

01

Термоэлектрический механизм полевой эмиссии из углеродных наноструктур

© Е.Д. Эйдельман

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Eidelman@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 12 апреля 2019 г.

В окончательной редакции 12 апреля 2019 г.

Принято к публикации 8 мая 2019 г.

Рассмотрена модель, описывающая особенности полевой эмиссии из углеродных наноматериалов. Модель основана на учете эффекта увлечения электронов баллистическими фононами в области градиента температуры внутри эмиссионного центра. Модель не требует никаких дополнительных предположений об особой энергетической структуре эмиссионного центра. Количественные оценки коэффициента термоЭДС, выполненные на основе модели эмиссии, находятся в хорошем соответствии с результатами экспериментов.

Ключевые слова: термоЭДС, углеродные наноструктуры, алмазоподобные и графитоподобные нити.

DOI: 10.21883/JTF.2019.10.48163.162-19

Введение

В последние десятилетия происходит интенсивное исследование эмиссионных свойств углеродных наноструктур. Эти исследования имеют конечной целью создать катод „полевой, холодной, автоэлектронной“, эмиссии, обеспечивающий плотности электронных токов до $10^3 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ при электрических полях не более $10^4 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ и сохраняющий работоспособность в относительно невысоком вакууме до 10^{-6} Торр [1].

В то же время остается нерешенным принципиальный вопрос о природе полевой эмиссии из углеродных наноструктур, что делает невозможным выбор оптимальной структуры катода из углеродных наноматериалов [2–4].

Уникальность материалов из углеродных наноструктур, имеющих как графитоподобные, с sp^2 гибридизацией связей атомов углерода, области, так и алмазоподобные области с sp^3 гибридизацией связей атомов углерода, основана на следующем. Во-первых, указанные области обладают огромной (в 20 раз) разницей теплопроводностей, во-вторых, эти области резко различаются электропроводностями: ведь графит — полуметалл, а алмаз — широкозонный полупроводник, и, в-третьих, графитоподобные и алмазоподобные области сосуществуют в одной кристаллической решетке с уникально малыми областями перехода между ними, так, что отражение фононов от границ sp^2 - и sp^3 -областей не существенно. Именно поэтому механизм увлечения электронов фононами [5–7], как основной механизм, определяющей ток полевой эмиссии, оказывается эффективным.

В [8,9] была предложена модель эмиссии катода из углеродных наноматериалов, основанная на учете термоэлектрического эффекта в углеродных наноструктурах.

В этой работе модель анализируется и обосновывается путем последовательного сравнения с экспериментом.

Далее работа построена следующим образом. В первом разделе дано сопоставление модели эмиссионного центра с результатами эксперимента. Вся остальная работа посвящена построению теории, соответствующей предложенной в [8,9] гипотезе о механизме эмиссии, и сравнению предсказаний этой теории с экспериментом. Выдвинутая [8,9] гипотеза основывалась на предположении о том, что термоэлектрический эффект в углеродных наноструктурах очень велик. В настоящее время термоэлектрический эффект в углеродных наноструктурах измерен [10,11] и это предположение экспериментально доказано. Наконец, сделаны некоторые выводы и заключения.

Модель эмиссионного центра (ЕС)

Считается, что ток эмиссии вытекает из ядра эмиссионного центра (ЕС), малой — несколько нанометров, графитоподобной (sp^2) области ЕС. Ток в ЕС его разогревает. ЕС (рис. 1, а) окружено в основном алмазоподобными областями с sp^3 гибридизацией атомов углерода. ЕС обязательно имеет омическую связь с областями с sp^2 гибридизацией связей атомов углерода, обеспечивающих замкнутость цепи

Алмазоподобные области являются своеобразными „холодильниками“, служат для отвода тепла от собственно ЕС и других sp^2 -областей. Таким образом, в ЕС устанавливается разность температур, протекает поток фононов. Важно, что из-за малых размеров ЕС можно считать, что фононы не сталкиваются друг с другом и поэтому не термализуются. Такой режим распростра-

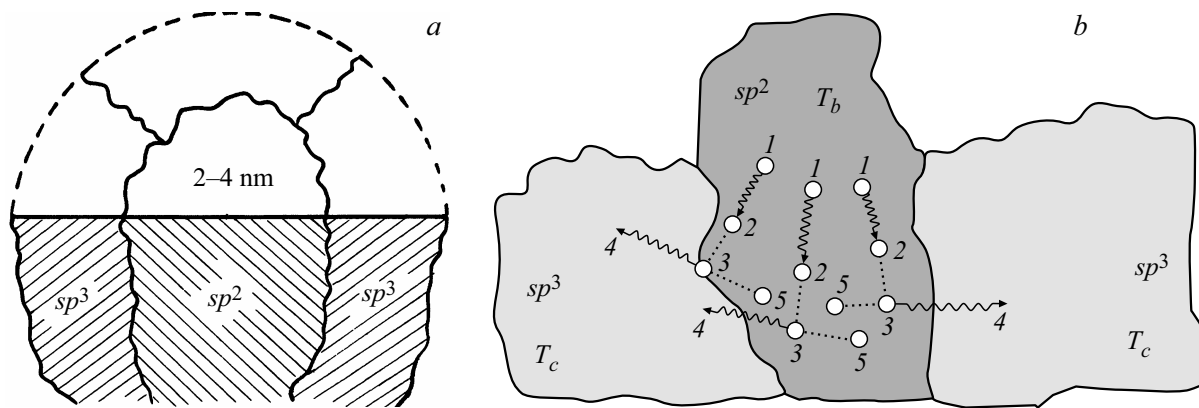


Рис. 1. *a* — схематическое изображение эмиссионного центра (ЕС). Граничащая с вакуумом графитоподобная область с sp^2 гибридизацией связей атомов углерода — ядро эмиссионного центра (СЕС), окружено „холодильником“, алмазоподобными областями с sp^3 гибридизацией связей атомов углерода; *b* — термоэлектрический эффект в ЕС: электроны (1) поглощают фононы из направленного потока (2) и увлекаются ими в положение (3). Их релаксация (3) происходит с излучением фонона в случайном направлении. Переизлученные фононы большей частью покидают ЕС, уходя в играющую роль „холодильника“ sp^3 -области (4).

