

Zeitschrift: Bulletin Electrosuisse
Herausgeber: Electrosuisse, Verband für Elektro-, Energie- und Informationstechnik
Band: 101 (2010)
Heft: 6

Artikel: Licht aus Kohlenstoff-Nanoröhrchen?
Autor: Gröning, Pierangelo
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-856087>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 01.04.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Licht aus Kohlenstoff-Nanoröhrchen?

Die zweite Generation kalter Feldemissionsquellen eröffnet neue Möglichkeiten

Der LCD-Bildschirm verdrängt die klassische Braun'sche Fernsehöhre vom Markt. Elektronenquellen findet man aber beispielsweise auch in Mikrowellengeneratoren, Röntgenquellen und Elektronenmikroskopen. Mit den klassischen Thermoemissionsquellen sind Entwicklungssprünge kaum mehr möglich. Die Verwendung von kalten Feldemissionsquellen – Kohlenstoff-Nanoröhrchen – könnte dies aber ändern.

Pierangelo Gröning

Die Entdeckung der Kohlenstoff-Nanoröhrchen (KNR) durch Sumio Iijima 1991 im Laboratorium für hochauflösende Elektronenmikroskopie bei NEC verhalf dem damals noch jungen Wissenschaftszweig Nanotechnologie zum endgültigen Durchbruch. Ein Material mit herausragenden physikalischen Eigenschaften, welches dabei als Nanomaterial immer noch absolut inert ist, war genau das, was man sich von der Nanotechnologie versprach. Entsprechend schnell und fieberhaft wurden weltweit unzählige F&E-Aktivitäten gestartet, um KNRs in verschiedensten Anwendungen – von der Mikro- und Vakuumelektronik, Sensortechnik bis zu Kompositwerkstoffen – einzusetzen. Die grössten Mengen KNRs werden heute als Füllmaterial in Kompositwerkstoffen entweder zur Verbesserung der mechanischen Festigkeit oder zur Erhöhung der elektrischen oder thermischen Leitfähigkeit eingesetzt. Der Grossteil der heute hergestellten Lithiumionen-Batterien enthalten KNRs. Aktuell liegt die weltweite Jahresproduktion von KNRs bei ca. 500 t, wobei mit einer Verdoppelung in den nächsten 2 Jahren zu rechnen ist.

Eine der ersten KNR-Anwendungen, die wissenschaftlich sehr intensiv verfolgt wurde, war der Einsatz als Feldemissions-Elektronenquelle. Getrieben wurden die Forschungsarbeiten von der Aussicht, den sogenannten Feldemissions-Flachbildschirm (FED, «Field Emission Display») zu entwickeln – mit einem Multimilliarden-Dollar-Markt dahinter. Die Funktionsweise des FED entspricht der alten klassischen Braun'schen Fernsehöhre, nur dass anstelle eines kontinuier-

lichen Elektronenstrahls, der für den Bildaufbau über den Phosphorschirm gerastert wird, jedes Pixel des Bildschirms von mindestens einer eigenen miniaturisierten, schaltbaren Elektronenquelle versorgt wird (Bild 1).

Kohlenstoff-Nanoröhrchen

Kohlenstoff-Nanoröhrchen (KNR) sind röhrenförmige Makromoleküle aus reinem Kohlenstoff (Bild 2), wobei die Kohlenstoffatome, wie beim Graphit, hexagonal angeordnet sind. Es gibt sie als einwandige oder als mehrwandige in sich verschachtelte Röhren. Der Durchmesser der KNRs liegt zwischen 2 und 30 nm. Die Länge reicht von wenigen Mikrometern bis zu einem Zentimeter. Abhängig von ihrer Verdrehung (Chiralität, Ausrichtung des Atomgitters zur Längsachse) sind KNRs halbleitend oder

