900 В и напряжении смещения 220 В яркость свечения люминесцентного экрана составила  $1000 \text{ кд м}^{-2}$ . Свечение экрана характеризуется высокой степенью поверхностной однородности и временной стабильности. Уровень флуктуации яркости в течение 12 ч при остаточном давлении  $5 \times 10^{-6}$  торр не превышал 5 %. Использование триодной схемы открывает путь к преодолению технических проблем, возникающих при создании дисплеев с катодами на основе УНТ. Так, одна из серьезных проблем, возникающих при разработке такого прибора, связана с накоплением заряда на пластинах, разделяющих катод и анод. Другая проблема связана с необходимостью поддержания относительно высокой разности потенциалов между электродами, отделёнными друг от друга весьма небольшим расстоянием. Это обстоятельство, продиктованное эмиссионными свойствами катода и эффективностью люминофора, усложняет конструкцию установки и повышает её стоимость. Благодаря наличию третьего, управляющего электрода удаётся осуществлять управление эмиссией, регулируя напряжение между катодом и управляющим электродом в диапазоне нескольких вольт. Ускорение электронов до конечной энергии происходит в промежутке между управляющим электродом и анодом.

С помощью управляющего электрода может достигаться фокусировка электронного пучка, что способствует получению изображения с повышенной яркостью и контрастом. В идеале луч, испускаемый определённым пикселем на катоде, должен попадать на определённый пиксель анода. Однако в силу пространственного размытия электронного пучка, испускаемого нанотрубками с различной ориентацией, этого, как правило, не происходит. Дисплеи с катодами на основе УНТ, оснащённые управляющими электродами, способными фокусировать электронный пучок, описаны в серии публикаций [123–127].

Как обсуждалось в разделе 3.2, в силу естественного статистического разброса геометрических характеристик УНТ, входящих в состав определённого пикселя, лишь некоторая небольшая часть УНТ вносит основной вклад в ток эмиссии всего пикселя. В силу этого обстоятельства те УНТ, на которые ложится основное бремя эмиссии, подвержены разрушению в первую очередь. Такие трубки отличаются от своих соседей повышенной длиной и наименьшим диаметром. В целях борьбы с этим явлением в цепь питания эмиттеров вводится балластное сопротивление, наличие которого ограничивает ток эмиссии нанотрубок. Такое ограничение, благодаря которому рост тока эмиссии сопровождается сни-

жением величины приложенного напряжения, не только предохраняет индивидуальные эмиттеры от быстрого термического разрушения, но также обеспечивает более высокую степень пространственной однородности эмиссии. Ещё один способ борьбы с термическим разрушением эмиттеров состоит в разбиении пикселя на более мелкие подпиксели, имеющие независимое электронное управление. Дальнейшие возможности на этом пути связаны с применением УНТ повышенной длины, способных к очистке в процессе работы в результате саморазогрева, а также с использованием систем усиления электронного сигнала [128].

#### 4.3. Осветительные лампы на основе холодной полевой эмиссии УНТ

Одно из первых направлений применения катодов на основе УНТ связано с разработкой осветительных ламп. В этом случае электроны, испускаемые катодом и ускоряемые в межэлектродном промежутке, попадают на люминофор, где их энергия преобразуется в свет. Простота конструкции такого источника света и высокий коэффициент преобразования вложенной энергии в световое излучение привлекли к проблеме значительный интерес исследователей и разработчиков [129–133]. На начальном этапе исследований наиболее продвинутой коммерческой разработкой следует считать устройство, описанное в работе [129]. В первой версии такое устройство было аналогично по конструкции известной катодно-лучевой трубке, где источником излучения служит верхняя поверхность цилиндра. Подобные источники разрабатывались начиная с 1998 г. и в настоящее время реализованы в коммерческих устройствах [130]. Обычно в таких источниках используются термоионные катоды, обладающие высокими эмиссионными характеристиками. Однако требование к разогреву катода до нескольких сотен градусов Цельсия усложняет конструкцию лампы и приводит к повышенному расходу энергии. Указанные недостатки преодолеваются в результате использования холодных полевых катодов на основе УНТ. В качестве примера удачной реализации такого подхода можно привести публикацию [129], где описана работа эффективного источника света с катодом на основе многослойных УНТ, сохраняющего стабильные показатели в течение 10000 ч.

В работе [129] для получения многослойных УНТ применялся стандартный электродуговой метод с использованием графитовых электродов при давлениях Не в диапазоне 200–500 торр, токе разряда 50–70 А и напряжении около 25 В. Диаметр анодного стержня составлял 6 мм, а катодного — 13 мм. Материал, содержащий нанотрубки и имеющий форму диска толщиной 0,5–1 мм и диаметром 6 мм, извлекался с внутренней части катодного осадка и с помощью клея на серебряной основе приклеивался к пластинке из нержавеющей стали размером  $5 \times 5 \times 0,15$  мм. С целью удаления твёрдых включений материал подвергался отжигу при температуре 450–500 °С, в результате чего на диске оставалось только волокнистое ядро диаметром 2–3 мм, которое состояло преимущественно из УНТ. Полученный таким образом катод вводился в катодно-лучевую трубку вместо обычного термоионного катода. Полевая электронная эмиссия этого катода управлялась с помощью дополнительного электрода в виде сетки, который отстоял от поверхности катода на расстоянии



0,5–1 мм. В качестве анода использовалась алюминиевая фольга толщиной 100–150 нм, нанесённая на стеклянную подложку и покрытая слоем люминофора. Лампа откачивалась до остаточного давления  $10^{-8}$  торр. Катод был заземлён, а напряжение на дополнительном электроде варьировалось в диапазоне между 0,6 и 1,2 кВ. Напряжение на аноде обычно составляло 10 кВ. Результаты проведённых измерений показывают, что около 60 % эмитированных электродов проходит сквозь сетку дополнительного электрода и достигает поверхности анода. Уровень флуктуаций тока эмиссии не превышал 4 % в течение 10 мин. Измерения яркости свечения анода, выполненные при анодном токе 200 мА с использованием цветных люминофоров на основе  $\text{ZnS:Cu}$ , Al (зелёный),  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$  (красный),  $\text{ZnS:Ag}$  (синий) показали значения  $6,3 \times 10^4$ ,  $2,3 \times 10^4$  и  $1,5 \times 10^4$  кд  $\text{м}^{-2}$  соответственно. Этот результат примерно вдвое превышает характерное значение яркости коммерческих источников света, работающих на основе термоионных катодов при токе 100 мА. Указанные параметры лампы достаточно высоки для использования в системах уличного освещения.

Конструкция катодно-лучевого источника света была существенно улучшена в работе [134], где в отличие от традиционных систем подобного типа источником излучения служила не торцевая, а цилиндрическая поверхность стеклянной трубки. В качестве подложки для УНТ-эмиттеров использовалась проволока диаметром 1 мм и длиной 7 см, изготовленная из сплава Fe/Al/Cr. Проволока покрывалась водным раствором  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ , содержащим частицы железа, которые использовались в качестве катализатора. Нанотрубки выращивались методом CVD на поверхности проволоки в цилиндрическом кварцевом реакторе диаметром 12 мм в потоке ацетилена ( $20 \text{ мл мин}^{-1}$ ) и азота ( $80 \text{ мл мин}^{-1}$ ) при температуре  $720^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении. В результате синтеза на цилиндрической поверхности подложки вырастали изогнутые многослойные УНТ диаметром около 20 нм. Эмиссионные свойства катода исследовались в вакуумной камере при давлении  $10^{-7}$  торр с использованием цилиндрического анода из алюминия диаметром 42 мм и длиной 5 см. Вольт-амперные характеристики эмиттера, измеренные при напряжениях до 500 В, хорошо согласуются с классической зависимостью Фаулера–Нордгейма. Плотность тока эмиссии  $1 \text{ мА см}^{-2}$  достигается при величине приложенного напряжения 1,1 кВ. Столь высокий показатель может быть частично обусловлен использованием цилиндрической геометрии электродов, благодаря которой напряжённость электрического поля вблизи катода в  $\ln(r_2/r_1)$  раз превышает соответствующее значение, которое имеет место в случае плоской геометрии промежутка (здесь  $r_1$  — радиус катода, а  $r_2$  — радиус анода). Обработка ВАХ в предположении, что работа выхода электрона для нанотрубок равна 5 эВ, позволила оценить величину коэффициента усиления электрического поля  $\beta \approx 23000$ .