нения фононов естественно называть „баллистическим“ (рис. 1, *b*).

Поток фононов увлекает электронный газ и создает значительное термоэлектрическое поле. Образовавшееся внутреннее термоэлектрическое поле понижает работу выхода. Далее эмиссия происходит под действием внешнего, приложенного к углеродной наноструктуре, поля, так же как в полевой эмиссии из металла. При этом, однако, важно, что эмиссионный ток разогревает СЕС и поддерживает внутреннее поле. Конечно, должен быть обеспечен и отвод тепла от ЕС.

Прямое наблюдение ЕС в углеродных наноструктурах (CNS) проводилось в [12] (см. также [13] и литературу там). В настоящее время можно считать экспериментально установленным [13], что площадь, с которой, собственно, происходит эмиссия электронов, мала. Для уменьшения исследуемой поверхности CNS размещали на остриях. Площадь поверхности CNS на острие пропорциональна площади острия.

Площадь острия и вольт-амперные характеристики измерялись в [12]. По вольт-амперной характеристике можно определить сопротивление. Зная сопротивление R и толщину проводящего слоя h , можно вычислить отношение удельного сопротивления материала ρ к площади, с которой происходит эмиссия S . По данным измерений, приведенных в [12], подсчитано, что

$$\frac{R}{h} = \frac{\rho}{S} = \text{const} \approx 3 \text{ М}\Omega/\text{м}, \quad (1)$$

независимо от толщины CNS на острие; $h \cong 0.5\text{--}2.5 \mu\text{м}$.

Таким образом, удельное сопротивление материала углеродных структур, использованных в [12], прямо пропорционально площади поверхности структуры. Проводимость же с уменьшением площади растет. Отсюда следует, что размеры областей, из которых происходит в основном эмиссия, действительно малы. Поэтому

область, из которой происходит эмиссия, можно назвать „ЕС“.

В [12] исследовались нанокристаллические алмазоподобные (sp^3) структуры. Однако исключить наличие в этих структурах графитоподобных (sp^2) участков нельзя. Например, графитоподобные области наверняка есть у границ области или около дефектов кристаллической структуры. Очевидно, что при уменьшении общей площади, площади участков с sp^2 гибридизацией будут меняться мало. Таким образом, если предположить, что эмиссия происходит в основном через sp^2 -участки, то результаты экспериментов из [12], описываемые формулой (1), находят свое естественное объяснение.

Действительно, на микроуровне все углеродные структуры образованы sp^2 - и sp^3 -областями. В приближении, соответствующем (1), углеродные структуры можно представлять себе, как пучок алмазоподобных и графитоподобных нитей. В ЕС на малых расстояниях от границы с вакуумом, а значит малой толщине d , эти нити не запутаны, и тогда для структуры в целом по формуле для параллельного соединения имеем:

$$\frac{\rho}{S} = \frac{\rho_0}{N_D S_D} \frac{\rho_G}{N_G S_G} \left(\frac{\rho_D}{N_D S_D} + \frac{\rho_G}{N_G S_G} \right)^{-1}. \quad (2)$$

Обозначено ρ_G, ρ_D, S_D, S_G — соответственно удельные сопротивления и площади sp^2 - и sp^3 -участков (нитей), а N_G, N_D — их количества.

С точки зрения проводимости, графитоподобные и алмазоподобные нити совершенно различны. Как уже отмечалось, алмаз — широкозонный полупроводник, графит — полуметалл. Отсюда следует, что $\rho_D \gg \rho_G$. Конечно, в чистом алмазе N_D столь велико, что $\rho_D/N_D S_D \ll \rho_G/N_G S_G$. Проводимость структуры совпадает с проводимостью алмаза. Очевидно, что в графитоподобной структуре $\rho/S \cong \rho_G/N_G S_G$.

В нанокристаллических алмазоподобных структурах, исследованных в [12], графитоподобных участков мало, а их число почти не меняется: $N_G = \text{const}$ при изменении площади всей структуры. С другой стороны, из-за малости всего объекта (нанокристалл) число N_D не очень велико и $\rho_D/N_D S_D \gg \rho_G/N_G S_G$ даже с запасом в несколько раз. Тогда из (2) следует, что $\rho/S \cong_G / \rho_G/N_G S_G = \text{const}$. Таким образом, формула (1) является следствием соотношения (2) для структур, исследованных в [12]. Этот вывод верен, пока общее число „нитей“ $N_D + N_G \cong 10-100$.

Перейдем к оценке размеров этих областей.

Поскольку эмиссионный ток концентрируется в отдельных малых областях — СЕС, то внутри этих СЕС ток вызывает возникновение градиента температуры. Дрейф электронов в таком градиенте температур вследствие эффекта увлечения их фононами приводит к уменьшению концентрации электронов внутри СЕС. Это приводит к возникновению в СЕС внутреннего, локального электрического поля E_{in} . Существование внутреннего локального поля обуславливает понижение эффективной работы выхода (рис. 2).

Очевидно, что в данной модели стабильность ЕС определяется теплопроводностью и электропроводностью материала катода. Если эта теплопроводность слишком мала, то локальный разогрев приведет, в конечном счете, к разрушению (горению) материала в ЕС. Такой эффект и наблюдается в катодах на основе углеродных нанотрубок [14]. Разрушения заметно меньше в алмазоподобных пленках из-за высокой теплопроводности алмазной фазы.

Произведем некоторые оценки для случая поликристаллического углеродного слоя — пленки, состоящей из sp^2 -ядер с характерным размером d , окруженных алмазоподобной оболочкой, причем будем считать, что размер (толщина) алмазоподобной области гораздо больше размера графитового ядра эмиссионного центра (рис. 1, а).

