

Автоэлектронная и взрывная эмиссия из графеноподобных структур

© Г.Н. Фурсей, М.А. Поляков, А.А. Кантонистов, А.М. Яфясов, Б.С. Павлов, В.Б. Божевольнов

Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. М.А. Бонч-Бруевича,
193232 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: g.fursey@gmail.com

(Поступило в Редакцию 31 октября 2012 г.)

Ранее экспериментально было показано, что на нанокластерах углерода наблюдается исключительно низкий порог возбуждения электронной эмиссии (на 2–3 порядка более низкий, чем для металлов и полупроводников). В настоящей работе на графенах и на графеноподобных структурах этот эффект подтвержден прямыми экспериментами. Предложена новая модель, позволяющая объяснить этот эффект резонансным тунеллированием в результате размерного квантования. Обнаружена низкопороговая взрывная эмиссия.

Введение

В последние годы в ряде работ (в том числе наших исследованиях [1–3]) обнаружено, что на нанокластерах углерода возбуждение автоэмиссии имеет место при очень низких полях ($\sim 104\text{--}105\text{ V/cm}$). Это удивительно сильный эффект, поскольку поле, при котором инициируется заметная автоэмиссия ($\sim 10^{-10}\text{--}10^{-9}\text{ A}$) на этих материалах, оказывается на 2–3 порядка меньшим, чем поле, необходимое для автоэмиссии из традиционных металлов и полупроводников.

Несмотря на необычность этого эффекта, до сих пор некоторые авторы [4] пытаются тривиально объяснить его только за счет усиления поля на микронеоднородностях, полагая, что $F_{\text{real}} = \gamma/F_0$, где γ — коэффициент усиления поля за счет микрогеометрии, а F_0 — поле плоского конденсатора. При этом предполагается, что процесс эмиссии адекватно описывается теорией Фаулера–Нордгейма.

Задача настоящей работы состояла в том, чтобы прямыми экспериментами показать фундаментальный характер эффекта низкопороговой автоэмиссии. Предлагается механизм, объясняющий этот эффект на основе резонансного тунеллирования электронов из приповерхностной области катода вследствие размерного квантования [3,5].

1. Объект исследования

Объектом исследования являлись нанокластеры углерода на основе слоистых углеродных структур и графенов, полученных методом неравновесного детонационного синтеза, а также нанотрубки.

Материал для катодов создавался в процессе детонации взрывчатых веществ [6]. Полученный детонационный материал состоял из набора агрегатов аллотропных фаз углерода из наноалмазов (sp³), оригами-графенов (sp²) и линейных структур (sp).

Механохимическая обработка детонационного материала приводит к существенному и трудно контроли-

руемому изменению соотношения фаз (sp³/sp²/sp) в материале [6]. Большое количество оборванных связей в детонационном материале обуславливает нескомпенсированный поверхностный заряд, что делает взвесь углерода в электролитах сильно неравновесной. При этом выбор электролита (технологической среды) для получения взвеси существенно влияет на релаксационные процессы в области пространственного заряда углерода и двойного электрического слоя в целом.

Сформированные в результате детонационного синтеза микрочастицы представляли собой чешуйки с размерами 0.2–0.3 mm, поверхность которых имела очень низкий коэффициент шероховатости (рис 1). То, что поверхность действительно имеет очень низкий коэффициент шероховатости, следует из электронно-микроскопических снимков при больших увеличениях (рис 1, c, d). Как видно на этих электронных фотографиях, никаких микровыступов, которые могли бы обеспечить коэффициент усиления поля γ более 3–5 крат, на поверхности не наблюдается.

Здесь

$$\gamma = (F/F_0), \quad (1)$$

где F — истинное поле на поверхности чешуйки, а F_0 — поле плоского конденсатора в вакуумном промежутке „катод–анод“.

Автокатод для исследования изготавливался из полученных детонационным синтезом „чешуек“, которые наносились на поверхность металлического держателя с помощью связующего вещества. В качестве такового использовался коллоидный раствор углерода „аквадаг“, или серебряная паста. Конструкция катода приведена на рис. 2.

Поверхность эмитирующей части катода представляла собой слой чешуек (рис. 3, b).

2. Методика измерений

Основные эксперименты проводились в специальной вакуумной камере (рис. 4), в которой предусмотрена возможность контролируемого изменения расстояния