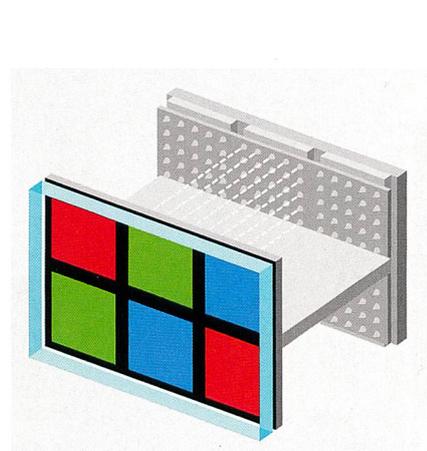


Bild 1 Schematische Darstellung eines Feldemissionsbildschirms (FED, «Field Emission Display»). Aus technischen Gründen wird jedes Pixel je nach Typ von 100 bis 1000 miniaturisierten Feldemissionsquellen versorgt.

metallisch. Ihre Synthese ist vergleichbar einfach; genügt es im Wesentlichen doch, ein Kohlenwasserstoff-Gas (z. B. Acetylen), unter Beigabe von Nanopartikeln als Katalysator zu pyrolysieren. Dabei definiert der Durchmesser des Nanopartikels in etwa jenen des KNRs. Mittels «Chemical Vapor Deposition» (CVD) lassen sich KNRs auch direkt als Film auf einem Substrat synthetisieren. Durch kontrolliertes Aufbringen der Katalysatorpartikel lassen sich beliebig strukturierte Filme herstellen. Insbesondere lassen sich die Stellen, an welchen die KNR-Synthese abläuft, präzise definieren, was die Integration von KNRs in mikroelektronische Strukturen teilweise erst ermöglicht.

Die physikalischen Eigenschaften der KNRs sind beeindruckend. Die Zugfestigkeit einwandiger KNRs ist > 60 GPa, das Elastizitätsmodul > 1000 GPa. Zum Vergleich: Stahldrähte für Seilbahnkabel weisen eine Zugfestigkeit von 2 GPa und ein Elastizitätsmodul von 200 GPa auf. Die thermische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur beträgt 3500 W/mK und ist damit 10-mal höher wie jene des Kupfers. Die maximale elektrische Stromdichte metallischer KNRs liegt bei 10^9 A/cm², dem Tausendfachen von Kupfer! Die Zersetzungstemperatur an Luft liegt bei 750 °C.

Eine weitere, aber unspektakuläre, deswegen meist ungenügend gewürdigte Eigenschaft der KNRs ist ihre «spezielle» Geometrie. Mit wenigen Nanometern Durchmesser und einigen Mikrometern Länge besitzen sie eine sehr grosse «Aspect Ratio» (Verhältnis Radius zu Länge). Aufgrund der grossen «Aspect Ratio» ist die Perkolationsgrenze von KNR ca. 20-mal tiefer als für sphärische Partikel. Ein Volumenprozent gut dispergierter KNRs genügt, um die elektrische Leitfähigkeit eines Polymers um 10 Grössenordnungen zu erhöhen [1]. Dank des sehr kleinen KNR-Volumenanteils bleibt dabei die Transparenz des Polymers praktisch unverändert. Anwendungsmöglichkeiten sind transparente Elektroden für Solarzellen [1] oder «Touch-Screens». Die grosse «Aspect Ratio» der KNRs macht sie auch zum idealen Kathoden-

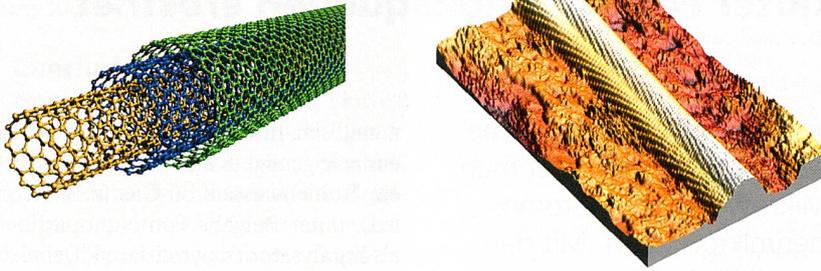


Bild 2 Links: Schematische Darstellung eines mehrwandigen KNRs. Rechts: Rastertunnelmikroskopaufnahme zweier einwandiger KNRs mit unterschiedlichem Drehsinn (Chiralität).

material für Feldemissions-Elektronenquellen.

