

**О.Е. Глухова¹, Ю.В. Гуляев², А.С. Колесникова¹, И.Г. Торгашов²,
Г.В. Торгашов², Н.И. Сеницын²**

¹ ФГБОУ ВПО Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского

² Саратовский филиал ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН

Физика процессов в матричных автоэмиссионных катодах на основе углеродных нанотрубок в приборах сверхвысокочастотного и терагерцового диапазонов

Представлены результаты исследования технологии получения токов высокой плотности 120-300 А/см² с матричных автокатодов на углеродных нанотрубках. Установлено влияние островкового эффекта на величину порогового напряжения электронной эмиссии, а также влияние плазмы на атомную структуру нанотрубок и их эмиссионную способность.

Ключевые слова: углеродная нанотрубка, плазма, мультимасштабное моделирование, квантовый метод, островковый эффект

В октябре 1993 г. в СФ ИРЭ РАН была экспериментально обнаружена автоэлектронная эмиссия углеродных нанотрубок. Результаты этих исследований были представлены авторами на 7й Международной конференции по вакуумной микроэлектронике (IVМС'94) 6 июня 1994 г. в Гренобле (Франция). С тех пор разработаны уникальные установки плазмо-химического и пиролизического катализа УНТ, магнетронно-плазменного распыления графита, разработаны технологии синтеза отдельных УНТ и массивов УНТ, технологии создания на их основе элементной базы наноустройств и приборов [1]. Созданы квантовые модели УНТ, позволяющие прогнозировать свойства нанотрубок [2]. В настоящее время высокие значения плотности автоэмиссионного тока на катоде, превышающие уровень 100 А/см², необходимы для построения электровакуумных СВЧ приборов, работающих в конце гигагерцового и начале терагерцового диапазона частот (100-1000 ГГц). Приборы этого диапазона крайне необходимы в радиолокации, неразрушающем контроле, биомедицинской физике и других областях науки и техники.

Для обеспечения работы приборов сверхвысокочастотного и терагерцового диапазонов необходимо получение с нанотрубок токов высокой плотности 120-300 А/см². Для достижения таких токов нами применяется сочетание двух подходов: островковый эффект и плазмоиндуцированный механизм автоэлектронной эмиссии

Островковый эффект в матричных катодах

Во время экспериментов с автоэмиссионными катодами на основе УНТ было замечено значительное снижение пороговой напряженности электрического поля и увеличение плотности тока автоэмиссии в случаях, когда эмитирующая пленка была нанесена на подложку не сплошным слоем, а в виде какого-либо рисунка (паттерна). В связи с этим наблюдением был проведен ряд расчетов влияния паттернов на катоде на получаемый с него ток автоэмиссии. Наиболее подробно нами был исследован один из возможных паттернов эмитирующего материала в виде концентрических колец равной ширины. В качестве наиболее простого подхода к решению проблемы была предложена

численная модель катодно-анодной системы, в которой не учитывается внутренняя структура эмитирующего материала, но сам эмитирующий материал нанесен на подложку катода участками, имеющими определенную толщину. В выбранной модели предполагается, что эмитирующий материал имеет электронные свойства проводника, что в целом характерно для нанотрубных пленок. На рис. 1. показан вид расчетной области и указаны параметры, которые можно было варьировать при расчетах. В число параметров, которые можно варьировать для паттерна в виде концентрических колец входят толщина эмитирующей пленки, радиус скругления неоднородностей, размеры «островков», расстояние между анодом и катодом и др. Из всех рассмотренных параметров лишь радиус скругления R_c является трудно управляемым с технологической точки зрения параметром, поскольку в наибольшей степени зависит от особенностей процесса синтеза и природы эмитирующего вещества. Все остальные геометрические параметры могут в достаточно широком диапазоне варьироваться при эксперименте.