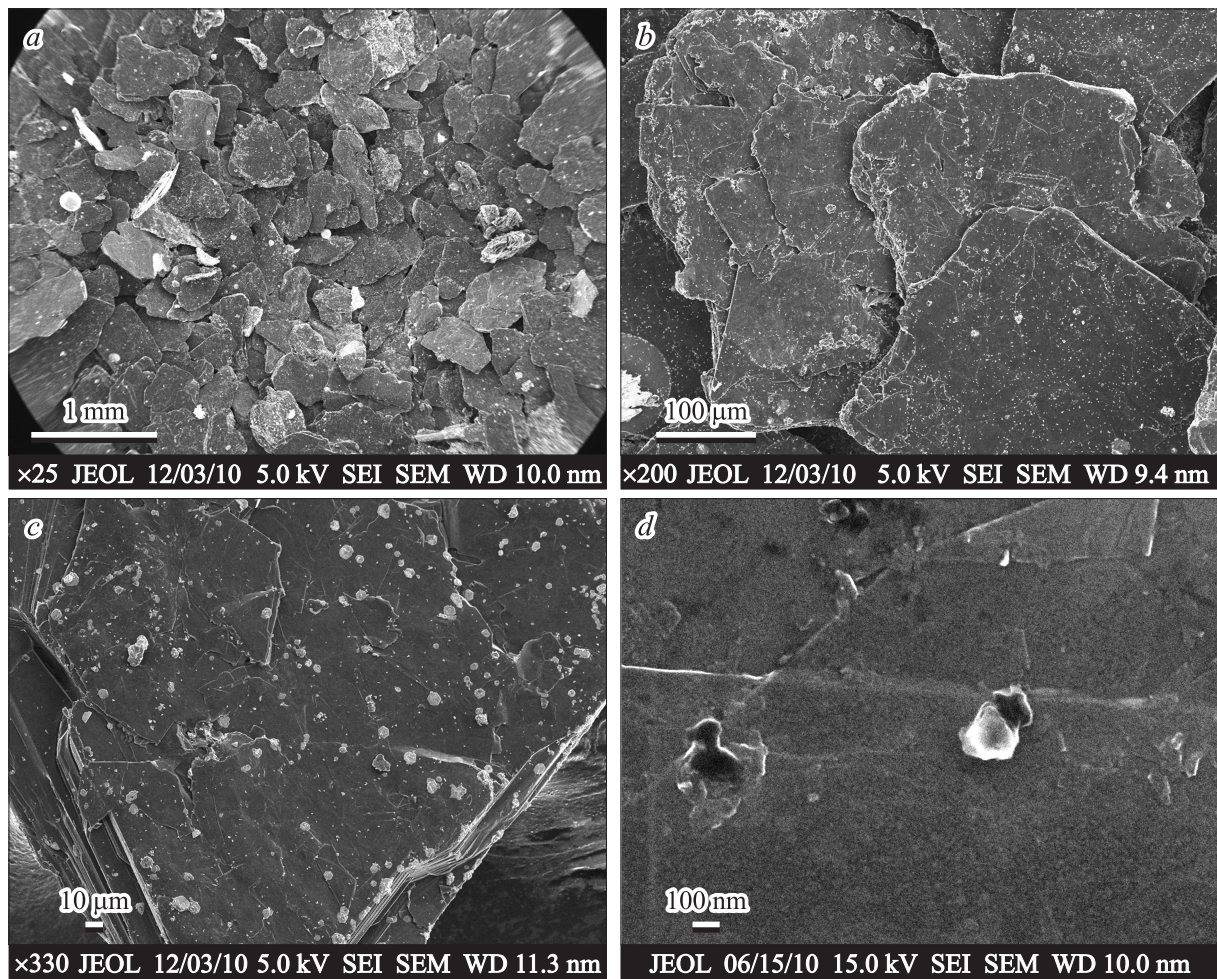


Рис. 1. Изображения углеродных нанокластеров, полученные в сканирующем электронном микроскопе при различном увеличении.