Elektronenemission

Die Elektronenemission ist definiert als die Freisetzung von Elektronen aus einer Festkörperoberfläche unter Einwirkung äusserer Energie in Form von Licht, Wärme, Teilchenbeschuss (Ionen, Elektronen, Röntgenstrahlen) oder eines sehr starken elektrischen Feldes. Die notwendige Energie zur Freisetzung eines Elektrons aus einer Festkörperoberfläche nennt man Austrittsarbeit (ϕ). Diese materialabhängige Grösse ist im Wesentlichen die elektrostatische Energie, welche das Elektron überwinden muss, wenn es beim Austritt aus der Oberfläche eine positive Ladung hinterlässt. Entsprechend der äusseren Energiequelle spricht man von Foto-, Thermo-, Sekundär- und Feldemission. In technischen Anwendungen werden überwie-

gend Thermoemissions- und vereinzelt Feldemissionsquellen eingesetzt.

Die Thermoemission beruht auf der statistischen Wahrscheinlichkeit, dass thermisch angeregte Elektronen die Potenzialbarriere an der Oberfläche überwinden und ins Vakuum austreten können. Mit der Fermi-Dirac-Verteilung $f(E)$, welche die Energiezustände der Elektronen beschreibt, und der Zustandsdichte der Elektronen $D(E)$ des Festkörpers ergibt sich für die Emissionsstromdichte j :

$$j = e \int_{E_F + \phi}^{\infty} D(E) f(E) dE = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi}{k_B T}\right)$$

($A = 120 \text{ A cm}^{-2} \text{ K}^{-2}$)

Mit: e : Elementarladung; k_B : Boltzmann-Konstante; E_F : Fermi-Niveau.

Die Gleichung für die Emissionsstromdichte wurde 1901 von Owen Willans Richardson hergeleitet, wofür er 1928 den Nobelpreis für Physik erhielt.

Aus der Richardson-Gleichung ist ersichtlich, dass die Thermoemissionsstromdichte j exponentiell von der Austrittsarbeit ϕ und der Temperatur T abhängt. Ein guter Thermoemitter zeichnet sich also durch eine hohe Temperaturstabilität und eine tiefe Austrittsarbeit aus; zwei Eigenschaften, die sich für ein Material praktisch ausschliessen. Thermoemissionsquellen bestehen deshalb immer aus einem temperaturstabilen Trägermaterial (z. B. Wolfram) und einem Zusatzmaterial mit tiefer Austrittsarbeit (z. B. Thorium).

Bei Anlegen eines starken elektrischen Felds verformt sich die prinzipiell unendlich breite, stufenförmige Potenzialbarriere zu einer dreiecksförmigen mit endlicher Breite (**Bild 3**). Ist das elektrische Feld genügend gross, wird die Breite der Potenzialbarriere schmal genug ($\sim 2 \text{ nm}$), dass die Elektronen vom Festkörper durch die Potenzialbarriere ins Vakuum «tunneln» können. Die physikalische Beschreibung dieses quantenmechanischen Effekts lieferten 1928 die Physiker Ralph Fowler und Lothar Nordheim. Das Resultat ihrer Berechnung ist die nach ihnen benannte Fowler-Nordheim-Gleichung für die Emissionsstromdichte j :

$$j = \frac{e^3}{4(2\pi)^2 \hbar} \frac{F^2}{\phi} \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m_e}}{3\hbar} \frac{\phi^{1.5}}{eF}\right)$$

Mit: e : Elementarladung; F : elektrische Feldstärke; m_e : Masse des Elektrons; $\hbar = h/2\pi$, h : Planck'sche Konstante.

