

СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НИЗКОВОЛЬТНОЙ АВТОЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ ИЗ НАНОУГЛЕРОДА

Ал. А. Захидов, А. Н. Образцов, А. П. Волков, Д. А. Ляшенко*

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119992, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 21 апреля 2003 г.

В работе анализируются вольт-амперные характеристики (ВАХ) низковольтной автоэлектронной эмиссии из нанокристаллических пленочных катодов, состоящих из углеродных нанотрубок и/или наноразмерных кристаллитов графита. Показано, что адекватное качественное описание ВАХ может быть получено в рамках классической теории Фаулера–Нордхейма с учетом нормального статистического распределения параметров эмиссионных центров, расположенных на поверхности катода. Однако использование этой классической теории для количественных оценок приводит к значительным расхождениям с экспериментальными данными. Количественное согласие экспериментальных данных с теоретическими выводами возможно в предположении об увеличении эффективной площади эмиссионных центров за счет боковых поверхностей нанокристаллических структур.

PACS: 79.70.+q, 73.63.Bd, 73.63.Fg

1. ВВЕДЕНИЕ

Автоэлектронная эмиссия представляет значительный интерес как для фундаментальной науки, в силу обусловленности этого явления квантовомеханическими явлениями на поверхности и границах раздела твердых тел, так и для прикладных исследований, связанных с использованием электронных пучков в различных приборах и устройствах. В последнем случае особое значение имеет напряжение, используемое для получения автоэлектронов и определяемое величиной электрического поля, требуемого для того, чтобы вызвать туннелирование электронов через потенциальный барьер на поверхности катода [1, 2]. В целом ряде недавних публикаций было показано, что различные углеродные нанотрубки могут эмиттировать электроны при аномально низких (по сравнению с обычными металлическими автокатадами) напряжениях (см., например, обзор [3]). Аналогичные свойства обнаруживают и другие наноразмерные углеродные материалы, что позволяет сделать вывод о существовании общего механизма низковольтной автоэлектронной эмиссии, обусловленного нанометровыми размерами эмиттеров [4, 5]. В рамках классической теории Фау-

лера–Нордхейма (ФН) такая низковольтная эмиссия может быть обусловлена двумя факторами: уменьшением величины работы выхода электрона для материала катода и усилением электрического поля за счет геометрической формы эмиттера, имеющего, например, форму тонкого острия или лезвия [1, 2]. Однако для наноразмерных эмиттеров как работа выхода, так и ответственная за величину электрического поля геометрическая форма эквипотенциальной поверхности могут иметь отличные от макроскопических катодов количественные характеристики и физический смысл. Это обстоятельство требует дополнительного анализа применимости классической теории ФН для наноэмиттеров. Кроме того, поскольку абсолютные значения эмиссионных токов от отдельных наноразмерных эмиттеров относительно малы, экспериментальное наблюдение низковольтной эмиссии, как правило, проводится для катодов, содержащих большое число эмиссионных центров, параметры которых имеют статистическое распределение в некотором диапазоне значений. Указанные вопросы рассматриваются в данной работе на основе анализа вольт-амперных характеристик (ВАХ) нанокристаллических пленочных автокатодов с учетом статистического распределения параметров эмиссионных центров.

*E-mail: obraz@acryst.phys.msu.ru

2. ОСОБЕННОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Нанюглеродные пленочные автокатоды для данного исследования были получены плазмохимическим осаждением углерода из метан-водородной смеси, активированной разрядом постоянного тока, по методике, описанной в наших предыдущих работах (см., например, [4, 6]). В качестве подложек использовались пластины из стандартного полированного кремния. Морфология поверхности образцов автокатодов определяется составляющими пленку углеродными нанотрубками и пластинчатыми кристаллитами графита, имеющими преимущественную пространственную ориентацию вдоль нормали к подложке [4]. При протяженности от одного до нескольких микрометров диаметр нанотрубок и толщина кристаллитов находятся в диапазоне 10–20 нм. На рис. 1 представлено типичное изображение поверхности нанюглеродного катода, полученное с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ). На этом изображении несколько углеродных нанотрубок, различимых при данном увеличении, отмечены стрелками. Спектроскопия комбинационного рассеяния света и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия свидетельствуют о высокой степени кристаллографического упорядочения материала нанюглеродных пленок и об отсутствии существенных количеств неуглеродных примесей, как это отмечалось ранее [4].