Поле E_{in} , возникающее в sp^2 -области из-за увлечения электронов фононами — „фононного ветра“, является термоэлектрическим полем $E_{in} \cong \gamma \nabla T$, где γ — коэффициент термоЭДС. Очевидно, что термоэлектрическое поле становится заметным только в случае достаточно большого градиента температур, который по величине можно оценить, как $\Delta T/d$, где ΔT — разность температур на эмитирующей — внешней — поверхности (границе с вакуумом) и на границе с алмазоподобной областью, а d — характерный размер СЕС, который и нужно найти. Коэффициент термоЭДС можно представить, как $\gamma = \alpha k_B/e$, где k_B, e — соответственно постоянная Больцмана и заряд электрона, α — безразмерный коэффициент термоЭДС. Из-за того что фононы распространяются баллистически, коэффициент α значительно превышает значения 0.1–1, характерные для образцов графита больших размеров [15]. Как показано в [10,11], безразмерный коэффициент α может иметь значения 500–1000 и более.

Для грубой оценки величины $\Delta T \approx T$ можно воспользоваться расчетами для однофазных систем, при-

веденными, например, в [16], предполагая при этом, что sp^3 -окружение из-за высокой теплопроводности и хорошего теплоотвода практически не нагревается.

Из уравнения теплопроводности оценим нагревание решетки графитоподобной области за время Δt , установления стационарного теплового режима $10^{-4}-10^{-6}$ s [16]:

$$T = \frac{j^2 \Delta t}{\sigma \rho C}. \quad (3)$$

В [14] считается, что плотность тока из отдельного ЕС $j > 100 \text{ mA/cm}^2$. Исходя из того что размер СЕС по крайней мере в 20 раз меньше его общей площади, в (3) необходимо подставить значение плотности тока через СЕС $j > 40 \text{ A/cm}^2$. При плотности графита $\rho \cong 2.0 \text{ g/cm}^3$, теплоемкости $C \approx 0.1 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$ и удельной электропроводности $\sigma \approx 3 \cdot 10^4 - 1.2 \cdot 10^5 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ получим, что $T \approx 10^2 - 10^3 \text{ K}$. Эта оценка соответствует измерениям температуры нанотрубок при эмиссии [17].

Примем, что разность температур ΔT на порядок меньше T . Это предположение будет оправдано ниже. Таким образом, приходим к оценке термоэлектрического поля

$$E_{in} \leq \alpha \frac{k_B}{e} \frac{\Delta T}{d}, \quad (4)$$

что даже при толщинах $d \approx 10^{-7} \text{ m}$ дает значительно превышающую наблюдаемую в экспериментах величину $E_{in} \approx 10^6 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$. Такая оценка E_{in} существенно занижена, поскольку размер СЕС существенно завышен. При уменьшении размера СЕС в 10 раз термоэлектрическое поле возрастает в 10^5 раз.

Если предположить, что величина термоэлектрического поля у поверхности ЕС близка к величине внешнего поля $E_{in} \cong E$, то размер СЕС связан с полем, как

$$d \leq \alpha \frac{k_B}{e} \frac{\Delta T}{E}. \quad (5)$$

Приведенная оценка показывает, что малый размер СЕС обеспечивает достаточную величину E_{in} для объяснения наблюдаемой в эксперименте величины эмиссионного тока. С другой стороны ясно, что размер sp^2 -области действия фононного ветра, в котором возникает E_{in} , не может также быть и слишком мал, поскольку фононы должны набрать энергию $e E_{in} d$, достаточную для того, чтобы эффект увлечения электронов этими фононами работал. Очевидно, что существует минимальный размер sp^2 -области, при котором эффект фононного увлечения еще достаточен для создания заметного термоэлектрического поля.

Рассмотрим увлечение электронов фононами. В самом грубом приближении увлечение электронов фононами можно представлять, как процесс [18,19], в котором электронный газ совершает колебания вместе с решеткой. Энергию системы фонон–электрон тогда можно записать как

$$\varepsilon = \frac{m_{ph}(cq)^2 \xi^2}{2} - e E_{in} \xi, \quad (6)$$

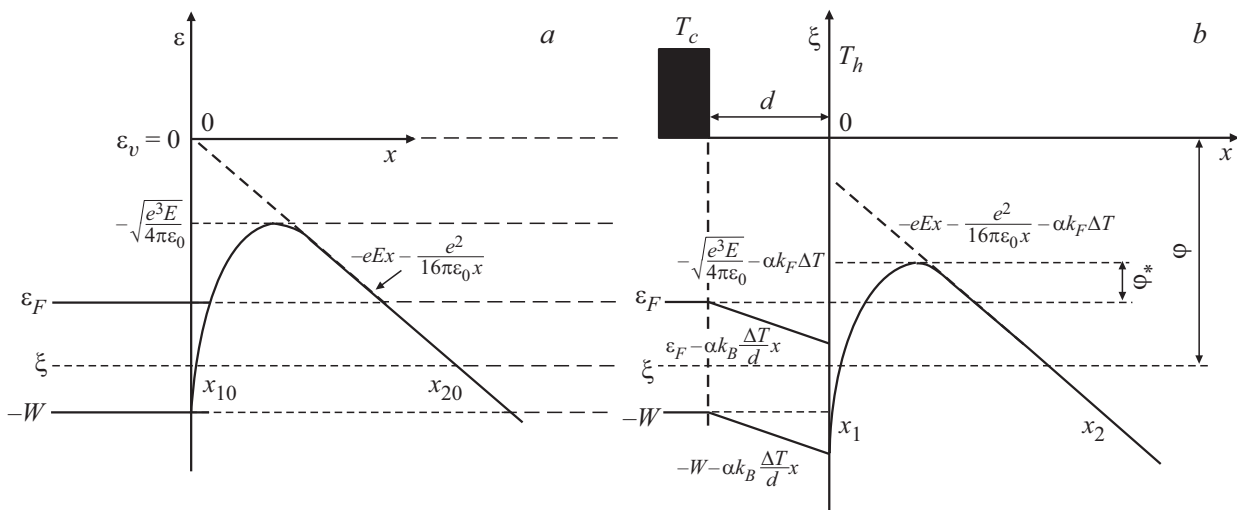


Рис. 2. Зонная структура ядра эмиссионного центра (СЕС) без учета (а) и с учетом (b) термоэлектрического поля. Обозначения и разъяснения приведены в Приложении, где решена задача о тунелировании через такой барьер.

