

# 对碳纳米管阵列的场发射电场增强因子 以及最佳阵列密度的研究\*

朱亚波<sup>1,2)</sup> 王万录<sup>1)</sup> 廖克俊<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> 重庆大学数理学院应用物理系, 重庆 400044)

<sup>2)</sup> 徐州师范大学物理系, 徐州 221009)

(2001 年 11 月 10 日收到, 2002 年 2 月 20 日收到修改稿)

研究了外电场、碳纳米管自身线度、尤其管的阵列密度对碳纳米管的场发射性能的影响, 从理论上深入探索碳纳米管阵列的电场增强因子并提出改善其场发射电子性能的有效途径. 研究表明, 碳纳米管阵列的电场增强因子的数量级一般为  $10^2$ — $10^3$ , 并对任何长径比的碳纳米管阵列, 都对应着一个最佳阵列密度, 当碳纳米管阵列密度取此最佳密度值时, 其电场增强因子明显提高. 这里的理论研究对弄清碳纳米管的场发射机理及实验合成高发性能的碳纳米管阵列有一定的意义.

关键词: 碳纳米管阵列, 最佳阵列密度, 电场增强因子, 长径比

PACC: 7210, 7220H, 7390

## 1. 引 言

碳纳米管有着特殊的力学、电磁学<sup>[1]</sup>、和光学<sup>[2]</sup>等物理特性, 它的场发射特性尤其引人注目. 由于碳纳米管本身具有长径比(纳米管的长与其半径之比)大等特有的几何特征<sup>[3]</sup>, 因此相应的阵列可能是用作场发射的理想阴极材料之一. 目前, 有大量的有关碳纳米管阵列的合成及其场发射的实验研究报告<sup>[4-9]</sup>, 有些实验所合成的碳纳米管阵列<sup>[7,8]</sup>具有开启电场低、发射性能稳定和最大发射电流密度高等优良特性. 一般用于评价碳纳米管阵列的场发射性能优劣的重要参数是电场增强因子, 而实验研究已显示电场增强因子受很多因素制约, 其中主要包括纳米管阵列密度、管自身线度、管尖端结构和尖端电子逸出功等因素. 因此, 若能在理论上弄清电场增强因子与上列因素的具体关系, 则可能为实验合成的碳纳米管材料寻找到更多的提高其场发射性能的方法.

本文在均匀碳纳米管阵列模型下具体研究外电场、碳纳米管自身线度、尤其管的阵列密度对碳纳

管的电场增强因子的影响, 探讨通过改变碳纳米管阵列密度以及其他因子提高其场发射性能的可行性. 本文提出的均匀碳纳米管阵列模型是建立在实际材料基础上的一种可靠模型, 运用该模型并结合碳纳米管阵列中每个纳米管所处的物理环境或边界条件, 从理论上研究碳纳米管的尖端电场强度和电场增强因子, 并给出它们的解析表示式. 研究表明: 碳纳米管阵列的电场增强因子的数量级一般为  $10^2$ — $10^3$ , 并且与碳纳米管阵列密度密切相关. 对于任何长径比的碳纳米管阵列, 存在着一个与其最大电场增强因子相对应的最佳阵列密度. 当阵列的密度接近这个最佳值时, 碳纳米管的电场增强因子会明显提高, 同时其场发射电子的性能获得显著改善. 此外, 用这里的电场增强因子的理论解析式分析一些实验合成的碳纳米管阵列材料的电场增强因子, 得到了与用 Fowler-Nordheim 理论进行分析相一致的结果.

## 2. 均匀碳纳米管阵列模型

针对碳纳米管阵列材料的实际情形作出如下的

\* 国家自然科学基金(批准号: 50005027)资助的课题.

设定:该材料为良导体,材料内纳米管均为圆柱体,具有统一的管长( $l$ )和管半径( $r_0$ ),所有纳米管彼此平行且与阵列表面垂直、呈均匀分布,管的分布十分密集、密度为  $n$ . 将该材料置于外电场中时,当略去边界效应并考虑到纳米管分布很密集的特点,可认为每个纳米管均处在由其周围的纳米管所构成的圆柱形等势阱中. 模型示意图见图 1.