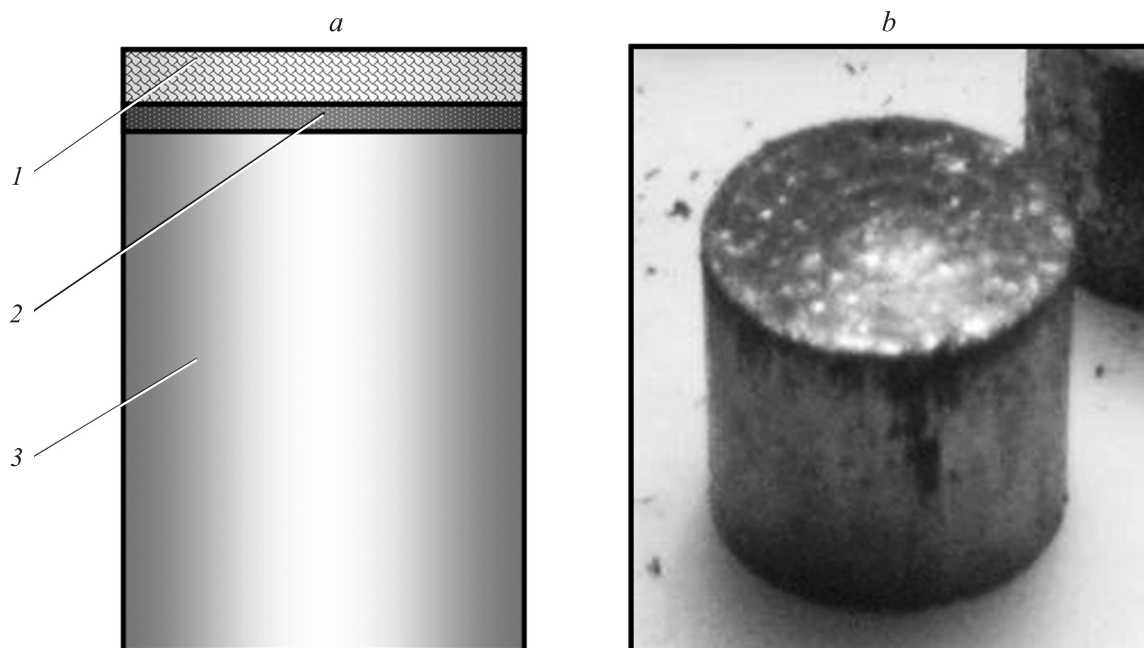


Рис. 2. Катод: — схематическое изображение, *b* — фотография: 1 — основание, 2 — связующее вещество, 3 — покрытие из углеродных нанокластеров.

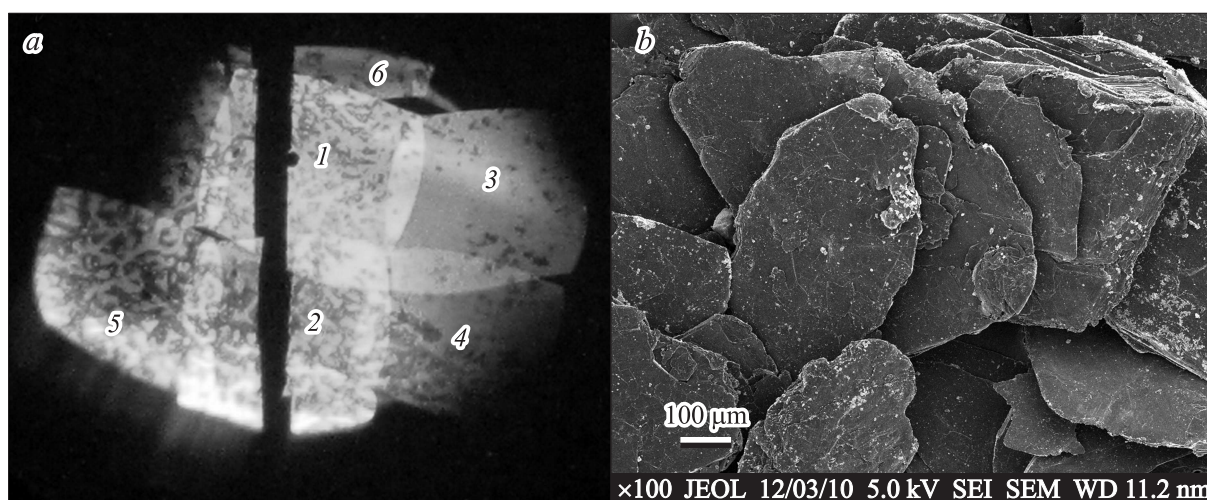


Рис. 3. *a* — фрагмент автоэмиссионного изображения чешуйчатого катода, *b* — изображение поверхности катода в сканирующем электронном микроскопе.

