

11;12

Деградация полевого эмиссионного катода на основе углеродных нанотрубок в результате ионного распыления

© Г.С. Бочаров,¹ А.В. Елецкий²

¹ Московский энергетический институт (технический университет),
111250 Москва, Россия

² Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“,
123182 Москва, Россия
e-mail: Elelskii@imp.kiae.ru

(Поступило в Редакцию 11 октября 2011 г.)

Вычислена скорость деградации углеродных нанотрубок (УНТ) в холодном полевым эмиссионном катоде. В качестве механизма деградации рассматривается процесс распыления поверхности УНТ ионами, образующимися в результате ионизации молекул остаточного газа электронным ударом. Скорость деградации и соответствующее время жизни УНТ вычислены как функция геометрии нанотрубки, приложенного напряжения, давления и сорта остаточного газа, межэлектродного расстояния и плотности массива. Полученная сильная зависимость скорости деградации от приложенного напряжения обусловлена резким характером вольт-амперной эмиссионной характеристики, определяемой соотношением Фаулера–Нордгейма. Зависимость скорости деградации от межэлектродного расстояния обусловлена соответствующей зависимостью вероятности достижения поверхности УНТ.

Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) благодаря высокому аспектному отношению и хорошей электропроводности обладают уникальными эмиссионными характеристиками [1–5], что открывает возможность для разработки на их основе нового поколения полевых электронных эмиттеров, работающих при относительно невысоком уровне приложенного напряжения (порядка 1 кВ). Такая возможность обусловлена эффектом усиления электрического поля [6], в силу которого напряженность поля вблизи наконечника УНТ может в сотни раз превышать среднее значение в межэлектродном промежутке. Широкое распространение катодов на основе УНТ и перспективы их использования в плоских дисплеях [7–9], рентгеновских и осветительных трубках [10], а также в генераторах и усилителях СВЧ-излучения, входящих в состав спутниковых телекоммуникационных систем [11,12], требуют установления физических факторов, определяющих механизмы деградации указанных устройств и ограничивающих время их жизни.

Известно три основных механизма деградации холодных полевых эмиттеров на основе УНТ: разрушение контактов, термическое разрушение и ионное распыление [6]. Механизм деградации, связанный с разрушением контактов, не имеет универсального характера и проявляется при недостаточном внимании к изготовлению контактов. Указанная проблема может быть преодолена в результате использования буферного слоя между подложкой и нанотрубками. Основным механизмом деградации эмиттеров на основе УНТ, который ограничивает значение тока эмиссии, является термическое разрушение нанотрубок вследствие джоулевого нагрева. Как показывают детальные экспериментальные [6,13]

и теоретические [6,14,15] исследования, этот эффект имеет характер тепловой неустойчивости и проявляется при превышении некоторого критического значения тока эмиссии, когда нарушается тепловой баланс между омическим нагревом УНТ при эмиссии и теплоотводом за счет теплопроводности. Пороговый характер этого эффекта позволяет избежать термического разрушения УНТ, работая при напряжениях (токах) ниже критического значения. В отличие от этого, механизм ионного распыления проявляется при любом значении приложенного напряжения и тока эмиссии [16], поэтому он должен рассматриваться отдельно, как это делается в настоящей работе. Ионы, образующиеся в результате ионизации молекул остаточного газа электронным ударом, ускоряются в электрическом поле и бомбардируют поверхность эмиттера, что приводит к ее ионному распылению. Энергетический спектр ионов, вызывающих распыление материала катода, определяется пространственным распределением электрического потенциала в межэлектродном промежутке. Зависимость вероятности распыления от массы и энергии иона выражается известными классическими соотношениями, которые подтверждены многочисленными экспериментами.