Die erforderliche elektrische Feldstärke, um einen messbaren Feldemissi-

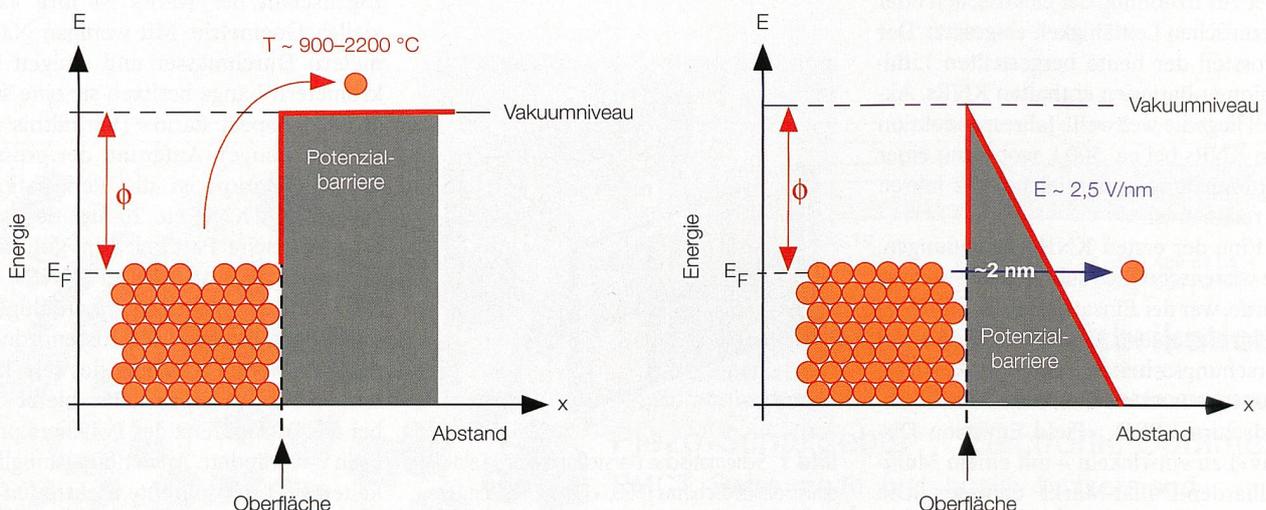


Bild 3 Schematische Darstellung des Thermoemissions- (links) und des Feldemissionsprozesses (rechts) (ϕ : Austrittsarbeit, E_F : Fermi-Niveau = höchster Energiezustand der Elektronen im Festkörper bei $T = 0 \text{ K}$).

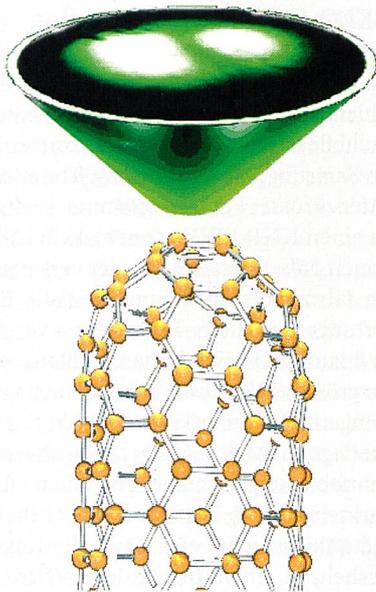


Bild 4 Schematische Darstellung eines einwandigen KNRs mit dessen auf einem Phosphorschirm sichtbar gemachten Elektronen-emissionspot.

onsstrom zu generieren, liegt bei 2,5 V/nm oder 25 MV/cm. Derart extreme Feldstärken können an ebenen, glatten Oberflächen nicht erzeugt werden. Es braucht dazu elektrisch leitende nadel-förmige Strukturen, an deren Enden das angelegte elektrische Feld verstärkt wird.

Der Verstärkungsfaktor berechnet sich dabei aus dem Verhältnis von Höhe zu Krümmungsradius («Aspect Ratio») der Spitzen. KNRs mit Durchmessern von wenigen Nanometern und einigen Mikrometern Länge sind somit ideal, um auf Mikrometerskala eine Feldverstärkung von einem Faktor > 1000 zu erzielen. Mit KNRs und einem Elektrodenabstand von 10 µm genügt somit eine Spannung von nur 25 V zur Erzeugung eines Feldemissionsstroms. Der maximale Emissionsstrom eines einwandigen metallischen KNRs beträgt 25 µA, was einer Strom-dichte von ca. 10⁹ A/cm² entspricht.