Измерение ВАХ для пленочных нанюглеродных катодов проводилось в конфигурации вакуумного диода с плоскими электродами. Анод представлял собой стеклянную пластину с электропроводящим прозрачным слоем оксидов олова и индия (ITO). Проводящая ITO-пленка была покрыта слоем катодолуминофора, излучавшего свет под действием электронов, эмиттированных из катода. Данная схема позволяет просто и адекватно определить макроскопическое поле и плотность эмиссионных центров, в отличие от конфигураций со сферическим или игольчатым анодом [3, 7]. Получаемое изображение на анодной пластине соответствует распределению эмиссионных центров на катоде, а величина макроскопического электрического поля на катоде может быть выражена простым соотношением

$$F = \frac{V}{d},$$

где V — напряжение между катодом и анодом, а d — межэлектродное расстояние. При этом плотность эмиссионного тока определялась как отношение полного тока катода I к его площади S :

$$J = \frac{I}{S}.$$

В качестве порогового значения напряженности электрического поля F принималось поле, соответствующее плотности тока $J = 10^{-9}$ А/см². Для типичных нанюглеродных катодов это пороговое поле имело величину менее 1.5 В/мкм. Измерения ВАХ проводились в вакууме не менее 10^{-6} Торр при комнатной температуре.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные изображения свечения катодолуминофора на анодной пластине при приложенном напряжении 300, 400 и 1000 В и расстоянии между анодом и катодом в 200 мкм показаны на рис. 2. Данные изображения свидетельствуют об однородном распределении эмиссионных центров по поверхности катода. Количество эмиссионных центров увеличивается с ростом напряжения. При напряжении более 800 В отдельные эмиссионные центры становятся неразличимы из-за конечного размера зерна катодолуминофора, составляющего около 5 мкм, что позволяет оценить плотность эмиссионных центров при указанном напряжении, равной по порядку величины 10^6 см⁻².

На рис. 3 приведена типичная экспериментальная зависимость плотности тока J вакуумного диода с нанюглеродным автокатодом от напряженности макроскопического электрического поля F (точки). Представленная на этом рисунке в координатах Фаулера–Нордхейма ВАХ содержит два существенно различных участка. При относительно больших напряженностях имеет место линейная зависимость, аналогичная предсказываемой классической теорией ФН. В то же время в области слабых полей (низковольтная эмиссия), которую можно условно называть областью «включения» эмиссионных центров, ход ВАХ существенно отличается от линейной зависимости. Следует отметить, что ВАХ рассматриваемых нанюглеродных автокатодов практически не зависят от температуры [8], как это могло бы быть в случае автоэлектронной эмиссии из полупроводниковых материалов. Это позволяет предположить, что отличие ВАХ в низковольтной части от предсказываемой классической теорией линейной зависимости происходит из-за постепенного увеличения числа эмиттирующих центров с ростом напряжения. Поскольку материал нанюглеродных пленок достаточно однороден по составу и трудно предположить значительные вариации в величине работы выхода

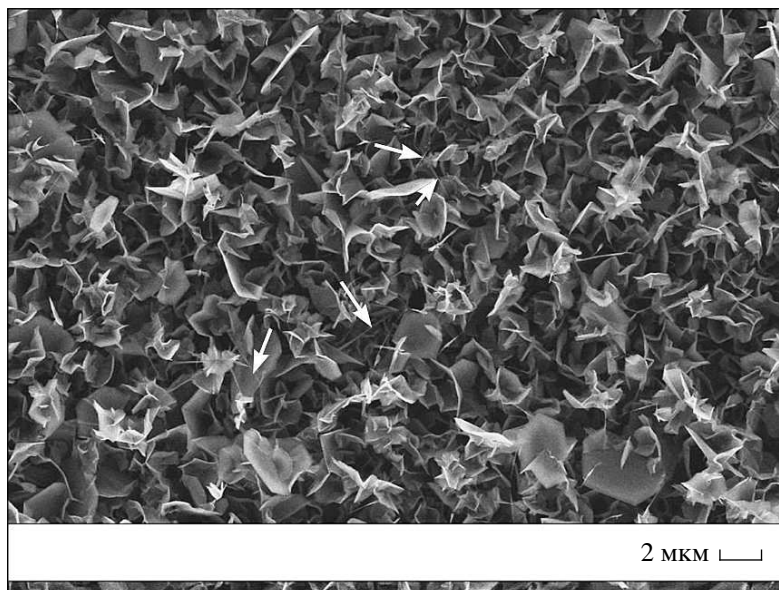


Рис. 1. Типичное РЭМ-изображение морфологии поверхности нанокуглеродной пленки. Стрелками показаны отдельные нанотрубки