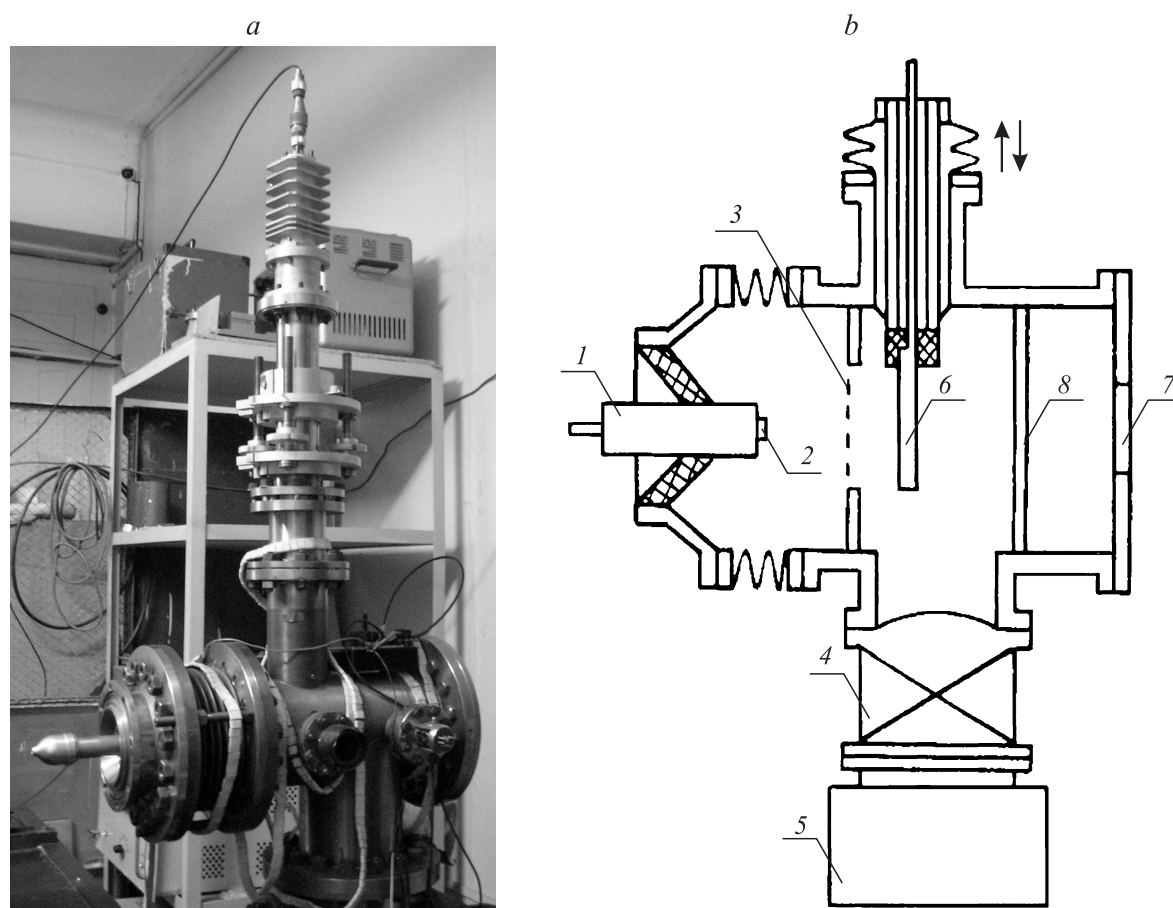


Рис. 4. Экспериментальная вакуумная камера: *a* — фотография установки, *b* — принципиальная схема камеры: 1 — высоковольтный ввод, 2 — эмиттер, 3 — анодная сетка, 4 — вакуумный насос, 5 — газопоглотитель, 6 — коллектор пучка, 7 — окно для фотографирования, 8 — флуоресцентный экран.

катод 1—анод 3. Регистрация автоэмиссионного тока осуществлялась при помощи специального коллектора 6. В установке реализован также принцип автоэмис-

сионной микроскопии. Автоэмиссионное изображение регистрировалось на флуоресцентном экране 8. Общий вид установки приведен на рис. 4, *a*.

Высокое напряжение могло варьировать в диапазоне 0–15 kV. Напряжение подавалось на катод 1, ток измерялся с помощью наноамперметра, подключенного к коллекторной пластине 6.

Экспериментальный объем откачивался с помощью магнитоэридного насоса 4 до давления остаточных газов 10^{-7} – 10^{-8} Торр.

Взрывная эмиссия возбуждалась наносекундными импульсами напряжения амплитудой 10–40 kV.

3. Экспериментальные результаты

Автоэмиссионная микроскопия [1] позволяет напрямую (*in situ*) идентифицировать эмитирующие участки поверхности катода.

Основные эксперименты выполнялись в откачиваемой вакуумной камере, $P = 10^{-8}$ Торр (рис. 4). Расстояние катод–(сеточный анод) составляло 3 mm, размер чешуйки, согласно электронно-микроскопическим наблюдениям (рис. 1), порядка 0.3 mm, расстояние автокатод–(люминесцентный экран): 90 mm. Регистрация автоэмиссионного изображения осуществлялась цифровой камерой.

Фрагмент автоэмиссионного изображения представлен на рис. 3, а. Совершенно отчетливо видны изображения отдельных „чешуек“ (1–6). На экране проектора вследствие пересечения траекторий электронов, эмитированных с поверхностями отдельных чешуек, автоэмиссионные изображения чешуек частично перекрываются.

Как видно из автоэмиссионных изображений, АЭ-ток распределен достаточно однородно в пределах плоских участков чешуек. При тщательном анализе автоэмиссионных изображений можно выделить также отдельные локальные центры эмиссии (см., например, „чешуйка“ 5 на рис. 3, а).

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) (рис. 5) строились в координатах Фаулера–Нордгейма

$$\lg(I(A)/U^2(V)) = f(1/U). \quad (2)$$

Характеристики строились для двух типов образцов, полученных методом детонационного синтеза.

