

Графеновая „лестница“ — модель центра полевой эмиссии на поверхности рыхлых нанотрубочных материалов

© А.Ю. Бабенко*, А.Т. Дидейкин**, Е.Д. Эйдельман*,**

* Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия, Санкт-Петербург, Россия

** Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: eidelman@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 26 февраля 2008 г.)

Показано, что аномально низкую эффективную работу выхода (десятые и сотые доли eV) и другие необычные свойства полевой эмиссии из некоторых видов нанотрубочных материалов можно объяснить, если предположить, что от их поверхности вдоль приложенного электрического поля вытягиваются графеновые „лестницы“. „Лестницы“ — это структуры, состоящие из одного или нескольких графеновых листов и имеющие высоту в десятки раз большую, чем ширина основания, скрепляющего „лестницу“ с пленкой.

Работа поддерживается программой „Ведущие научные школы“ (НШ-9085.2006.2) и программой Президиума РАН П-03 „Квантовая макрофизика“ (проект 2.12).

PACS: 79.70.+q, 67.80.dm, 87.07.-b

1. Введение

Нанотрубочные материалы обладают свойствами, которые позволяют рассматривать их как перспективные компоненты для создания автоэлектронных катодов для вакуумной электроники [1]. Необходимые для возникновения полевой эмиссии из этих материалов внешние электрические поля гораздо меньше (в сотни раз) полей, требуемых для получения полевой эмиссии из металлов. Ранее в [2] было показано, что автоэлектронная эмиссия с поверхности нанотрубочных материалов происходит из локализованных на поверхности пленки областей — эмиссионных центров. Ясно, что если бы было выяснено, какими свойствами обладает участок поверхности слоя нанотрубочного материала, являющийся эмиссионным центром, это могло бы существенно помочь в решении практических задач.

Для объяснения относительно низкой напряженности внешних электрических полей, приводящих к возникновению и поддержанию полевой эмиссии из нанотрубочных материалов, предложен целый ряд моделей эмиссии [3–6]. Однако анализ, проведенный в [3], показывает, что ни одна из этих моделей в отдельности не может объяснить всей совокупности данных или хотя бы основные экспериментально наблюдаемые при эмиссии из нанотрубочных материалов факты. С другой стороны, для некоторых видов нанотрубочных материалов можно предложить модели, дающие вполне удовлетворительные объяснения экспериментов. Так, для эмиссии из углеродных нанотрубок подходит объяснение на основе представления о концентрации поля вблизи конца трубки (модель с β -фактором) [4]. На основе модели подложка–пленка удовлетворительно объясняется эмиссия из диэлектри-

ческих *DLC* пленок, находящихся на проводящей подложке [7].

В настоящей работе предлагается еще одна модель, которая может быть применима к рыхлым нанотрубочным пленкам, т.е. к пленкам, на поверхности которых имеются чешуйки, хлопья нанотрубочного графенового материала. Межплоскостные связи в этих чешуйках значительно слабее тех химических связей, которые действуют в плоскостях графеновых листов. Поэтому среди этих чешуек обязательно найдутся такие, которые под действие поперечных сил, создаваемых внешним электрическим полем, вытянутся вдоль поля, но этих сил будет все же недостаточно, чтобы оторвать вытянутую графеновую „лестницу“ от поверхности пленки. Таким образом, модель основана на предположении, что на поверхности пленки в электрическом поле поднимаются от поверхности и вытягиваются вдоль линий поля своеобразные „лестницы“ из бензольных колец, соединенных в графеновые плоскости (рис. 1). Важно, чтобы размеры такой структуры поперек поля были гораздо меньше (в десятки раз), чем вдоль него. Такое

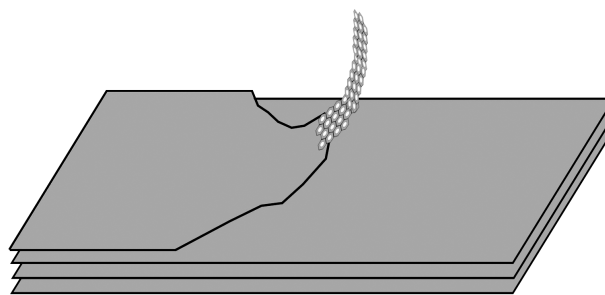


Рис. 1. Графеновые „лестницы“ на поверхности рыхлых нанотрубочных материалов.

