

不同电场下碳纳米管场致发射电流密度研究

王益军 严诚

Field-emission current densities of carbon nanotube under the different electric fields

Wang Yi-Jun Cheng Yan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 197304 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.197304

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.197304>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I19>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

空间电荷效应对热场致发射中诺廷汉效应的影响

Influence of space charge effect on Nottingham effect in thermal field emission

物理学报.2013, 62(24): 247901 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.247901>

基于异质双栅电极结构提高碳纳米管场效应晶体管电子输运效率

Improvement on the electron transport efficiency of the carbon nanotube field effect transistor device by introducing heterogeneous-dual-metal-gate structure

物理学报.2013, 62(14): 147308 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.147308>

合成温度对 Ce 掺杂 SiC 纳米线的制备及场发射性能的影响研究

Effect of synthesis temperature on preparation and field emission property of Ce-doped SiC nanowires

物理学报.2013, 62(9): 097902 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.097902>

爆炸电子发射初期阴极表面电场的研究

Investigation of the cathode electric field at the initial stage of explosive electron emission

物理学报.2012, 61(17): 177901 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.177901>

基于非平衡 Green 函数理论的峰值掺杂-低掺杂漏结构碳纳米管场效应晶体管输运研究

Study on transport characteristics of CNTFET with HALO-LDD doping structure based on NEGF quantum theory

物理学报.2012, 61(10): 107302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.107302>

不同电场下碳纳米管场致发射电流密度研究*

王益军^{1)†} 严诚²⁾

1) (咸阳师范学院物理与电子工程学院, 咸阳 712000)

2) (微光夜视技术重点实验室, 西安 710065)

(2015年5月1日收到; 2015年6月7日收到修改稿)

本文运用密度泛函理论和金属电子论, 深入研究了碳纳米管场致发射电流的变化规律. 结果显示其发射电流密度取决于体系的态密度、费能隙、管长和局域电场, 在不同范围电场下的变化规律不同. 在较低电场下, 发射电流密度随电场增强而近似线性增大 (对应的宏观电场须小于 $18 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$); 但在较高电场下, 发射电流密度随外电场增加呈现非周期性振荡增长趋势, 碳纳米管表现为电离发射. 本文进一步研究了金属性碳纳米管电导率在不同电场下的变化规律.

关键词: 碳纳米管, 场致发射, 电流密度, 电导率

PACS: 73.63.Fg, 79.70.+q, 73.63.-b

DOI: 10.7498/aps.64.197304

1 引言

碳纳米管 (carbon nanotubes, CNTs) 作为一种场致发射性能优异的一维纳米材料, 具有巨大的潜在应用前景^[1,2]. 随着CNTs合成技术的日益成熟, 低成本大量合成CNTs已经成为可能, 但是多年来CNTs场致发射平面显示器仍未大量上市, 业已发现, 除了场致发射器件的制备工艺、使用寿命等影响因素以外, CNTs的场致发射电流不稳定是制约其推广应用的重要因素.

目前有关CNTs场致发射理论的研究还不成熟, 许多学者尚在研究合适的理论公式, 来准确表征CNTs场致发射电流密度的变化规律, Li等应用Penn-Plummer场发射模型计算CNTs复合体系的发射电流密度^[3-5]. Fowler和Nordheim^[6]建立了金属的场致发射理论, 得到了F-N公式, Uh等^[7-9]应用此公式计算CNTs的电流密度, 结果表明电流密度决定于CNTs的管顶局域电场、场增强因子和

功函数. 随着对CNTs研究的进一步深入, 发现除了上述因素以外还有其他因素影响其发射电流. 例如, 半径相当、结构不同的CNTs在相同外电场下发射电流不同^[10]; 进一步研究发现, 在CNTs顶部存在能量范围分布很窄的量子化局域态能带, 电子是从这些能带上发射, 并产生荧光辐射^[11]. 由于局域态能带分布与CNTs的微观结构直接有关, 因此不同结构CNTs之间发射能力将存在很大差异^[3]. 而且, CNTs的电性能随电场条件的不同有较大差异, 如CNTs在较低电场下, 发射电流随电场增大而增大^[12]; 但在高电场下电导率急剧下降, CNTs出现发射电流衰减的情况^[13]; CNTs的电导在费米能级附近作周期性振荡^[14], 导致其在电场下发射电流出现振荡变化等. 这就迫切需要对CNTs材料的微观结构和电子能态分布做深入研究, 用新的思路对CNTs的场致发射性能进行表征和预言, 该研究将对于CNTs性能的优化、新型纳米器件的设计具有科学的指导意义.