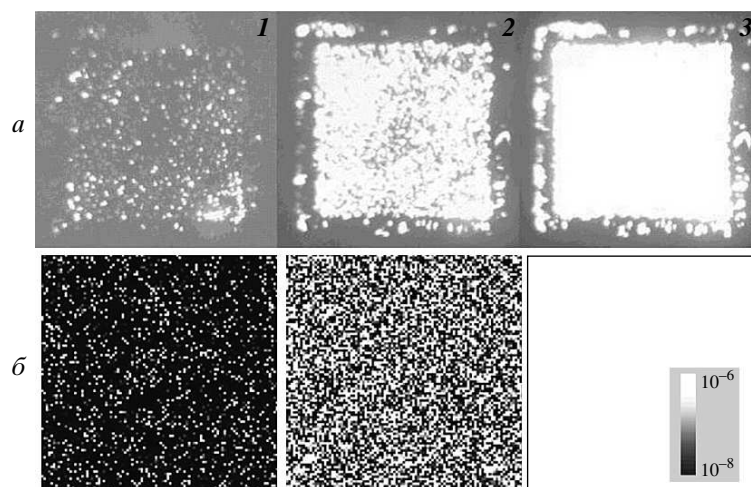


Рис. 2. *a* — Изображения катодолуминесцентного экрана (анода) при возбуждении электронами, эмиттированными из нанокуглеродного пленочного катода размерами 10×10 мм, для значений приложенного напряжения 300 (1), 400 (2) и 1000 (3) В при зазоре между катодом и анодом 200 мкм. Точки по периметру катодов являются результатом эмиссии с краев образца. При максимальном напряжении изображения отдельных эмиссионных центров не разрешаются из-за конечного размера зерна люминофора. *б* — Изображения, показывающие результат численного моделирования распределения плотности тока эмиссии с поверхности катода с учетом статистического распределения геометрических характеристик отдельных эмиссионных центров, для аналогичных значений напряженности электрического поля. Шкала токов показана на крайнем правом изображении, на котором отдельные эмиссионные центры неразличимы при данном увеличении из-за их высокой плотности

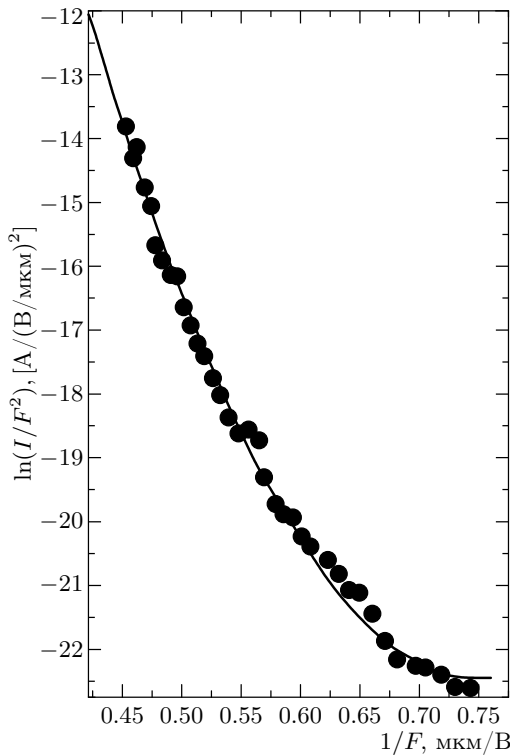


Рис. 3. Типичная ВАХ наноуглеродного катода в координатах ФН. Точками показаны экспериментальные значения. Сплошная линия представляет собой теоретическую кривую, построенную по формуле (3) с параметром $\sigma = 0.1r_0$

для расположенных на нем эмиссионных центров, причиной изменения их числа может быть только различие геометрических характеристик.