Innovationspotenzial der Feldemissionsquellen

Thermoemissionsquellen – im Wesentlichen dünne Drähte, die auf 900 bis 2000 °C erhitzt werden – sind vom Prinzip her sehr einfach; dementsprechend robust und kostengünstig sind sie. Sie zu ersetzen, ohne einen zusätzlichen Nutzen zu erzielen, macht deshalb keinen Sinn. Worin liegt nun aber das Innovationspotenzial der Feldemissionsquelle gegenüber der Thermoemissionsquelle? Neben den genannten Stärken hat die über die Temperatur leistungsgesteuerte Thermoemission zwei Schwächen: Sie ist träge und entwickelt viel Abwärme. Folglich lassen sich Thermoemissionsquellen nicht miniaturisieren und auch nicht

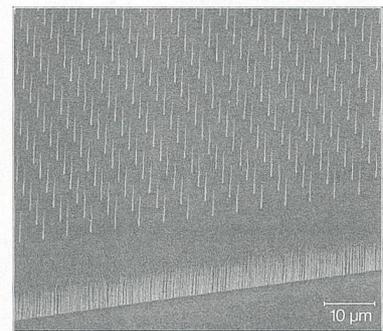


Bild 6 Rasterelektronenaufnahme eines mittels «Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition» (PECVD) hergestellten Arrays von KNRs.

schnell ein- und ausschalten. Ganz anders die potenzialgesteuerte Feldemission, die sehr schnell ist und keine nennenswerte Abwärme entwickelt. Das Innovationspotenzial für Feldemissionsquellen findet sich also überall dort, wo die Notwendigkeit einer miniaturisierten Elektronenquelle und/oder eines schnell ein- und ausschaltbaren Elektronenstrahls erforderlich ist. Die wichtigsten Entwicklungen, in denen Feldemissionsquellen zum Einsatz kommen, sind, wie bereits erwähnt, der FED, Mikrowellenverstärker als Ersatz der Wanderfeldröhre für die satellitengestützte Telekommunikation sowie schnell ein- und ausschaltbare Röntgenquellen, z. B. für die digitale Röntgentomografie.

KNR-Feldemissionsquellen

Die erste Generation von Feldemissionsquellen wurde Ende der 1980er-Jahre entwickelt. Als feldverstärkende Strukturen dienten aufgedampfte mikrometer-grosse Molybdänspitzen (**Bild 5**). Der erste mit diesen Metallspitzen hergestellte FED wurde 1989 von Panasonic auf der Funkausstellung in Berlin gezeigt. Bald darauf präsentierten Motorola, Candescent (Sony-Beteiligung), Pix-Tec und Micron ihre Prototypen eines FEDs. Der technologische Durchbruch blieb aus, weil die Metallspitzen zu wenig stabil waren und das Aufdampfverfahren für deren Herstellung zu aufwendig und damit zu kostenintensiv war. Ausweg bieten die KNRs, die zum einen gegenüber Oxidation absolut inert und damit viel stabiler als die Molybdänspitzen sind, und zum anderen sehr einfach und somit kostengünstig hergestellt werden können. **Bild 6** zeigt eine Rasterelektronen-aufnahme eines KNR-Arrays, welches mittels «Plasma Enhanced Chemical

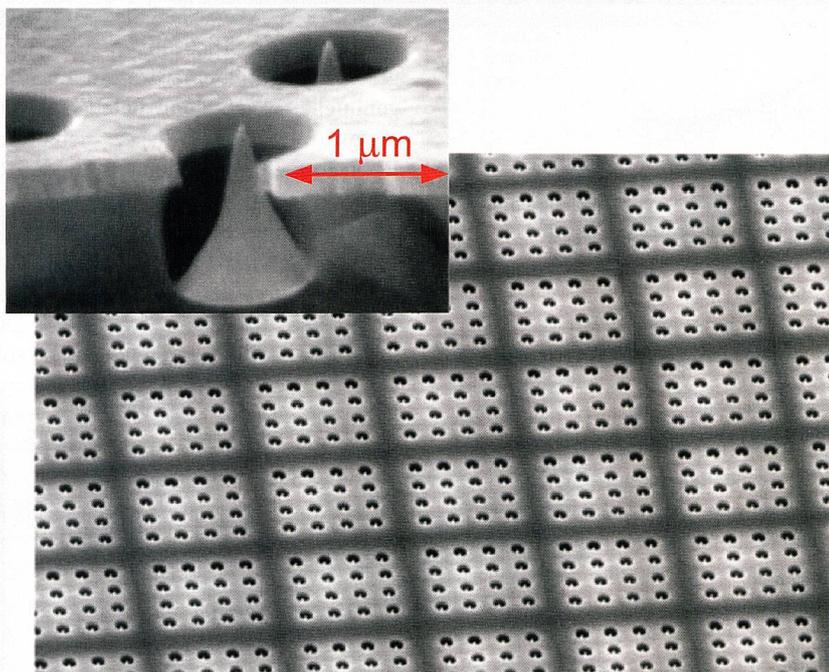


Bild 5 Rasterelektronenaufnahme eines Ausschnitts einer Feldemissionsquelle, aufgebaut aus Molybdänspitzen.