实验制备的闭口CNTs一般为锥顶, 因其顶端

* 国家自然科学基金 (批准号: 11075135, 61307002)、陕西省自然科学基金 (批准号: 2012JM1009)、陕西省教育厅科学研究计划项目 (批准号: 12JK0984)、咸阳师范学院专项科研基金项目 (批准号: 12XSYK014, 13XSYK010) 和咸阳师范学院教育教学改革研究项目 (批准号: 201200127, 201302026) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wangyijun29@163.cn

具有较大的局域电场, 是优良的场致发射材料. 本文以锥顶CNTs为模型, 运用密度泛函和金属电子论相结合的方法探索引起CNTs发射电流不稳定的原因, 深入研究CNTs的场致发射电流变化规律.

2 模型及计算方法

如图1所示, 为锥顶CNTs模型. 以 38.9° 顶角、棱脊型锥顶cone1, 与半导体性、锯齿型管身(10, 0)连接而成的锥顶CNTs表示为cone1@(10, 0). 模型高度16.831 nm, 直径7.825 nm, 共有150个原子(包含底部10个H原子). 由于在锥顶与管身连接处原子数量的差异不可避免的出现了两对5-7-5碳环缺陷(图1中上上部位, 用浅色标识), 该缺陷结构简单, 且形成能低, 在CNTs中易于产生.

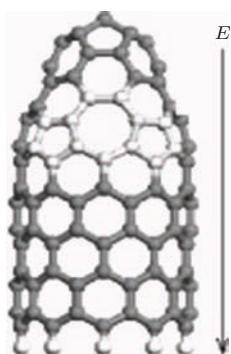


图1 锥顶CNTs: cone1@(10, 0), 箭头表示电场方向
Fig. 1. Cone-capped CNTs model, the arrow denotes the direction of E_{loc} .

采用基于密度泛函理论的Materials Studio软件中的DMol³模块^[15]进行计算, 有关参数的取值同文献^[16]. 为了获得体系在外加电场下的场致发射性能, 沿管轴自顶部向下加载电场(图1).

CNTs场发射的宏观电场, 文献^[17]中取值 10^4 — 10^5 V·cm⁻¹(相当于1—10 V· μ m⁻¹), 文献^[18]中脉冲电场为15.5—32 V· μ m⁻¹; 为了对实验作补充和参考, 以便对CNTs的性能有更全面的掌握, 使本研究具有实际的应用价值, 因此本文拟研究的宏观电场(macroscopic electric field, E_{macro})范围为0—32 V· μ m⁻¹, 若取锥顶CNTs的场增强因子 β ^[19]为 10^3 , 则其顶端局域电场(local electric field, E_{loc})为 $E_{loc} = \beta E_{macro}$, 对应的局域电场范围为0—32 V·nm⁻¹. 需要说明的是: 以下计算中均采用局域电场.

3 计算结果

3.1 结构稳定性

稳定的CNTs结构才可作为实用的场致发射材料, 为此计算了体系总能和比结合能. 如图2所示, 为CNTs的比结合能随局域电场的变化曲线. 随局域电场增大, CNTs的比结合能增大, 显示体系中原子间结合的更加紧密、牢固. 图3为CNTs体系总能随局域电场变化曲线. 体系总能随电场增加而降低, 说明稳定性增加. 图2和图3一致表明该锥顶CNTs的结构均随电场增加而愈加稳定, 可作发射阴极材料使用.

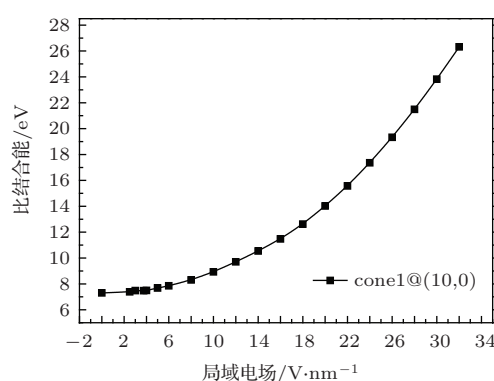


图2 局域电场下CNTs的比结合能

Fig. 2. Specific binding energy of CNTs with E_{loc} .