Здесь ξ — расстояние, пройденное фононом и электроном вместе, (на рис. 1, b — это расстояние между положениями (2) и (3)), m_{ph} — масса фонона, c — скорость распространения фонона по эмиссионному центру — скорость звука, далее полагаем $c \cong 10^3 - 10^4$ m/s, $q = 2\pi/\lambda$ — волновое число. Энергия, записанная в виде формулы (6), имеет минимум. Таким же должен быть и минимальный размер sp^2 -области.

Как известно (см. [20,21] и цитируемую там литературу), наибольший вклад в увлечение вносят длинноволновые фононы. Волны с наибольшей длиной, которые распространяются в СЕС с размером d , это волны с $\lambda \cong d$. Это соображение должно быть учтено при записи соотношения неопределенности для фонона $m_{ph}\lambda \geq h/c$.

Локальная разность температур определяет, с одной стороны, величину внутреннего термоэлектрического поля и величину тока эмиссии, а с другой — эффективность увлечения электронов фононами. Иными словами, с одной стороны, размеры sp^2 -области должны быть достаточно малы (см. (5)) для того, чтобы получилось достаточное термоэлектрическое поле, но, с другой стороны, это ядро эмиссионного центра не должно быть слишком малым, чтобы электроны могли быть увлечены фононным ветром, и термоэлектрическое поле возникло. Оптимальный интервал размеров СЕС может быть задан, как

$$\alpha \frac{k_B \Delta T}{e E_{in}} \geq d \geq \sqrt{\frac{2\pi ch}{e E_{in}}}, \quad (7)$$

и оказывается, таким образом, в узком интервале в 2–4 nm. Это показано на рис. 1, a.

Определим теперь условия распространения фононов в ЕС. Оценим длину пробега фононов l (см., например, [22]). Длина l должна стать порядка постоянной решетки $a \cong 1$ А при таких температурах, когда амплитуда

колебаний ξ атомов становится порядка a . Для грубой оценки можно исходить из классического соотношения для колебания атома углерода массой $M \approx 12$ Da. Из соотношения энергий $M\omega^2 \xi^2 \approx k_B T$ и характерного значения частоты $\omega \approx c/a$ найдем, что

$$l \approx \frac{Mc^2 a}{k_B T} \geq 5 \text{ nm}. \quad (8)$$

Эта величина больше размера ядра эмиссионного центра $d \approx 2-4$ nm. Таким образом, в нанокластерах фононы распространяются без столкновений друг с другом ($l > d$). Такой баллистический режим распространения позволяет [20] рассчитывать интенсивность потока фононов, как для абсолютно черного тела, причем в нанокластере электроны представляют собой вырожденный газ, что и сделано в [8].

Эмиссия при учете термоэлектрического поля

В стандартной теории полевой эмиссии из металла (см., например, [23] или [24]) ток (плотность тока j) вычисляется как сумма по фазовому пространству координат и импульсов величин evn , где v — скорость направленного движения, а n — концентрация электронов, вышедших на поверхность катода, граничащую с вакуумом.

Действительно, в металле почти все электроны находятся ниже уровня Ферми ϵ_F . Для эмиссии — выхода с поверхности — электрону необходимо иметь энергию вакуума ϵ_v (см. рис. 2, a). Во внешнем электрическом поле E уровень ϵ_v наклоняется. На рис. 2, a это линия $\epsilon_v - eEx$. Координата x отсчитывается от поверхности. С учетом потенциала изображения получается потенциальный барьер, начинающийся при малых x со

значения W , имеющий максимум, а затем сливающийся с прямой $\varepsilon_v - eEx$. Само значение потенциала W для окончательного решения значения не имеет. На границе с вакуумом, как известно, формула Фаулера–Нордгейма имеет вид

$$j = AE^2 \exp(-B/E). \quad (9)$$

Величины A и B — постоянные. Они выражаются через мировые постоянные и работу выхода A_e .

Как уже указывалось, термоэлектрическое поле внутри СЕС меняет вид зонной структуры (рис. 2, *b*). Электроны получают дополнительную энергию, равную энергии $\alpha k_B(T_h - T_c) = \alpha k_B \Delta T$, переданной им термоэлектрическим полем.

Существует ряд экспериментальных и теоретических работ (см., например, [25–29]), которые показывают, что полевая эмиссия из углеродных наноструктур обладает многими существенными аномалиями. В этих работах показано, что токи эмиссии из таких структур могут быть описаны формулой (9), но экспериментальные значения токов по величине значительно, на несколько порядков, превышают значения токов, вычисленные при заданном значении поля. Подчеркнем, что форма зависимости (9) при этом сохраняется.

Представляется, что все аномалии, наблюдаемые при полевой эмиссии из наноуглеродных структур, могут быть объяснены, если предположить, что причиной изменения тока эмиссии является внутреннее термоэлектрическое поле, задаваемое формулой (4). Внутреннее поле влияет как на прозрачность потенциального барьера, так и на распределение электронов у поверхности. Подробности вычислений приведены в Приложении. Приведем лишь результаты.

Действие термоэлектрического эффекта приводит к тому, что барьер, через который туннелируют электроны эмиссии, опускается на $\alpha k_B \Delta T$. Для того чтобы убедиться в этом, достаточно сравнить рис. 2, *a* и *b*. Площадь барьера уменьшается, и прохождение барьера существенно облегчается.

Изменение прохождения барьера в формуле Фаулера–Нордгейма (9) задается в рассматриваемой модели экспоненциальным множителем с заменой коэффициента B на коэффициент B_T , такой, что

$$\begin{aligned} B_T &= \frac{4\sqrt{2m}}{3e\hbar} (A_e)^{3/2} \left[1 - \frac{\alpha(1-\beta)k_B \Delta T}{A_e} \right]^{3/2} \\ &= B(1-K)^{3/2}. \end{aligned} \quad (10)$$

Это значение постоянной B_T прямо следует из вида показателя в формуле для тока эмиссии $j(E; \alpha \Delta T)$ (П15), вычисленного с учетом внутреннего термоэлектрического эффекта. Величина β определяет характерную энергию туннелирующих электронов. Эта величина также вычислена в Приложении. Найдено, что $0 < \beta < 1$. Обычно $\beta \approx 0.5$. Параметром, определяющим влияние

термоэлектричества, является число

$$K = \frac{\alpha(1-\beta)k_B \Delta T}{A_e \Theta(z)}. \quad (11)$$

Распределение электронов у поверхности эмиссионного центра также изменяется. Это изменение приводит к замене коэффициента A на A_T . Вид A_T также следует из конечной формулы (П15) Приложения.