Существенным в поведении ВАХ является то, что в координатах Фаулера–Нордгейма они имеют линейный ход. Это принципиально могло бы означать, что эмиссионная закономерность следует закону Фаулера–Нордгейма, т.е. ток экспоненциально зависит от обратной величины напряжения, и соответственно поля. Действительно, из вида ВАХ в пределах нескольких порядков изменения тока следует, что ток эмиссии экспоненциально зависит от поля. Однако наклон характеристик таков, что работа выхода, определенная из этого наклона при экспериментально наблюдаемых значениях геометрического фактора β , имеет аномально низкое значение $5 \cdot 10^{-2}$, $3 \cdot 10^{-1}$ eV, а порог возбуждения автоэмиссии имеет экстремально низкое значение. Элек-

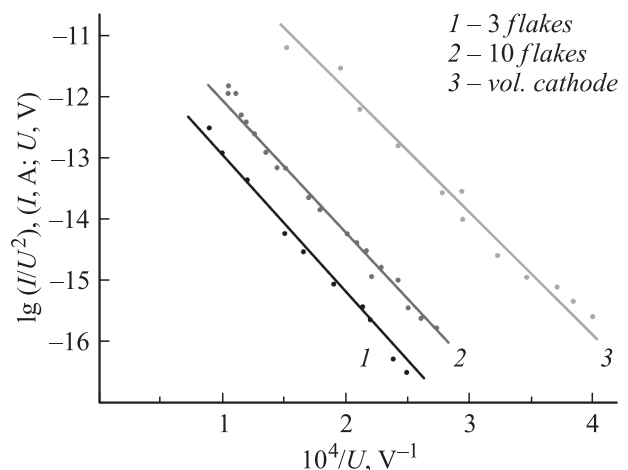


Рис. 5. Экспериментальные вольт-амперные характеристики в координатах Фаулера–Нордгейма.

трическое поле, при котором возбуждается автоэмиссия ($I_{ac} = 10^{-9}$ A), составляет всего порядка 10^5 V/cm.

4. Обсуждение результатов и теоретический анализ эффекта низкороговой автоэлектронной эмиссии

Как мы отмечали во Введении, в работах последних лет (см. [1] гл. 8, §8, 6), показано, что пороговые поля, которые требуются для возбуждения автоэлектронной эмиссии из нанокластеров углерода, оказываются на порядки (в 10^2 – 10^3 раз) меньшими, чем поля для обычных металлов и полупроводников. Предпринималось несколько попыток объяснить этот эффект, основываясь на идее усиления электрического поля на геометрических микровыступах на поверхности катода [5]. Нами предлагается альтернативная идея, опирающаяся на механизм резонансного туннелирования электронов сквозь потенциальный барьер. С целью опровергнуть тривиальную идею с локальным усилением поля и были осуществлены эксперименты, описанные выше. Прямым доказательством малой роли микровыступов на поверхности (и соответственно локального усиления поля на эмитирующей поверхности) является отсутствие неоднородностей, которые могли бы привести к усилению поля более чем в 10 раз.

Детальный электронно-микроскопический анализ эмитирующей поверхности катода, покрытой частицами, полученными детонационным синтезом, показывает, что на поверхности расположены графены. Это отчетливо видно на электронных фотографиях, представленных на рис. 6. В частности, на рис. 6, а видны сворачивающиеся графены. Поверхность является весьма гладкой, без видимых признаков шероховатости (рис. 6, б).

Прямолинейный вид ВАХ в координатах Фаулера–Нордгейма показывает, что механизм эмиссии является

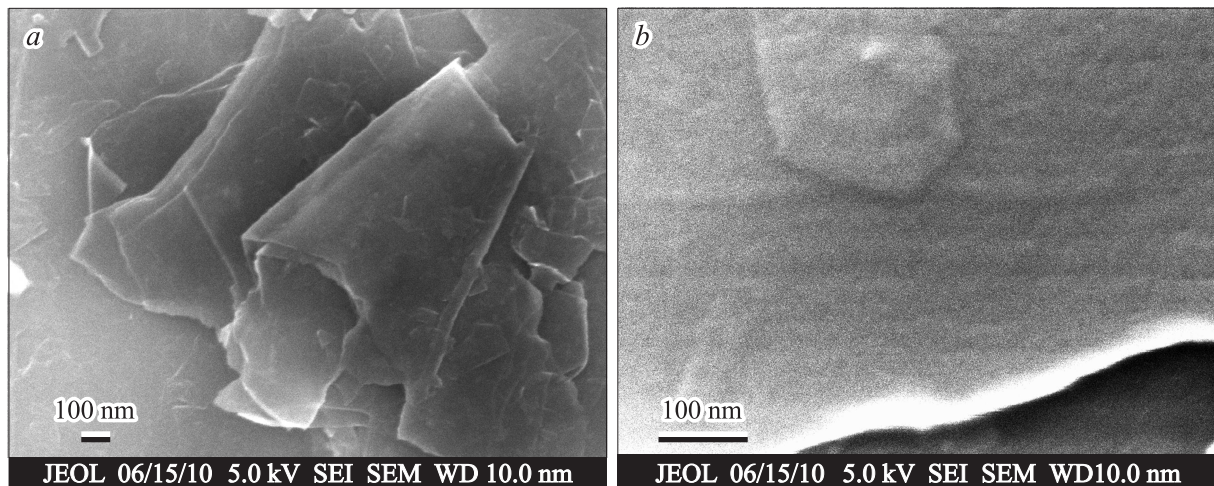


Рис. 6. Изображения углеродных нанокластеров, полученные в сканирующем электронном микроскопе при различном увеличении.