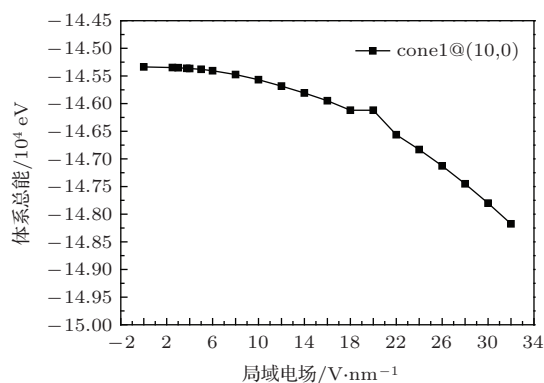


图3 局域电场下CNTs的体系总能

Fig. 3. Total energy of CNTs with E_{loc} .

3.2 电子结构分析

为了研究影响CNTs发射电流的物理机理, 计算了cone1@(10, 0)的态密度、带隙、发射电流密度、电导率.

图4为CNTs电流密度随局域电场变化曲线. 较低局域电场下($E_{loc} < 18$ V·nm⁻¹), CNTs的发

射电流密度随电场增加而增加, 近似线性增长规律, 与文献[12]结果一致. 当局域电场进一步升高 ($32 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-1} \geq E_{\text{loc}} \geq 18 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-1}$), CNTs 的电流密度随电场增加呈现振荡增长趋势, 说明强电场下发生了电离现象, 因此导致CNTs场致发射器在应用中表现为电流不稳定. 与实验值对比, 当局域电场为 $5.5 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-1}$ 和 $32 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-1}$ (对应宏观电场 $5.5 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ 和 $32 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$), 文献[18]测得电流密度为 283 和 $927 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 本文结果为 214 和 $1137 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 结果相近. 当局域电场为 $6.7 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-1}$ (对应宏观电场 $6.7 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$), 本文所得电流密度 $39 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 高于文献[19]的 $6.2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 究其原因在于, 本文计算的是单根CNTs, 文献[19]测试的是含有金属Bi颗粒的大量CNTs阴极试样, 后者受到管间屏蔽、其他杂质等影响而减小发射电流密度. 从图4还说明CNTs发射电流线性增长的局域电场范围应小于 $18 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-1}$, 对应的宏观电场必须小于 $18 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$.

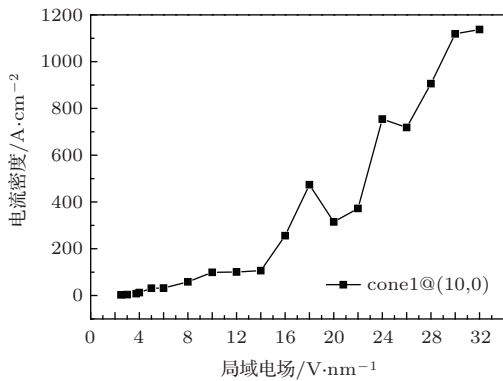


图4 局域电场下CNTs电流密度

Fig. 4. Current density of CNTs with E_{loc} .

图5为CNTs电导率随电场变化曲线. 在较低局域电场下 ($E_{\text{loc}} < 5 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-1}$) CNTs电导率随电场增加而增加; 当电场增大到 $5\text{--}14 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-1}$ 范围, CNTs的电导率仅在 $(6.3\text{--}9.9) \times 10^{17} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 范围小幅振荡, 当电场增大到 $16\text{--}32 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-1}$ 时, CNTs的电导率出现大幅振荡增长趋势. 这也就解释了文献[13, 14]所观察到现象: CNTs在高电场下电导率急剧下降[13], 以及CNTs的电导在费米能级附近作周期性振荡[14], 导致其在电场下发射电流出现振荡变化, 其实这些均是CNTs在高电场下的局部表现, 大范围、高电场下的发射规律为: CNTs的电导率和发射电流密度随电场增大均呈现振荡增长趋势.