Из (П15) очевидно, что при отсутствии термоэлектрического эффекта, при $\alpha = 0$, постоянные A_T и B_T переходят соответственно в постоянные A и B из формулы Фаулера–Нордгейма (9).

Итак, результат решения может быть записан в виде

$$j = A_T E^2 \exp(-B_T/E). \quad (12)$$

Как и ожидалось, работа выхода в показателе экспоненты в этом новом виде формулы Фаулера–Нордгейма понижается на величину энергии сообщаемой электрону термоэлектрическим полем.

Измерения плотностей токов эмиссии j углеродных наноструктур в зависимости от внешнего поля E проводились многократно. В данной работе использованы данные из [26–30]. Все экспериментальные данные аппроксимировались в виде прямых линий вида

$$y = bx + y_0. \quad (13)$$

Для сравнения с экспериментом формула (12) для плотности эмиссионного тока в зависимости от приложенного поля E переписывалась в виде

$$\ln\left(\frac{j}{E^2}\right) = \ln(A_T) + \Gamma - \frac{B_T}{E}, \quad (14)$$

где $\Gamma = \ln(N_{ec} S_1 / S)$ — определяется числом ЕС N_{ec} , а S_1 — средняя площадь СЕС каждого такого ЕС. Конечно, общая площадь СЕС всех ЕС всегда меньше, чем общая площадь образца S .

Очевидно, что в формулы (13) и (14) связаны. Найдем

$$x = 1/E, \quad |b| = B_T, \quad y_0 = \ln(A_T) + \Gamma. \quad (15)$$

Подробные результаты сравнения изложенной выше теории с экспериментом представлены в таблице.

Поскольку число ЕС N_{ec} на поверхности катода известно плохо (считается, что $N_{ec} \approx 10^3 - 10^7 \text{ см}^{-2}$), величина y_0 определяется неточно. Эту неточность увеличивает и то, что, как правило, приводятся зависимости просто для тока [28–30]. В этих случаях считалось, что эмиссия происходит с поверхности в 1 см^2 .

На оба параметра b и y_0 влияет технология приготовления эмитирующей поверхности. В основном это алмазоподобные пленки, но технология приготовления во всех работах разная. В [28] пленка легирована азотом. В [29] исследовали алмазные конусы с наноразмерными вершинами. В [26] проверялось отсутствие неуглеродных примесей. Как правило, пленки, полученные химическим осаждением из пара, подвергаются отжигу в атмосфере водорода или инертных газов.

Анализ измерений тока полевой эмиссии из углеродных наноструктур

Источник	$ b $, V/ μm	$\alpha(1-\beta)\frac{\Delta T}{T_h}$	y_0	β при $\Gamma = 2$ и $\Gamma = 6$	α при $\Gamma = 2$ и $\Gamma = 6$	Работа выхода, eV (эксперимент)
[26]	68	32.41	-10	0.6 0.5	800 640	0.04 0.04
[27]	275	31.86	-7	0.7 0.5	1100 640	0.01 0.01
[28]	16	32.62	-3	0.8 0.5	1600 650	0.01 0.01
[29]	18	32.61	-1	0.8 0.5	1600 650	0.03 0.03
[30]	25	32.52	-7	0.7 0.5	1100 650	0.1 0.1

Снятие вольт-амперных характеристик эмиссии из углеродных наноструктур как в [26–30], так и в других работах, проводилось в основном в целях поиска материалов для эмиссионных катодов, а не с целью исследования механизма эмиссии. Поэтому выбор экспериментального материала определялся такими факторами, как масштаб приведенных в работах графиков. Тем удивительнее, что наклон линий во всех случаях удалось объяснить с высокой точностью при значении $\alpha(1-\beta)\Delta T/T_b \cong 32 \pm 0.6$.

При расчетах принято, что $\Delta T/T_h \cong 0.1$. Значения α и β вычислены соответственно при двух значениях $\Gamma = 2$ (верхнее) и $\Gamma = 6$ (нижнее). При вычислении параметров α, β и числа K (11) приходится пользоваться ненадежным значением величин y_0 . Следует признать совпадение результатов теории и измерений вполне удовлетворительными.

Анализ формулы (11) позволяет понять физическую природу влияния термоэлектрического эффекта на эмиссию из рассматриваемых углеродных наноразмерных структур. Основное изменение происходит в экспоненциальном множителе. Среднее значение параметров — энергии электрона, внешнего поля и нагрева соответственно

$$|\xi| = \varepsilon_F = A_e \cong 4.3 \text{ eV}, \quad E = 10^8 \text{ V/m}, \quad T_h \cong 100 \text{ K}.$$

Запишем показатель экспоненты в полученном результате (13) в виде

$$-\frac{4}{3} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{B}{eE} \left(A_e - \frac{3}{2} (1-\beta) \alpha k \Delta T \right)^{3/2}. \quad (16)$$

Последний множитель в этой формуле показывает, что термоэлектрический эффект приводит к эффективному уменьшению работы выхода. Уменьшенная (эффективная) работа выхода

$$\varphi = A_e - 1.5(1-\beta)\alpha k \Delta T \quad (17)$$

при средних значениях параметров, определенная по коэффициенту B_T , вычисленному с учетом термоэлектрического эффекта, составляет величину порядка 1% от

табличного значения. Такое уменьшение работы выхода приводит к увеличению прозрачности туннельного барьера на много порядков. Отметим, что это уменьшение работы выхода обычно просто постулируется (см., например, [24,14] и многие другие работы) для объяснения наблюдаемых эффектов.