Изготовленный эмиттер использовался в качестве катода для люминесцентной осветительной лампы. Анодом служила цилиндрическая стеклянная трубка, внутренняя поверхность которой покрыта люминофором. При напряжении на аноде 5,4 кВ плотность тока эмиссии составляла  $0,5 \text{ мА см}^{-2}$ , что соответствует плотности анодного тока  $0,06 \text{ мА см}^{-2}$ . При этих

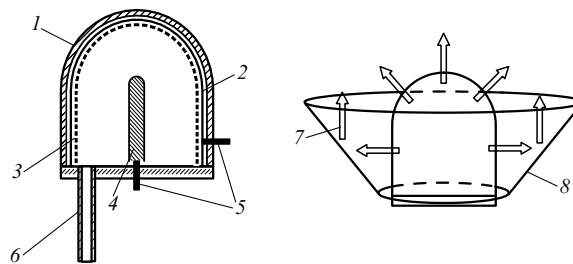


Рис. 16. Схема катодолюминесцентной лампы [134]: 1 — стеклянная колба, 2 — анод в виде прозрачной электропроводящей плёнки ИТО, 3 — люминесцентный слой, 4 — наноуглеродный катод, 5 — электроды, 6 — стеклянная трубка для откачки лампы, 7 — направление света, излучённого люминесцентным слоем, 8 — зеркальный отражатель.

условиях яркость люминесценции достигала уровня  $10000 \text{ кд м}^{-2}$ , который сравним с соответствующим показателем для коммерческих источников. Однако, в отличие от обычных люминесцентных источников света, рассматриваемая лампа не содержит экологически опасных паров ртути и отличается простотой включения и выключения.

Дальнейшие усилия на пути совершенствования катодолюминесцентных источников света с катодом на основе УНТ привели к разработке новой конструкции лампы, включающей в себя цилиндрическую и сферическую части, объединённые в единое целое [135, 136]. Указанная конструкция, проиллюстрированная на рис. 16, содержит цилиндрический катод с закруглённым концом, покрытый наноуглеродной плёнкой, которая служит источником автоэлектронной эмиссии. Катод помещён в отпаянную колбу, внутренняя поверхность которой покрыта анодной электропроводящей прозрачной плёнкой на основе оксидов олова и индия (ИТО), поверх которой наносится слой люминофора. Катод работает в условиях вакуума в диапазоне давлений  $10^{-7} - 10^{-6}$  торр. Для уменьшения доли световых потерь и создания направленного светового луча в данной конструкции используется отражатель, действие которого показано схематически на рис. 16. Согласно результатам измерений, выполненных с прототипной лампой описанной конструкции, яркость свечения источника достигает значения  $6 \times 10^4 \text{ кд м}^{-2}$ , что сопоставимо с лучшими достижениями для катодолюминесцентных ламп других типов.

#### 4.4. Источники рентгеновского излучения

Ещё одно перспективное направление использования катодов на основе УНТ связано с разработкой портативных источников рентгеновского излучения. Замена обычных термоионных катодов на холодные полевые эмиттеры позволяет получать достаточно высокий ток эмиссии при комнатной температуре и ускоряющем напряжении на уровне нескольких десятков киловольт. Такая замена приводит к существенному увеличению срока службы катодов, уменьшению их габаритных и весовых показателей, что означает существенное снижение стоимости прибора. Кроме того, использование катодов на основе УНТ открывает возможность получения остро фокусированных источников рентгеновского излучения, недостижимую при использовании термоионных катодов. Быстрое время установления и выключения эмис-

сионного тока также является важным преимуществом катодов на основе УНТ. Эта особенность позволяет создавать программируемые во времени источники рентгеновского излучения с временным разрешением на уровне наносекунд, что открывает новые возможности для медицинских и технологических приложений приборов описанного типа. Следует отметить, что в экспериментах по получению рентгеновского излучения с помощью холодных полевых эмиттеров использовались катоды не только на основе УНТ, но также на основе углеродных нитей, диаметр которых в несколько раз превышает размер многослойных УНТ [137].

Одна из первых конструкций рентгеновского источника с катодом на основе УНТ описана авторами работы [138], где для управления катодным током эмиссии использовалась трехэлектродная схема. В этой конструкции катодом служила плоская металлическая подложка в форме диска, на которую методом электрофореза наносилась плёнка из однослойных УНТ. Площадь эмиттера составляла  $0,2 \text{ см}^2$ . Нанотрубки диаметром около  $1,4 \text{ нм}$  были соединены в жгуты, диаметр которых составлял около  $50 \text{ нм}$ .

Для получения тока эмиссии на дополнительный электрод, представляющий собой металлическую сетку, расположенную на расстоянии  $50 - 200 \text{ мкм}$  от поверхности катода, накладывалось регулируемое напряжение величиной в несколько сотен вольт. Эмиссия электронов наблюдалась в условиях вакуума при остаточном давлении  $5 \times 10^{-7}$  торр. Для получения рентгеновского излучения использовалась мишень, представляющая собой медную пластинку. Эксперименты проводились в импульсном режиме с частотой повторения импульсов  $30 \text{ кГц}$ .

Возможность получения рентгеновского излучения с высокой степенью временного и пространственного разрешения является важным фактором при разработке рентгеновских источников, используемых для получения изображений сложно структурированных объектов, движущихся с высокой скоростью. Последующая обработка таких изображений составляет основу метода рентгеновской компьютерной томографии. Обычно используемые для этой цели рентгеновские сканеры записывают серию последовательных изображений движущегося объекта, что требует весьма высокого уровня рентгеновского излучения и является ограничением для развития подобных систем. Указанная трудность преодолевается в результате использования многопиксельных эмиттеров на основе УНТ [26] (см. также [29]), которые позволяют модулировать рентгеновский луч во времени и пространстве. Такой подход даёт возможность обрабатывать изображения, полученные с помощью различных пикселей, составляющих катод, что приводит к резкому увеличению предельной скорости движущихся объектов без увеличения интенсивности рентгеновского излучения и без ущерба для качества изображения.

Схема многопиксельного источника рентгеновского излучения показана на рис. 17а (справа). Это устройство, работающее в условиях вакуума при остаточном давлении  $10^{-8}$  торр, содержит линейку из девяти катодов на основе УНТ, общий дополнительный электрод (сетку), электростатическую фокусирующую систему и мишень, представляющую собой молибденовую пластину. В качестве катода используется металлическая подложка,

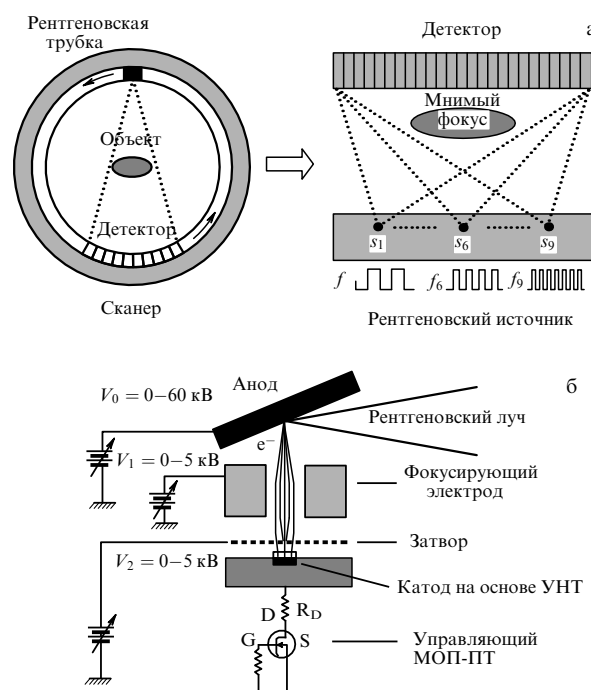


Рис. 17. (а) Схема, иллюстрирующая работу обычного рентгеновского сканера (слева) и многопиксельного источника рентгеновского излучения с катодом на основе УНТ (справа) [26]. (б) Устройство индивидуального пикселя многопиксельного источника рентгеновского излучения, содержащее катод на основе УНТ, диэлектрические разделительные пластины толщиной  $150 \text{ мкм}$ , дополнительный электрод (сетку) и фокусирующий электрод.

на которую методом электрофореза нанесён тонкий слой композитного материала, содержащего УНТ. Для повышения стабильности и пространственной однородности сигнала в цепь каждого из пикселей последовательно включено балластное сопротивление, наличие которого снижает уровень флуктуаций тока. Каждый из девяти пикселей создает сфокусированный луч диаметром около  $200 \text{ мкм}$ . Рабочее напряжение на аноде составляло  $40 \text{ кВ}$ , в то время как напряжение на дополнительном электроде регулировалось таким образом, чтобы ток от каждого из пикселей не превышал  $1 \text{ мА}$ . Рентгеновское излучение модулировалось с помощью программируемой последовательности импульсов напряжения, накладываемых на сетку.

Разрешающая способность приборов для рентгеновской радиографии и томографии критическим образом зависит от возможности сфокусировать электронный пучок на поверхности мишени в пятно микронного размера. Представляется, что лучше всего соответствует этому требованию катод на основе УНТ благодаря возможности получения тока эмиссии с чрезвычайно малой площадью при высоком значении плотности тока. Возможность получения узкого рентгеновского луча с помощью источника электронов с катодом на основе УНТ была, в частности, продемонстрирована авторами работы [27]. Такая возможность обусловлена использованием катода малой площади, обеспечивающего достаточный ток эмиссии за счёт высоких эмиссионных свойств УНТ.

