

11;12

Влияние уровня вакуума на автоэлектронную эмиссию из нанографитных пленок

© Е.А. Васильева, В.И. Клещ, А.Н. Образцов

Физический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,
119991 Москва, Россия
e-mail: vasilieva@polly.phys.msu.ru

(Поступило в Редакцию 4 октября 2011 г.)

Представлены результаты экспериментального исследования влияния уровня вакуума на автоэлектронную эмиссию из нанографитных пленок, полученных по методу плазмохимического осаждения. Показано, что стабильная эмиссия электронов со значением порогового поля $1-2 \text{ V}/\mu\text{m}$ при плотности тока $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ из наногرافита наблюдается при давлении остаточных газов в измерительной камере менее 10^{-5} Torr . При более высоком давлении имеет место постепенная деградация автоэмиссионных свойств пленок со временем. Последующая откачка камеры до давления 10^{-5} Torr частично восстанавливает эмиссионные характеристики. Такое поведение нанографитных эмиттеров объясняется влиянием адсорбционно-десорбционных процессов (обратимая деградация эмиссии) и разрушением материала пленки вследствие бомбардировки ионами остаточных газов (необратимые изменения).

Введение

Исследование автоэлектронной эмиссии из различных углеродных наноструктур в настоящее время вызывает значительный интерес благодаря возможности их применения в качестве высокоэффективных катодов в разнообразных электровакуумных приборах, таких как автоэмиссионные дисплеи, катодолюминесцентные лампы, рентгеновские трубки, наноэлектромеханические устройства, наносенсоры и др. [1–5]. Особое внимание уделяется массивам углеродных наноструктур, которые можно использовать для получения электронных пучков высокой плотности [1,5,6]. По сравнению с традиционными литографическими методами, используемыми для создания упорядоченных массивов металлических эмиттеров [7], методы производства массивов нанографитных эмиттеров могут быть значительно проще технически и более экономичными [1,6,8].

Возможность практического применения нанографитных автоэмиссионных катодов в значительной степени определяется стабильностью получаемого автоэмиссионного тока во времени. В последнее время основное внимание исследователей было направлено на выяснение физических механизмов, определяющих стабильность эмиссии из различных нанографитных катодов, в частности из углеродных нанотрубок (УНТ) [6,8–13]. Было показано, что важнейшими факторами, влияющими на стабильность автоэмиссионного тока, являются наличие остаточных газов [9–11], резистивный нагрев эмиттеров [12] и механическое воздействие со стороны сильного электрического поля [13]. Заметное влияние последних двух факторов обычно наблюдается только в случае высоких полей и токов и может быть снижено выбором подходящего режима работы для данного катода. Значительно труднее избежать ухудшения эмиссионных характеристик катодов, связанного с

наличием остаточных газов, которые в определенном количестве неизбежно содержатся в отпаянных электровакуумных приборах. Поэтому определение зависимости автоэмиссионных характеристик УНТ от уровня давления и состава остаточных газов является важной задачей, исследованию которой посвящен ряд работ, например [9–11]. Экспериментально было показано, что УНТ значительно стабильнее, чем традиционные металлические и кремниевые эмиттеры [7,10], и могут работать при более высоком уровне давления [11]. Однако на сегодняшний день отсутствует полное понимание механизмов влияния на автоэмиссию из нанографита различных физических процессов, связанных с наличием остаточных газов, таких как ионная бомбардировка, адсорбция, дуговой разряд и пр. Также имеются противоречивые данные о стабильности различных типов нанографитных материалов, в частности однослойных и многослойных УНТ [10,11]. Понимание механизмов деградации эмиссионных свойств катодов из нанографитных материалов может позволить повысить их стабильность и привести к созданию более эффективных и долговечных электровакуумных приборов на их основе.

В настоящей работе было проведено экспериментальное исследование автоэлектронной эмиссии из нанографитных пленок, состоящих из пластинчатых кристаллитов графита нанометровой толщины, ориентированных преимущественно перпендикулярно подложке. Данные пленки обладают выдающимися эмиссионными характеристиками, аналогичными свойствам катодов на основе УНТ [8,14]. Автоэмиссионные свойства исследовались при различных значениях уровня вакуума и других параметров. На основе полученных экспериментальных данных сделаны выводы о механизмах, ответственных за деградацию свойств нанографитных пленок в процессе эмиссии.