Особо остановимся на влиянии термоэлектрического эффекта на эмиссию из наноуглеродных структур в слабых — „пороговых“ — полях. Именно в этой области эффект проявляется наиболее ярко. Действительно, изменение площади потенциального барьера пропорционально квадрату ширины барьера, равного приблизительно A_e/eE . Таким образом, площадь барьера обратно пропорциональна квадрату величины напряженности E^2 . Поэтому влияние термоэлектричества должно проявляться в резком уменьшении пороговых напряжений, при которых начинается регистрация эмиссионного тока. Именно такое явление наблюдается в эксперименте [25–30].

Можно констатировать, что качественное согласие предложенной теории с экспериментально наблюдаемыми явлениями имеется.

Заключение и выводы

В работе показано, что эмиссионный ток истекает из малой, (2–4 nm), sp^2 -области в эмиссионном центре. В упрощенном виде можно считать, что граница эмиссионного центра с вакуумом находится при высокой температуре, а противоположная, или боковая, поверхность — при низкой.

Обычно для вычисления плотности тока полевой эмиссии j используется формула Фаулера–Нортгейма. В работе показано, что ток из графитоподобной области с размерами в несколько нанометров и в целом из отдельной углеродной структуры типа представленной на рис. 1, может быть вычислен по подобной же формуле. Изменяется в основном величина показателя экспоненты. От работы выхода отнимается величина, пропорциональная энергии термоэлектрического поля. При этом величина тока эмиссии оказывается

на несколько порядков больше, чем ток, рассчитанный без учета термоэлектрического эффекта. Это явление находит подтверждение в эксперименте.

Очевидно, что приведенная модель позволяет предложить оптимальную структуру эмитирующего углеродного центра, состоящего из графитоподобного ядра с характерным размером 2–4 нм, окруженного непроводящей sp^3 -областью. При этом само ядро должно иметь электрический контакт с массивным проводящим катодом. На наш взгляд, идеальной основой для создания углеродного полевого эмиттера могут служить нанодиамазные кластеры детонационного синтеза, состоящие из алмазного ядра размером около 40 Å, покрытого графитоподобной оболочкой.

Заметим, что эффект фононного увлечения может играть заметную роль лишь в поликристаллических пленках полуметаллов и полупроводников с малым размером зерна при большом градиенте температуры. Такие условия имеют место в кластерах sp^2 -фазы. В металлах этот эффект не существен.

К сожалению, точность измерения коэффициента термоЭДС углеродных наноструктур в [10,11] весьма невелика, поэтому эмиссию и формулы (16), (17) можно рассматривать как новый способ сравнительно точного определения безразмерного коэффициента α . При этом качественное совпадение значений коэффициентов термоЭДС, определенных стандартным и новым способами, несомненно.

Отметим, что другие теоретические модели ([27–29]) не позволяют объяснить особенности эмиссии из углеродных наноструктур без специальных предположений.

Приложение

Уравнение Шредингера для случая барьера, изображенного на рис. 2, b , имеет вид

$$\begin{cases} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(\xi + k_B\alpha \frac{\Delta T}{d} x - (-W) \right) \psi = 0; & x < 0, \\ \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(\xi + k_B\alpha\Delta T - \left(-\frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x} - eEx \right) \right) \psi = 0; & x > 0, \end{cases} \quad (\text{П1})$$

где \hbar , m — соответственно постоянная Планка и масса электрона. Здесь учтены внешнее электрическое поле — слагаемое eEx в потенциале; поле изображения — слагаемое $e^2/(16\pi\epsilon_0 x)$, где, напомним, ϵ_0 — электрическая постоянная) и вклад термоэлектрического поля, возникающего из-за разности температур — слагаемое $k_B\alpha\Delta T$. Уникальность углеродной структуры состоит в том, что разность температур ΔT в ней поддерживается постоянной, а безразмерный коэффициент термоЭДС α не мал. Полная энергия электрона в зоне проводимости ξ отрицательна.

Для вычисления тока необходимо знать коэффициент прозрачности потенциального барьера на поверхности металла $D(\xi; E; \alpha\Delta T)$, равного отношению интенсивности прошедшей через барьер волны вероятности к интенсивности падающей волны.

Вычисления, аналогичные проведенным Фаулером и Нордгеймом, приводят к значению

$$D(\xi; E; \alpha\Delta T) = \exp \left[-\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \times \int_{x_1}^{x_2} \left| \xi + k_B\alpha\Delta T - \left(-\frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x} - eEx \right) \right|^{1/2} dx \right]. \quad (\text{П2})$$

Пределы интегрирования x_1 и x_2 определяются равенством нулю подынтегральной функции. Результаты решения поставленной задачи без учета энергии $k_B\alpha\Delta T$, сообщаемой электрону термоэлектрическим полем внутри эмиссионного центра, хорошо известно. Поэтому рационально дать оценку отношения коэффициента прозрачности с учетом термоэлектричества к известному коэффициенту прозрачности $D(\xi; E)$, найденному без учета этого эффекта. Для оценок достаточно провести вычисления интеграла в (П2), используя теорему о среднем. Значение координаты $x = x_*$, при котором берется подынтегральное выражение в этом случае близко к величине

$$x_* = \frac{x_1 + x_2}{2}. \quad (\text{П3})$$

Для оценки отношения прозрачностей нужно оценить разность показателей экспонент

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m}} \Delta I &= \sqrt{\left| \xi + k_B\alpha\Delta T + \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x_*} + eEx \right| (x_2 - x_1)} \\ &- \sqrt{\left| \xi + \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x_{*0}} + eEx_0 \right| (x_{20} - x_{10})}. \end{aligned} \quad (\text{П4})$$

Координаты с индексом нуль относятся к величинам, взятым без учета термоэлектричества (рис. 2).