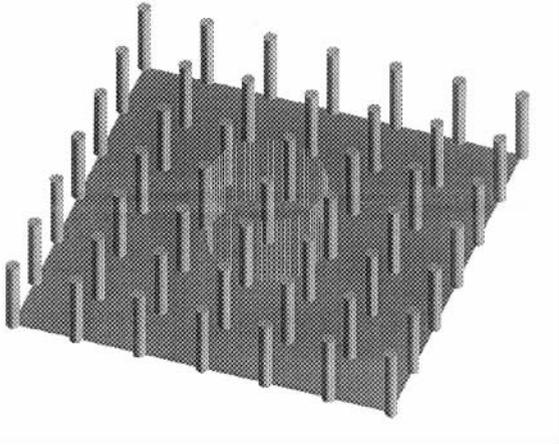


图 1 均匀碳纳米管阵列模型

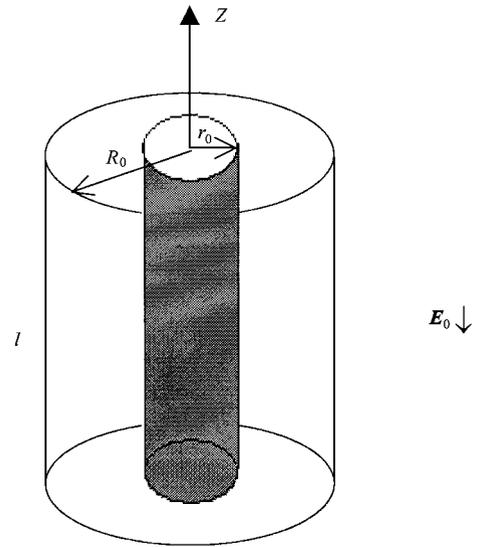


图 2 单个碳纳米管及其所处的圆柱形等势阱

### 3. 外电场中的碳纳米管阵列

#### 3.1. 碳纳米管周围的电势分布

设碳纳米管阵列位于强度为  $E_0$  的匀强外电场中,处于待发射电子状态. 纳米管周围的电势分布满足 Laplace 方程

$$\nabla^2 \varphi = 0, \tag{1}$$

根据均匀碳纳米管阵列模型,当碳纳米管阵列位于负极位置上,并由于它是个等势体,可假设其电势为零,管密度较大,每一根碳纳米管均处于柱形的等势阱中,图 2 是某纳米管及其所处的柱形等势阱. 选择柱坐标系并使  $Z$  轴与外场  $E_0$  方向相反,若纳米管阵列密度为  $n$ ,则柱形等势阱的半径  $R_0$  可取为

$$R_0 = 1/\sqrt{n} - r_0. \tag{2}$$

提出柱形等势阱中电势分布应满足的边界条件

$$\begin{cases} \varphi = 0 & r = r_0, \\ \varphi = 0 & r = R_0, \\ \varphi = 0 & z = 0, \\ \varphi = f(r) & z = l, \end{cases} \tag{3}$$

其中  $\varphi = f(r)$  为势阱的上底面边界条件,待确定. 考虑到柱形等势阱内电势分布的柱对称性,在柱坐标

下将方程 (1) 表示为

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial t} \left( r \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = 0. \tag{4}$$

由分离变量法求得上述的解为

$$\varphi = (A_1 t^{kz} + A_2 t^{-kz} [B_1 J_0(kr) + B_2 Y_0(kr)]). \tag{5}$$

这里  $J_0(kr), Y_0(kr)$  均是贝塞尔函数. 根据边界条件 (3) 式,由  $z = 0, \varphi = 0$  得

$$A_1 + A_2 = 0, \tag{6}$$

又由  $r = r_0, \varphi = 0; r = R_0, \varphi = 0$  得

$$\begin{cases} B_1 J_0(kr_0) + B_2 Y_0(kr_0) = 0, \\ B_1 J_0(kR_0) + B_2 Y_0(kR_0) = 0, \end{cases} \tag{7}$$