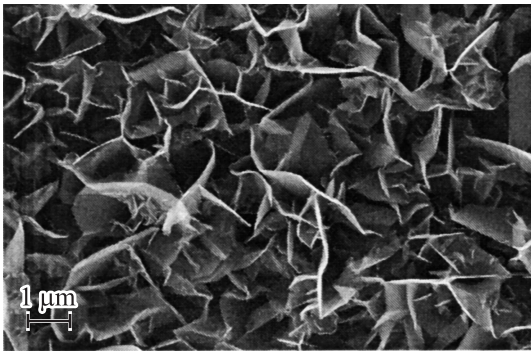


Рис. 1. Типичное изображение поверхности нанографитной пленки, полученное с помощью растрового электронного микроскопа.

Методики исследования

Нанографитные пленки, исследуемые в настоящей работе, были получены с помощью метода химического газофазного осаждения из смеси метана и водорода, активированной разрядом постоянного тока [8]. Типичное электронно-микроскопическое изображение нанографитовой пленки приведено на рис. 1. Пленки состоят из пластинчатых кристаллитов графита, образованных из нескольких слоев графена, ориентированных перпендикулярно плоскости подложки. Кристаллиты имеют характерные размеры $1\text{--}3\ \mu\text{m}$ в высоту и ширину, их толщина составляет $5\text{--}10\ \text{nm}$. Максимальный размер исследовавшихся образцов нанографитных пленок был $25 \times 25\ \text{mm}$. В ходе измерений использовались также нанографитные катоды меньших размеров.

Исследование автоэмиссионных свойств пленок проводилось в конфигурации плоского вакуумного диода. Для наблюдения распределения эмиссионных центров по поверхности пленки в качестве анода использовалась стеклянная пластина, покрытая слоем электропроводящей пленки из смеси оксидов олова и индия (ИТО), которая, в свою очередь, была покрыта слоем катодолуминофора, излучавшего свет под действием электронов, эмитированных из катода. Для получения автоэмиссионного тока между катодом и анодом прикладывалось постоянное напряжение до $5\ \text{kV}$. Межэлектродное расстояние варьировалось в пределах от 50 до $1000\ \mu\text{m}$ при помощи микроскопической системы линейного перемещения. Плотность автоэмиссионного тока J определялась как отношение полного эмиссионного тока I к площади эмитирующей поверхности S , которая определялась, в частности, по изображению на катодолуминесцентном экране. Электрическое поле E на поверхности катода определялось как отношение приложенного напряжения V к межэлектродному расстоянию d .

Полученные нанографитные пленки обладали чрезвычайно эффективными автоэмиссионными характеристиками, типичными для материалов такого типа. Характерное значение порогового поля для нанографит-

ных пленок составляет $1\text{--}2\ \text{V}/\mu\text{m}$, а плотность эмиссионных центров $10^5\text{--}10^6\ \text{cm}^{-2}$ при плотности тока $0.1\ \text{mA}/\text{cm}^2$ [8,14].

Результаты и обсуждение

Для исследования влияния давления остаточных газов на автоэмиссионные свойства нанографитных пленок были проведены измерения зависимости плотности автоэмиссионного тока J от времени при приложении постоянного напряжения V . В ходе эксперимента уровень давления остаточных газов P в вакуумной камере поддерживался постоянным с помощью контроля скорости откачки вакуумной камеры. Исследования начинались с измерений вольт-амперных характеристик и других параметров катодов при давлении $10^{-5}\ \text{Torr}$. Между электродами прикладывалось постоянное напряжение, необходимое для получения плотности тока $0.1\ \text{mA}/\text{cm}^2$. При этом было установлено, что при первичном приложении напряжения автоэмиссионный ток увеличивается со временем в течение порядка $10\ \text{min}$ и затем его значение стабилизируется около заданной величины с флуктуациями на уровне $2\text{--}3\%$ (с характерным временем $1\ \text{s}$) и на уровне $5\text{--}10\%$ (характерное время $1\ \text{min}$) (рис. 2). При выключении и повторном включении напряжения равновесный уровень тока восстанавливался за время $1\text{--}5\ \text{s}$ (характерное время стабилизации напряжения, выдаваемого источником питания).