туннельным. В то же время работа выхода, определенная из наклона характеристик, оказывается экстремально низкой, составляя всего $0.01\text{--}0.1\text{ eV}$, что физически неоправданно.

Альтернативный механизм, предложенный нами [3,4], основывается на резонансных свойствах потенциального барьера на границе углеродных кластеров с вакуумом. Это связано с тем, что в структуре энергетических зон в области пространственного заряда приповерхностной области эмиттера при приложении электрического поля в результате квантования образуются дискретные резонансные уровни. В результате этого потенциальный барьер становится существенно более прозрачным для электронов с определенной энергией.

На основе квантовой теории рассеяния нами было предложено альтернативное описание процесса автоэмиссии из углеродных структур, которое позволяет учесть 2D природу углеродной структуры поверхности катода и на основании резонансного тунеллирования электронов в вакуум объяснить низкопороговый эффект при автоэлектронной эмиссии из углеродных нанокластеров [3,4].

Традиционно автоэлектронная эмиссия описывается формулой Фаулера–Норгейма [7]. В основе этой теории лежит вычисление коэффициента прохождения через потенциальный барьер на границе раздела эмиттер–вакуум. Классический расчет этого коэффициента для модельного прямоугольного барьера приводит к его экспоненциально малой величине в зависимости от ширины барьера e^{-ad} (где d — толщина барьера) [7,8]. Более сложной задачей является расчет коэффициента прохождения в случае, если на поверхности эмиттера, присутствуют поверхностные состояния или область пространственного заряда эмиттера размерно квантована. В действительности можно показать, что при резонансном характере рассеяния, даже в рамках

одномерной модели, коэффициент прохождения может быть существенно выше и в пределе без отражательного потенциала близок к единице.

В наших работах [3,9] показана принципиальная возможность увеличения коэффициента прохождения в системе эмиттер–вакуум в рамках одномерной модели [3] и двумерной модели эмиттера [9] при сохранении экспоненциальной зависимости эмиссионного тока от внешнего приложенного напряжения к эмиттеру через вакуумный промежуток. В обеих предлагаемых моделях имеет место резонансный характер прохождения тока через уровень размерного квантования области пространственного заряда автоэмиттера. Поскольку резонанс наступает при совпадении уровня Ферми с уровнем размерного квантования для одномерной модели или находится внутри узкой (плоской) зоны размерного квантования для двумерной модели, то с точностью до теплового размытия эмиссия является низкопороговой и энергия активации составляет всего несколько десятков миллиэлектронвольт при комнатной температуре в отличие от работы выхода углерода, составляющей около 5 eV . Важность учета дискретного спектра в области пространственного заряда эмиттера уже при комнатных температурах обусловлена ультрарелятивистским законом дисперсии для свободных носителей заряда в эмиттере и, как следствие, аномально малым значением эффективной массы свободного носителя заряда [3].

В одномерном случае, как показано в работе [3], можно реализовать достаточно простую модель для описания туннельного тока. Модель основана на представлении о контактной зоне в области наноэмиттер–вакуум в форме Т-образного перехода [10] с использованием обобщенных граничных условий Датты–Дас-Сармы [11]. Обобщенные граничные условия описываются векторным параметром $\beta = (\beta_1, \beta_2, \beta_3)$. Фактически этот параметр определяется геометрией контактной зоны, и

граничные условия для одномерного уравнения Шредингера в задаче рассеяния описываются выражением

$$\frac{u^1}{\beta_1} = \frac{u^2}{\beta_2} = \frac{\xi''}{\beta_1},$$

$$\frac{\hbar^2}{2m_1} u_1' \bar{\beta}_1 + \frac{\hbar^2}{2m_2} u_2' \bar{\beta}_2 + \xi_+'' \bar{\beta} = 0,$$

где u_1, u_2 — волновые функции соответствующего одномерного уравнения Шредингера,

$$-\frac{\hbar^2}{2m_s} \frac{d^2 u^s}{dx_s^2} + q_s u^s = E u^s, \quad s = 1, 2,$$

а m_1, m_2 — значения эффективных масс свободных носителей заряда в эмиттере и вакууме соответственно, и ξ_+'' , ξ'' — граничные данные волновой функции в резонансной области — на барьере, разделяющем эмиттер и вакуум, связаны с соответствующими функциями Вейля–Титчмарша $M(E)$ (см. работу [3]). Волновые функции электрона в эмиттере и вакууме представляются в виде рассеянных волн:

$$u^1 = e^{ip_1 x_1} + R_1(\lambda) e^{-ip_1 x_1}, \quad u^2 = T(\lambda) e^{-ip_2 x_2},$$

где p_1, p_2 — квазиимпульсы, а $R_1(\lambda), T(\lambda)$ — коэффициенты отражения и прохождения соответствующей задачи рассеяния. Подставляя волновые функции в граничные условия, получаем выражение для коэффициента прохождения

$$T = \frac{\bar{\beta}_1 \beta_2 m_1^{-1/2}}{|\beta_1^2| m_1^{-1/2} + |\beta_2^2| m_2^{-1/2} + i |\beta_3|^2 [\hbar M \sqrt{2E}]^{-1}}.$$

В отсутствие резонансного переноса через барьер наноземиттер–вакуум функция Вейля–Титчмарша медленно меняется на барьере, $M \approx \text{Const}$ и коэффициент прохождения оказывается экспоненциально малым $T \approx e^{-\alpha q}$.