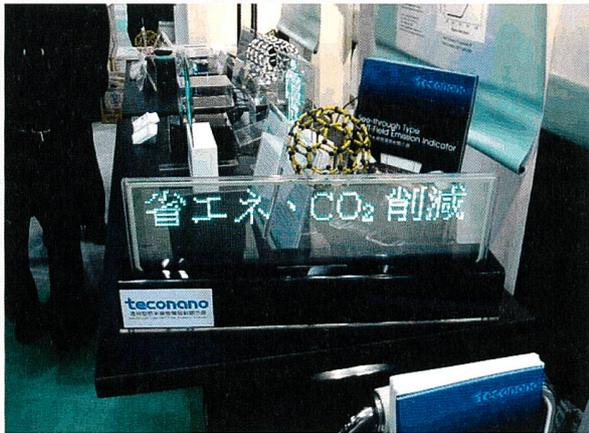
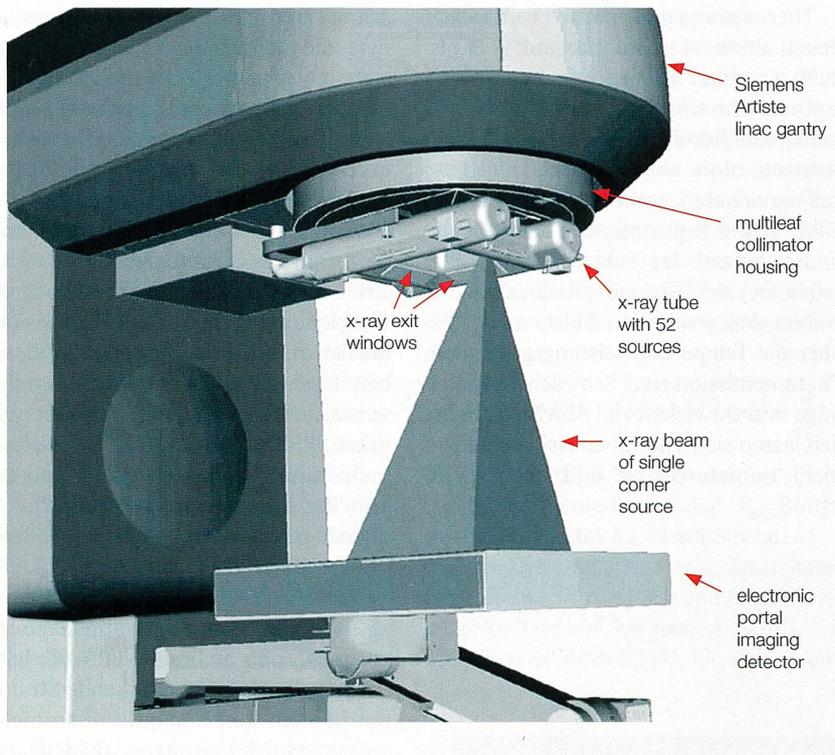


Bild 7 KNR-Feld-emissionsanzeige. Die KNR-Feldemissionstechnologie kann auf Glassubstraten angewendet werden, was mit keiner anderen Flachbildschirm-technologie möglich ist.



Bilder: Pierangelo Gröning, Empa

Bild 8 Skizze der Siemens-Artiste-Radiostrahlungstherapie-Anlage, zusätzlich ausgerüstet mit einem Kopf von 52 Röntgenquellen zur Generierung von Tomografiebildern des in Bestrahlung befindlichen Körperteils (aus [5]).