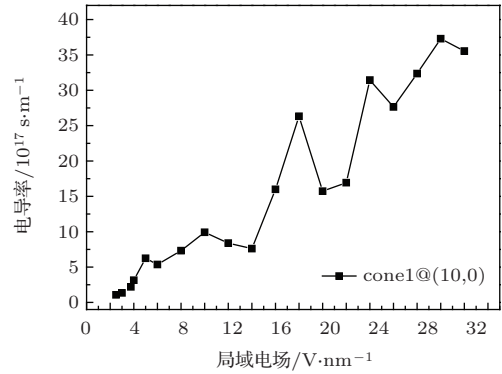


图5 局域电场下CNTs电导率

Fig. 5. Electric conductivity of CNTs with E_{loc} .

4 讨论

材料的宏观表现取决于其微观属性. 根据金属电子论, 金属性CNTs的发射电流密度 j 为[20]

$$j = e^2 v_F^2 \tau_F G_F E, \quad (1)$$

(1)式中 e , v_F , τ_F 分别为电子电量、费米电子速度、费米面附近电子的平均自由时间, G_F 为费米面上的能态密度, E 为电场强度.

CNTs电导率 σ 为

$$\sigma = j/E = e^2 v_F^2 \tau_F G_F. \quad (2)$$

当温度不变, 一定结构CNTs费米面附近的电子平均自由时间 τ_f 不变, 常温下 cone1@(10, 0) 的 τ_f 为 $7.973 \times 10^{-12} \text{ s}$. 费米电子速度 v_F 决定于CNTs的管长 h 、电子质量 m^* 、电子电量 e 和外电场 E , 即 $m^* v_F^2/2 = e \cdot hE$, v_F 随电场增大而增大. 由(1), (2)式说明: 外加电场、管长、费米面上能态密度是决定金属性CNTs发射电流密度 j 和电导率 σ 的主要因素.

图6为CNTs费米面附近电子态密度随电场的变化曲线, 可见: CNTs在费米能级附近的电子态密度均高于0, 说明本文所选锥顶CNTs属于金属性. 在低电场下 ($E_{\text{loc}} < 5 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-1}$), CNTs态密度随电场增大而增大, 说明可供发射的电子数增加, 其结果与文献[14]一致. 而当局域电场进一步增大时 ($E_{\text{loc}} \geq 5 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-1}$), 费米能附近的电子态密度则呈现非周期性振荡趋势.

根据密度泛函理论, 赝能隙是表征CNTs转移电子性能的物理量, 赝能隙减小表明体系成键的共价性减弱, 金属性增强, 有利于电子的转移; 赝能隙增大则不利于电子的转移. 图7为

电场下CNTs赝能隙的变化曲线,在低电场下($E_{loc} < 4 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-1}$),CNTs赝能隙随电场增大而减小,即转移电子的性能增强;而当电场进一步增大时($E_{loc} \geq 4 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-1}$),CNTs赝能隙则呈现非周期性振荡趋势,表明转移电子的性能忽大忽小.

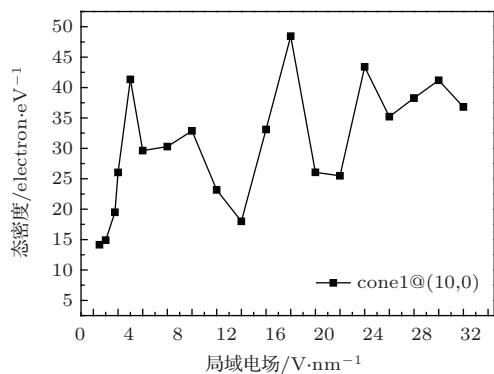


图6 局域电场下CNTs态密度

Fig. 6. Density of states of CNTs with E_{loc} .

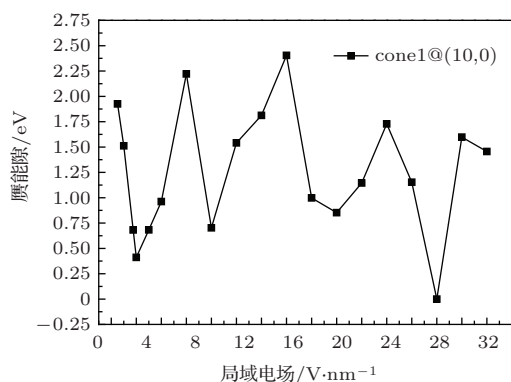


图7 局域电场下CNTs赝能隙

Fig. 7. Pseudo gap of CNTs with E_{loc} .