Вычисления существенно упростятся, если учесть, что качественно результаты сохраняются и при выполнении неравенств

$$\frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x_*} \ll |\epsilon_F|, \quad (\text{П5})$$

$$eEx_* \ll |\epsilon_F|. \quad (\text{П6})$$

Эти неравенства действительно имеют место в средней точке x_* под барьером. При сравнении теории с экспериментом оказывается, что именно неравенство (П6) является наиболее грубым приближением. С учетом (П5) и (П6) получим из (П4)

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m}} \Delta I &= \sqrt{|\xi|} (x_2 - x_{20} + x_{10} - x_1) + \frac{k_B\alpha\Delta T}{\sqrt{|\xi|}} (x_2 - x_1) \\ &+ \frac{1}{\sqrt{|\xi|}} \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0} \left(\frac{x_2 - x_1}{x_*} - \frac{x_{20} - x_{10}}{x_{*0}} \right) \\ &+ \frac{eE}{4\sqrt{|\xi|}} (x_2^2 - x_1^2 - x_{20}^2 + x_{10}^2). \end{aligned} \quad (\text{П7})$$

Используя формулы для корней квадратного уравнения, можно продолжить вычисления. В нулевом порядке малости получим

$$\frac{D(\xi; E; \alpha\Delta T)}{D(\xi; E)} = \exp\left(2\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{\sqrt{|\xi|}}{eE} \alpha k_B \Delta T\right). \quad (\text{П8})$$

Вычисления с большей точностью весьма громоздки и для оценок не нужны. Наконец, плотность тока вычисляется, как

$$j(E; \alpha\Delta T) = e \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z \int_{-\infty}^{+\infty} 2\left(\frac{m}{h}\right)^3 \times \left(\exp\left(-\left\{\left[\frac{m}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) + \alpha k_B \Delta T - A_e\right] / k_B T + 1\right\}\right)\right) v_x D(\xi(v_x); E; \alpha\Delta T) dv_x, \quad (\text{П9})$$

где использовано распределение Ферми для электронов в эмиссионном центре. Напомним, что A_e — работа выхода. Ток считается протекающим в направлении оси x . Ток определяется скоростью в этом направлении $v_x = v$. Температура распределения Ферми принята равной температуре нагретой границы эмиссионного центра T_h . Это приближение соответствует допущениям, сделанным раньше.

При расчетах с учетом термоэлектрического эффекта, интегрируя в формуле (П9) по скоростям в плоскости, перпендикулярной направлению тока, получим

$$j(E; \alpha\Delta T) = \frac{me^2 k_B T}{2\pi\hbar^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \ln\left(1 + \exp\left[-\left(\frac{mv^2}{2} + \alpha k_B \Delta T - A_e\right) / k_B T_h\right]\right) D(\xi; E; \alpha\Delta T) v dv. \quad (\text{П10})$$

Для упрощения вычислений опять удобно рассмотреть отношение плотности тока $j(E; \alpha\Delta T)$ с учетом термоэлектрического эффекта в эмиссионном центре к току $j(E)$, зависящему лишь от величины поля.

Тогда

$$\frac{j(E; \alpha\Delta T)}{j(E)} = \frac{\int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \ln\{1 + \exp[-(\xi + \alpha k_B \Delta T - A_e)/k_B T_h] D(\xi; E; \alpha\Delta T)\} d\xi}{\int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \ln\{1 + \exp[-(\xi - A_e)/k_B T_h] D(\xi; E)\} d\xi}. \quad (\text{П11})$$

Плотность тока оценим с той же точностью, с которой выше уже оценивали коэффициент прозрачности $D(\xi; E; \alpha\Delta T)$ (см. (П8)). Для этого подставим в (П11) среднее значение энергии электрона $\bar{\xi}$ из интервала

$$|\varepsilon_F| > |\bar{\xi}| > |\varepsilon_F + \alpha k_B \Delta T|. \quad (\text{П12})$$

Имеем

$$\bar{\xi} = \frac{\int_{A_e}^{A_e + \alpha k_B \Delta T} \xi d\xi \frac{1}{\exp[(\xi + A_e - \alpha k_B \Delta T)/k_B T_h] + 1}}{\int_{A_e}^{A_e + \alpha k_B \Delta T} d\xi \frac{1}{\exp[(\xi + A_e - \alpha k_B \Delta T)/k_B T_h] + 1}}. \quad (\text{П13})$$

Оценка этого значения в рамках точности используемых здесь вычислений дает

$$|\bar{\xi}| = A_e - \alpha(1 - \beta)k_B \Delta T, \quad (\text{П14})$$

где β — число порядка единицы. Подставляя это значение $|\bar{\xi}|$ в (П11), найдем

$$j(E; \alpha\Delta T) = j(E) \frac{\ln\{1 + \exp[-\alpha(1 - \beta)\Delta T/T_h]\}}{\ln\{1 + \exp(-\alpha\beta\Delta T/T_h)\}} \times \exp\left[\frac{2}{eE} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \alpha\beta\Delta T (A_e - \alpha(1 - \beta)k_B \Delta T)^{1/2}\right]. \quad (\text{П15})$$

Эта формула решает поставленную задачу.

Благодарности

Благодарю К.В. Рейха за обсуждение хода решения и помощь в проведении численных расчетов, а также М.А. Дурнева за помощь в подготовке рисунков. Благодарю А.В. Архипова за конструктивную критику и помощь в подборе литературы. Признателен Н.И. Александрову за техническую помощь. Особая благодарность А.Я. Вулю и А.Т. Дидейкину. Отдельную благодарность рад выразить Д. Груену, В.Л. Гуревичу и С.А. Ктиторову за личное внимание к рассмотренным проблемам.

Список литературы

- [1] Egorov N., Sheshin E. Field Emission Electronics. Springer International Publishing AG, 2017. 578 p. (Springer Series in Advanced Microelectronics 60) ISBN: 9783319565606
- [2] Попов Е.О., Колоско А.Г., Филиппов С.В., Смирнов И.Ю. // ЖТФ. 2017. Т. 87. Вып. 7. С. 1082–1088. DOI: 10.21883/JTF.2017.07.44683 [Popov E.O., Kolos'ko A.G., Filippov S.V., Smirnov I.Yu. // Tech. Phys. 2017. Vol. 87. N 7. P. 1097–1103. DOI: 10.1134/S1063784217070192]
- [3] Автореф. канд. дис. Архипов А.В. Низковольтная автоэлектронная эмиссия из наноструктурированных углеродосодержащих материалов и покрытий. 2017.
- [4] Harniman R., May P.W., Fox O.J.L. // Diamond & Related Materials. 2017. Vol. 80. N 11. P. 147–152. DOI: 10.1016/j.diamond.2017.09.009
- [5] Eydelman E.D., Vul' A.Ya. // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. Vol. 19. N 7. P. 266210. DOI: 10.1088/0953-8984/19/26/266210
- [6] Koniakhin S.V., Eidelman E. D. // Europ. Lett. 2013. Vol. 103. N 3. N 37006. DOI: 10.1209/0295-5075/103/37006
- [7] Шахов Ф.М., Мейлахс А.П., Эйдельман Е.Д. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. Вып. 5. С. 57–61. [Shakhov F.M., Meilakhs A.P., Eidelman E.D. // Tech. Phys. Lett. 2016. Vol. 42. N 3. P. 252–255. DOI: 10.1134/510637850160330135]