предположение сразу позволяет использовать известную модель с β -фактором. Это модель, учитывающая концентрацию электрического поля вблизи одной отдельно стоящей „лестницы“. Очевидно, что концентрация поля приведет к уменьшению средней напряженности внешнего поля, необходимого для создания эмиссионного тока. Это уменьшение пропорционально отношению высоты „лестницы“ к ее ширине. Однако для объяснения наблюдаемых в экспериментах результатов этого недостаточно.

Новизна предлагаемой модели связана с тем, что, согласно расчетам, выполненным методом математического моделирования, энергия ионизации (работа выхода электрона) с самого верхнего атома такой „лестницы“ в электрическом поле уменьшается также линейно, пропорционально отношению продольного и поперечного размера. Этот эффект тем самым существенно отличается от эффекта Шоттки, который определяет снижение работы выхода пропорционально корню квадратному из напряженности поля.

Совместное действие концентрации поля и уменьшения работы выхода позволяет объяснить основные экспериментальные факты, наблюдаемые при эмиссии из рыхлых слоев нанокристаллических материалов.

2. Обработка экспериментальных результатов

Как правило, полевыми эмиссию анализируют на основе формулы Фаулера–Нордгейма

$$j = AE^2 \exp\left(-\frac{B\phi^{3/2}}{E}\right), \quad (1)$$

где j — плотность тока эмиссии, E — напряженность внешнего электрического поля, ϕ — работа выхода. Постоянные A и B для металлов выражаются через универсальные постоянные. В координатах $1/E$, $\ln(j/E^2)$ — это линейная зависимость

$$\ln(j/E^2) = a - B\phi^{3/2} \frac{1}{E}. \quad (2)$$

Видно, что величина тока определяется предэкспоненциальным множителем $A = \exp(a)$.

По определению $j = I/S$, где I — ток эмиссии, а S — площадь, с которой собирается ток. Отметим, что ток эмиссии — экспериментально измеряемая величина, в то время как площадь S не измеряется непосредственно. Как уже отмечалось в [2,3] было установлено, что эмиссия происходит из малых областей, называемых эмиссионными центрами. Размер эмиссионного центра порядка 4–5 nm, а их число и расположение могут быть самым различным. Это означает, что предэкспоненциальный множитель и, следовательно, величина a , не могут быть определены из эксперимента с удовлетворительной точностью.

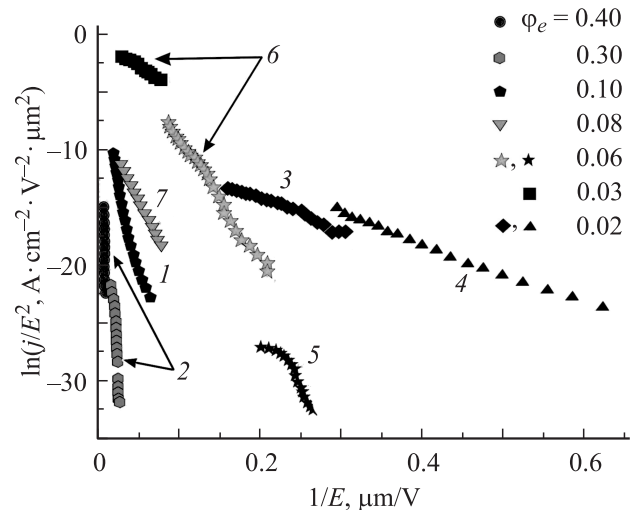


Рис. 2. Зависимости эмиссионного тока и поля в координатах Фаулера–Нордгейма, полученные в различных экспериментальных условиях. Работа выхода ϕ_e , определенная по результатам полевой эмиссии, указана в eV. Подробности сравнения теории и эксперимента приведены в тексте и табл. 1.

Наклон прямой (2) определяется достаточно точно. Тогда эффективную работу выхода ϕ_e можно найти, используя постоянную величину

$$B = \frac{8\pi}{2} \frac{\sqrt{2m}}{he}, \quad (3)$$

где m , e — масса и заряд электрона, h — постоянная Планка. Эффективную работу выхода ϕ_e и работу выхода ϕ , определенную другими методами, необходимо сопоставлять, используя модель эмиссии.

Экспериментальные данные по измерению тока полевой эмиссии из нанокристаллических материалов весьма обширны (см., например, обзор [5]). Типичные результаты представлены на рис. 2 и табл. 1.