В случае резонанса $M = M(\lambda)$. В полюсе (λ_p) значение этой функции бесконечно, $M(\lambda_p) = \infty$, при этом $M^{-1} = 0$ и

$$T \approx \frac{\beta_2}{\beta_1}.$$

В этом случае коэффициент прохождения может быть существенно большей величиной по сравнению с традиционным описанием процесса туннелирования [9,10].

В резонансной области величина коэффициента прохождения имеет максимум. Сам резонанс наступает в момент совпадения уровня Ферми с уровнем размерного квантования в области пространственного заряда в наноземиттере. Это и обуславливает малую величину энергии активации эмиссии электронов из образца. В баллистическом режиме для ультрарелятивистского закона дисперсии

$$E = \hbar v_F k.$$

Здесь v_F — ферми-скорость электрона, k — квазиволновой вектор. Выражение для тока определяется из соотношения

$$j = -\frac{2e v_F}{\hbar^2} \int T(e) [f(E) - f(E - eV)] E dE.$$

Здесь V — приложенное внешнее напряжение. $f(E)$ — функция Ферми–Дирака. Комбинируя два последних соотношения, для зависимости тока от напряжения получим следующее выражение:

$$j = -\frac{2e v_F}{\hbar^2} \times \int \frac{\bar{\beta}_1 \beta_2 [f(E) - f(E - eV)]}{|\beta_1|^2 m_1^{-1/2} + |\beta_2|^2 m_2^{-1/2} + i |\beta_3|^2 [\hbar M \sqrt{2E}]^{-1}} E dE.$$

Таким образом, описанная выше модель контакта эмиттер–вакуум позволяет подсчитать резонансный ток, однако не позволяет оценить величину плотности эмиссионного тока, так как одномерная теория не дает возможности корректно оценить плотность электронных состояний. Двумерная модель [11] позволяет вычислить плотность состояний в поверхностном слое. Величина плотности состояний может быть вычислена как обратная величина тензора вторых производных энергии по квазиимпульсу

$$\frac{\partial \lambda}{\partial p_i \partial p_j}.$$

Для оценки величины указанного тензора приходится вычислить волновые функции электрона в поверхностном слое на базе самосогласованного решения уравнения Шредингера с потенциалом, определяемым из соответствующего уравнения Пуассона для области пространственного заряда наноземиттера. При построении самосогласованного решения уравнений Шредингера и Пуассона удается построить плоскую зону поверхностных состояний и вычислить соответствующую дисперсионную функцию $\lambda(p_1, p_2)$, принимая в расчет сохранение горизонтальной периодичности в поверхностном слое и разрушение вертикальной периодичности в нормальном направлении к поверхности эмиттера в поверхностном слое. Плоские зоны размерного квантования играют в двумерной модели роль, которая была присвоена таммовским состояниям в одномерной модели [12], но в отличие от таммовских состояний двумерные плоские зоны позволяют оценить плотность электронных состояний в эмиттере.

5. Низкопороговая взрывная эмиссия

Экстремально низкий порог возбуждения автоэлектронной эмиссии (см. разд. 3) позволял надеяться, что взрывная эмиссия (ВЭ) (см. [2,13]), возбуждаемая автоэлектронной эмиссией, тоже имеет экстремально низкий порог. Это предположение полностью подтвердилось экспериментально. В настоящем эксперименте

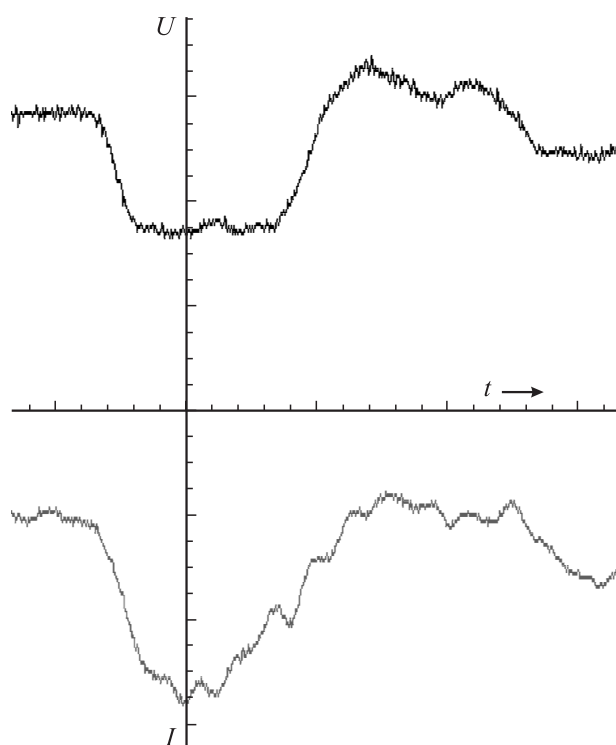


Рис. 7. Осциллограммы напряжения и тока взрывной эмиссии. Напряжение $U = 18.75$ kV, ток взрывной эмиссии $I = 35$ A, длительность импульса $\tau = 65$ ns.

