

TiO₂ を蒸着したカーボンナノチューブからの 電界電子放出の TEM その場観察 Effect of TiO₂ coating on field emission properties of carbon nanotube by in-situ transmission electron microscopy

名大院工, ○松田 薫洋, 中原 仁, 安坂 幸師, 齋藤 弥八

Nagoya Univ., ○Masahiro Matsuda, Hitoshi Nakahara, Koji Asaka and Yahachi Saito

E-mail: matsuda@surf.nuqe.nagoya-u.ac.jp

【はじめに】カーボンナノチューブ (CNT) は、アスペクト比が大きく、機械的に強靱であることから、電界電子エミッタ材料として注目されている。CNT からの電界放出特性は、先端形状や表面付着物質により変化する。本研究では、CNT 電界エミッタに及ぼす TiO₂ 被膜の効果を透過電子顕微鏡 (TEM) その場観察法により調べた。

【実験】用いた CNT はアーク放電法により作成した多層 CNT である。基板への CNT の固定は次の二つの方法を用いた。一つは CNT 分散液の誘電泳動法により金基板の端に固定した (試料 a)。もう一つは走査電子顕微鏡内でマニピュレータを用い、CNT 束から突出している CNT を電子ビーム誘起堆積法 (EBID 法) によりタングステン針先端部に固定した (試料 b)。これらの CNT 上に TiO₂ を電子ビーム蒸着により堆積させた。蒸着された TiO₂ はアモルファス構造であった。

【結果：閾値電界】試料 a を用いて同一の CNT に TiO₂ を徐々に堆積させていき、その都度電流電界関係を測定した。膜厚に対する閾値電界 (放出電流が 10 nA 得られる電界) と放出面積の関係を図 1 に示す。閾値電界が一番低かったのは蒸着量が平均膜厚で 0.3 nm の時であった。これは、仕事関数が CNT (4.5 eV) より低い TiO₂ (4.0 eV) が蒸着されたことや、放出面積が増大したためだと考えられる。蒸着量が 0.6 nm 以上になると、多層 CNT の先端曲率半径の増大により電界集中が弱まり、蒸着前よりも閾値電界が高くなったと考えられる。

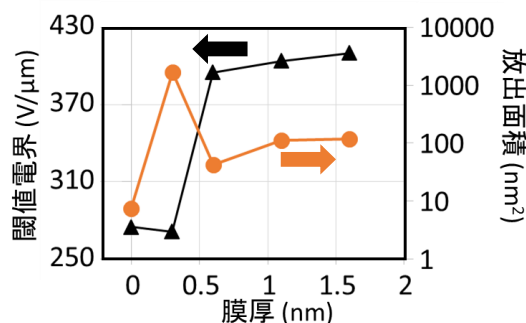


図 1. 膜厚-閾値電界及び放出面積

【結果：電流安定性】電流安定性を評価するために変動率 (標準偏差/平均電流) を用いた。変動率は TiO₂ 蒸着前、1.6 nm 蒸着後で 0.49 から 0.19 に減少した。このことは TiO₂ を蒸着することで放出電流が安定したことを意味している。これは、放出面積の増大による電流の平均化や TiO₂ のガス吸着効果によるものだと考えられる。

【結果：TiO₂ の損傷】試料 b の CNT に対して TiO₂ を 1 nm 蒸着したエミッタを図 2a に示す。閾値電界が 0.39 V/μm 以上のエミッタは放出電流が 20 nA 前後得られるとエミッタ先端部の TiO₂ に損傷が起き、放出電流が一気に増大すると同時に図 2b のように CNT がぼろぼろになり粒子状のものが形成した。一方閾値が 0.28 V/μm 以下のものは、30 μA の放出電流が得られても試料に変化が起きなかった。閾値電界が高いエミッタにおける TiO₂ の損傷は TiO₂ の伝導帯に運動エネルギーの高いトンネル電子が注入され、非弾性散乱により TiO₂ が加熱されたためと推測できる。

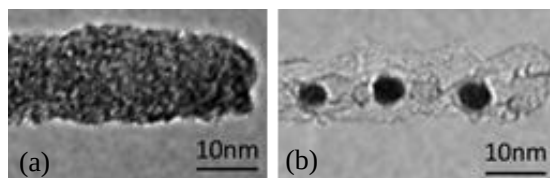


図 2. 絶縁破壊前(a),後(b)