

Давидович М.В.
Саратовский национальный исследовательский государственный
университет им. Н.Г. Чернышевского

Эффект проникновения поля при туннелировании из углеродных структур

Рассмотрен размерный эффект проникновения поля в наноразмерные углеродные структуры на поверхности металлического катода при туннелировании из диодной и триодной структур. В качестве диодной структуры рассмотрена пленка из стеклоуглерода и пленка из алмазографитовых нанокластеров. В качестве триодной структуры рассмотрен катод с наноразмерной углеродной пленкой и сетка в виде нескольких графеновых листов, разделенных и вакуумным или диэлектрическим промежутком и находящихся при постоянном потенциале сетки.

Ключевые слова: туннелирование, вакуумный диод, вакуумный триод, полевая эмиссия, резонансное туннелирование, вольт-амперная характеристика, формула Фаулера-Нордгейма.

Структуры на основе углерода и углеродных нанокластеров демонстрируют повышенную полевую эмиссию (ПЭ) с плотностями тока на 1–3 порядка выше оценок по формуле Фаулера-Нордгейма (ФФН) [1,2]. В ФФН задается работа выхода (РВ) ϕ и нормальное электрическое поле E_z на идеально проводящей границе катод – вакуум, которая предполагается плоской и резкой, что соответствует отсутствию поля внутри катода и бесконечно удаленному аноду. Потенциальный барьер для электрона строится с помощью одного его изображения и линейного члена $-ezE_z$, что и приводит в ВКБ приближении к ФФН. Экспериментально ПЭ исследована из различных структур, расположенных на проводящей поверхности катода: из фуллеренов, углеродных нанотрубок (УНТ), графеновых чешуек, стеклоуглерода, алмазных и графитовых нанокластеров, астраленов и наноторов, из комбинированных структур графенов и нанотрубок [1,2], из напыленных пленок, состоящих из алмазо-графитовых кластеров [3]. К настоящему времени практически для всех таких структур методом сильной связи и на основе теории функционала плотности (ТФП) рассчитаны энергетические структуры и потенциалы ионизации, которые лежат в районе около 4.6 эВ, в том числе и для комбинированных (гибридных) структур типа листы графена-нанотрубки, листы графена-фуллерены, бислой графена стеклоуглерод из графеновых чешуек. Среди всех элементов углерод демонстрирует наибольшее число аллотропных модификаций, обладающих существенно отличающимися свойствами и разнообразием электронной структуры, что обусловлено различным соотношением sp -, sp^2 - и sp^3 -гибридизованных атомов. Углерод реализует диапазон электропроводности от диэлектрика – изолирующего алмаза до металлического графита. Внутри этого ряда находятся такие модификации, как: сажа, черный уголь, карбин, фуллерены, однослойные и многослойные УНТ, углеродные нити, графеновые нановолокна, структуры типа рыбы кости, папье-маше, пучки, пряжи, веревки, жгуты, рулоны, обручи, тороиды, конуса, рожки, луковицы, матрешки, гороховые стручки [4], а также разнообразные структуры аморфного углерода (стеклоуглерода). Проводимость углеродных структур зависит от функционализации (допирования) разными атомами типа

О, Н и др. Стеклоуглерод имеет различную плотность (пористость) в зависимости от технологии получения и может состоять из различных кластеров: графеновых чешуек, нанотрубок, фуллеренов и их элементов и т.п. Пористость стеклоуглерода и алмазографитовых структур приводит к возможности проникновения поля. Повышенная ПЭ наблюдается во всех аллотропных модификациях углерода, что наряду с высокой теплопроводностью и прочностью делает их весьма перспективными для создания сильноточных источников электронных пучков в приборах микроэлектроники и наноэлектроники, а также для других целей. Устойчивость к разогреву и способность углеродных структур к самовосстановлению, препятствующая деградации эмитирующей поверхности при сильной эмиссии, являются привлекательными свойствами таких автокатодов. Эффект восстановления разорванных эмиссионными токами углеродных связей проявляется достаточно сильно на плоских в среднем поверхностях без микроострий и эффекта усиления поля. Такие поверхности могут иметь нанокластеры, которые при большой плотности тока дрейфуют по поверхности, что подтверждают ее АСМ изображения до и после эмиссии. Создание матричных автоэмиссионных катодов с эффектом усиления поля на микроостриях не выгодно в силу локального разогрева и деградации острий за счет взрывной эмиссии [1], а также из-за малого интегрального тока: хотя плотность тока на остриях высокая, общая эмитирующая поверхность составляет несколько процентов, а интегральный ток и долговечность являются низкими.