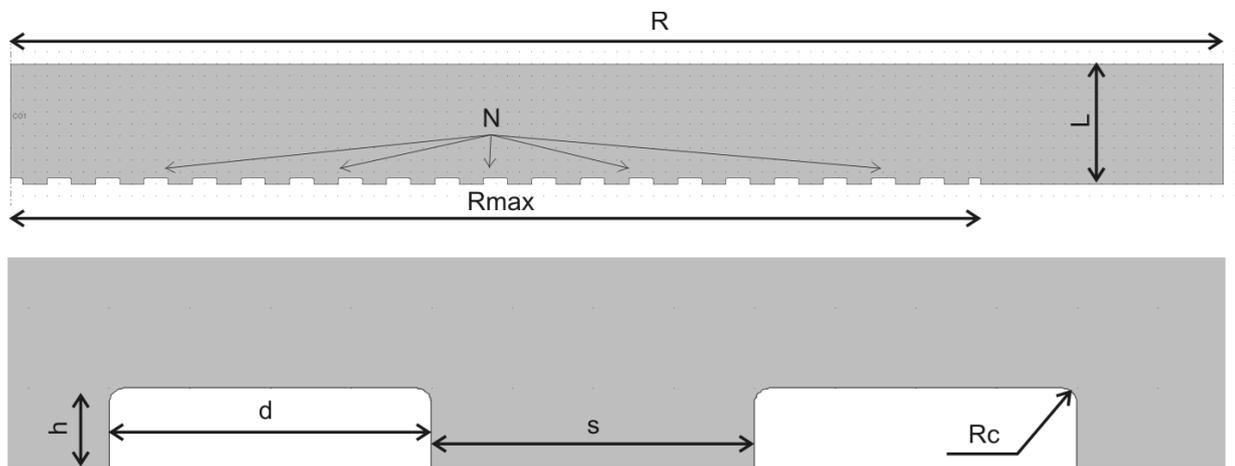


Рис. 1. Вид расчетной области для паттерна в виде концентрических колец и ее варьируемые параметры: толщина эмитирующей пленки h , радиус скругления неоднородностей R_c , ширина кольца d , расстояние между кольцами s , расстояние между анодом и катодом L , число колец N , радиус анода R .

В качестве метода для решения электростатической задачи использовался метод конечных элементов (МКЭ), с помощью которого рассчитывалась конфигурация электростатического поля вблизи катода. Расчет поля в такой структуре из концентрических колец сводился к двумерной аксиально-симметричной задаче. Результат МКЭ-расчета – распределение напряженности поля по всей поверхности автокатода. Далее проводилось интегрирование плотности автоэмиссионного тока по всей эмитирующей площади катода, в результате чего рассчитывался ток автоэмиссии, который сравнивался со значением тока со сплошного катода. Рассчитанная зависимость отношения тока с катода с паттерном к току обычного катода от ширины эмитирующих колец d при фиксированном периоде структуры $d + s = 40$ мкм, количестве колец $N = 20$,

радиусе скругления сечения колец $R_c = 1 \text{ мкм}$ и их высоте $h = 5 \text{ мкм}$ показана на рис. 2. Расчет показывает, что увеличение эмиссии с уменьшением ширины эмитирующего кольца может достигать нескольких порядков, что неизбежно приведет к разрушению паттерна. Такое увеличение тока означает, что рабочее напряжение данной системы можно снизить в 2–4 раза.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что оптимальная ширина кольца d при значениях прочих параметров, приведенных выше, лежит в диапазоне $d = 20\text{--}30 \text{ мкм}$, увеличение тока в этом случае значительно, но еще не превышает допустимых пределов, после которых возникает термическое разрушение эмитирующей пленки и деградация катода. Катоды с паттернами можно рекомендовать к применению в импульсных режимах работы с достаточно высокой скважностью.