Скорость распыления

На рис. 1 приведена модельная конфигурация нанотрубки, в рамках которой будет вычисляться скорость распыления. Ионы, образующиеся в результате ионизации молекул остаточного газа электронным ударом, бомбардируют поверхность нанотрубки, которая ориентирована перпендикулярно поверхности подложки. Источником электронной эмиссии является наконечник нанотрубки. Поскольку температура вакуумной камеры

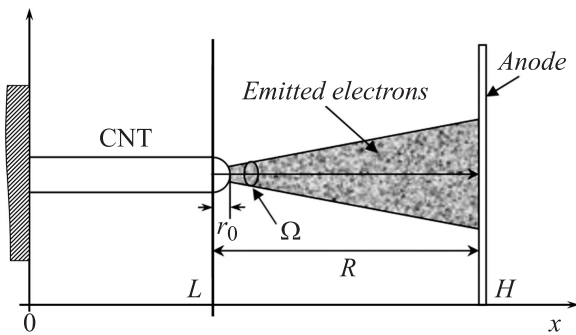


Рис. 1. Модельная конфигурация, рассматриваемая при анализе ионного распыления эмиттера на основе УНТ. Здесь L — высота нанотрубки; R — расстояние между наконечником УНТ и поверхностью анода; H — межэлектродное расстояние; r_0 — радиус нанотрубки; Ω — телесный угол электронного пучка.

(~ 0.1 eV) на много порядков отличается от характерной энергии ионов (~ 100 eV), молекулы остаточного газа предполагаются неподвижными. Это позволяет пренебречь начальной тепловой скоростью ионов, полагая, что энергия иона в каждой точке выражается через разность потенциалов между данной точкой и точкой образования иона. Для рассматриваемой конфигурации катода на основе УНТ скорость распыления, определяемая как масса эмиттера, теряемая за единицу времени, определяется следующим выражением:

$$\frac{dm_c}{dt} = \int_{r_0}^R M_c N_e(x) N_M v_e(x) \sigma_{ion}[E_e(x)] S(x) Y[E_i(x)] dx. \quad (1)$$

Здесь M_c — масса атома водорода; ось x совпадает с направлением электрического поля, так что точка $x = 0$ соответствует наконечнику нанотрубки; $N_e(x)$ — плотность электронов; $v_e(x)$ — скорость электрона; $E_e(x)$ — энергия электрона, определяемая пространственным распределением электрического потенциала $U(x)$ вдоль направления электрического поля; $E_i(x)$ — кинетическая энергия иона, образованного в точке x и достигшего поверхности эмиттера в точке $x = 0$; N_M — плотность молекул остаточного газа, испытывающих ионизацию электронным ударом; $\sigma_{ion}[E_e(x)]$ — сечение ионизации молекулы остаточного газа электронным ударом; $S(x)$ — площадь поперечного сечения конуса, внутри которого находится электронный пучок; $Y[E_i(x)]$ — коэффициент ионного распыления, который определяется как среднее число атомов, покидающих поверхность эмиттера в результате удара иона с энергией $E_i(x)$. Соотношение (1) легко обобщается на случай, когда остаточный газ представляет собой смесь молекул различного сорта. Используя очевидное соотношение

$$I = e N_e(x) v_e(x) S, \quad (2)$$

формула (1) сводится к более простому выражению

$$\frac{dm_c}{dt} = \frac{M_c I N_M}{e} \int_{r_0}^R \sigma_{ion}[E_e(x)] Y[E_i(x)] dx = \frac{M_c I N_M}{e} J(U). \quad (3)$$

Интеграл $J(U)$, входящий в соотношение (3), определяется величиной приложенного напряжения и не зависит ни от тока эмиссии, ни от давления молекул остаточного газа, ни от межэлектродного расстояния R . Однако этот последний параметр определяет среднее значение напряженности электрического поля E_0 , от которого в свою очередь зависит ток эмиссии I .