Согласно классической теории ФН [1, 2], плотность тока автоэлектронной эмиссии может быть выражена как

$$J = \frac{A}{\varphi t(y)} E^2 \exp \left[-B \frac{\varphi^{3/2}}{E} \Theta(y) \right], \quad (1)$$

где E — локальное электрическое поле вблизи эмиттирующей поверхности, φ — работа выхода материала эмиттера, $\Theta(y)$ — численно табулированная функция Нордхейма,

$$A = \frac{e^3}{8\pi h}, \quad B = \frac{8\pi\sqrt{2m}}{3he}, \quad y = \frac{e\sqrt{eF}}{\varphi},$$

$$t(y) = \Theta(y) - \frac{2y}{3} \frac{d\Theta(y)}{dy}$$

(e , m — заряд и масса электрона, h — постоянная Планка). Учитывая, что при $E < 10^4$ В/мкм функ-

ция $\Theta(y)$ может быть с точностью до процента выражена как

$$\Theta(y) = 0.95 - 1.03y^2,$$

выражение для плотности тока приобретает вид

$$J = \frac{A}{\varphi} E^2 \exp \left(1.03B e^3 \varphi^{-1/2} \right) \times \exp \left(-0.95B \varphi^{3/2} E^{-1} \right). \quad (2)$$

При использовании размерности φ [эВ], E [В/см], J [А/см²] для коэффициентов, входящих в формулу (2), получим

$$A = 1.5414 \cdot 10^{-6} \text{ А} \cdot \text{эВ} \cdot \text{В}^{-2},$$

$$B = 6.8309 \cdot 10^7 \text{ эВ}^{-3/2} \cdot \text{В} \cdot \text{см}^{-1},$$

$$1.03B e^3 = 10.1 \text{ эВ}^{1/2}.$$

Величина локальной напряженности электрического поля E , в отличие от макроскопического значения поля F , определяется не только напряжением и межэлектродным расстоянием, но и морфологией поверхности катода. В наиболее общем виде эта связь может быть выражена в виде

$$E = \beta F = \frac{\beta F}{d},$$

где β — коэффициент локального усиления поля, определяемый геометрическими характеристиками эмиттеров. В простейшем случае уединенного эмиттера в виде острия цилиндрической формы длиной L и с вершиной в виде полусферы радиуса r коэффициент усиления поля с хорошим приближением может быть выражен в виде

$$\beta = \frac{L}{r}$$

(см. [1, 2]). Из (2) видно, что в случае идентичности всех эмиссионных центров в координатах ФН (т. е. в координатах, где по оси ординат отложена величина $\ln(I/F^2)$, а по оси абсцисс — величина $1/F$) ВАХ является прямой с отрицательным тангенсом угла наклона.

Аналогично работе [9], будем считать, что отмеченное выше различие геометрических параметров отдельных эмиссионных центров подчиняется статистическому распределению по нормальному закону. Будем для простоты считать, что все эмиссионные центры имеют одинаковую длину L и различаются радиусами кривизны r их вершин. Тогда

$$n(r) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}\sigma^2} \exp \left[-\frac{(r - r_0)^2}{2\sigma^2} \right],$$

где r_0 — математическое ожидание, а σ — среднеквадратичное отклонение радиуса для эмиссионных центров. Общее число эмиссионных центров

$$N = \int_{r_{min}}^{r_{max}} n(r) dr.$$

Очевидно из физических соображений, что $r_{min} > 0$ и $r_{max} \ll L$, а $\sigma \ll r_0$. Последнее условие вызвано необходимостью, чтобы интеграл вне допустимых границ был много меньше N . Учитывая, что площадь каждого эмиссионного центра есть $s = 2\pi r^2$, общий ток со всей поверхности катода можно представить в виде

$$I = \int J dS = \int_{r_{min}}^{r_{max}} J(r) 2\pi r^2 n(r) dr.$$

Подставляя в последнюю формулу выражение для J из формулы (2), окончательно получим

$$I = CNF^2 \exp \left[-\frac{Dr}{F} + \frac{\sigma^2}{2} \left(\frac{D}{F} \right)^2 \right], \quad (3)$$