图6和图7对比,在较低局域电场($E_{loc} < 18 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-1}$)下,当态密度增大时赝能隙减小,两者变化趋势相反,结果前者增多了可供发射电子的数目,后者提高了转移电子的能力,均朝有利于增大发射电流的方向发展,从而使得CNTs的电流密度随电场增大而增大(图4可见),该趋势与文献[12]一致.而在较高局域电场下($32 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-1} \geq E_{loc} \geq 18 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-1}$),其态密度和赝能隙既出现了同增同减,又出现了变化相反的情况,因此CNTs的电流密度随电场增大出现振荡式变化(图7可见),但较高的电导率(图5可见)导致CNTs的电流密度随电场增大而上扬,综合效应使发射电流密度呈现振荡增长趋势(图4).另一方面,CNTs顶部存在能量范围分布很窄的量子化局域态

能带,当电子在这些能带之间跃迁或发射时,必然为量子化、不连续的表现,宏观呈现为电离发射.

5 结论

基于用密度泛函理论和金属电子论,研究了引起CNTs场致发射电流密度不稳定的机理.分析表明:CNTs的场致发射电流密度不稳定性是由于其微观属性的多变性引起的.金属性CNTs的发射电流密度 j 取决于其微观态密度、赝能隙、管长和外电场.在不同电场下,CNTs发射电流密度变化规律不同:在较低电场(对应宏观电场 $18 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$)下,其发射电流密度随电场增大近似线性增长;但在较高电场下,其发射电流密度随外电场增加呈现非周期性振荡增长趋势,呈现为电离发射.因此过高的宏观电场是导致CNTs发射电流不稳定的可能原因.

值得指出的是,在本研究中,关于电导率和发射电流的计算是以单根金属性锥顶CNTs为模型,未考虑CNTs管的结构缺陷、管间相互屏蔽等影响,所得规律同样适于其他金属性CNTs,但是电导率和发射电流的具体计算值与实际CNTs薄膜所得结果会有差异.此外,在高电场下CNTs的发射电流较大,由于自身内阻而发热,可能引起CNTs燃烧或蒸发,同时其导电性、功函数等参数也随之发生变化,可能导致其发射电流不稳定和场致发射器件使用寿命的缩短.本文未考虑发射电流引起发热所造成的影响.

本研究得到了CNTs在大范围电场下(对应宏观电场 $32 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1} \geq E \geq 0 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$)的电流密度变化规律,解释了CNTs在高电场下发射电流振荡的原因,使得以往文献报道[12,13]中看似截然相反的结果,统一起来,研究结果为CNTs性能的优化、新型纳米器件的设计以及CNTs场致发射平面显示器的制造提供科学依据.

参考文献

- [1] Heer W A D, Chatelain A, Ugarte D 1995 *Science* **270** 1179
- [2] Meyyappan M (translated by Liu Z F) 2005 *Carbon Nanotubes: Science and Applications* (Beijing: Science Press) pp223–228 (in Chinese) [M. 麦亚潘主著(刘忠范译) 2007 碳纳米管科学与应用(北京:科学出版社)第233—228页]