即

$$J_0(kr_0)Y_0(kR_0) = J_0(kR_0)Y_0(kr_0). \tag{8}$$

从 (8) 式可确定  $k$  的取值,即为  $k_1, k_2, k_3, \dots (k_1 < k_2 < k_3, \dots)$ , 因而方程 (4) 在边界条件 (3) 式下的通解为

$$\varphi = \sum_{i=1}^{\infty} A_i \text{sh}(k_i z) [J_0(k_i r) - \frac{J_0(k_i R_0)}{Y_0(k_i R_0)} Y_0(k_i r)]. \tag{9}$$

令

$$R(k_i r) = J_0(k_i r) - \frac{J_0(k_i R_0)}{Y_0(k_i R_0)} Y_0(k_i r), \tag{10}$$

(9) 式成为

$$\varphi = \sum_{i=1}^{\infty} A_i \text{sh}(k_i z) R(k_i r). \tag{11}$$

(11) 式表示势阱内碳纳米管周围的电势分布.

### 3.2. 上底面边界条件的确定

为了求得(11)式中的系数  $A_i$ , 必须先确定上底面边界条件  $f(r)$ . 对于均匀碳纳米管阵列膜, 上底面边界函数  $\varphi = f(r)$  的图像应具有图 3 的特征, 可取

$$f(r) = \pm V_m R(k_1 r), \quad (12)$$

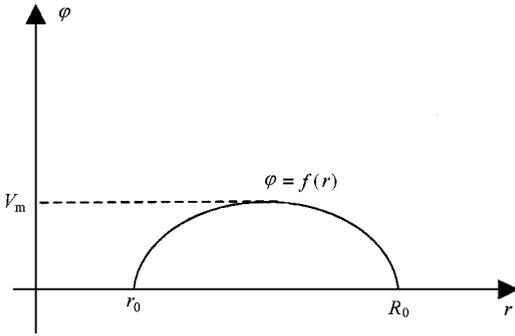


图 3 上底面边界条件  $\varphi = f(r)$  的图像

考虑到纳米管尖端电场影响的局限性(一般在几倍的  $r_0$  范围内), 可令  $V_m = E_0 l$ , 上底面边界条件确定为

$$\varphi = f(r) = \pm E_0 l R(k_1 r). \quad (13)$$

在  $r_0, R_0$  区间上, 若函数  $R(k_1 r)$  曲线的开口方向向上则取负号, 向下则取正号. 将上条件代入(11)式得

$$\begin{cases} A_1 = \pm E_0 l / \text{sh}(k_1 l), \\ A_1 = A_2 = A_3 = \dots = 0. \end{cases} \quad (14)$$

因此, 每个碳纳米管附近的电势分布表示为

$$\varphi = \frac{\pm E_0 l}{\text{sh}(k_1 l)} \text{sh}(k_1 z) R(k_1 r). \quad (15)$$

### 4. 碳纳米管阵列的电场增强因子

根据静电场理论, 从(15)式求得碳纳米管尖端处的电场强度为

$$\begin{aligned} E_{\text{tip}} &= - \left. \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right|_{r=r_0, z=l} \\ &= \mp \frac{E_0 l}{\text{sh}(k_1 l)} \text{sh}(k_1 z) \\ &\quad \times \left. \frac{\partial R(k_1 r)}{\partial r} \right|_{r=r_0, z=l}. \end{aligned} \quad (16)$$

由贝塞尔函数的性质得

$$\frac{\partial R(k_1 r)}{\partial r} = k_1 \frac{\partial R(k_1 r)}{\alpha(k_1 r)}$$

$$\begin{aligned} &= - k_1 [ J_1(k_1 r) - \frac{J_0(k_1 R_0)}{Y_0(k_1 R_0)} \\ &\quad \times Y_1(k_1 r) ]. \end{aligned} \quad (17)$$

将(17)式代入(16)式

$$E_{\text{tip}} = \pm E_0 k_1 \left[ J_1(k_1 r_0) - \frac{J_0(k_1 R_0)}{Y_0(k_1 R_0)} Y_1(k_1 r_0) \right]. \quad (18)$$