3. Модель с β -фактором

В применении к упомянутым выше „лестничным“ структурам наиболее приемлемой представляется модель, учитывающая концентрацию электрического поля вблизи вершины „лестницы“, ориентированной вдоль поля. Это концентрация поля из-за геометрического фактора $\beta = l/d$, где l — длина лестницы, а d — ее ширина. Соотношение l/d для таких структур может быть порядка 10–20 (рис. 1).

Если бы рассматривалась отдельно стоящая „лестничная“ структура, вытянутая от катода к аноду, то вблизи ее окончания поле бы увеличилось в β раз. Это означает, что в формулах (1) и (2) нужно произвести замену поля E на βE .

Оценка показывает, что для поддержания такой графеновой „лестницы“ в вертикальном положении достаточно существования на ней всего одного избыточного элек-

Таблица 1. Анализ экспериментальных данных

Номер линии на рис. 2	Литературная ссылка	Работа выхода ϕ_e , вычисленная по формуле (2), eV	Метод получения. Детали эксперимента
1	[9]	0.1	CVD-метод. Пленка формировалась из плазмы, полученной с помощью разряда. Изучались свойства азотсодержащей пленки после действия на нее разрядом (пробоем).
2	[14]	0.3–0.4	CVD-метод. Изучались свойства пленки с матрицей конических микро- и наноалмазных структур.
3	[10]	0.02	Пленка получалась из наноалмазов детонационного синтеза после высушивания суспензий. Пленка подвергалась водородной плазменной обработке. На некоторые образцы наносился поверх еще и слой CVD-методом.
4	[11]	0.02	CVD-метод.
5	[13]	0.06	CVD-метод. Выбирались участки образца, которые давали резкие броски тока. Авторы [13] называют такие участки активированными (пробойными).
6	[8]	0.03–0.06	CVD-метод. Пленки получались и обрабатывались так, чтобы в них была значительная доля графитизированной (sp^2 -гибридизованной) фазы.
7	[12]	0.08	Пленка получалась из наноалмазов детонационного синтеза путем внедрения алмазных зерен в полученную CVD-методом графитизированную основу (sp^2 -гибридизованную).

трона. Совсем другие силы требуются для отрыва такой структуры от основного материала. Оценка показывает, что для разрыва каждой химической связи требуется минимум 10^3 избыточных электронов в отрываемой области. Таким образом, существование „лестничных“ структур в реальных условиях представляется вполне возможным.

4. Вычисление работы выхода

При помощи компьютерного моделирования исследовалась зависимость работы выхода электрона из углеродных молекул, имеющих форму графеновых листов и помещенных во внешнее электрическое поле. При моде-

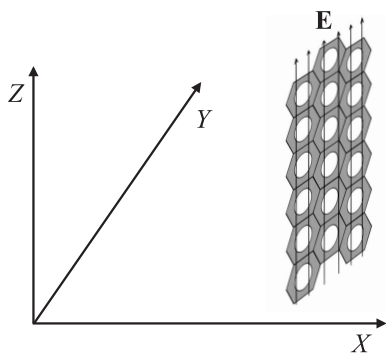


Рис. 3. Графеновая „лестница“ (размером 6×3) бензольных колец в электрическом поле.

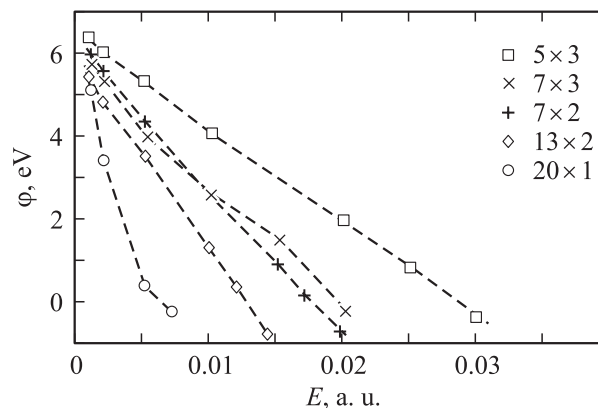


Рис. 4. Зависимость работы выхода электрона ϕ из „лестничной“ структуры от напряженности внешнего электрического поля E при различном числе бензольных колец вдоль (первое число) и поперек (второе число) поля.