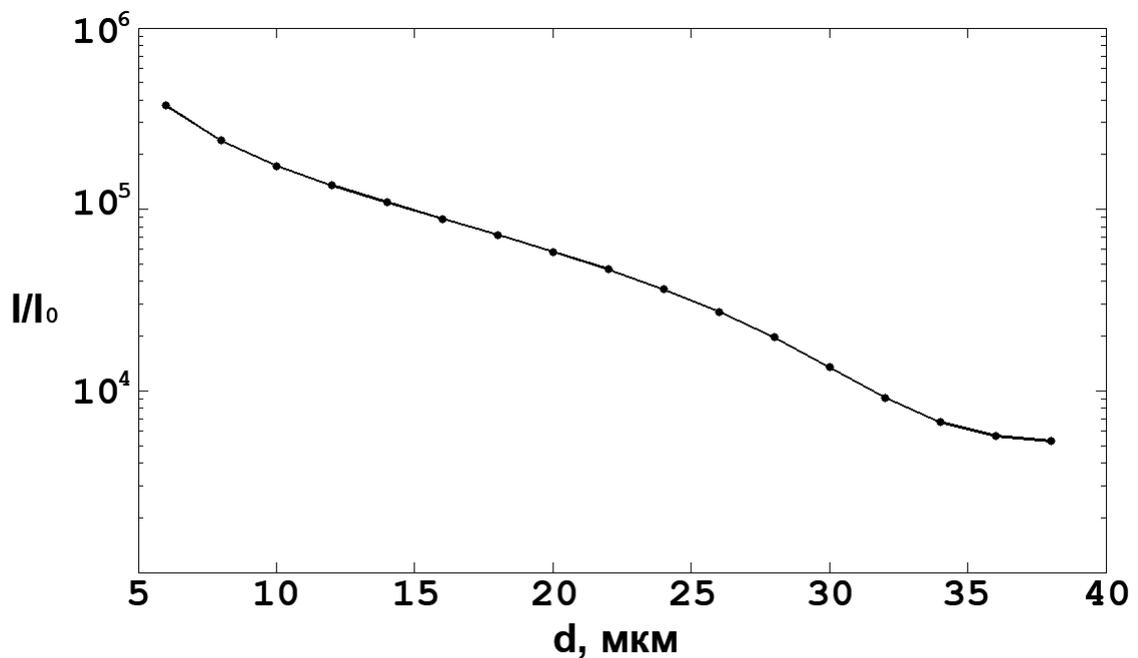


Рис. 2. График увеличения тока автоэмиссии для катода с кольцевым паттерном в отношении к катоду без паттерна в зависимости от ширины кольца d . Расчет проведен при $d + s = 40 \text{ мкм}$, $N = 20$, $R_c = 1 \text{ мкм}$, $h = 5 \text{ мкм}$, $L = 100 \text{ мкм}$

Получение anomalно высоких плотностей тока

Изучение режима работы катода на основе углеродной нанотрубки в процессе эмиссии электронов с образованием плазмы является комплексной задачей, требующей учета как изменения атомной структуры исследуемой системы, так и перераспределения её электронной плотности под действием однородного электрического поля. Для успешного решения данной задачи необходимо сочетать методы молекулярной механики (ММ) с квантово-механическими методами (QM), то есть проводить мультимасштабное моделирование QM/ММ. Авторами проведено теоретическое исследование

взаимодействия ионов плазмы и углеродной нанотрубки во внешнем однородном электрическом поле.

На примере углеродной нанотрубки диаметром 1,2 нм и длиной 2,3 нм будет продемонстрирован процесс влияния плазмы на эмиссию. Процесс взаимодействия нанотрубки и плазмы во внешнем электрическом поле моделируются следующим образом: вдоль оси симметрии трубки задается внешнее однородное электрическое поле, а вблизи поверхности трубки произвольным образом располагаются положительные ионы углерода с зарядом $+1e$. В представленной модели нанотрубка размещалась на жестко закрепленной подложке, в качестве которой использовался графеновый лист. Положительные ионы располагались на разном расстоянии от подложки: 0,49 нм, 1,89 нм, 1,99 нм, 2,09 нм и 2,29 нм. Напряженность внешнего электрического поля составляла $1 \cdot 10^6$ В/см. С помощью квантово-химического метода сильной связи рассчитывается распределение электронной плотности заряда Малликена в углеродной нанотрубке. Далее, с помощью метода молекулярной динамики исследуется процесс взаимодействия нанотрубки и плазмы в электрическом поле во времени. Координаты и скорости атомов исследуемой системы находились в результате решения уравнения Ньютона

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = \vec{F}, \quad (1)$$

где m – масса каждого атома, r – радиус – вектор каждого атома, F – результирующая сила, действующая на каждый атом исследуемой системы.

Выражение для результирующей силы имеет вид:

$$\vec{F}_i = -gradW + \vec{E} \cdot q_i + \sum_k \frac{q_i q_k}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}^3} \vec{r}, \quad (2)$$

где первое слагаемое в выражении (2) характеризует силу взаимодействия соседних атомов нанотрубки. W – полная энергия системы. Второе слагаемое описывает силу, обусловленную действием внешнего однородного электрического поля напряженностью \vec{E} . Третье – силу, действующую на i -й атом с зарядом q_i со стороны положительно заряженного иона плазмы с номером k и зарядом q_k , равным $+1e$. r – расстояние между атомами трубки и ионами плазмами.

В ходе исследования выявлено, что под действием электрического поля ионы плазмы сначала ускоряются при движении вдоль трубки, а затем, достигнув подложки, отталкиваются от нее и движутся в противоположном внешнему электрическому полю направлении. Исследован с помощью оригинальной квантово-механической модели [3] механизм влияния адсорбирующихся компонентов плазмы на эмиссионную способность и электронные свойства углеродных нанотрубок, а также механизм ионизации адсорбирующихся атомов. Впервые построены модели прогнозирования наиболее эффективных условий взаимодействия УНТ с плазмой с позиции увеличения эмиссионного тока автокатода на базе УНТ. Установлено, что под влиянием частиц плазмы происходит увеличение неоднородности электрического поля и, как следствие, деформация атомного каркаса и наблюдается перераспределение электронной плотности.