- [3] Li X, Zhou W M, Liu W H, Wang X L 2015 *Chin. Phys. B* **24** 057102
- [4] Xie Y, Zhang J M 2011 *Chin. Phys. B* **20** 127302
- [5] Zhang X, Song Y R 2014 *Chin. Phys. B* **23** 064204
- [6] Fowler R H, Nordheim L 1928 *Proc. R. Soc. A* **119** 173
- [7] Uh H S, Park S S 2015 *Diamond and Related Materials* **54** 74
- [8] Modinos A 1984 *Field, Thermionic, and Secondary Electron Emission Spectroscopy* (Plenum Publishing Corp) pp36–37
- [9] Jiang J, Feng T, Cheng X H 2006 *Mater. Lett.* **60** 1085
- [10] Liu X H, Zhu C C, Li Y K 2004 *Physics B* **344** 243
- [11] Hartschuh A 2003 *Science* **301** 1354
- [12] Qu C Q, Qiao L, Wang C, Yu S S, Zheng W T, Jiang Q 2010 *Phys. Lett. A* **374** 782
- [13] Yao Z, Kane C L, Dekker C 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 2941
- [14] Cui Y T, Zhang X B, Lei W 2013 *High Power Laser And Particle Beams* **25** 1509 (in Chinese) [崔云涛, 张晓兵, 雷威 2013 强激光与粒子束 **25** 1509]
- [15] Delley B J 1990 *Chem. Phys.* **92** 508
- [16] Wang Y J, Wang L D, Yan C <http://dx.doi.org/10.1155/2013/404923>. [2014-12-6]
- [17] Wang X Q, Li L, Zhu N J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7173 (in Chinese) [王新庆, 李良, 褚宁杰 2008 物理学报 **57** 7173]
- [18] Jo S H, Wang D Z, Huang J Y 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 810
- [19] Ma H L, Huo H B, Zeng F G 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 158801 (in Chinese) [麻华丽, 霍海波, 曾凡光 2013 物理学报 **62** 158801]
- [20] Chen C L 2007 *Solid-State Physics* (Beijing: Science Press) pp167–168 (in Chinese) [陈长乐 2007 固体物理 (北京: 科学出版社) 第167—168页]

Field-emission current densities of carbon nanotube under the different electric fields*

Wang Yi-Jun^{1)†} Cheng Yan²⁾

1) (School of Physics and Electronic Engineering, Xianyang Normal University, Xianyang 712000, China)

2) (Science and Technology on Low-Light-Level Night Vision Laboratory, Xi'an 710065, China)

(Received 1 May 2015; revised manuscript received 7 June 2015)

Abstract

The field emission current variation law of carbon nanotube in a large electric field range ($0\text{--}32\text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$) is analyzed in depth by combining the density functional theory with metal electron theory. The results show that their emission current densities are determined by their densities of states, the pseudogap, the length and the local electric field, showing the different variation laws in the different electric field ranges. In the lower electric field (corresponding macroscopic field is less than $18\text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$), when their density of states increases, their pseudogap decreases: the two trends are opposite, the former increases the number of electrons for emission, and the latter improves the ability to transfer electrons, they all turn to the increase of the emission current, so their field-emission current density increases linearly with increasing electric field in this range. But in the higher electric field (corresponding macroscopic field is less than $32\text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ and more than $18\text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$), their densities of states and the pseudogaps take on the same decrease and increase, so do they in the opposite change case, therefore the emission current density behaves as a non-periodic oscillation in the increasing electric field, moreover the higher electric conductivity lead to the rising of current density, the combined effect of the emitter current density exhibits an oscillatory growth in this electric field range, and the carbon nanotubes behave as ionizing radiation. So the too high electric field may cause the emission current to be instable. The electric conductivity variation law of the metallic carbon nanotube is further studied in this paper. In the lower electric field (corresponding macroscopic field is less than $5\text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$), the electric conductivity of CNT increases linearly with increasing electric field; when the macroscopic electric field increases up to a value in a range from 5 to $14\text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$, the electric conductivity only changes like a slight concussion in $(6.3\text{--}9.9)\times 10^{17}\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ range, when the macroscopic electric field increases to a value in a range from 16 to $32\text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$, the electric conductivity appears as a sharp oscillation growth trend. Additionally, the specific binding energy of CNT is enhanced with increasing electric field, accordingly the structural stability turns better and the cone-capped carbon nanotubes could be used for emission cathode material. The calculation results are consistent with the experimental results of the literature.

Keywords: carbon nanotubes, field emission, current density, electric conductivity

PACS: 73.63.Fg, 79.70.+q, 73.63.-b

DOI: [10.7498/aps.64.197304](https://doi.org/10.7498/aps.64.197304)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11075135, 61307002), the Natural Science Foundation of Shaanxi Province (Grant No. 2012JM1009), the Scientific Research Program Funded by Shaanxi Provincial Education Department (Grant No. 12JK0984), the Scientific Research Program Funded (Grant No. 12XSYK014, 13XSYK010), and the Teaching Reform Research Program Funded by Xianyang Normal University, China (Grant Nos. 201200127, 201302026).

† Corresponding author. E-mail: wangyijun29@163.cn