В работах [2,3] показано, что повышенная ПЭ из углеродных структур не связана с острийным эффектом усиления поля, что позволяет получать отбор тока практически со всей поверхности эмиттера без существенного разогрева каких-либо ее элементов и без образования взрывной эмиссии. Это увеличивает интегральный ток и особенно долговечность автокатодов, которая достигается при существенно меньших напряжениях и больших интегральных токах. Оценки по ФФН для таких структур приводят к физически неоправданным значениям работ выхода (РВ) порядка 0.01 – 0.1 эВ [2], что явно не соответствует квантовомеханическим расчетам и экспериментам для углерода в виде графита (4.6 – 5 эВ) и других его структур типа фуллеренов, нанотрубок, графена, РВ которых имеет такой же порядок. Недавно методом теории функционала плотности в приближении большой ячейки периодичности Блоха и приближении сильной связи рассчитаны зонная структура и РВ стеклоуглерода из хаотических в ячейке графеновых чешуек, которая также оказалась равной 4.6 эВ. Соответственно при нахождении таких структур на поверхности графита и других проводников РВ не должна существенно изменяться, но анализ эмиссии по ФФН при сравнении с экспериментом дает весьма заниженные для нее результаты за счет большого экспериментально определяемого тока.

В работе [2] эффект увеличения ПЭ объяснен резонансным туннелированием в результате размерного квантования при образовании уровней размерного квантования, совпадающих с уровнем Ферми. Размерное квантование изменяет профиль потенциального барьера, в результате возникают дополнительные поверхностные уровни. Если их много и они выше уровня Ферми массивного образца, то РВ (высота барьера при данном потенциале) понижается. Если на поверхности расположены нанокластеры, образующие структуру с толщиной порядка от нескольких до десятков нанометров, то также создаются дополнительные уровни. Их тем больше, чем меньше радиус (размер) кластеров, обратная величина которого определяет отношение поверхности к объему. В работе [5*14] представлены эксперименты для РВ одиночной графеновой пленки на поверхности Au, Pd и Ni, а также для этих металлов без пленки, показывающие, что атомарная толщина пленки слабо влияет на РВ. Так, графен практически не изменяет РВ при расположении на Ni и Cr/Au (соответственно 5.0 и 4.3 эВ). При расположении на Pd и Au графен понижает РВ на 6% с 4.88 до 4.6 эВ. Экспериментально измеренная РВ также слабо меняется для тонкой пленки из нескольких слоев графена на металле. Сильное уменьшение РВ дают

наноразмерные слои с графеновыми чешуйками и другие протяженные углеродные структуры [2], толщина которых сопоставима с шириной образуемого потенциального барьера (ПБ). Однако эта оценка РВ основана на ФФН по измерению автоэмиссии. Одно из возможных объяснений этого эффекта – увеличение числа поверхностных состояний. На это указывает проведенный нами эксперимент рис. 1 измерения автоэмиссии, в котором в пленке из оксида кремния на кремниевой подложке были вытравлены окна. Аналогично экспериментально и теоретически исследовалась пленка из алмазо-графитовых кластеров, структурированная в шахматном порядке [6].

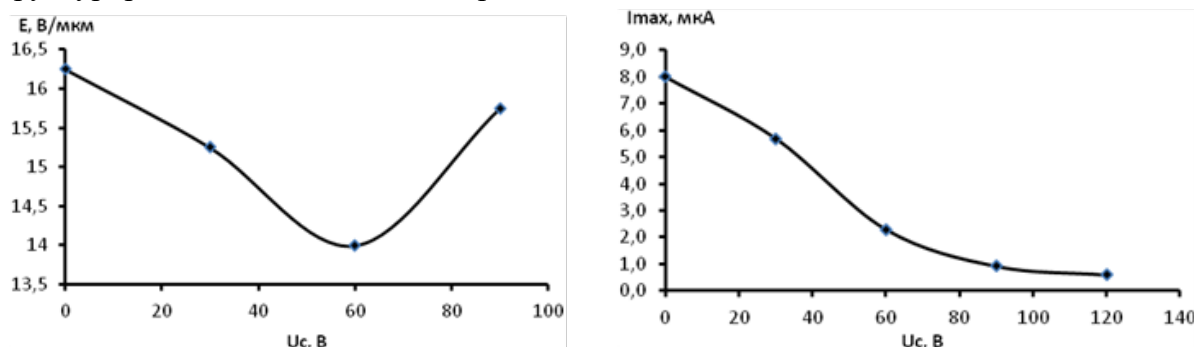


Рис. 1. Зависимость порога начала эмиссии E от потенциала на сеточном электроде U_g (а) и зависимость максимального анодного тока I_{max} от потенциала на сеточном электроде при $U_a = 650$ В