Anwendungen mit KNR-Feldemissionsquellen

Wie bereits erwähnt, war die treibende Kraft hinter der Entwicklung von KNR-Feldemissionsquellen der Feldemissions-Flachbildschirm. Viele grosse Konzerne wie Samsung, Motorola, Sony, Thomson hatten grosse F&E-Programme laufen, um einen KNR-FED zu entwickeln. Alle Firmen präsentierten Mitte des vergangenen Jahrzehnts Prototypen, die alle Erwartungen erfüllten. Diese boten verglichen zum LCD eine höhere Brillanz, einen grösseren Sichtwinkel und einen viel geringeren Leistungsverbrauch. Trotz der Überlegenheit des FEDs und obwohl mehrfach angekündigt [4], blieb die Markteinführung bisher aus. Die Gründe sind unklar. Sicher aber spielt die Ungewissheit, in einem höchst kompetitiven Markt mit verschiedenen Konkurrenztechnologien und vielen Konkurrenten bestehen zu können, keine unwesentliche Rolle.

Derzeit intensiver verfolgt werden die Anwendungen von KNR-Feldemissionsquellen in Mikrowellenverstärkern und schnell ein- und ausschaltbaren Röntgenquellen. Ein Einsatz derartiger Röntgenquellen wurde kürzlich von Siemens vorgestellt. Sie präsentierten einen Röntgentomografieaufbau, der ohne rotierende Teile auskommt. Im Gegensatz zur klassischen Tomografie, bei welcher die Erzeugung des 3-D-Bildes entweder durch Rotieren des Objekts oder der Röntgenquelle erfolgt, wird bei der Neuentwicklung von Siemens das Objekt aus vielen verschiedenen Richtungen von einer grossen Anzahl kleiner stationärer Röntgenquellen sequenziell beleuchtet. Die erste Anwendung dieser neuartigen Röntgenquelle sieht Siemens bei der Radiokrebstherapie. Dabei wird die klassische Strahlungstherapieanlage zusätzlich mit einem Kranz von 52 kleinen, mit KNR-Feldemissionsquellen versorgten Röntgenquellen ausgerüstet (Bild 8). Dieser Kranz von Röntgenquellen erlaubt während der Strahlungstherapie Tomografieaufnahmen, wodurch die Behandlung verfolgt und damit kontrolliert werden kann [5].

Mikrowellenverstärker mit KNR-Feldemissionsquellen werden derzeit bei Thales für die satellitengestützte Telekommunikation entwickelt. Die heute eingesetzten Wanderfeldröhren erzeugen aufgrund der verwendeten Thermoemissionsquelle grosse Abwärme. Sie erfordert Kühlleistung, die auf Satelliten besonders schmerzhaft ist. Mit dem Einsatz

Vapor Deposition» (PECVD) hergestellt wurde. Die gemessene Emissionsstromdichte dieser Feldemissionskathode beträgt 4 A/cm^2 [3, 4]. Eine derart hohe Emissionsstromdichte ist zwar für die Anwendung in Mikrowellenverstärker erforderlich, nicht aber für den FED oder Röntgenröhren, wo die Emissionsstromdichten um mindestens einen Faktor 1000 kleiner sein können.

Ein gegenüber dem PECVD technologisch weniger aufwendiges und entsprechend günstigeres Verfahren für die Herstellung der KNR-Feldemissionskatho-

den basiert auf der Möglichkeit, die KNRs in Form einer Paste aufzutragen. Die KNRs werden dabei in ein geeignetes Pastenmaterial eingearbeitet und z. B. mittels Siebdruck aufgetragen. In einem nachfolgenden Prozessschritt (z. B. Polieren) wird ein Teil des Pastenmaterials wieder abgetragen, sodass die KNRs aus der Oberfläche herausragen und so ihre feldverstärkende Wirkung entfalten können. Samsung benutzte diese Technik für die Herstellung ihres FEDs, den sie 1999 erstmals der Öffentlichkeit präsentierten.

von KNR-Feldemissionsquellen könnte die Verlustleistung der Mikrowellenverstärker massiv reduziert werden. Erstens weil die Feldemissionsquelle keine Wärme entwickelt und zweitens weil sie ein effizienteres Funktionsprinzip ermöglicht. Bei der Wanderfeldröhre wird ein kontinuierlicher Elektronenstrahl über Abbrems- und Beschleunigungsgitter moduliert. Bei Verwendung einer Feldemissionsquelle kann die Elektronenemission selbst moduliert werden, was eine Verbesserung des Wirkungsgrads zufolge hat. Als Feldemissionskathoden kommen nur mittels PECVD hergestellte KNR-Arrays (**Bild 6**) infrage [6]. Mit ihnen kann der erforderliche Emissionsstrom von 10 mA mit einer Stromdichte > 1 A/cm² geliefert und mit einer Frequenz > 30 GHz moduliert werden [7].