Дальнейшие измерения для всех образцов производились после их тренировки, заключающейся в выдержке при давлении $10^{-5}\ \text{Torr}$ при напряжении, соответствующем плотности тока $0.1\ \text{mA}/\text{cm}^2$, в течение времени, необходимого для стабилизации значения тока. После этого приложенное напряжение отключалось, и давление в вакуумной камере устанавливалось на необходимый уровень. В результате серии экспериментов было обнаружено, что при приложении постоянного напряжения, превышающего пороговое значение, и давлении в измерительной камере выше $10^{-5}\ \text{Torr}$ эмиссионный ток уменьшался со временем до некоторого

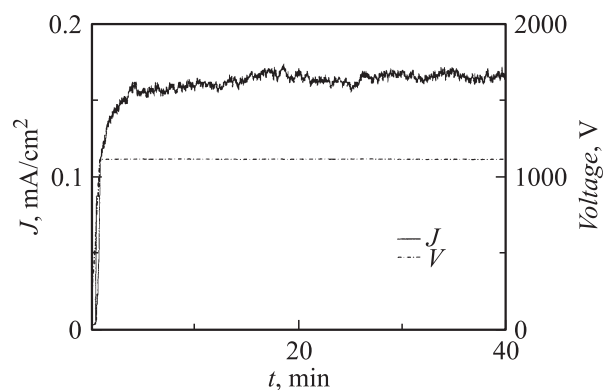


Рис. 2. Типичная зависимость плотности автоэмиссионного тока из нанографитной пленки от времени при первичном приложении постоянного напряжения при давлении $10^{-5}\ \text{Torr}$.

равновесного значения, которое было пропорционально значению давления P (рис. 3, *a*). Скорость падения тока увеличивалась с ростом давления. При уровне давления, превышающем значение $3 \cdot 10^{-2}$ Torr, происходила интенсивная ионизация молекул остаточного газа, и в межэлектродном пространстве наблюдался газовый разряд. В этом случае происходил быстрый рост величины тока, вследствие чего источник питания отключался из-за превышения предела его мощности. Естественно связать этот рост тока с ионизацией остаточного газа в межэлектродном промежутке.

Измерения также проводились при различных расстояниях d между нанографитными катодом и анодом. При этом увеличение межэлектродного расстояния приводило к возрастанию скорости падения тока (рис. 3, *b*). Это экспериментальное наблюдение свидетельствует о том, что указанное падение тока в большей степени определяется наличием остаточных газов. Поскольку начальная плотность тока и величина приложенного напряжения в этих экспериментах были одинаковыми, то возможная деградация свойств катода в результате резистивного нагрева или воздействия электрического

поля оказывает меньшее влияние на эмиссию. Давление остаточных газов определяет количество ионов, возникающих в межэлектродном промежутке при ионизации остаточного газа. При неизменном уровне давления количество ионов растет с увеличением межэлектродного напряжения. Количество ионов, образующихся за единицу в зазоре между катодом и анодом, может быть оценено по формуле [15]

$$N = \frac{\sigma}{ekT} IPd, \quad (1)$$

где I — автоэмиссионный ток, P — давление остаточных газов, d — межэлектродное расстояние, k — константа Больцмана, e — заряд электрона, T — абсолютная температура, σ — сечение ионизации атомов газа. Формула (1) хорошо согласуется с экспериментальными данными, согласно которым скорость падения тока пропорциональна давлению P , расстоянию d и уровню начального тока I (рис. 3). Таким образом, можно заключить, что скорость деградации автоэмиссионных характеристик определяется количеством ионов остаточных газов в межэлектродном пространстве.

Падение эмиссионного тока также сопровождалось уменьшением числа эмиссионных центров, количество которых оценивалось по катодоллюминесцентному изображению, наблюдаемому на аноде (рис. 4, *a*). После падения автоэмиссионного тока при достижении его равновесного значения измерительная ячейка откачивалась до исходного уровня 10^{-5} Torr. При этом величина плотности тока и количество эмиссионных центров на эмиссионной картине частично восстанавливались со временем (рис. 4, *b*).

Для проведения количественного анализа полученных результатов экспериментальные кривые были аппроксимированы экспоненциальной функцией. Зависимость автоэмиссионного тока от времени наилучшим образом описывалась суммой двух экспоненциальных зависимостей (рис. 4, *a*):

$$I(t) = I_0 + I_1 e^{-t/T_1} + I_2 e^{-t/T_2}, \quad (2)$$

где характерные времена T_1 и T_2 изменялись пропорционально начальному току I_{start} и логарифму давления P . Их абсолютные значения составляли $T_1 = 0.5\text{--}20$ min и $T_2 = 2\text{--}30$ s при значениях I_{start} и P , соответствующих указанному экспериментальным условиям. При этом отношение T_1/T_2 было приблизительно одинаковым для всех экспериментов и изменялось в пределах от 10 до 50 независимо от I_{start} и P .