Источник рентгеновского излучения состоял из холодного полевого катода, электростатической фокусирующей линзы и Си-анода. В качестве источника элект-

ронной эмиссии использовался пучок многослойных УНТ, полученный в разряде с графитовыми электродами в атмосфере He. Этот пучок диаметром 0,01–0,1 мм и длиной около 1 мм прикреплялся с помощью проводящей пасты к наконечнику вольфрамовой проволоки диаметром 1 мм. В качестве электростатической линзы использовались три параллельные пластины толщиной 1 мм, имеющие центральные отверстия диаметром 4 мм. Первая из пластин располагалась непосредственно перед катодом на расстоянии 8 мм от его поверхности и служила экстрагирующим электродом, в то время как вторая пластина играла роль фокусирующего электрода. Третья пластина была электрически связана с первой. Указанные три пластины находились на расстоянии 4 мм друг от друга и располагались симметрично относительно фокусирующего электрода. Описанная электростатическая линза находилась посередине между катодом и анодом. Электронный луч, имеющий исходный угол расходимости 0,19 ср, фокусируется на поверхность анода в пятно диаметром несколько десятков микрон. Полученный в результате облучения анода рентгеновский луч проходит через Ве-окно, расположенное на расстоянии 150 мм от анода, и направляется на исследуемый образец, который помещается непосредственно на Ве-окне.

Измерения эмиссионных характеристик эмиттера проводились в условиях вакуума при остаточном давлении  $5 \times 10^{-7}$  торр. В диапазоне приложенных напряжений от 1 до 7 кВ вольт-амперная характеристика хорошо согласуется с зависимостью Фаулера – Нордгейма. При напряжении на аноде 7 кВ ток эмиттера составляет 1,3 мА. Наблюдения, выполненные в течение 17 ч, указывают на некоторый спад эмиссионного тока со временем, который сменяется насыщением. Такое поведение эмиссионных характеристик авторы приписывают укорачиванию наиболее длинных УНТ в результате термического разрушения и химического травления. Таким образом происходит выравнивание УНТ по длине, которое сопровождается насыщением временной зависимости тока эмиссии. При величине ускоряющего напряжения 13 кВ и токе эмиссии 20 мкА интенсивность сфокусированного рентгеновского излучения, измеренная с помощью дозиметра, составила  $0,25 \text{ Р мин}^{-1}$ . Это позволило получить достаточно чёткие изображения биологических объектов с разрешением лучше 30 мкм.

Ещё одна модификация микрофокусного источника рентгеновского излучения с катодом на основе УНТ описана в работах [139, 140]. В этом случае электронный пучок, эмитируемый катодом эллиптической формы, фокусируется с помощью электростатических линз. Это позволяет создавать на поверхности молибденового анода, используемого также в качестве рентгеновской мишени, пятно диаметром менее 30 мкм. Отличительной особенностью данного устройства, работающего по триодной схеме, является наклонное положение Мо-анода под углом  $9^\circ$  к поверхности эмиттера. В качестве источника эмиссии использовалась однородная плёнка многослойных УНТ малого диаметра, нанесённая на подложку из сильно легированного кремния с помощью сочетания методов электрофореза и фотолитографии. Нанотрубки были получены методом CVD. После нанесения плёнки УНТ с использованием электрофореза при постоянном токе слой фоторезиста

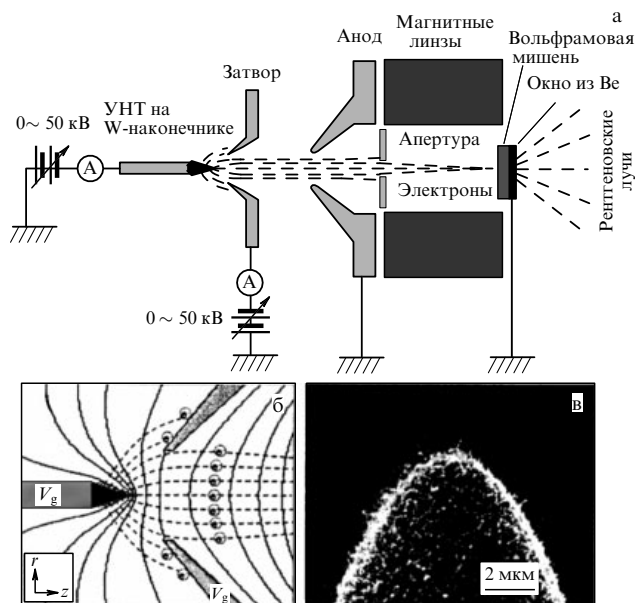
удалялся. Участок поверхности, покрытой нанотрубками, имел форму эллипса с размерами  $1,0 \times 0,15$  мм. В качестве фокусирующих электродов использовались две плоские металлические диафрагмы и электрод в виде усечённого конуса, роль которого сводилась к уменьшению угловой расходимости электронного пучка после прохождения дополнительного электрода. Тем самым осуществлялась предварительная фокусировка электронного пучка перед тем как он поступит на фокусирующий электрод. На каждый из электродов, составляющих фокусирующую систему, подавалось напряжение от независимых источников.

Эмиссионные характеристики прибора измерялись в условиях вакуума при остаточном давлении порядка  $10^{-7}$  торр. При заземлённом катоде потенциал анода составлял 40 кВ. При напряжении на дополнительном электроде, соответствующем среднему по промежутку значению напряжённости электрического поля  $12 \text{ В мкм}^{-1}$ , величина плотности тока эмиссии достигала уровня  $100 \text{ мА см}^{-2}$ . Доля эмитируемых электронов, достигающих поверхности анода, составила  $\sim 85\%$ . Испытания прибора проводились как в непрерывном, так и в импульсном режиме. Измерения показывают, что при частоте повторения импульсов 100 Гц и скважности 2 % ток эмиссии остаётся стабильным на уровне 0,3 мА в течение 15 ч. Сканирование рентгеновского луча с целью получения изображения исследуемого объекта стало возможным благодаря наклонному положению рентгеновской мишени относительно оси электронного пучка. Это позволяло перемещать рентгеновский луч в результате смещения электронного луча с помощью электростатических электронных линз. Поперечные размеры единичного пикселя составляли  $50 \times 50$  мкм.

Ещё одним примером успешного подхода к созданию подобного микрофокусного пучка электронов, позволяющего получать рентгеновский луч с малой площади поверхности мишени, может служить работа [141]. В этом случае для фокусировки электронного пучка наряду с электростатической линзой, роль которой играл дополнительный электрод (сетка), использовался магнитный соленоид.

Схема микрофокусной рентгеновской трубки с катодом на основе УНТ [141] приведена на рис. 18а. Устройство состоит из эмиттера, в качестве которого используется острый вольфрамовый наконечник, покрытый нанотрубками, дополнительного электрода (сетки), анода, магнитной линзы на основе соленоида и мишени для формирования рентгеновского излучения, работающей в режиме пропускания. Электроны эмитируются катодом под действием напряжения, прикладываемого к сетке, и ускоряются под влиянием анодного напряжения. Дополнительный электрод играет также роль линзы, поэтому электроны, проходя через сетку, слегка фокусируются. Окончательная фокусировка пучка электронов в пятно микронных размеров осуществляется с помощью магнитной линзы.

Наконечник с радиусом кривизны 5 мкм, на поверхности которого выращивались нанотрубки, был изготовлен из вольфрамовой проволоки диаметром 250 мкм методом электрохимического травления. Многослойные УНТ синтезировались методом плазменного CVD с использованием Ni-катализатора. Для улучшения адгезии УНТ к подложке на протравленную поверхность W методом магнетронного распыления наносился буфер-



**Рис. 18.** (а) Схематическое представление микрофокусной рентгеновской трубки, состоящей из холодного электронного эмиттера триодного типа на основе УНТ, магнитной линзы и мишени для генерации рентгеновского излучения, работающей в режиме пропускания; (б) семейство электронных траекторий, вычисленных для триодной системы с использованием компьютерного моделирования; (в) изображение катода на основе УНТ, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа [141].

ный слой нитрида титана. Мишень, используемая для получения рентгеновского излучения, располагалась в непосредственной близости от соленоида, играющего роль магнитной линзы. Перед линзой помещалась тонкая металлическая диафрагма, диаметр которой мог варьироваться в диапазоне от 4 до 10 мм. В качестве мишени использовалась вольфрамовая плёнка толщиной 1,1 мкм, нанесённая на окно из Ве толщиной 500 мкм и диаметром 20 мм. При этом значение длины свободного пробега электрона превышало толщину мишени.

Вольт-амперные характеристики описываемого устройства измерялись при расстоянии между поверхностью катода и сеткой 0,25 мм и напряжении на сетке 40 В. Диаметр диафрагмы, помещённой перед фокусирующей линзой, составлял 10 мм. Пороговое значение напряжённости электрического поля на наконечнике, обеспечивающее плотность тока эмиссии  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , составляло  $1,6 \text{ V mkm}^{-1}$ , а оценённая величина коэффициента усиления электрического поля оказалась близкой к 2700. Площадь поверхности, с которой происходит эмиссия электронов, оценивается значением  $1,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$ , что соответствует величине радиуса кривизны наконечника 5 мкм. Измерения показывают, что не менее 90 % эмитируемых электронов достигает поверхности мишени. Столь высокий показатель объясняется тем, что основным источником эмиссии является относительно небольшая область в центральной части поверхности полусферы наконечника.