Bald einsatzbereit?

Mit den Kohlenstoff-Nanoröhrchen stehen erstmals Technologien zur Herstellung stabiler und kostengünstiger Feldemissionskathoden zur Verfügung. In der Anwendung als Feldemissionsflachbildschirm blieb der technologische Erfolg bisher aus. Aufgrund des viel kleineren und weniger kompetitiven Markts erfolgversprechender sind die Anwendungen in neuartigen Röntgenquellen

und Mikrowellenverstärkern. Die Entwicklungserfolge der letzten Jahre lassen hoffen, dass erste Produkte bald zum Einsatz kommen.

Literatur

P. Gröning et al.: «Carbon Nanostructures for Cold Electron Sources» in Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 1 (2004), 547–579, Edited by H. S. Nalwa, American Scientific Publishers, ISBN 1-58883-001-2.

Referenzen

- [1] A. du Pasquier et al.: Conducting and transparent single-wall carbon nanotube electrodes for polymer-fullerene solar cells, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 203511.
- [2] EU-FP5 Projekt Canvad; Partner: Thales (Paris [FR]), Universität Lyon (FR), Universität Cambridge (GB) und Empa.
- [3] W.I. Milne, O. Groening et al.: Carbon Nanotubes as Field Emission Sources, J. Mat. Chem. 14 (2004) 933.

- [4] www.nsti.org/news/item.html?id=23.
- [5] J.S. Maltz et al.: Fixed gantry tomosynthesis system for radiation therapy image guidance based on a multiple source X-ray tube with carbon nanotube cathodes, Med. Phys. 36 (5) (2009) 1624–1636.
- [6] W.I. Milne, O. Groening et al.: Aligned carbon nanotubes/fibers for applications in vacuum microwave amplifiers, J. Vac. Sci. Technol. B 24 (1) (2006) 345–348.
- [7] E. Minoux, O. Groening et al.: Achieving High-Current Carbon Nanotube Emitters, Nano Letters 5 (11) (2005) 2135–2138.

Angaben zum Autor



Dr. **Pierangelo Gröning** ist seit 2006 Leiter des Departements «Moderne Materialien und Oberflächen» und Direktionsmitglied an der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Forschungsanstalt (Empa).

Empa, 8600 Dübendorf,
pierangelo.groening@empa.ch

Résumé

Des nanotubes de carbone comme sources lumineuses?

La deuxième génération de sources froides à émission de champ offre de nouvelles possibilités

Le téléviseur LCD évince le tube cathodique de Braun du marché. Mais on trouve aussi des canons à électrons par exemple dans les générateurs de micro-ondes, les sources de rayons X et les microscopes électroniques. Les sources classiques à thermo-émission ne permettent plus guère de progrès significatifs. Mais avec l'utilisation de sources froides à émission de champ – les nanotubes de carbone – cela pourrait changer.

No

Anzeige

ESL-EVU®

Sie verwalten Netzbau- und Instandhaltungsprojekte mit

ESL-EVU

Sie verfügen auch über Daten für die Übernahme in weitere Prozesse wie die Anlagenbuchhaltung oder Kostenrechnung.

Unsere Lösung ermöglicht Ihnen:

- Einfache Projektverwaltung und -übersicht für Projektleiter und Stellvertreter
- Erfassung, Kontrolle und Zuordnung von Arbeitsstunden und Spesen zu Projekten direkt im System, im Excel oder auf Papier
- Zuordnung der Projektkosten auf Kostenstellen und Kostenträger
- Grafische Übersicht aller Kostenaufwände



Encontrol AG
Bremgartenstrasse 2
CH-5443 Niederrohrdorf

Tel. +41 56 485 90 44
E-Mail info@encontrol.ch
www.encontrol.ch