где

$$C = \frac{2A\pi L^2}{\varphi} \exp \left(\frac{10.1}{\sqrt{\varphi}} \right), \quad D = 0.95B \frac{\varphi^{3/2}}{L}.$$

В отличие от классической формулы ФН (1), выражение (3) допускает удовлетворительную аппроксимацию экспериментальных значений ВАХ в том числе и в низковольтной области (см. рис. 3). Использование метода наименьших квадратов позволяет получить для среднеквадратичного отклонения радиуса эмиссионного центра значение $\sigma \approx 0.1r_0$. Учитывая, что по данным электронной микроскопии $r_0 \approx 5-10$ нм, это соответствует $\sigma \approx 5-10$ Å, т. е. разнице в размерах наноглеродных эмиттеров не более нескольких атомных слоев с графитоподобной структурой.

Нелинейная форма ВАХ в координатах ФН определяется величиной второго слагаемого в квадратных скобках выражения (3), которое может оказаться сравнимым по величине с первым при малых значениях поля F . Область значений токов и полей, соответствующих нелинейному участку ВАХ, достаточно мала именно в силу малости величины σ . Эта нелинейная область соответствует последовательному «включению» эмиссионных центров с меньшими коэффициентами усиления поля при увеличении приложенного напряжения. При достаточно больших полях квадратичный член в формуле (3)

становится существенно меньше линейного. Это соответствует ситуации, когда все основные эмиссионные центры уже «включены» и дают основной ток, а роль оставшихся центров с наименьшими геометрическими коэффициентами усиления поля оказывается незначительной, несмотря на то что их число может быть достаточно велико.

Результаты компьютерного моделирования процессов «включения» различных эмиссионных центров изображены на рис. 2б. При этом моделировании предполагалось, что все эмиссионные центры представляют собой тонкие проводящие цилиндрические острия с полусферической вершиной, различающиеся коэффициентами усиления поля. Задавалось случайное расположение таких острий по заданной поверхности и статистическое распределение величины β с параметрами, аналогичными рассмотренным выше. Принимая во внимание, что экспериментальные данные были получены для люминофоров с существенно нелинейной зависимостью интенсивности свечения от плотности тока, сравнение смоделированных и экспериментальных изображений на рис. 2 можно считать вполне удовлетворительным.

Сопоставление экспериментальной ВАХ с формулой (3) позволяет получить соотношение между входящими в нее в качестве параметров работой выхода и коэффициентом усиления поля:

$$\frac{\varphi^{3/2}}{\beta} = 7.4 \cdot 10^{-3} \text{ эВ}^{3/2}.$$

На рис. 4 это соотношение представлено графически. Очевидно, что крайние левая и правая части этого графика представляют физически абсурдные значения. Действительно, при $\varphi < 1$ эВ должна бы наблюдаться интенсивная термоэлектронная эмиссия уже при комнатных температурах, а значения $\beta > 1000$, соответствующие $\varphi = 4-5$ эВ, не согласуются с данными электронной микроскопии (см. [3, 4, 6-8] и рис. 1). В соответствии с полученными нами данными характерными для наноглеродных эмиттеров являются значения L от 1 до 5 мкм и r_0 от 5 до 10 нм. При этом наиболее протяженные наноглеродные образования имеют, как правило, наибольшие характерные размеры их острий. Таким образом, по нашим оценкам величина геометрического фактора β лежит в пределах от 50 до 500 [4, 8].

Соотношение (3) содержит в качестве параметра общее количество эмиссионных центров N . На рис. 5 представлены несколько кривых, полученных подстановкой в формулу (3) значений $N = 10^6, 10^8$ и 10^{13} см^{-2} , соответственно, с учетом того, что раз-