Удачное сочетание компьютерного моделирования и прямых экспериментов при оптимизации параметров микрофокусного источника рентгеновского излучения с катодом на основе УНТ было продемонстрировано авторами работ [142, 143]. Результатом этой активности стала разработка количественных критериев, опреде-

ляющих поперечные размеры рентгеновского луча и разрешающую способность соответствующих измерений. В качестве источника электронной эмиссии использовалась плёнка контролируемой толщины и морфологии, содержащая случайно ориентированные многослойные УНТ малого диаметра и нанесённая на металлическую подложку методом электрофореза. В качестве дополнительного, экстрагирующего электрода использовался тонкий вольфрамовый диск с отверстием диаметром 40 мкм. Этот электрод отделялся от поверхности катода с помощью разделительной пластины из слюды толщиной 150 мкм. Между экстрагирующим электродом и анодом располагался фокусирующий электрод, представляющий собой вольфрамовый диск толщиной 1,0 см и имеющий центральное отверстие диаметром 0,6 см. Плоскость мишени ориентировалась под углом  $6^\circ$  к плоскости эмиттера. Оптимальные параметры системы, установленные в результате компьютерного моделирования, таковы: расстояние между анодом и катодом 2,5 см, расстояние между фокусирующим и вспомогательным электродами 0,3 см, диаметр участка катода, покрытого нанотрубками, 0,1 см, напряжение на дополнительном электроде 1000 В, напряжение на фокусирующем электроде 1000 В, ускоряющее напряжение на аноде 40 кВ.

Эмиссионные характеристики описанного устройства измерялись в условиях динамического вакуума при остаточном давлении  $10^{-8}$  торр. Измерения показывают, что электронная эмиссия начинается при среднем по промежутку значении напряжённости электрического поля около  $2 \text{ V mkm}^{-1}$ . Плотность тока эмиссии  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  достигается при напряжённости электрического поля  $2,6 \text{ V mkm}^{-1}$ . Вольт-амперная характеристика эмиттера находится в хорошем соответствии с выражением Фаулера–Нордгейма. При испытаниях в непрерывном режиме ток эмиссии оставался стабильным на уровне 0,6 мА в течение 40 ч. При таком уровне тока эмиссии обеспечивается уровень интенсивности рентгеновского излучения, достаточный для получения изображений мелких животных. При наличии балластного сопротивления наблюдался спад тока эмиссии с 0,61 до 0,55 мА в течение 40 ч при уровне локальных флуктуаций тока эмиссии 1 %. Минимальный размер области, являющейся источником рентгеновского излучения, составил  $35 \times 35 \text{ mkm}$ .

Отдельного внимания заслуживает проблема разработки миниатюрных источников рентгеновского излучения. Подобные приборы, сочетающие в себе портативность с высокой разрешающей способностью, имеют перспективы использования в портативных компьютерных томографах, что может привести к широкому распространению этих эффективных медицинских диагностических аппаратов. Один из примеров такой разработки описан в серии публикаций [144, 145], где в качестве источника электронной эмиссии использовались углеродные нановолокна. Волокна выращивались методом CVD на наконечнике проволоки из Pd диаметром 1 мм и длиной 2 мм, которая, в свою очередь, с помощью точечной сварки была приварена к концу танталовой проволоки. По окончании процедуры роста Pd-проволока аккуратно отделялась от танталовой проволоки с тем, чтобы в дальнейшем использоваться в качестве электронного эмиттера в источнике рентгеновского излучения.

Рентгеновская трубка диаметром 10 мм была изготовлена из коварового стержня. Эмиттер и мишень, помещённые внутри трубки, укреплялись на расстоянии 2 мм друг от друга. В качестве мишени использовался стержень из W, имеющий наконечник в форме полусферы диаметром 2 мм. Этот стержень был наполовину утоплен в медный стержень. Проволока из Pd, которая служила подложкой для углеродных нановолокон, была вставлена в трубку из нержавеющей стали, так что часть подложки с нановолокнами выступала наружу. В рассматриваемом устройстве самофокусировка электронного пучка происходила автоматически, в результате взаимодействия с заземлённой стенкой трубки. Этой же цели служил открытый конец трубки из нержавеющей стали, на котором держалась Pd-подложка. При потенциале анода (мишени) 30 кВ ток эмиссии достигал значения 50 мкА, что соответствует вкладываемой мощности 1,5 кВт.

Эмиссионные измерения производились в условиях вакуума при остаточном давлении  $2 \times 10^{-6}$  Па. Хотя уровень флуктуаций электронного тока при фиксированном потенциале мишени достигал значений  $\pm(7-8)\%$ , ВАХ эмиттера практически не претерпевали изменений, до тех пор пока между эмиттером и мишенью не возникала электрическая дуга. При остаточном давлении порядка  $10^{-6}$  Па заметные флуктуации тока эмиссии были неустраиваемы независимо от материала эмиттера, что обусловлено влиянием остаточных газов на эмиссионные свойства катода. Было обнаружено, что электрическая дуга возникает при слишком быстром нарастании приложенного напряжения. По окончании дуги ток эмиссии стабилизировался в указанном выше диапазоне. При этом оказалось, что при прохождении дуги происходит разрушение только некоторой части нановолокон, так что ток эмиссии вполне обеспечивается оставшимися волокнами, не претерпевшими разрушения.

Эмиссионные ВАХ в условиях стабильного тока хорошо соответствуют классической зависимости Фаулера–Нордгейма. Энергетический спектр рентгеновского излучения был записан с помощью кремниевого детектора, который помещался непосредственно за бериллиевым окном. При напряжении на мишени выше 15 кВ спектр содержал две явно выраженные интенсивные линии вольфрама,  $L_\alpha$  и  $L_\beta$ . При этом в спектре не наблюдалось никаких линий, принадлежащих меди. Несмотря на малое расстояние между электродами, большинство электронов, эмитируемых катодом, достигало поверхности мишени. При напряжении на мишени ниже 10 кВ спектр рентгеновского излучения содержал лишь континуум, обусловленный тормозным излучением электронов.

Следует отметить, что эмиссионные характеристики эмиттера на основе углеродных нановолокон критическим образом зависят от таких параметров, как размер и форма наконечника, плотность расположения индивидуальных волокон на подложке, длина волокон и межэлектродное расстояние. Контролировать все эти параметры при изготовлении катода практически невозможно, поэтому эмиссионные характеристики конкретных катодов заметно отличаются друг от друга. Данная проблема может быть частично преодолена в результате использования триодной схемы, в рамках которой удастся восполнить разброс эмиссионных свойств различных эмиттеров в результате подачи регулируемого

напряжения на дополнительный электрод. Платой за такую модификацию, однако, стало бы увеличение веса и размера рентгеновского источника, а также соответствующее увеличение его стоимости.

Стабильность рабочих параметров эмиттера на основе нановолокон ограничена процессами распыления поверхности катода положительными ионами, которые образуются при ионизации молекул остаточного газа эмитируемыми электронами. Это приводит к образованию на поверхности эмиттера неоднородностей атомного размера, которые способствуют усилению электрического поля и повышению степени неоднородности тока эмиссии. Тем самым области эмиттера, на которых концентрируется более высокое электрическое поле, сильнее прогреваются и проявляют тенденцию к проплавлению и термическому разрушению.

#### 4.5. Лампы бегущей волны и усилители СВЧ-излучения

Важную роль в развитии современных телекоммуникационных сетей играют системы спутниковой связи, способные обеспечить практически все потребности общества в телефонной связи и телевизионном вещании. Однако основными элементами таких систем являются лампы бегущей волны и усилители СВЧ-излучения [146], значительная масса и размер которых ограничивают возможность их использования на спутниках. Один из эффективных способов снижения указанных характеристик связан с заменой традиционно используемых термоионных катодов холодными полевыми катодами на основе УНТ, которые характеризуются существенно более низкими весогабаритными показателями. В этом случае преимущества использования холодного полевого катода на основе УНТ связаны не только с его меньшими размерами и более низким уровнем энергопотребления, но также с весьма малой инерционностью эмиттеров подобного типа. В результате открывается относительно простая возможность модуляции тока эмиссии на частотах уровня десятков гигагерц в рамках использования триодной схемы. Система подобного типа активно разрабатывается в течение последних лет в рамках большого европейского проекта [28, 29, 147–151].

При использовании в качестве источника эмиссии УНТ, которые характеризуются высоким значением коэффициента усиления электрического поля, дополнительный электрод (сетка) может быть помещён на весьма малом расстоянии от катода (10–100 мкм), что позволяет существенно (в 20–50 раз) снизить электрическую ёмкость системы и повысить предельное значение частоты модуляции электромагнитных волн.