При записи соотношений (1) и (3) пренебрегается вкладом электрон-ионной рекомбинации в баланс заряженных частиц. Это предположение следует из сравнения характерного времени диссоциативной рекомбинации электрона и молекулярного иона ($\tau_{rec} \sim 0.01-0.1$ с для $N_e \sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ и $E_e \sim 100$ eV) со временем, за которое ион достигает поверхности катода ($\tau_s \sim 10^{-6}$ с для $U \sim 100$ eV). Кроме того, при данном подходе предполагается, что ион, образованный в результате ионизации молекулы остаточного газа электронным ударом, достигает поверхности катода без столкновений с молекулами. Это условие накладывает ограничение на плотность молекул остаточного газа N_M . Так, в случае межэлектродного расстояния $R = 1$ см данное предположение справедливо при $N_M \ll 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, что соответствует давлению остаточного газа на уровне 3 Па. При меньших значениях межэлектродного расстояния это ограничение еще мягче. Поскольку холодные полевые эмиттеры работают при давлениях остаточного газа, которые на несколько порядков ниже приведенной оценки, можно заключить, что указанное ограничение для них несущественно. Плотность электронов предполагается не слишком высокой, так что наличие электронов не нарушает пространственное распределение потенциала в промежутке. Это предположение означает, что характерное значение дебаевского радиуса для пучка существенно превышает размер промежутка. При $R = 1$ см данное требование ограничивает плотность электронов значением $N_e \ll 10^8 \text{ cm}^{-3}$.

Параметры столкновений

Для определения скорости распыления на основании выражений (1) и (3) необходимо знать энергетические зависимости сечения ионизации молекулы электронным ударом $\sigma_{ion}(E_e)$ и коэффициента распыления поверхности УНТ при ионной бомбардировке $Y(E_i)$. Нас интересует область энергий электрона, значительно превышающих потенциал ионизации молекулы, и область энергий иона, значительно превышающих энергию связи атомов углерода в нанотрубке. В этом случае для описания энергетических зависимостей сечения ионизации молекулы электронным ударом и коэффициента ионного рас-

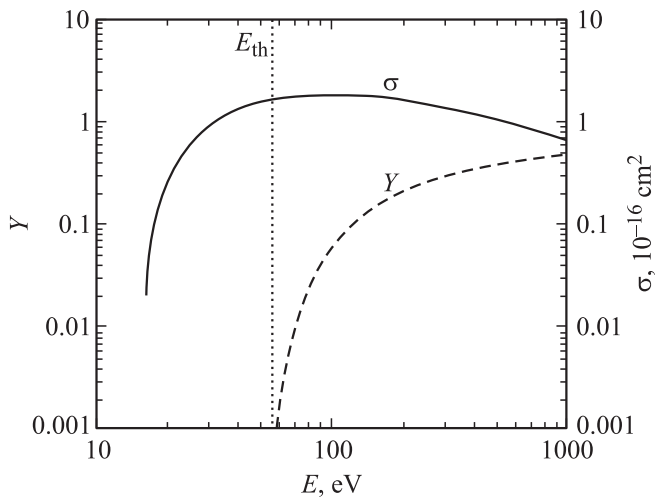


Рис. 2. Энергетические зависимости сечения ионизации молекулы азота электронным ударом σ [17] и коэффициента ионного распыления Y [18] для случая бомбардировки поверхности графита молекулярным ионом азота. E_{th} — пороговая энергия распыления.

пыления применимы асимптотические выражения, полученные при использовании малых параметров. Учитывая это обстоятельство, для описания энергетической зависимости сечения ионизации газовых молекул электронным ударом авторы используют экспериментальные данные [17], которые в области высоких энергий электрона скорректированы с помощью борновского приближения. Для определения энергетической зависимости коэффициента ионного распыления был использован классический подход [18], согласно которому распыление атома является результатом передачи энергии, превышающей энергию связи, при упругом рассеянии иона. При этом предполагалось, что энергия связи атома в УНТ такая же, как и в решетке кристаллического графита. Учитывая, что сечение ионизации и коэффициент ионного распыления для азота и кислорода практически совпадают, конкретные расчеты проводились для азота. Тем самым результаты расчетов могут использоваться также в случае, когда остаточным газом является атмосферный воздух. На рис. 2 показаны использованные в расчетах энергетические зависимости сечения ионизации σ и коэффициента ионного распыления Y для азота.