从 Fowler-Nordheim 的场发射电流密度公式  $J \propto E^2 \times \exp(A\phi^{3/2}/E)^{10}$  获得电场增强因子的定义, 式中

$$E = \beta \frac{V}{d}, \quad (19)$$

$V$  是极板间的电势差,  $d$  是极板间的间距,  $\beta$  即是电场增强因子. 因此, 根据(18)式求得  $\beta$  的解析表示式是

$$\beta = \frac{E_{\text{tip}}}{E_0} = \pm k_1 \left[ J_1(k_1 r_0) - \frac{J_0(k_1 R_0)}{Y_0(k_1 R_0)} Y_1(k_1 r_0) \right]. \quad (20)$$

上式表明纳米管的管长  $l$ 、管半径  $r_0$  以及管阵列密度  $n$  (参见方程(2))对相应的碳纳米管阵列的电场增强因子有着重要的影响.

### 5. 结果与讨论

参照实验中所合成的碳纳米管阵列膜的数据, 我们取

$n = 5.3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ,  $r_0 = 0.01 \mu\text{m}$ ,  $l = 6 \mu\text{m}$ , 由(2)和(8)式分别求得  $R_0 = 0.0334 \mu\text{m}$ ,  $k_1 = 131.99$ ,

而  $J_1(k_1 r_0) - \frac{J_0(k_1 R_0)}{Y_0(k_1 R_0)} Y_1(k_1 r_0) = 1.622$ , 将这些值

代入(20)式求得电场增强因子  $\beta = 1285$ , 这与实际情况是吻合的. 利用文献[7]的碳纳米管阵列的数据, 计算其电场增强因子, 得出与实验中的 F-N 理论拟合值相一致的结果. 研究中还发现保持  $r_0 = 0.01 \mu\text{m}$ ,  $l = 6 \mu\text{m}$  不变, 通过改变纳米管阵列密度使

$R_0 = 2.5 r_0, 3 r_0, 3.5 r_0 \dots$  (即让纳米管间的间距在 100nm 左右变化), 得到一组  $\beta$  值, 见表 1 所示. 表 1 反映了对于  $r_0 = 0.01 \mu\text{m}$ ,  $l = 6 \mu\text{m}$  的碳纳米管阵列膜, 当管密度取值为  $3.3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  左右即  $R_0/r_0$  取值在 4—5 之间时, 相应的电场增强因子最大, 而当管密度从  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  数量级下降到  $10^9 \text{ cm}^{-2}$  数量级或管密度过大时, 相应的电场增强因子将明显下降. 对于其他碳纳米管阵列我们发现也有相似的结论. 这说明任何管长和管半径的碳纳米管阵列材料都拥有一个与其最大的电场增强因子相对应的最佳阵列密

度,因此,在材料的合成过程中,结合具体的管长和管半径选择适当的管密度是十分重要的,这能有效地改善材料的场致电子发射性能.至于为什么会出现上述现象,我们认为有这样一些原因:当碳纳米管密度较小时,邻近管上的电荷间库仑作用力较弱,这造成纳米管上的电荷不能在尖端处充分集中,于是管的电场增强因子下降,场发射性能降低;当碳纳米管的密度太大时,因纳米管是良导体,管的尖端之间有相互屏蔽作用,这会削弱尖端附近电场的实际强度,降低电场增强因子.上述观点与文献[6]中有关屏蔽作用的实验分析是相符合的.

表 1

$R_0/r_0$	2.5	3	3.5	4	5	7	10	15	20
$\beta$	739	952	1536	3540	3091	868	517	392	304

(18)式显示,碳纳米管的尖端电场强度与外电场强度成正比,外电场的变化会明显影响尖端电场,从而影响对尖端处电子的激活,因而足够强的外电场强度对于激发材料的场发射性能是必要的.综合(18)式和(20)式,还可以看到碳纳米管自身尺度(即管长  $l$  和管半径  $r_0$ )不仅影响其尖端电场而且还影响电场增强因子,尤其是管长  $l$ ,它的影响力要更大些.(20)式表明碳纳米管的管长越长,其电场增强因子越大,对应材料的场发射性能就越好.