Процесс восстановления эмиссионного тока хорошо описывался одной экспоненциальной зависимостью (рис. 4, *b*):

$$I(t) = I_0 - I_3 e^{-t/T_3}, \quad (3)$$

где характерное время T_3 изменялось пропорционально уровню тока I_0 и лежало в пределах от 5 до 60 min.

Таким образом, проведенный анализ экспериментальных данных показывает, что в условиях низкого вакуума происходят как обратимые, так и необратимые

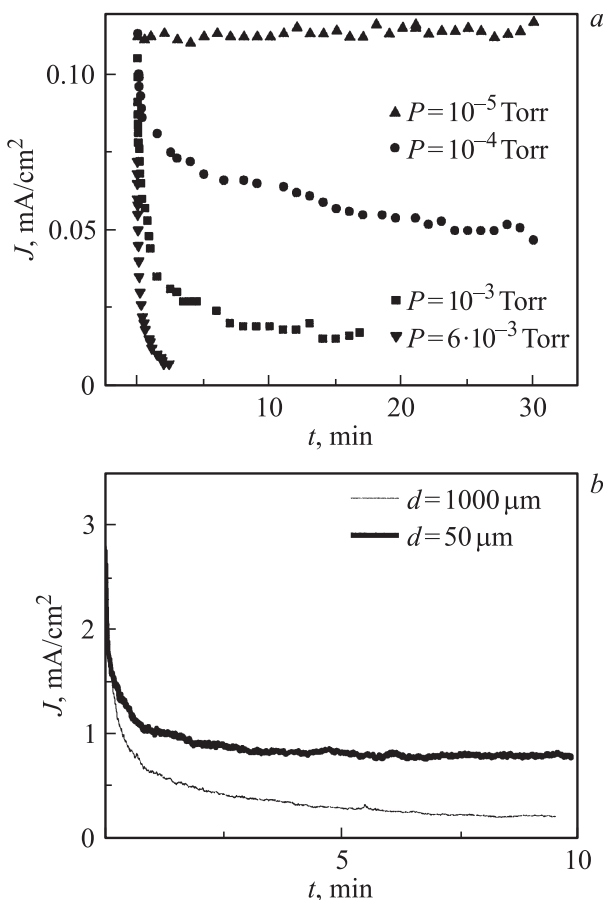


Рис. 3. *a* — зависимости плотности автоэмиссионного тока от времени при различных уровнях давления (при постоянном напряжении 1200 V и межэлектродном расстоянии 400 μm); *b* — зависимости плотности автоэмиссионного тока от времени при различных межэлектродных расстояниях.

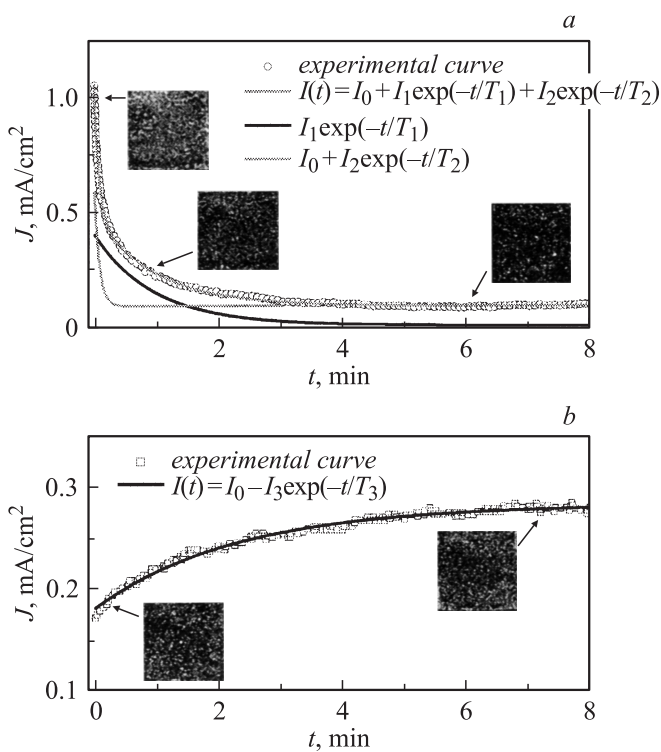


Рис. 4. *a* — характерная зависимость автоэмиссионного тока от времени, полученная при давлении $3 \cdot 10^{-3}$ Torr, напряжении 750 V, и расстоянии $400 \mu\text{m}$, и ее аппроксимация суммой двух экспоненциальных функций. *b* — последующее восстановление эмиссионного тока со временем при давлении 10^{-5} Torr, аппроксимированное экспоненциальной функцией. На вставках изображено распределение эмиссионных центров на поверхности люминесцентного экрана (размер картин 1×1 см, соответствующие моменты измерений отмечены стрелками).