Для того чтобы источник полевой электронной эмиссии мог успешно конкурировать с термоионными катодами, развиваемая плотность тока эмиссии должна достигать значений порядка  $1-2 \text{ А см}^{-2}$  [28, 29, 147–151]. При этом требуемое значение полного тока электронного пучка должно быть не ниже нескольких миллиампер, что соответствует поперечному размеру эмитирующей поверхности на уровне долей миллиметра. Электроны пучка ускоряются до энергии в несколько килоэлектронвольт, так что полная мощность пучка составляет несколько десятков ватт. Этой мощности достаточно для работы усилителя СВЧ-излучения, входящего в состав спутниковой системы телекоммуника-

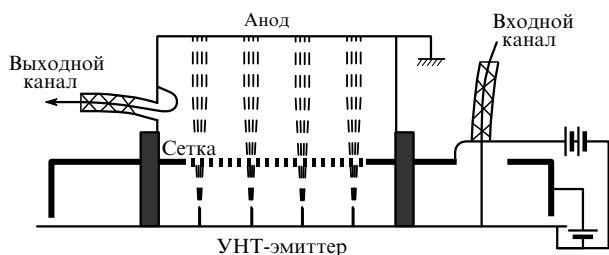


Рис. 19. Схема вакуумного усилителя СВЧ-излучения триодного типа с катодом на основе УНТ [147].

ции. Типичная схема подобного усилителя, работающего в триодном режиме, показана на рис. 19 [147].

Приведённые параметры катода на основе УНТ могут быть достигнуты только в результате использования в качестве источника эмиссии однородных массивов вертикально ориентированных УНТ с оптимальным расстоянием между нанотрубками порядка их высоты. В этом случае, полагая, что характерная высота УНТ составляет порядка 1 мкм, а ток эмиссии индивидуальной УНТ, значение которого ограничено развитием тепловой неустойчивости, может достигать  $\approx 10$  мкА, получаем, что максимальное значение плотности тока, эмитируемого однородным массивом вертикально ориентированных УНТ, может достигать  $10 \text{ А см}^{-2}$ .

Однако формирование однородного массива вертикально ориентированных УНТ с фиксированным расстоянием между индивидуальными УНТ представляет серьёзную техническую проблему. Для практического преодоления данной проблемы авторы цитированных публикаций [28, 29, 147–151] разработали специальную процедуру подготовки подложки. Согласно этой процедуре, частицы Ni-катализатора диаметром около 100 нм наносятся на поверхность барьерного слоя нитрида титана TiN с помощью электронно-лучевой литографии. Это позволяет синтезировать многослойные УНТ диаметром  $\sim 50$  нм. Для синтеза УНТ использовался метод плазменного CVD, который благодаря выпрямляющему действию электрического поля позволяет обеспечить высокую степень вертикальной ориентации УНТ в массиве. Синтезированный в результате этой процедуры массив вертикально ориентированных УНТ высотой 5 мкм и диаметром 50 нм, с расстоянием между нанотрубками 10 мкм имел площадь  $500 \times 500$  мкм. Тем самым полное число УНТ, образующих массив, составляло 2500. Полный ток эмиссии с такого массива достигал 2,5–3 мА как в непрерывном режиме, так и при частоте модуляции 1,5 ГГц. Это соответствует плотности тока эмиссии на уровне  $1 \text{ А см}^{-2}$  при токе эмиссии в расчёте на одну нанотрубку на уровне 1 мкА. Столь высокие показатели стали возможны, в первую очередь, благодаря высокой степени однородности массива, в силу которой большинство УНТ вносят примерно одинаковый вклад в ток эмиссии. Кроме того, большое значение имеет проведённая на ранней стадии приготовления катода процедура термической обработки при температуре  $850^\circ\text{C}$ , которая способствует снижению как электрического сопротивления нанотрубки, так и контактного сопротивления в структуре УНТ/TiN/подложка.

Наряду с триодной схемой [147], для усиления электромагнитных волн в гигагерцовом диапазоне частот

успешно использовалась также диодная схема [28]. В этом случае однородный массив УНТ, состоящий из 16 элементарных пикселей с описанными выше характеристиками, вводится в резонатор и устанавливается на пути электромагнитной волны. СВЧ-излучение индуцирует на наконечниках УНТ переменное электрическое поле, которое вызывает эмиссию пучка электронов с модулированной плотностью тока. Тем самым происходит усиление электромагнитной волны. Устройство работает на частоте 1,5 ГГц. При этом, поскольку стенки резонатора и катод заземлены, СВЧ-поле существует только внутри резонатора. Испытание катода показало, что он стабильно работает в течение 40 ч при токе эмиссии 1 мА, не проявляя признаков деградации. При средней по промежутку напряжённости СВЧ-поля  $29 \text{ В мкм}^{-1}$  анодный ток достигает значения 3,2 мА, что соответствует средней плотности тока  $1,3 \text{ А см}^{-2}$ . При этом пиковое значение тока составляет 30 мА при плотности тока  $12 \text{ А см}^{-2}$ . Возможность получения столь высоких значений тока эмиссии в гигагерцовом диапазоне частот электромагнитного поля обусловлена использованием в качестве источника эмиссии катода на основе УНТ.

Продвижение в направлении повышения частоты электромагнитного излучения, которое может быть усилено с помощью вакуумных эмиссионных усилителей с катодами на основе УНТ, стало возможным благодаря уменьшению расстояния между электродами в таких устройствах. Это позволяет снизить электрическую ёмкость межэлектродного промежутка, что способствует снижению инерционности и увеличению рабочей частоты прибора. В отличие от холодных полевых эмиттеров на основе металлов, эмиттеры на основе УНТ обладают существенно более высокой термической стабильностью, что способствует получению более высоких токов эмиссии без опасности термического разрушения катода.

Усилители СВЧ-электромагнитного излучения на основе лампы бегущей волны с катодом из УНТ разрабатываются и совершенствуются во многих лабораториях мира. В этой связи уместно упомянуть описанную в работах [152–154] оригинальную триодную систему фокусировки электронного пучка, показанную схематически на рис. 20. Отличительной особенностью этой конструкции является малое расстояние между катодом и молибденовой сеткой (200 мкм), благодаря которому обеспечивается возможность работы в гигагерцовом диапазоне. Толщина сетки составляет 38 мкм, а отверстия имеют размеры  $216 \times 216$  мкм. Измеренное значение коэффициента пропускания сетки для электронов оказалось равным 72 %. Межэлектродное расстояние составляет 4,5 мм. В качестве источника полевой эмиссии электронов использовалась паста, содержащая многослойные УНТ и неорганическую связку. Эта паста наносилась на полусферическую поверхность катода с радиусом кривизны 9,73 мм.

Эмиссионные свойства описываемого устройства измерялись в условиях вакуума при остаточном давлении порядка  $10^{-7}$  торр. Измерения показывают, что ток эмиссии силой 2 мА достигается при напряжённости электрического поля вблизи поверхности эмиттера  $4,2 \text{ В мкм}^{-1}$ . В области малых значений приложенного напряжения ВАХ эмиттера хорошо согласуется с зависимостью Фаулера–Нордгейма. Однако с ростом прило-

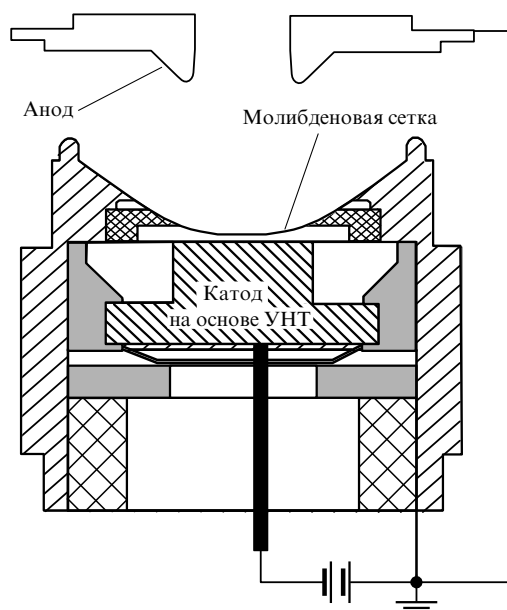


Рис. 20. Схема лампы бегущей волны с катодом на основе УНТ [154].

женного напряжения наблюдается отклонение от этой зависимости, которое проявляется в насыщении тока эмиссии. Дальнейшее увеличение приложенного напряжения сопровождается ростом тока эмиссии в соответствии с выражением ФН. Однако восстановленное из экспериментальной ВАХ на основании этого выражения значение коэффициента усиления электрического поля оказалось отличным от того, которое наблюдалось при низких полях. Такое поведение эмиссионных характеристик приписывается эффекту образования и десорбции адсорбатов на поверхности УНТ, который детально описан в разделе 2.4.