- [8] *Dideykin A.T., Eidelman E.D., Vul' A.Ya.* // Sol. Stat. Commun. 2003. Vol. 126. P. 494–498.
DOI: 10.1016/S0038-1098(03)00253-9
- [9] *Vul' A.Ya., Eidelman E.D., Dideykin A.T.* In: Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond. Springer / NATO Series II (2005). Vol. 192. P. 383–394. Science Series ISSN: 1568-2609; ISBN: 1-4020-3320-6
- [10] *Eidelman E.D., Meilakhs A.P., Semak B.V., Shakhov F.M.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. Vol. 50. N 464007. (8p).
DOI: 10.1088/1361-6463/aa8e1c
- [11] *Рабчинский М.К., Эйдельман Е.Д., Виноградов А.Я., Грудинкин С.А., Дидейкин А.Т.* // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. Вып. 7. С. 33–35.
- [12] *Krauss A.R., Auciella O., Ding M.Q., Gruen D.M., Huang Y., Zhirnov V.V., Givargizov E.I., Breskin A., Chechen R., Shefer E., Konov V., Pimenov S., Karabutov A., Rakhimov A., Suetin N.* // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 89. N 5. P. 2958–2967.
DOI: 10.1063/1.1320009
- [13] *Рахимов А.Т.* // УФН. 2000. Т. 170. Вып. 9. С. 996–1002.
DOI: 10.3367/UFNr.0170.200009f.0996 [*Rakhimov A.T.* // Phys. Usp. 2000. Vol. 43. N 9. P. 926–929.
DOI: 10.1070/PU2000v043n09ABEH00080]
- [14] *Елецкий А.В.* // УФН. Т. 172. № 4. С. 401–438.
DOI: 10.3367/UFNr.0172.200204b.0401 [*Eletskiĭ A.V.* // Phys. Usp. 2002. Vol. 45. N 4. P. 369–402.
DOI: 10.1070/PU2002v045n04ABEH001033]
- [15] Tables of Physical and Chemical Constants / Ed. By G.W. Kaye, T.H. Laby. Longmans Green & Co, 1958.
- [16] *Levin P.H.* // J. Appl. Phys. B. 1962. Vol. 33. N 2. P. 582–587.
- [17] *Purcel S.T., Vincent L.P., Journey C., Binh V.T.* // Phys. Rev. Lett. 2002. Vol. 88. N 10. P. 105502–06.
DOI: 10.1103/PhysRevLett.88.105502
- [18] *Гуревич Л.Э.* // ЖЭТФ. 1946. Т. 16. Вып. 3. С. 193–227. [*Gurevich L.E.* // J. Phys. (URSS. 1946. Vol. 9. N 3. P. 4–31.]
- [19] *Гуревич В.Л.* Кинетика фононных систем. М.: Наука, 1980. 400 с.
- [20] *Фетисов Е.П.* Неравновесные фононные системы. М.: Изд-во МИФИ, 1995.
- [21] *Zylbersztejn A.* // J. Phys. 1972. Vol. 33. Suppl. C4. P. 85–90. [*Зильберштейн А.В.* Сб.: Физика фононов больших энергий. Новости физики твердого тела. В. 5. М.: Мир, 1976. С. 101–107.]
- [22] *Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* Физическая кинетика. 2-е изд., испр. М.: Физматлит, 2002. 536 с. ISBN 5-9221-0125-0 [*Lifshitz E.M., Pitaevskii L.P.* // Physical Kinetics: Vol. 10. Course of Theoretical Physics. Elsevier, 2013.]
- [23] *Ансельм А.И.* Введение в теорию полупроводников. М.: Наука, 1978. 626 с. [*Anselm A.I.* Introduction to the Theory of Semiconductors. M.-L.: Fizmatgiz, 1982. 587 p.]
- [24] *Ziman J.M.* Principles of the theory of solids. Cambridge: Univ. Press, 1964. 782 p. [*Займан Дж.* Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1966. 754 с.]
- [25] *Huang Z.-H., Cutler P.H., Miskovsky N.M., Sullivan T.H.E.* // Appl. Phys. Lett. 1996. Vol. 65. N 20. P. 2562–2564.
DOI: 10.1063/1.112636
- [26] *Lee K.-R., Eun K.Y., Lee S., Jeon D.-R.* // Thin Solid Films. 1996. Vol. 290–291. P. 171–175.
DOI: 10.1016/S0040-6090(96)09080-3
- [27] *Zhang W.J., Wu Y., Wong W.K., Meng X.M., Chan C.Y., Bello I., Lifshitz Y., Lee S.T.* // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 83. N 16. P. 20–27. DOI: 10.1063/1.1619563
- [28] *Zhu W., Kochanski G.P., Jin S.* // Science. 1998. Vol. 282. N 20. P. 1471–1473. DOI: 10.1126/science.282.5393.1471
- [29] *Образцов А.Н., Волков А.П., Боронин А.И., Кошечев С.В.* // ЖЭТФ. 2001. Т. 120. № 4 (10). С. 970–978. [*Obraztsov A.N., Volkov A.P., Boronin A.I., Koshcheev S.V.* // J. Experimental Theor. Phys. 2001. Vol. 93. N 1.04. P. 932–939.
DOI: 10.1134/1.1420454]
- [30] *Wächter R., Cordery A., Proffit S., Foord J.S.* // Diamond and Related Materials. 1998. Vol. 7. P. 687–691.
DOI: 10.1016/S0925-9635(97)00279-3