В ней также были периодически протравлены окна, увеличивающие эффективную поверхность эмиссии и интегральный ток [6]. Вместо одномерного движения туннелирование становится трехмерным. Для сведения к одномерной задаче с использованием классического подхода были рассчитаны различные траектории вылета электронов и потенциальные барьеры вдоль них. Решая одномерные задачи туннелирования вдоль различных барьеров и суммируя элементарные токи, получаем интегральный ток. С квантовой точки зрения возникают дополнительные уровни выше уровня ферми графита. С классической точки зрения растет число каналов (мод) проводимости: возможно туннелирование вдоль нормальной координаты, а также туннелирование в структуру и выход в вакуум через ее боковую поверхность. Важным является тот факт, что пленка из алмазо-графитовых кластеров сама имеет пористую структуру в виде кристаллитов с характерными размерами порядка 4-8 нм, причем графитовые кластеры соответствуют достаточно проводящей полупроводниковой фазе, а алмазные – диэлектрической фазе. Статическая (низкочастотная) диэлектрическая проницаемость (ДП) алмаза $\epsilon \sim 4$, возрастает до значения 5.8 в миллиметровом диапазоне и до 15 в ультрафиолетовой области, а для графита имеет место оценка $\epsilon = 10 - 15$. Большая ДП приводит к сильному ослаблению поля на границе катод – пленка и соответственно практическому отсутствию барьера. Ослабление поля также дает проводимость из-за эффекта экранирования. Поскольку кластеры имеют различную проводимость, эффективная проводимость структур может быть оценена на основе теории протекания. При этом возможен вклад прыжковой проводимости или прыжковый характер движения зарядов к границе структура-вакуум, у которой сформирован основной ПБ. Такой барьер существенно ниже и уже, чем у границы металл-вакуум. ПЭ рассматривается как в непрерывном режиме, так и в импульсном [1], причем при больших плотностях тока обычно используется импульсный режим. В таких же режимах работают и электронные приборы. Для определения эффекта проникновения поля следует решать статическую задачу или динамическую задачу проникновения поля в структуру при заданной плотности импульсного тока. Последняя определяется конфигурацией барьера, которая определяет

плотности тока, и сама определяется этой плотностью. Такая весьма сложная задача должна быть самосогласованной. Таким образом, электроны легче туннелируют из катода в диэлектрическую (полупроводниковую) структуру и затем из этой структуры в вакуум. Поскольку в туннелировании участвует поверхность структуры, которая существенно больше подстилающей поверхности катода, а также частично и сама поверхность катода, интегральный ток возрастает. Широкое использование углеродных структур в виде графенов, фуллеренов, УНТ, алмазо-графитовых кластеров и т.п. для автоэмиссии требует разработки соответствующих теоретических оценок.

В работе [8] рассмотрены возможные теории эффекта аномально сильной ПЭ и предложено его объяснение за счет проникновения поля в структуру эмиттера. Строгий расчет требует совместного решения уравнения Пуассона и Шредингера. В работах [9–11] рассмотренный размерный эффект был объяснен на основе классического статического подхода путем вычисления сил электрических изображений при движении заряда в структуре плоский катод – диэлектрическая пленка – анод. Было показано, что при ДП пленки порядка 10 и более и ее толщине, сравнимой с шириной ПБ (несколько нанометров), последняя уменьшается примерно на ширину пленки. Уменьшается и высота ПБ рис. 2. Физически это можно объяснить уменьшением сил изображений в диэлектрике за счет уменьшения нормальной компоненты поля. Силы изображений, связанные с границей пленка – вакуум существенно меньше, а ПБ ниже. Изменение напряжения происходит в основном в вакуумном промежутке, который меньше на толщину пленки. Соответственно ПБ становится уже, а коэффициент туннелирования экспоненциально больше.

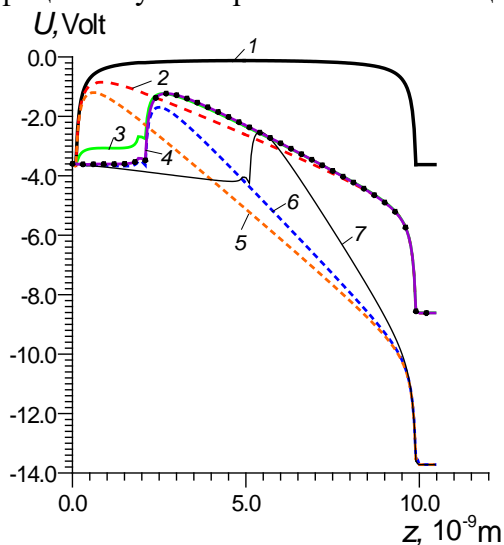


Рис. 2. Распределение потенциала в вакуумном диоде при разных напряжениях на аноде без пленки (кривые 1, 2, 5), для пленок толщины $t = 2$ нм (3, 4, 6) и пленки с $t = 5$ нм (7): $U_a = 0$ В (1); $U_a = 5$ В (2, 3, 4); $U_a = 10$ В (5, 6, 7); $\varepsilon = 4$ (3); $\varepsilon = 10$ (7); $\varepsilon = 12$ (4, 6)