мы наблюдали возбуждение автоэлектронной эмиссии при столь низких напряжениях, которые ранее не наблюдались. Было обнаружено, что ВЭ возбуждается при напряжениях $U \leq 10$ kV. Ток ВЭ при этом составлял 10–12 A. При напряжении 20 kV ток ВЭ достигал 35–40 A (рис. 7).

Обращает на себя внимание, что форма импульса тока практически отражает форму импульса напряжения и не меняется со временем. Такое поведение мы связываем с тем, что в процессе ВЭ принимает одновременно большое число взрывающихся автоэмиссионных центров. Это происходит вследствие того, что эти центры однородно расположены на эмитирующей поверхности. Подтверждением этого является то, что центры автоэмиссии, инициирующие ВЭ, равномерно распределены на поверхности катода (рис. 4). Вследствие того что эти центры взрываются почти одновременно, процесс ВЭ возбуждается за короткое время (см. фронт импульса ВЭ, рис. 7). Тот факт, что взрывающиеся центры имеют нанометровые размеры, приводит к тому, что количество взорвавшегося вещества незначительно, и движущаяся граница разреженной разлетающейся плазмы ВЭ практически не влияет на ток в вакуумном диоде согласно закону $3/2$ для диода с движущейся эмиссионной границей [14].

Заключение

1. Прямыми экспериментами показан фундаментальный характер низкопороговой автоэлектронной эмиссии.
2. Прямыми экспериментами доказано, что низкопороговый эффект не может быть объяснен на базе существующей теории Фаулера–Нордгейма.
3. Предложена модель полевой эмиссии, основывающаяся на резонансном туннелировании электронов сквозь потенциальный барьер.
4. Обнаружена низкопороговая взрывная эмиссия.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 10-08-00509А).

Список литературы

- [1] *Fursey G.N.* Field emission in vacuum micro-electronics, „Kluwer Academic / Plenum Publishers“ N. Y.: Springer, 2005. 205 p.
- [2] *Fursey G.N.* // Appl. Surf. Sci. 2003. Vol. 215. P. 1113–1134.
- [3] *Yafyasov A., Bogevolnov V., Fursey G., Pavlov B., Polyakov M., Ibragimov A.* // Ultramicroscopy. 2011. Vol. 111. P. 409–414.
- [4] *Fursey G., Polyakov M., Pavlov B., Yafyasov A., Bogevolnov V.* Extended abstract. 24th International Vacuum Nanoelectronics Conference, Bergische Universität Wuppertal, Germany, 18–22 July. 2011. (http://ieeexplore.ieee.org/xpl/freeabs_all.jsp?arnumber=6004533).
- [5] *Forbes R.G., Xanthakis J.P.* // Surf. Interface Anal. 2007. Vol. 39. P. 139–145.
- [6] *Божевольнов Ю., Божевольнов В., Яфясов А.* // Тр. Междунар. конф. „Аморфные и микрокристаллические полупроводники“. СПб.: ФТИ.
- [7] *Fowler R.H., Nordheim L.* Electron emission in intense electric fields. Proc. R. Soc. London. A. 1928. Vol. 11. P. 173–181.
- [8] *Flugge S.* Practical Quantum Mechanics. Berlin–Heidelberg–New York: Springer–Verlag, 1971.
- [9] *Fursey G.N., Polyakov M.A., Kontonistov A.A., Yafyasov A.M., Pavlov B.S., Bogevolnov V.B.* // The 25th Internat. Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC 2012). 9–13 July. 2012. Jeju. Korea.
- [10] *Harmer M., Pavlov B., Yafyasov A.* // J. Comp. Electron. 2007. Vol. 6. P. 153–157.
- [11] *Datta S., Das Sarma B.* // Appl. Phys. Lett. 1990. N 7. P. 665–667.
- [12] *Дэвисон С., Левин Дж.* Поверхностные (таммовские) состояния. М.: Мир, 1973. С. 232.
- [13] *Фурсей Г.Н.* Автоэлектронная эмиссия в вакуумной микроэлектронике. В кн. „Автоионная и автоэлектронная микроскопия“ / Под ред. А.И. Суворова. М.: Академ Пресс. 2003. С. 175–176.
- [14] *Бугаев С.П., Искольский А.М., Месяц Г.А., Проскуровский Д.И.* // ЖТФ. 1967. Т. 37. Вып. 12. С. 2206–2208.