лировании вектор напряженности электрического поля был направлен вдоль длинной оси молекулы (рис. 3).

Моделирование показало, что работа выхода электрона из графеновых структур, составляющая 6–6.5 eV в отсутствие поля, линейно убывает с ростом напряженности. При полях порядка 0.01 а.у. или $5 \cdot 10^3$ V/ μ m ($1 \text{ а.у.} = 5.13 \cdot 10^{11}$ V/m) работа выхода падает до величин порядка 0.5 eV. Результаты представлены на графике (рис. 4).

На этом графике видно, что чем более вытянуты графеновые структуры, тем быстрее убывает работа выхода при росте внешнего электрического поля. Наименьшие работы выхода демонстрирует графеновая „лестница“ со структурой 20×1 . Видно, что истинная (термодинамическая!) работа выхода для „лестничной“ структуры, находящейся в условиях, при которых происходит эмиссия, уменьшается в 10 и более раз. Наличием подобных графеновых „лестниц“, расположенных над поверхностью нанокристаллических материалов, может объясняться интенсивная электронная эмиссия, наблюдаемая в экспериментах.

5. Анализ экспериментальных данных

По данным, приведенным на рис. 2 (линия 6), в предположении равной плотности тока в эмиссионных центрах наибольшая плотность таких центров имеет место в условиях экспериментов, представленных в [8]. Это заключение вполне согласуется с представлениями об эмиссионном центре, развитыми в [2] и [3].

В условиях экспериментов, приведенных в [9–12] (рис. 2, линии 1, 3, 4 и 7), плотность эмиссионных центров приблизительно одинакова. Можно предположить, что в них дефекты рыхлости присутствуют примерно с одинаковой плотностью.

Выпадающее из общего ряда малое число эмиссионных центров, имеющее место в условиях [13] (рис. 2, линия 5), обусловлено, скорее всего, искусственным способом их активации, например, принудительным созданием дефектов на поверхности.

Особо следует отметить условия, реализованные в [14] (рис. 2, линия 2), где не проводилось никакого дополнительного введения sp^2 -гибридизованной фазы или активации. В этом случае определяемая по результатам полевой эмиссии работа выхода является максимальной.

Легкость образования эмиссионных центров, вероятно, нарастает в материалах, которым соответствуют кривые на рис. 2 при движении по нему слева направо. Видно, этому соответствует нарастание числа дефектов в исследуемых материалах.

Таким образом, анализ экспериментальных данных показывает, что нанокристаллические материалы с немногочисленными дефектами имеют сравнительно низкие (рис. 2, линия 2) эмиссионные характеристики. С увеличением плотности дефектов эмиссионные характеристики улучшаются. Самые высокие эмиссионные токи получаются на образцах наноструктурированного дисперсного алмазного материала с многочисленными межфазными границами sp^2 - и sp^3 -гибридизованных областей (зерен и плоскостей) (рис. 2, линии 3 и 4). В таком материале, несомненно, имеется большая плотность дефектов, большая „рыхлость“, способствующая формированию графеновых „лестниц“ в электрическом поле.

С другой стороны и при „плохой“, и при „хорошей“ эмиссии исследуемые нанокристаллические материалы имеют

Таблица 2. Сопоставление эффективных работ выхода и параметров модели

Линия на рис. 2	2	1	7	5	6	3.4
φ_e, eV	0.3–0.4	0.1	0.08	0.06	0.06–0.03	0.02
β	2–1.4	11	15	24	24–68	125
при $\varphi = 0.5 eV$						
φ, eV	2.2–3	0.7	0.6	0.4	0.4–0.2	0.1
при $\beta = 20$						

работы выхода, определенные по формуле Фаулера–Нордгейма, порядка десятых и сотых eV. Эти результаты находятся в резком противоречии с результатами определения работы выхода другими методами. Действительно, как хорошо известно, работа выхода из графика равна примерно 4.3 eV. Эта работа выхода определяется независимо от свойств эмиссии, например из опытов по фотоэффекту.

Отметим, что такое противоречие между значениями работ выхода, определяемыми из опытов по эмиссии и другими методами, имеется во всех работах по изучению нанокристаллических материалов. (Более подробные сведения об этом собраны, например, в [3]).