В данной работе рассмотрен размерный эффект проникновения поля в полупроводниковую (диэлектрическую пленку) на основе решения одномерного уравнения Пуассона для точечного заряда в области плоского конденсатора, содержащего такую пленку. Вычисления показывают, что при прохождении пленки толщины 10 нм для поля, существенно превышающего порог эмиссии, электрон приобретает энергию порядка 1.2 эВ. Барьер возникает в основном на границе пленки и вакуума (рис. 2, кривая 7), при этом он ниже, чем в случае без пленки, а энергия набегающего электрона больше. Для реализации эффекта толщина пленки должна быть меньше длины свободного пробега. Другой эффект

основан на резонансном туннелировании и представлен на рис. 3.

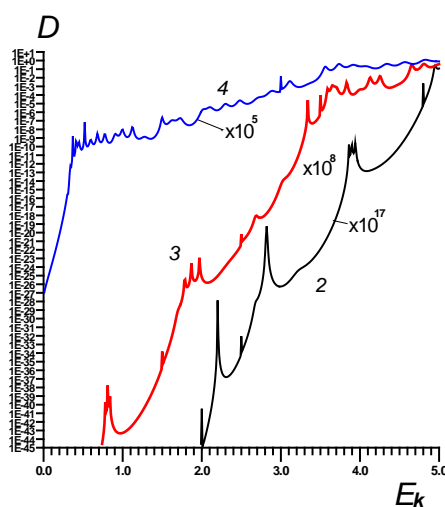


Рис. 3. Коэффициент резонансного туннелирования в структуре в структуре длины 30 нм с размером барьеров 4 нм, зазорами в сетке 4 нм и межэлектродными расстояниями 2 и 8 нм

Работа поддержана грантом РФФ, проект №16-19-10033.

Библиографический список

1. Fursey G.N. Field emission in vacuum microelectronics. Kluwer Academic/Plenum Publishers. N.Y.: Springer, 2005. 205 p.
2. Г.Н. Фурсей, М.А. Поляков, А.А. Кантонистов, А.М. Яфясов, Б.С. Павлов, В.Б. Божевольнов. Автоэлектронная и взрывная эмиссия из графеноподобных структур. Журнал технической физики, 2013, том 83, вып. 6. С. 71-77.
3. Яфаров Р.К. Получение наноалмазных композитных материалов в плазме микроволнового газового разряда низкого давления // ЖТФ. 2006. Т. 76. Вып. 1. С. 42-48.
4. Т.Л. Макарова. Магнитные свойства углеродных структур. Обзор // Физика и техника полупроводников, 2004, том 38, вып. 6, 641-664.
5. S.M. Song, J.K. Park, O.J. Sul, B.J. Cho, Determination of work function of graphene under a metal electrode and its role in contact resistance. Nano Lett. 12, 3887–3892 (2012).
6. Давидович М.В., Яфаров Р.К. Автоэмиссионная шахматная структура на основе алмазо-графитовых кластеров // ЖТФ, 2018, т. 88, № 2, с. 283.
7. Forbes R.G., Xanthakis J.P. Field penetration into amorphous-carbon films: consequences for field-induced electron emission // Surf. Interface Anal. 2007. Vol. 39. P. 139–145.
8. Davidovich M.V., Yafarov R.K., Doronin D.M. Electron tunneling in the presence of dielectric film on the cathode. 20th International Crimean Conference Microwave and Telecommunication Technology (CriMiCo), Sevastopol, 2010. С. 733-734.
9. M.V. Davidovich, N.A. Bushuev. Field Emission in Diode and Triode Vacuum Nanostructures. 2014 Tenth International Vacuum electron Sources Conference and Second International Conference on Emission Electronics. Saint Petersburg, Saint-Petersburg State University, June 2014. P. 58-59.
10. M.V. Davidovich, N.A. Bushuev, R.K. Yafarov. Tunnel Current in the Presence of Nanosized Film at the Cathode. 2014 Tenth International Vacuum electron Sources Conference and Second International Conference on Emission Electronics. Saint Petersburg, Saint-Petersburg State University, June 2014. – P. 67-68.