Следует отметить, что максимальная плотность тока, развиваемая катодами, которые предназначены для систем усиления СВЧ-излучения, может быть весьма значительной и, в соответствии с выполненной выше оценкой, составлять значение порядка  $10 \text{ А см}^{-2}$ . Это достигается за счёт удачного подбора параметров, характеризующих геометрию массива. Процедура оптимизации геометрических параметров массива УНТ, результатом которой стало создание катода с плотностью тока эмиссии на уровне  $10 \text{ А см}^{-2}$ , способного работать на гигагерцовых частотах, детально описана в серии публикаций [155–158].

Синтез УНТ производился в потоке  $\text{C}_2\text{H}_4$  ( $380 \text{ см}^3 \text{ мин}^{-1}$ ) и  $\text{H}_2$  ( $190 \text{ см}^3 \text{ мин}^{-1}$ ) при полном давлении 200 торр и температуре  $650^\circ\text{C}$  в течение 15 мин на кремниевой подложке, покрытой слоем  $\text{SiO}_2$  толщиной 400 нм. В качестве катализатора использовалась плёнка Fe толщиной 10 нм, которая наносилась на подложку по специальному рисунку методом электронно-лучевой литографии. Подготовленная таким образом подложка помещалась в печь в кварцевой трубе диаметром 5 см. Нанотрубки вырастали только на тех участках, которые были покрыты слоем Fe-катализатора. Эти участки, имеющие форму кружков диаметром 0,2–5 мкм, отстоящих друг от друга на расстоянии 2–100 мкм, составляли массивы размером от 500 мкм до нескольких миллиметров. Было обнаружено, что УНТ, выращенные на участках катализатора размером более

0,5 мкм, отстоящих друг от друга на расстоянии более 2 мкм, объединены в жгуты, в то время как УНТ, выращенные на участках катализатора меньших размеров, растут индивидуально, образуя структуру, напоминающую лесные заросли.

С целью установления оптимальной геометрии эмиттера, обеспечивающей максимальное значение плотности тока эмиссии, были выполнены сравнительные измерения эмиссионных ВАХ катодов, отличающихся друг от друга размерами жгутов и расстоянием между ними. В этих измерениях в качестве анода использовался вольфрамовый зонд с плоским круглым наконечником диаметром 100 мкм. Межэлектродное расстояние регулировалось с помощью микрометра. Эмиттеры с различной геометрией жгутов устанавливались на поверхности плоского керамического блока и помещались внутрь вакуумной камеры. Расстояние между электродами фиксировалось на уровне 15 мкм. При этом площадь участка поверхности, вносящего вклад в ток эмиссии, соответствовала площади поверхности анода. Измерения эмиссионных характеристик проводились в условиях вакуума при остаточном давлении  $(1-7) \times 10^{-5} \text{ Па}$ .

Согласно выполненным измерениям, наиболее высокое значение плотности тока эмиссии достигается в случае, когда массив составлен из вертикально ориентированных жгутов высотой  $\sim 20 \text{ мкм}$  и диаметром 1 мкм, отстоящих друг от друга на расстоянии 5 мкм. Каждый из таких жгутов содержит до нескольких тысяч индивидуальных многослойных УНТ диаметром 10–20 нм. В этом случае при напряжённости электрического поля вблизи поверхности эмиттера на уровне  $10 \text{ В мкм}^{-1}$  ток эмиссии с массива площадью  $10^{-4} \text{ см}^2$  достигал значения порядка 1 мА, что соответствует плотности тока эмиссии свыше  $10 \text{ А см}^{-2}$  [155–158].

## 5. Заключение

Открытие углеродных нанотрубок относится к числу наиболее значительных достижений современной науки. Эта форма углерода по своей структуре занимает промежуточное положение между графитом и фуллеренами. Однако многие свойства УНТ не имеют ничего общего ни с графитом, ни с фуллеренами. Это позволяет рассматривать и исследовать нанотрубки как самостоятельный материал, обладающий уникальными физико-химическими характеристиками.

Углеродные нанотрубки, как и фуллерены, были открыты в результате чисто фундаментальных исследований, направленных на установление природы и структурных характеристик кластеров углерода, образующихся в результате термического разложения графита. Однако вскоре после открытия УНТ было обнаружено, что уникальные физико-химические свойства этих объектов открывают возможности для широкого многообразия применений. В частности, хорошая проводимость в сочетании с миниатюрными размерами делает УНТ уникальным источником автоэлектронной эмиссии. Использование УНТ в качестве автоэлектронных эмиттеров в холодных катодах позволяет существенно улучшить рабочие характеристики таких приборов, как плоские мониторы, катодолюминесцентные источники света, рентгеновские трубки, усилители СВЧ-излучения и т.п. Электронные приборы с катодами на основе УНТ отличаются высокой степенью временной стабильности,

пониженными габаритами и весом, а также пониженным уровнем потребления энергии. Тем самым можно говорить о возникновении нового направления в вакуумной электронике, основанного на использовании холодных полевых катодов из УНТ. Анализируя огромный поток работ, направленных на исследование и оптимизацию эмиссионных характеристик таких катодов, можно с уверенностью рассчитывать, что приборы на их основе, первые прототипы которых созданы и испытаны в течение последних нескольких лет, в ближайшем будущем получат широкое распространение.

За 20 лет, прошедших с момента открытия УНТ, исследователями, работающими над изучением физико-химических свойств таких объектов и над установлением возможности их прикладного использования, был пройден значительный путь. В качестве важных этапов, характеризующих этот путь, можно отметить следующие события: открытие многослойных [7] и, впоследствии, однослойных [159] нанотрубок; открытие явления капиллярности и возможности заполнения УНТ жидкими веществами [160]; установление связи между структурными и электронными характеристиками однослойной УНТ [161]; открытие метода получения УНТ, основанного на термокаталитическом разложении углеводородов [162]; открытие автоэлектронной эмиссии УНТ [14–20]; разработка метода получения макроскопических образцов однослойных УНТ с близкими структурными и электронными характеристиками [51]; открытие двумерных кристаллов, составленных из однослойных УНТ [163]; разработка методов однородного заполнения (в соответствии с шаблоном) больших поверхностей одинаковым образом ориентированными УНТ, имеющими близкие электронные характеристики [164–166]; создание макетного образца плоского дисплея с холодным катодом на основе УНТ [118]. Представленный перечень достижений в данной области легко продолжить, однако уже и без этого видно, что на наших глазах за короткий период времени произошел переход от описания протяжённых объектов, образующихся в результате термического распыления графита, через синтез нанотрубок с определёнными структурными и электронными характеристиками к разработке надёжно работающих устройств с катодами на основе УНТ. Этот пример ещё раз показывает важную плодотворную роль фундаментальных исследований, развитие которых при удачном стечении обстоятельств приводит к быстрому прогрессу прикладных технологий.

Несмотря на перечисленные выше достижения в исследованиях и разработках в области УНТ, этот материал, по-видимому, до настоящего времени не получил должного коммерческого распространения. В качестве объяснения этого факта можно привести несколько причин. Решение проблемы прикладного использования УНТ, в первую очередь, зависит от стоимости производства чистых УНТ с заданными физико-химическими характеристиками в макроскопических количествах, которая в настоящее время значительно превышает стоимость золота и, по-видимому, исключает возможность крупномасштабных применений этого материала. Тем не менее, такие свойства нанотрубок, как сверхминиатюрные размеры, рекордная механическая прочность и теплопроводность, хорошая электропроводность, высокие эмиссионные характеристики уже сейчас позволяют надеяться на эффективное применение УНТ в таких

областях, как измерительная техника, электроника и наноэлектроника, химическая технология и др. Однако продвижение в этом направлении возможно при условии разработки относительно недорогих методов получения УНТ с фиксированными характеристиками в макроскопических количествах. В частности, если говорить о развитии вакуумной электроники с использованием холодных полевых эмиттеров на основе УНТ, необходима разработка методов выращивания больших однородных массивов вертикально ориентированных УНТ определённой геометрии, с определённым расстоянием между ними. При этом должен быть обеспечен надёжный механический и электрический контакт УНТ с поверхностью подложки, с тем чтобы предотвратить как механическое отделение УНТ от массива, так и термическое разрушение отдельных эмиттеров вследствие чрезмерного тепловыделения в области несовершенного контакта. До сих пор, несмотря на значительные усилия исследователей, такая технология до конца не развита, что является тормозом на пути широкого распространения эмиттеров на основе УНТ. В случае успешного решения этих задач мы станем свидетелями ещё одного примера эффективного влияния фундаментальных исследований на развитие научно-технического прогресса.

Автор благодарит Л.А. Чернозатонского за прочтение рукописи и многочисленные полезные замечания, способствующие улучшению качества текста. Работа частично поддержана грантом 436 RUS 113/990/0-1 в рамках Соглашения о научном сотрудничестве между Deutsche Forschungsgemeinschaft и Российской академией наук, а также грантом РФФИ № 10-08-00623-а.