изменения автоэмиссионных характеристик нанографитной пленки. Обратимые изменения и последующее восстановление эмиссионной способности катода обычно связывают с десорбцией молекул и атомов остаточных газов с поверхности [9,10]. Это могут быть, например, молекулы кислорода, которые повышают работу выхода из углеродных материалов [11]. Необратимая деградация автоэмиссионных характеристик, по-видимому, связана с частичным разрушением нанокристаллитов графита в результате бомбардировки катода ионами остаточных газов [6,15]. При бомбардировке положительными ионами может происходить значительный разогрев материала катода, что приводит к испарению некоторого количества атомов углерода с его поверхности [16]. Этот процесс может приводить также к изменению работы выхода и геометрической формы эмиттера, в результате чего и происходит необратимая деградация автоэмиссионных свойств.

Резкое падение эмиссионного тока, наблюдаемое на начальном этапе измерений при давлении более 10^{-5} Torr и характеризующее временем T_2 , также может быть связано с необратимыми изменениями материала

катода. Это предположение подтверждается тем фактом, что после откачки измерительной камеры до давления 10^{-5} Torr ток достигал равновесного значения, как правило, совпадающего со значением в момент завершения начального этапа резкого падения тока. На рис. 4 это значение соответствует плотности тока 0.3 mA/cm^2 .

Спад эмиссионного тока, характеризующийся временем T_1 , может быть связан с обратимыми изменениями материала катода, вызванными адсорбцией атомов и молекул остаточных газов. Было установлено, что этот процесс также определяется эмиссией электронов и в частности, ионной бомбардировкой. Для этого во время процесса падения тока и его последующего восстановления прикладываемое напряжение отключалось на некоторое время (рис. 5). Было обнаружено, что существенных изменений в эмиссионной способности катода после отключения напряжения не происходит. Значение тока, измеренное после отключения, было практически тем же, что и до отключения напряжения. Следовательно, деградация эмиссионной способности катода непосредственно связана с эмиссией электронов, и в частности с ионной бомбардировкой. По-видимому, ионы, возникающие в межэлектродном пространстве, принимают участие в двух противоположных процессах. Первый процесс заключается в адсорбции атомов и молекул остаточных газов в результате захвата электрона ионом в непосредственной близости от поверхности катода. Второй процесс связан с десорбцией атомов с поверхности пленки в результате воздействия ионов с высокой

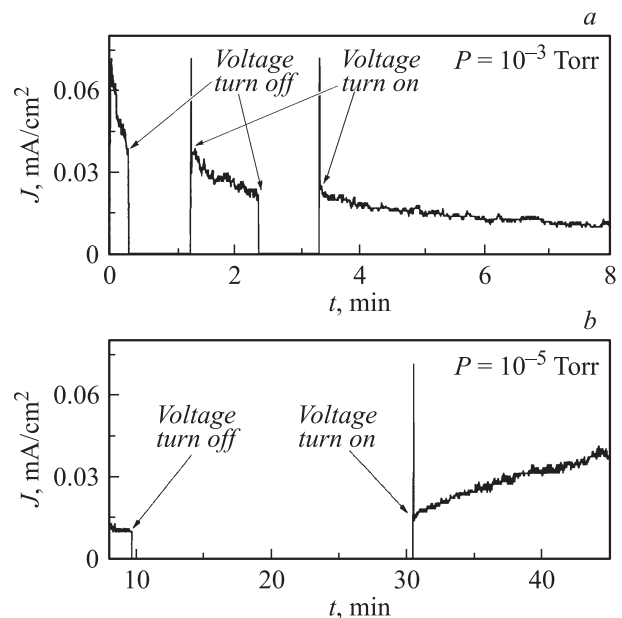


Рис. 5. *a* — типичная зависимость падения и *b* — восстановления автоэмиссионного тока со временем при последовательном отключении и включении постоянного напряжения. Значения тока после приложения напряжения практически те же, что и до отключения напряжения. Резкие пики тока в моменты включения напряжения связаны со стабилизацией источника питания.