Некоторое увеличение работы выхода, определяемой по измерению тока эмиссии, в области значительных внешних полей (левые, верхние части линий на рис. 2) и близко не подводит к значениям работы выхода, определяемой независимо от свойств эмиссии. Это увеличение работы выхода при больших внешних полях (левые, верхние части линий на рис. 2), видимо, связано с уменьшением числа эмиссионных центров из-за отрыва „лестниц“ в сильных полях.

В предлагаемой модели большинство изложенных выше экспериментальных фактов находят естественное объяснение.

Результаты вычислений приведены в табл. 2.

Видно, что только эксперименты, проведенные в условиях [10–11], не удается объяснить в рамках предложенной модели, что может быть связано с действием другого механизма из-за недостаточной рыхлости материала.

6. Заключение

На основе анализа экспериментальных данных по полевой эмиссии показано, что во многих случаях эти данные могут получить объяснение, если предположить, что на поверхности нанокристаллических материалов имеются эмиссионные центры в виде „лестничных“ структур из графеновых плоскостей, вытянутых вдоль внешнего поля над общей поверхностью материала. Такие „лестницы“ не обнаруживаются при сканировании в атомно-силовом микроскопе при проведении измерений на воздухе. Вся поверхность на воздухе покрыта слоем (пленкой) молекул воды. Присутствие (или отсутствие)

„лестничных“ структур на поверхности может быть обнаружено при сканировании в вакууме, но такие эксперименты авторам неизвестны.

Предполагается, что „лестничные“ эмиссионные центры возникают в результате отрыва частей графеновых плоскостей от массива образца. Такой отрыв возможен, только если между отрывающейся „лестницей“ и массивом имеются дефекты.

Поскольку образование дефектов в нанокристаллических материалах — процесс случайный, следовательно и место, в котором будет располагаться эмиссионный центр, предсказать невозможно. С другой стороны, создание достаточного количества дефектов — разрывов химических связей в заданном месте, привело бы к возможности создания упорядоченной системы эмиссионных центров полевой эмиссии и в конечном итоге к созданию нового типа высокоэффективных полевых эмиттеров.

Авторы благодарят К.В. Рейха за помощь в обработке опубликованных экспериментальных результатов А.В. Москвину авторы признательны за помощь в расчете ионизационных потенциалов больших молекул.

Благодарим А.Я. Вуля за проявленное внимание, указание направления исследований и обсуждение.

Список литературы

- [1] J. Robertson. *Thin Solid Film* **296**, 61 (1997).
- [2] A.T. Dideykin, E.D. Eidelman, A.Ya. Vul'. *Solid State Commun.* **126**, 495 (2003).
- [3] A.Ya. Vul', E.D. Eidelman, A.T. Dideykin. In: *Synthesis, Properties and applications of ultrananocrystalline diamonds* / Eds D. Gruen, O.A. Shenderova, A.Ya. Vul'. Springer, N.Y. (2005). P. 383.
- [4] R.G. Forbes. *Ultramicroscopy* **95**, 1 (2003).
- [5] R.G. Forbes. *Solid-State Electron.* **45**, 779 (2001).
- [6] I.S. Altman, P.V. Pikhitsa, M. Chei. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1126 (2004).
- [7] К.В. Рейх, Е.Д. Эйдельман, А.Т. Дидейкин, А.Я. Вуль. *ЖТФ* **78**, 2, 119 (2008).
- [8] J.Y. Shim, H.K. Baik. *Diamond and Related Materials* **10**, 847 (2001).
- [9] K.-P. Lee, K.Y. Eun, S. Lee, D.R. Jeon. *Thin Solid Films* **290–291**, 171 (1998).
- [10] W. Zhu, G.P. Kochanski, S. Jin. *Science* **282**, 1471 (1998).
- [11] А.Н. Образцов, И.Ю. Павлоский, А.П. Волков. *ЖТФ* **71**, 89 (2001).
- [12] V. Ralchenko, A. Karabutov, I. Vlasov, V. Frolov, V. Konov, S. Gordeev, S. Zhukov, A. Dementjev. *Diamond and Related Materials* **8**, 1496 (1999).
- [13] R. Wachter, A. Cordery, S. Proffitt, J.S. Foord. *Diamond and Related Materials* **7**, 687 (1998).
- [14] W.J. Zhang, Y. Wu, W.K. Wong, X.M. Meng, C.Y. Chan, I. Bello, Y. Lifshitz, S.T. Lee. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3365 (2003).