## Список литературы

1. Елецкий А В *УФН* **172** 401 (2002) [Eletsii A V *Phys. Usp.* **45** 369 (2002)]
2. Iijima S *Nature* **354** 56 (1991)
3. Радужевич Л В, Лушкинович Б М *ЖФХ* **26** 88 (1952)
4. Endo M, Koyama T, Hishiyama Y *Jpn. J. Appl. Phys.* **15** 2073 (1976)
5. Oberlin A, Endo M, Koyama T *Carbon* **14** 133 (1976)
6. Елецкий А В *УФН* **174** 1191 (2004) [Eletsii A V *Phys. Usp.* **47** 1119 (2004)]
7. Елецкий А В *УФН* **177** 233 (2007) [Eletsii A V *Phys. Usp.* **50** 225 (2007)]
8. Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus M S *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (London: Imperial College Press, 1998)
9. Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Avouris P (Eds) *Carbon Nanotubes. Synthesis, Structure, Properties and Applications* (Berlin: Springer, 2001)
10. Loiseau A et al. (Ed.) *Understanding Carbon Nanotubes: From Basics to Applications* (Berlin: Springer, 2005)
11. Rotkin S V, Subramoney S (Eds) *Applied Physics of Carbon Nanotubes: Fundamentals of Theory, Optics and Transport Devices* (Berlin: Springer, 2005)
12. Ebbesen T W (Ed.) *Carbon Nanotubes: Preparation and Properties* (Boca Raton, FL: CRC Press, 1997)
13. Елецкий А В *УФН* **179** 225 (2009) [Eletsii A V *Phys. Usp.* **52** 209 (2009)]
14. Gulyaev Yu V et al., in *IV MC'94: 7th Intern. Vacuum Microelectronics Conf. Grenoble, 1994, (Technical Digest)*, p. 322
15. Gulyaev Yu V et al. *J. Vacuum Sci. Technol. B* **13** 435 (1995)
16. Chernozatonskii L A et al. *J. Vacuum Sci. Technol. B* **14** 2080 (1996)
17. Chernozatonskii L A et al. *Chem. Phys. Lett.* **233** 63 (1995)
18. Гуляев Ю В и др. *Микроэлектроника* **26** (2) 84 (1997) [Gulyaev Yu V et al. *Russ. Microelectronics* **26** 66 (1997)]
19. De Heer W A, Châtelain A, Ugarte D *Science* **270** 1179 (1995)
20. Rinzler A G et al. *Science* **269** 1550 (1995)



21. Sohn J I et al. *Appl. Phys. Lett.* **78** 901 (2001)
22. Wang Q H, Yan M, Chang R P H *Appl. Phys. Lett.* **78** 1294 (2001)
23. Mauger M, Binh V T J. *Vac. Sci. Technol. B* **24** 97 (2006)
24. Saito Y, Uemura S *Carbon* **38** 169 (2000)
25. Yue G Z et al. *Appl. Phys. Lett.* **81** 355 (2002)
26. Zhang J et al. *Appl. Phys. Lett.* **89** 064106 (2006)
27. Kawakita K et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **24** 950 (2006)
28. Teo K B K et al. *Nature* **437** 968 (2005)
29. Milne W I et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **24** 345 (2006)
30. Shakir M I et al. *Nanotechnology* **17** (6) R41 (2006)
31. De Jonge N, Bonard J-M *Proc. R. Soc. London A* **362** 2239 (2004)
32. Cheng Y, Zhou O C.R. *Physique* **4** 1021 (2003)
33. Fowler R H, Nordheim L *Proc. R. Soc. London A* **119** 173 (1928)
34. Gomer R *Field Emission and Field Ionization* 2nd ed. (New York: AIP, 1993)
35. Добрецов Л Н, Гомоюнова М В *Эмиссионная электроника* (М.: Наука, 1966) [Dobretsov L N, Gomoyunova M V *Emission Electronics* (Jerusalem: Israel Program for Scientific Translations, 1971)]
36. Luo J et al. *Phys. Rev. B* **66** 155407 (2002)
37. Han S, Ihm J *Phys. Rev. B* **66** 241402(R) (2002)
38. Qiao L et al. *Diamond Relat. Mater.* **18** 657 (2009)
39. Zheng X et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 106803 (2004)
40. Yaghoobi P, Walus K, Nojeh A *Phys. Rev. B* **80** 115422 (2009)
41. Булашевич К А, Роткин В В *Письма в ЖЭТФ* **75** 239 (2002) [Bulashevich K A, Rotkin V V *JETP Lett.* **75** 205 (2002)]
42. Mishchenko E G, Raikh M E *Phys. Rev. B* **74** 155410 (2006)
43. Li Z-B, Wang W-L *Chinese Phys. Lett.* **23** 1616 (2006)
44. Sedrakyan T A, Mishchenko E G, Raikh M E *Phys. Rev. B* **73** 245325 (2006)
45. Zhao G et al. *Appl. Phys. Lett.* **89** 193113 (2006)
46. Бочаров Г С, Елецкий А В *ЖТФ* **75** (7) 126 (2005) [Bocharov G S, Eletsii A V *Tech. Phys.* **50** 944 (2005)]
47. Kokkorakis G C, Modinos A, Xanthakis J P J. *Appl. Phys.* **91** 4580 (2002)
48. Eletsii A V, Bocharov G S *Plasma Sources Sci. Technol.* **18** 034013 (2009)
49. Бельский М Д и др. *ЖТФ* **80** (2) 130 (2010) [Bel'skii M D et al. *Tech. Phys.* **55** 289 (2010)]
50. Xu Z, Bai X D, Wang E G *Appl. Phys. Lett.* **88** 133107 (2006)
51. Xu Z et al. *Appl. Phys. Lett.* **87** 163106 (2005)
52. Edgcombe C J, Valdrè U *J. Microscopy* **203** 188 (2001)
53. Edgcombe C J, Valdrè U *Philos. Mag.* **B 82** 987 (2002)
54. Wei G *Appl. Phys. Lett.* **89** 143111 (2006)
55. Dyke W P, Dolan W W, in *Advances Electronics and Electron Physics* Vol. 8 (Ed. L Marton) (New York: Academic Press, 1956) p. 90
56. Gadzuk J W, Plummer E W *Rev. Mod. Phys.* **45** 487 (1973)
57. Dean K A, von Allmen P, Chalamala B R J. *Vac. Sci. Technol. B* **17** 1959 (1999)
58. Dean K A, Chalamala B R J. *Appl. Phys.* **85** 3832 (1999)
59. Dean K A, Chalamala B R *Appl. Phys. Lett.* **76** 375 (2000)
60. Dekker C *Phys. Today* **52** (5) 22 (1999)
61. Бочаров Г С, Елецкий А В *ЖТФ* **77** (4) 107 (2007) [Bocharov G S, Eletsii A V *Tech. Phys.* **52** 498 (2007)]
62. Vincent P et al. *Phys. Rev. B* **66** 075406 (2002)
63. Sveningsson M et al. *Phys. Rev. B* **72** 085429 (2005)
64. Kim P et al. *Phys. Rev. Lett.* **87** 215502 (2001)
65. Yi W et al. *Phys. Rev. B* **59** R9015 (1999)
66. Gao B et al., in *NT'05: 6th Intern. Conf. on the Science and Application of Nanotubes, Gothenburg, Sweden, 2005*, p. 307
67. Huang N Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **93** 075501 (2004)
68. Bonard J-M et al. *Ultramicroscopy* **73** 7 (1998)
69. Bonard J-M et al. *Phys. Rev. B* **67** 115406 (2003)
70. Tang H et al. *J. Phys. D* **39** 5280 (2006)
71. Paulini J, Klein T, Simon G J. *Phys. D* **26** 1310 (1993)
72. Wei W et al. *Nano Lett.* **7** 64 (2007)
73. Chai G, Chow L *Carbon* **45** 281 (2007)
74. Chen Y, Shaw D T, Guo L *Appl. Phys. Lett.* **76** 2469 (2000)
75. Konishi Y et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** 1648 (2005)
76. Мартинсон Л К, Малов Ю И *Дифференциальные уравнения математической физики* (М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2002)
77. Власова Е А, Зарубин В С, Кувыркин Г Н *Математика в техническом университете. Вып. 13. Приближенные методы математической физики* (М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2001)
78. Fransen M J, van Rooy Th L, Kruij P *Appl. Surf. Sci.* **146** 312 (1999)
79. Liu X et al. *AIP Conf. Proc.* **544** 288 (2000)
80. Suzuki S et al. *Appl. Phys. Lett.* **76** 4007 (2000)
81. Chen P et al. *Phys. Rev. Lett.* **82** 2548 (1999)
82. Ago H et al. *J. Phys. Chem. B* **103** 8116 (1999)
83. Shiraishi M, Hinokuma K, Ata M *AIP Conf. Proc.* **544** 359 (2000)
84. Bonard J-M et al. *Appl. Phys. Lett.* **73** 918 (1998)
85. Образцов А Н, Волков А П, Павловский И Ю *Письма в ЖЭТФ* **68** 56 (1998) [Obraztsov A N, Volkov A P, Pavlovskii I Yu *JETP Lett.* **68** 59 (1998)]
86. Образцов А Н и др. *Письма в ЖЭТФ* **69** 381 (1999) [Obraztsov A N et al. *JETP Lett.* **69** 411 (1999)]
87. Obraztsov A N, Volkov A P, Pavlovsky I *Diamond Relat. Mater.* **9** 1190 (2000)
88. Obraztsov A N et al. *Diamond Relat. Mater.* **8** 814 (1999)
89. Obraztsov A N et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **18** 1059 (2000)
90. Obraztsov A N, Pavlovsky I Yu, Volkov A P *J. Vac. Sci. Technol. B* **17** 674 (1999)
91. Chen Z et al. *Nanotechnology* **18** 265702 (2007)
92. Nilsson L et al. *Appl. Phys. Lett.* **76** 2071 (2000)
93. Su W S et al. *J. Appl. Phys.* **106** 014301 (2009)
94. Smith R C, Silva S R P J. *Appl. Phys.* **106** 014314 (2009)
95. Bocharov G S, Eletsii A V, Sommerer T J, in *11th Intern. Conf. on the Science and Application of Nanotubes, Montréal, Canada, June 27–July 2, 2010*
96. McClain D et al. *J. Phys. Chem. C* **111** 7514 (2007)
97. Seelaboyina R et al. *Nanotechnology* **19** 065605 (2008)
98. Bocharov G S, Eletsii A V, Korshakov A V *Rev. Adv. Mater. Sci.* **5** 371 (2003)
99. Bocharov G S et al. *AIP Conf. Proc.* **723** 528 (2004)
100. Безмельничин В Н и др. *ФТТ* **44** 630 (2002) [Bezmelnitsyn V N et al. *Phys. Solid State* **44** 656 (2002)]
101. Yoshimoto T et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** L983 (2001)
102. Matsumoto K et al. *Appl. Phys. Lett.* **78** 539 (2001)
103. Han I T et al. *Appl. Phys. Lett.* **81** 2070 (2002)
104. Wadhawan A et al. *Appl. Phys. Lett.* **79** 1867 (2001)
105. Guillorn M A et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **21** 957 (2003)
106. Fujii S et al. *Appl. Phys. Lett.* **90** 153108 (2007)
107. Chen Z et al. *Nanotechnology* **18** 265702 (2007)
108. Chen Z et al. *Nanotechnology* **18** 095604 (2007)
109. Zhu W et al. *Appl. Phys. Lett.* **75** 873 (1999)
110. Liao Q et al. *Carbon* **45** 1471 (2007)
111. Liao Q et al. *J. Phys. D* **40** 6626 (2007)
112. Liao Q et al. *Appl. Phys. Lett.* **90** 151504 (2007)
113. Liao Q et al. *J. Phys. D* **40** 3456 (2007)
114. Месяц Г А, Проскуровский Д И *Импульсный электрический разряд в вакууме* (Новосибирск: Наука, 1984) [Mesyats G A, Proskurovsky D I *Pulsed Electrical Discharge in Vacuum* (Berlin: Springer-Verlag, 1989)]
115. Miller R B J. *Appl. Phys.* **84** 3880 (1998)
116. Fursey G *Field Emission in Vacuum Microelectronics* (New York: Kluwer Acad./Plenum Publ., 2005)
117. Spindt C A J. *Appl. Phys.* **39** 3504 (1968)
118. Chen J et al. *Ultramicroscopy* **95** 153 (2003)
119. Wang Q H et al. *Appl. Phys. Lett.* **72** 2912 (1998)
120. Choi W B et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** 2560 (2000)
121. Choi W B et al. *Appl. Phys. Lett.* **78** 1547 (2001)
122. Choi W B et al. *Appl. Phys. Lett.* **75** 3129 (1999)
123. Chung D-S et al. *Appl. Phys. Lett.* **80** 4045 (2002)
124. Choi Y S et al. *Appl. Phys. Lett.* **82** 3565 (2003)
125. Jung J E et al. *Physica B* **323** 71 (2002)
126. Yu S G et al. *Appl. Phys. Lett.* **80** 4036 (2002)
127. Chung D-S et al. *Appl. Phys. Lett.* **80** 4045 (2002)
128. Yu S G et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** 6088 (2001)
129. Saito Y, Uemura S, Hamaguchi K *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** L346 (1998)
130. Saito Y, Uemura S *Carbon* **38** 169 (2000)
131. Obraztsov A N, Kleshch V I J. *Nanoelectron. Optoelectron.* **4** 207 (2009)
132. Croci M et al. *Microelectron. J.* **35** 329 (2004)