目前,模板合成法是制备碳纳米管阵列膜材料的重要方法.为了有效提高所制备的材料场发射性能,实验中应针对不同模板的孔径和孔密度,选择

适当的碳沉积时间以控制纳米管的管长,从而实现管密度、管半径和管长的最佳组合,以充分改善材料的场发射性能.本文的研究为寻求这种组合提供了可能性,这无疑对有关实验有一定的指导作用.我们将结合实验,更深入探索这方面的理论问题.

## 6. 结 论

本文从理论上深入研究了外电场、碳纳米管自身尺度、尤其碳纳米管阵列密度对管的尖端电场及电场增强因子的影响.在均匀碳纳米管阵列模型下,通过适当的边界条件,得到了碳纳米管阵列中纳米管周围的电势分布、尖端电场和电场增强因子的解析表示式.探索了通过选择碳纳米管阵列膜的管密度、管半径和管长以提高其场发射性能的可行性,并且可以用(20)式指导这种选择.研究结果表明,电场增强因子的数量级在  $10^2-10^3$  之间(见表1),对于任何长径比的碳纳米管阵列膜,存在着与其最大电场增强因子相对应的最佳纳米管阵列密度.因此,只要一种碳纳米管阵列膜有着合理的管密度、管半径和管长的组合,它将有更优越的场发射性能.这里的研究对弄清碳纳米管的场发射机理和合成高发射性能的碳纳米管阵列有一定的理论价值和指导意义.

本文得到了中科院高能物理研究所厉光烈教授的有益指导和帮助,特表示感谢.

[1] Zhang Z H, Peng J C, Chen X H *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1150 [in Chinese] 张振华、彭景翠、陈小华等 2001 物理学报 **50** 1150 ]  
 [2] Benerd J M, Stockli T, Maier F *et al* 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81**(7) 1441  
 [3] Wang Z X *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 2092 [in Chinese] 王震遐等 1999 物理学报 **48** 2092 ]  
 [4] Bonard J M, Salvetat J P, Stockli T *et al* 1999 *Appl. Phys. A* **69** 245  
 [5] Saito Y, Hamaguchi K, Uemura S *et al* 1998 *Appl. Phys. A* **67** 95

[6] Davydov D N, Sattari P A, Aimawlawi D A *et al* 1999 *J. Appl. Phys.* **86**(7) 3983  
 [7] Wang C W, Li M K and Li H L 2000 *Science in China A* **30** 1019 [in Chinese] 王成伟、李梦柯、力虎林 2000 中国科学 A **30** 1019 ]  
 [8] Fan S, Chapline M G, Franklin N R *et al* 1999 *Science* **283** 512  
 [9] Sun J P, Zhang Z X, Hou S M *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1805 [in Chinese] 孙建平、张兆祥、侯士敏等 2001 物理学报 **50** 1805 ]  
 [10] Gomer R 1961 *Field Emission and Field Ionization* (Harvard University Press) Chaps 1 and 2

# Study on the electric field enhancement factor and the optimum densities of carbon nanotube arrays <sup>\*</sup>

Zhu Ya-Bo<sup>1,2)</sup> Wang Wan-Lu<sup>1)</sup> Liao Ke-Jun<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> ( Department of Applied Physics ,Chongqing University ,Chongqing 400044 ,China )

<sup>2)</sup> ( Department of Physics ,Xuzhou Normal University ,Xuzhou 221009 ,China )

( Received 10 November 2001 ; revised manuscript received 20 February 2002 )

## Abstract

We explored how the emission characteristics of carbon nanotube arrays being influenced by the external electric field ,the nanotube size and the density of nanotubes .The mechanism of the electric field enhancement was studied and the methods were suggested that are used to improve emitting property of nanotubes .The result indicates that the magnitude of electric field enhancement factor is between  $10^2$  and  $10^3$  ,and for any carbon nanotube arrays with concrete aspect ratios ,there are always optimum densities that correspond their best electric field enhancement factors .These studies are helpful for exploration of field emission mechanism and fabrication of carbon nanotube material in experiments .

**Keywords** : carbon nanotube arrays , the optimum density of nanotubes , electric field enhancement factor , aspect ratio

**PACC** : 7210 , 7220H , 7390

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50005027 ).