Время жизни эмиттера

Прежде всего целесообразно вычислить зависимость интеграла $J(U)$, входящего в соотношение (3), от приложенного напряжения. Результат такого расчета, выполненного для заполнения азотом при межэлектродном расстоянии $R = 100 \mu\text{m}$, показан на рис. 3. Как видно, при $U > 400 \text{ V}$ значение указанного интеграла весьма слабо зависит от приложенного напряжения, так что практически вся зависимость скорости распыления от

этого параметра связана с весьма резкой вольт-амперной характеристикой эмиссии. Используя представленную на рис. 3 зависимость, можно легко рассчитать скорость распыления УНТ-эмиттера любой геометрии при любых значениях приложенного напряжения и давления остаточного газа. При этом величина плотности тока эмиссии j связана с напряженностью электрического поля E вблизи наконечника УНТ соотношением Фаулера–Нордгейма

$$j = C_1 E^2 \exp \left[-\frac{C_2}{E} \right], \quad (4)$$

где коэффициенты C_1 и C_2 выражаются стандартным образом через фундаментальные постоянные и работу выхода электрона [4,5]. Напряженность электрического поля E вблизи наконечника УНТ представляет собой произведение среднего значения этого параметра в промежутке $E_0 = U/(H-L)$ на коэффициент усиления электрического поля β , который зависит от геометрии нанотрубки и поверхностной плотности нанотрубок в массиве [6]. В качестве параметра, характеризующего скорость деградации эмиттера, уместно использовать время жизни t , определяемое соотношением

$$t = \frac{M_t}{dm_c/dt}. \quad (5)$$

Здесь $M_t = \pi \rho d^2 L / 4$ — масса нанотрубки диаметром d и длиной L , $\rho = 2.2 \text{ g/cm}^3$ — плотность материала нанотрубки, которая полагается равной плотности кристаллического графита. На рис. 4 показаны зависимости времени жизни УНТ от приложенного напряжения, вычисленные на основании выражений (3) и (4). Резкое уменьшение этого параметра с ростом приложенного напряжения обусловлено резким характером вольт-амперной характеристики эмиттера, выражаемой

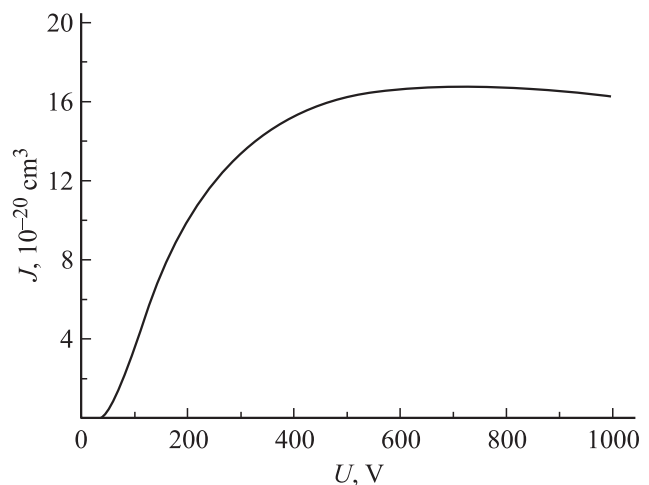


Рис. 3. Зависимость интеграла $J(U)$, входящего в выражение (3), от приложенного напряжения. Расчеты проведены для межэлектродного расстояния $R = 100 \mu\text{m}$ и молекулярного азота в качестве остаточного газа.