133. Antony J, Qiang Y *Nanotechnology* **18** 295703 (2007)
134. Bonard J-M et al. *Appl. Phys. Lett.* **78** 2775 (2001)
135. Образцов А Н, Клещ В И "Катодоллюминесцентная диодная лампа", Патент РФ по заявке № 2008141395/09(053681) от 21.10.2008
136. Клещ В И "Автоэлектронная эмиссия из наноструктурированных материалов", Дисс. ... канд. физ.-мат. наук (М.: Институт общей физики РАН, 2010)
137. Matsumoto T, Mimura H *Appl. Phys. Lett.* **82** 1637 (2003)
138. Yue G Z et al. *Appl. Phys. Lett.* **81** 355 (2002)
139. Cheng Y et al. *Rev. Sci. Instrum.* **75** 3264 (2004)
140. Liu Z et al. *Appl. Phys. Lett.* **89** 103111 (2006)
141. Heo S H, Ihsan A, Cho S O *Appl. Phys. Lett.* **90** 183109 (2007)
142. Zhang J et al. *Rev. Sci. Instrum.* **76** 094301 (2005)
143. Liu Z et al. *Rev. Sci. Instrum.* **77** 054302 (2006)
144. Sugie H et al. *Appl. Phys. Lett.* **78** 2578 (2001)
145. Haga A et al. *Appl. Phys. Lett.* **84** 2208 (2004)
146. Booske J H, Barker R J "Vacuum microwave amplifiers", in *Modern Microwave and Millimeter-Wave Power Electronics* (Eds R J Barker et al.) (Hoboken, NJ: IEEE Press, 2005)
147. Minoux E et al. *Nano Lett.* **5** 2135 (2005)
148. Rupesinghe N L et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **21** 338 (2003)
149. Milne W I et al. *J. Mater. Chem.* **14** 933 (2004)
150. Teo K B K et al. *Nanotechnology* **14** 204 (2003)
151. Chhowalla M et al. *J. Appl. Phys.* **90** 5308 (2001)
152. Han J H et al. *Diamond Relat. Mater.* **13** 987 (2004)
153. Na Y H, Choi J J, Kim R, in *4th Intern. Vacuum Electronics Conf., IVEC2003: Seoul, Korea, 2003* (Piscataway, NJ: IEEE, 2003) p. 88
154. Kim H J et al. *IEEE Trans. Electron Dev.* **53** 2674 (2006)
155. Manohara H M et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **23** 157 (2005)
156. Manohara H M et al., in *38th Lunar and Planetary Science Conf., March 12–16, 2007, USA*, p. 1436
157. Manohara H et al. *Proc. SPIE* **5343** 227 (2004)
158. Manohara H M et al. *Nano Lett.* **5** 1469 (2005)
159. Iijima S, Ichihashi T *Nature* **363** 603 (1993)
160. Ajayan P M, Iijima S *Nature* **361** 333 (1993)
161. Saito R et al. *Appl. Phys. Lett.* **60** 2204 (1992)
162. José-Yacamán M et al. *Appl. Phys. Lett.* **62** 657 (1993)
163. Thess A et al. *Science* **273** 483 (1996)
164. Ren Z F et al. *Science* **282** 1105 (1998)
165. Fan S et al. *Science* **283** 512 (1999)
166. Li J et al. *Appl. Phys. Lett.* **75** 367 (1999)

### Electron field emitters based on carbon nanotubes

A.V. Eletsii

Russian Research Center "Kurchatov Institute",  
pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russian Federation  
Tel./Fax (7-499) 196-99 78  
E-mail: eletsii@imp.kiae.ru

The current status of research and development of carbon nanotubes (CNTs) electron field emitters is reviewed. The physical aspects of electron field emission that underlie the unique emission properties of CNTs are considered. Physical effects and phenomena affecting the emission characteristics of CNT cathodes are analyzed. Effects given particular attention include the electric field enhancement near a CNT tip; electric field screening by neighboring nanotubes; statistical spread of the parameters of the individual CNTs comprising the cathode; the effects of heat leading to thermal degradation of nanotubes during emission; and adsorbate effects on the surface of the emitter. Advances in vacuum electronics due to the use of CNT field cathodes are reviewed.

PACS numbers: 73.63.Fg, 85.35.Kt, 85.45.Db

DOI: 10.3367/UFNr.0180.201009a.0897

Bibliography — 166 references

Received 19 March 2010, revised 19 April 2010

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **180** (9) 897–930 (2010)

*Physics—Uspekhi* **53** (9) (2010)