кинетической энергией. Восстановление эмиссионной способности, наблюдаемое при откачке до исходного давления (рис. 4, b), происходит, по-видимому, из-за уменьшения общего числа ионов. При определенном уровне давления процесс удаления адсорбированного слоя начинает доминировать и наблюдается восстановление эмиссионной способности. Равновесное значение тока достигается, когда два этих процесса начинают уравнивать друг друга. Стоит заметить, что начальный рост тока, наблюдаемый при первичном измерении эмиссии из нанографитной пленки, показанный на рис. 2, также может быть связан с этим процессом. Атомы и молекулы, адсорбированные на катод (изначально находившийся на воздухе при атмосферном давлении) и оставшиеся на его поверхности после откачки до давления 10^{-5} Торр, удаляются в результате ионной бомбардировки во время эмиссионных измерений.

Заключение

В настоящей работе показано, что деградация автоэмиссионных характеристик нанографитных пленок со временем в процессе эмиссии при умеренных значениях тока связана с воздействием остаточных газов. Необратимая деградация автоэмиссионных свойств со временем является следствием распыления материала катода в результате бомбардировки ионами остаточных газов. Обратимые изменения характеристик катода могут быть связаны с влиянием процессов адсорбции/десорбции на поверхности нанографитной пленки, которые, в свою очередь, также связаны с воздействием ионов остаточных газов. Низкоэнергетичные положительные ионы принимают участие в формировании адсорбционного слоя посредством захвата эмитированных электронов в непосредственной близости от поверхности катода. В то же время бомбардировка ионами, обладающими большой энергией, может приводить к частичному удалению адсорбционного слоя. Наблюдаемые временные зависимости автоэмиссионного тока могут быть качественно объяснены одновременным влиянием указанных процессов.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (контракт № 16.740.11.0071) и гранта президента Российской Федерации (контракт № 16.120.11.3035-МК).

Список литературы

- [1] Елецкий А.В. // УФН. 2010. Т. 180. С. 897.
- [2] Клец В.И., Образцов А.Н., Образцова Е.Д. // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 90. С. 510.
- [3] Jensen K., Kim R., Zettl A. // Nature Nanotech. 2008. Vol. 3. P. 533.
- [4] Jensen K., Weldon J., Garcia H., Zettl A. // Nano Lett. 2007. Vol. 7. P. 3508.
- [5] Janhunen P., Toivanen P.K., Polkko J. et al. // Rev. Scientific Instr. 2010. Vol. 81. P. 111 301.
- [6] Li Ch., Zhang Y., Mann M., Hasko D., Lei W., Wang B., Chu D., Pribalt D., Amaratunga G.A.G., Milne W.I. // Appl. Phys. Lett. 2010. Vol. 97. P. 113 107.
- [7] Spindt C.A., Brodie I., Humphrey L., Westerberg E.R. // J. Appl. Phys. 1976. Vol. 47. P. 5248.
- [8] Obratsov A.N., Kleshch V.I. // J. of Nanoelectronics and Optoelectronics. 2009. Vol. 4. P. 207.
- [9] Wadhawan A., Stallcup II R.E., Stephens II K.F., Perez J.M., Akwani I.A. // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 79. P. 1867.
- [10] Bonard J.-M., Salvétat J.-P., Stockli T., Heer W.A., Forro L., Chatelain A. // Appl. Phys. Lett. 1998. Vol. 73. P. 918.
- [11] Dean K.A., Chalamala B.R. // Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 75. P. 3017.
- [12] Purcell S.T., Vincent P., Journet C., Binh V.T. // Phys. Rev. Lett. 2002. Vol. 88. P. 105 502.
- [13] Bonard J.-M., Klinke Ch., Dean K.A., Coll B.F. // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 67. 115 406.
- [14] Kleshch V.I., Susi T., Nasibulin A.G., Obratsova E.D., Obratsov A.N., Kauppinen E.I. // Phys. Stat. Sol. B. 2010. Vol. 247. P. 3051.
- [15] Шешин Е.П. Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. М.: МФТИ, 2001. С. 288.
- [16] Елинсон М.И., Васильев Г.Ф. Автоэлектронная эмиссия. М.: Физматгиз, 1958. С. 272.