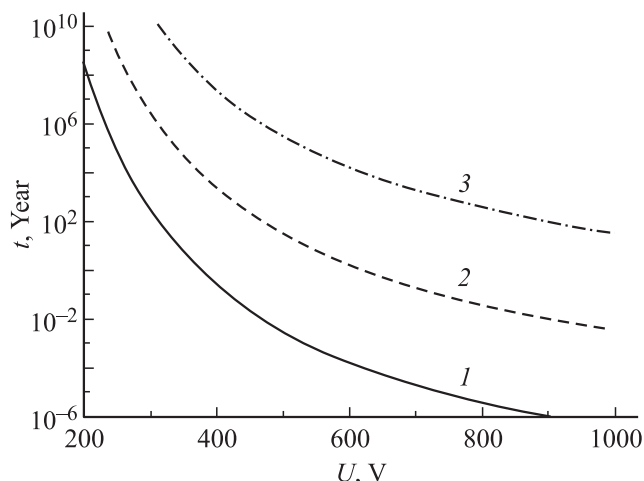


Рис. 4. Зависимости времени жизни УНТ от приложенного напряжения, вычисленные на основе соотношений (3)–(5) для нанотрубки диаметром $d = 10 \text{ nm}$ и высотой $L = 1 \text{ }\mu\text{m}$ и различных давлений остаточного газа (азот): 1 — 10^{-2} , 2 — 10^{-6} , 3 — 10^{-10} Па. Межэлектродное расстояние $H = 100 \text{ }\mu\text{m}$, работа выхода электрона для нанотрубки $\phi = 5 \text{ eV}$.

соотношением Фаулера–Нордгейма (4). При проведении расчетов учитывалась найденная ранее связь между геометрией нанотрубки и соответствующим значением коэффициента усиления электрического поля [6].

Следует отметить, что введенное выше определение времени жизни эмиттера (5) имеет условный смысл и не должно восприниматься буквально. Это связано с уменьшением длины нанотрубки в процессе ее деградации, которое сопровождается снижением коэффициента усиления электрического поля. В результате ток эмиссии при фиксированном значении приложенного напряжения со временем падает. Согласно соотношению Фаулера–Нордгейма, коэффициент усиления электрического поля входит в показатель резко меняющейся экспоненты, поэтому уже небольшое изменение длины нанотрубки вследствие деградации сопровождается существенным снижением тока эмиссии при фиксированном значении приложенного напряжения. При проведении представленных расчетов этот эффект изменения геометрии УНТ в процессе эмиссии не принимался во внимание, так что можно считать, что вычисленные значения времени жизни эмиттера относятся к ситуации, когда фиксировано значение тока эмиссии. Однако при этом величина приложенного напряжения уже не является постоянной. Тем не менее, как показывают представленные на рис. 3 результаты расчетов, величина интеграла $J(U)$ в основной области изменения напряжения практически не меняется, так что влияние приложенного напряжения на время жизни эмиттера проявляется через резко меняющуюся вольт-амперную характеристику, соответствующую зависимости Фаулера–Нордгейма. Таким образом, хотя приведенное выше определение времени жизни УНТ имеет формальный смысл, можно

считать, что это определение имеет отношение к ситуации, когда фиксирован ток эмиссии.

Влияние начального теплового движения молекул на оценку времени жизни эмиттера

Представленные выше результаты расчетов были получены в пренебрежении тепловым движением молекул остаточного газа. Такое упрощение задачи позволяет считать, что траектория иона точно выражается через пространственное распределение потенциала электрического поля. Ион, ускоренный под действием электрического поля, попадает в ту же точку эмиттера, из которой был испущен электрон, вызвавший образование этого иона. Учет начального теплового движения молекул приводит к тому, что траектория иона зависит не только от пространственного распределения электрического потенциала, но также от величины и направления начальной скорости иона. В этом случае траектории ионов могут заканчиваться не только на поверхности нанотрубок, но также на подложке между нанотрубками. Таким образом, учет начального теплового движения ионов может привести к снижению скорости деградации эмиттера на основе УНТ, так что приведенные выше результаты расчетов представляют верхнюю оценку для скорости деградации.

Характер влияния начального теплового движения иона на траекторию его движения в электрическом поле можно оценить, рассматривая конфигурацию эмиттера, представленную на рис. 1, полагая, что начальная скорость иона направлена перпендикулярно направлению электрического поля, а ее абсолютное значение равно средней тепловой скорости молекулы $v_T = (8T/M\pi)^{1/2}$ (M — масса молекулы). В этом случае ион достигает поверхности катода не в той точке, из которой испущен соответствующий электрон, а в точке, смещенной по отношению к данной точке на расстояние $\Delta\rho$, которое определяется следующим образом:

$$\Delta\rho = x \sqrt{\frac{8T}{\pi eU(x)}}. \quad (6)$$

Подставляя в это соотношение типичные значения $U = 1000 \text{ V}$ и $T = 0.03 \text{ eV}$, получаем, что смещение траектории иона на величину, превышающую типичный радиус нанотрубки $\Delta\rho \geq 10^{-6} \text{ cm}$, происходит при межэлектродном расстоянии, превышающем $\sim 10 \text{ }\mu\text{m}$. Поскольку типичное значение межэлектродного расстояния в холодных полевых эмиттерах на основе УНТ существенно превышает результат выполненной выше оценки, можно заключить, что вероятность попадания иона в эмиттер P обычно много меньше единицы. Величина этой вероятности может быть оценена как отношение полной площади эмиттирующей поверхности УНТ Σ к площади поверхности катода S . Таким образом,

тепловое движение молекул остаточного газа может быть учтено просто умножением вычисленной выше скорости деградации на коэффициент $P = S/\Sigma$.

К сожалению, авторам не удалось сравнить результаты выполненных выше расчетов с экспериментальными данными. Существующие данные, относящиеся к времени жизни эмиттеров на основе УНТ (см., например, [5,16]), обычно неполны и не содержат таких важных параметров как среднее расстояние между нанотрубками. Это не позволяет определить ток, эмитируемый индивидуальной нанотрубкой, знание которого необходимо для использования соотношений (3) и (5).

Заключение

Представленные выше результаты расчетов указывают на высокую чувствительность скорости деградации холодных полевых эмиттеров на основе УНТ к характерному значению приложенного напряжения. Подобная чувствительность обусловлена резким видом вольт-амперной характеристики эмиттера. Другим фактором, влияющим на скорость деградации, является давление остаточного газа. При этом влияние сорта остаточного газа является умеренным. Так, различные компоненты атмосферного воздуха (N_2 и O_2) оказывают примерно равное влияние на скорость деградации. Возможное различие значений скорости деградации для газов различного сорта, связанное с различием соответствующих значений сечения ионизации электронным ударом и коэффициента ионного распыления, оценивается в пределах коэффициента 2–3.

Список литературы

- [1] *Gulyaev Yu.V.* et al. // Proc. 7th Int. Vacuum Microel. Conf. Grenoble. 1994. P. 322; Vacuum Sci. Tech. 1995. B13. 1995. P. 234; Chem. Phys. Lett. 1995. Vol. 233. P. 63.
- [2] *De Heer W.A., Chatelain A., Ugarte D.* // Science. 1995. Vol. 270. P. 1179.
- [3] *Rinzler A.G.* et al. // Science. 1995. Vol. 269. P. 1550.
- [4] *Елецкий А.В.* // УФН. 2002. Т. 172. С. 401.
- [5] *Елецкий А.В.* // УФН. 2010. Т. 180. С. 897.
- [6] *Bocharov G.S.* et al. // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. 2011. Vol. 19. P. 92.
- [7] *Jung I.S.* et al. // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 78. P. 901.
- [8] *Wang Q.H., Yan M., Chang R.P.H.* // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 78. P. 1294.
- [9] *Mauger M., Vu T.B.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 2006. Vol. 24. P. 972.
- [10] *Obraztsov A.N., Klesch V.I.* X-ray diode lighting tube. Pat. N 2008141395/09(053681) Russia, 2008.
- [11] *Teo K.B.K.* et al. // Nature. 2005. Vol. 437. P. 968.
- [12] *Milne W.I.* et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2006. Vol. 24. N 1. P. 345.
- [13] *Sveningsson M.* et al. // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 72. P. 085 429.
- [14] *Бочаров Г.С., Елецкий А.В.* // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 4. С. 107.
- [15] *Huang N.* et al. // Phys. Rev. Lett. 2004. Vol. 93. P. 075 501.
- [16] *Fujieda T., Okai M., Tokumoto H.* // Jap. J. Appl. Phys. 2009. Vol. 48. P. 025 002.
- [17] *Itikawa Y.J.* // Phys. Chem. Ref. Data. 2006. Vol. 35. P. 31; 2009. Vol. 38. P. 1.
- [18] *Eckstein W.* et al. // In: Atomic and Plasma-Material Interaction Data for Fusion (IAEA, Vienna 2001). P. 37–38.