В результате выявлены новые открывающиеся центры эмиссии, наряду с открытыми концами трубки.

Осуществлен теоретический поиск оптимальной топологии поверхности автокатада на основе УНТ с позиции снижения расхода углеродного материала в ходе эмиссии, индуцированной плазмой. Был применен метод молекулярной динамики, позволяющий симулировать динамику атомной решетки УНТ в процессе работы автокатада.

Проведено моделирование температурного эффекта в атомной структуре: разрыв химических ковалентных связей в углеродной нанотрубке при увеличении температуры, сопровождающим взрывную электронную эмиссию. С помощью оригинального метода вычисления карты распределения локальных напряжений атомной сетки наноструктуры [4] проведено сканирование атомной сетки и определены области с максимальным напряжением, то есть области с прогнозируемым разрушением. Расчет локальных напряжений атомной сетки проводится с применением квантово-химических методов для поиска равновесной структуры и вириала напряжений для определения объемной плотности энергии каждого атома. Напряжение атомного каркаса вблизи атома с номером i рассчитывалось по формуле [4]:

$$\sigma_i = \left| w_i - w_i^0 \right|, \quad (3)$$

где w_i^0 – объемная плотность энергии атома графена, находящегося в равновесном состоянии; w_i – объемная плотность энергии атома графена, подвергнутого внешнему воздействию (деформации, появление дефектов и т.п.). Объемная плотность w_i энергии атома i вычислялась по формуле:

Выводы

Реализация технологических возможностей открывает перспективы использования углеродных нанотрубок в функциональных устройствах. В настоящее время наиболее перспективными направлениями являются различные преобразователи физических величин – например, сенсоры давления, ускорения; различные активные компоненты электроники – диоды и триоды; радиоэлектронные устройства – элементы радиоприемных устройств (РПУ) на УНТ; дисплеи; пассивные компоненты электроники – экраны ЭМИ, СВЧ фильтры; элементы питания; элементы соединения кристаллов – 3D сборка и межсоединения и т.д.

Особое место занимают матричные катоды на УНТ при создании устройств терагерцового диапазона. Одной из наиболее важных проблем при освоении вакуумных приборов ТГц диапазона является создание миниатюрного мощного источника электронов, который обеспечил бы плотность эмиссионного тока порядка 100 А/см² и выше. В силу микронных размеров пространства взаимодействия приборов ТГц диапазона было доказано, что оптимальным источником электронов является автоэмиссионный катод на основе углеродных нанотрубных пленок. Первые эксперименты показали возможность получения с УНТ автоэмиссии с аномально высокой плотностью тока,

полученного под воздействием мощных (до 50 кВ) микро- и наносекундных импульсов электрического поля. Учитывая нестабильность полученных результатов и отсутствие понимания процессов, происходящих в автокатоде, работающем в столь жестком режиме, появилась необходимость в проведении ряда фундаментальных исследований в данном направлении. Авторами разработаны технологии роста различных типов углеродных наноструктур (классические УНТ, бамбук, наносферы). Все они обладают высокой автоэмиссионной способностью, отличаясь низким пороговым напряжением, механической прочностью, адгезией.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (проект № 12-02-00807, проект № 13-08-00986), Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы, XLI очередь мероприятия 1.2.1, технические науки, номер заявки в информационной компьютеризированной системе «2012-1.2.1-12-000-2013-064», Президентской стипендии 2013-2016.

Библиографический список

1. O.E. Glukhova, N.I.Sinitsyn, Yu.V.Gulyaev et al. Thin films consisting of carbon nanotubes as a new material for emission electronics // *Applied Surface Science*, 1997. V.11. P.145-150.
2. O.E. Glukhova, A.I.Zhbanov, G.V.Torgashov et al. Effect on the Field Emission of Corbon Nanotube Films // *Applied Surface Science*, 2003. V.215 (Issue 1-4) 15 June. P.149-159
3. О.Е. Глухова, А.С. Колесникова Углеродные нанотрубки в однородном электрическом поле // *Нелинейный мир*. 2009. № 6. Т.7. С. 478-479
4. Olga E. Glukhova, Michael M. Slepchenkov Influence of the curvature of deformed graphene nanoribbons on their electronic and adsorptive properties: theoretical investigation based on the analysis of the local stress field for an atomic grid // *Nanoscale* 2012. Issue 11. Pages 3335-3344.