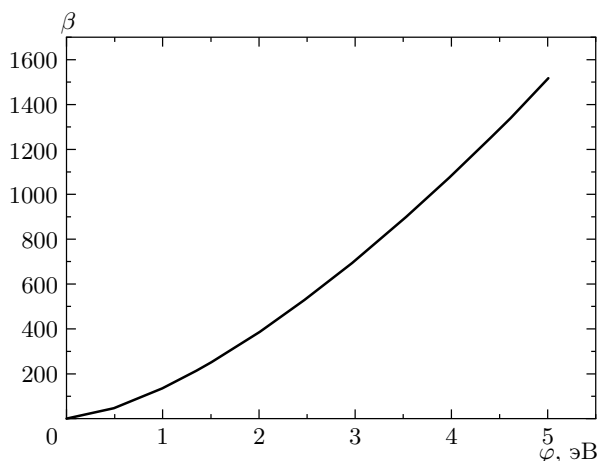


Рис. 4. Эмпирическое соотношение для работы выхода φ и коэффициента усиления поля β $\varphi^{3/2}/\beta = 7.4 \cdot 10^{-3} \text{ эВ}^{3/2}$, полученное аппроксимацией экспериментальной ВАХ теоретической зависимостью по формуле (3)

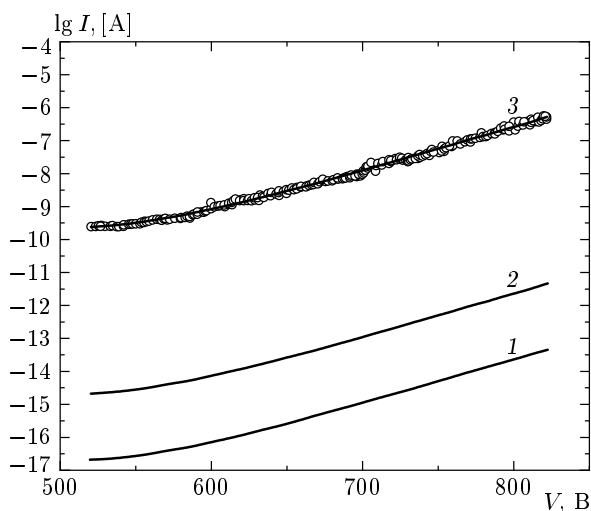


Рис. 5. ВАХ наноуглеродного катода в полулогарифмических координатах. Точками показаны экспериментальные значения. Сплошными линиями показаны теоретические кривые, построенные в соответствии с формулой (3) для различных плотностей эмиссионных центров $N = 10^6$ (1), 10^8 (2) и 10^{13} (3) см^{-2}

мер образца в этих измерениях составлял 1 см^2 . Как видно из этого рисунка, наилучшая аппроксимация наблюдается при $N = 10^{13} \text{ см}^{-2}$, что существенно отличается от оценки, сделанной нами ранее с помощью наблюдения изображений на катодолуминесцентном экране. Графики на рис. 5 показывают,

что получение такой высокой плотности эмиссионных центров ($N = 10^{13} \text{ см}^{-2}$) является следствием экспериментально наблюдаемой аномально высокой плотности эмиссионного тока. Однако при подобной плотности эмиссионных центров расстояние между ними должно составлять всего 3 нм, что меньше их характерных размеров. Данное противоречие может быть разрешено, если предположить, что эмиттирующая площадь отдельного эмиссионного центра $s \gg 2\pi r^2$. Такое предположение возможно в случае, если эмиссия электронов происходит не только с острия наноуглеродного эмиттера (например, углеродной нанотрубки или нанографитного кристаллита), но и с его боковой поверхности. В этом случае, например, для цилиндрического наноэмиттера

$$s = 2\pi r^2 + \pi r(kL),$$

где фактор k лежит в пределах от 0 до 1 и показывает, какая часть боковой поверхности эмиттирует.

Эмиссия электронов с боковой поверхности нанотрубок или других наноразмерных образований графитоподобного типа при значительно более низких по сравнению с предсказываемыми теорией Фаулера–Нордхейма напряженностях электрического поля может быть обусловлена понижением потенциального барьера для электронов, туннелирующих в вакуум. Возможность такого понижения барьера непосредственно следует из формального квантовомеханического рассмотрения туннелирования электрона через тонкий слой диэлектрика (или широкозонного полупроводника) на поверхности проводника (см., например, [1, 5, 10]). Практической реализации этого механизма в наноуглеродных эмиттерах способствуют два уникальных обстоятельства: наличие на их поверхности атомарно-тонких кластеров со свойствами широкозонного алмазоподобного материала и резкая граница раздела между диэлектрической (алмазоподобной) и проводящей (графитоподобной) фазами углеродного наноматериала [4, 8, 11, 12]. Наличие алмазоподобных кластеров, являющихся в соответствии с этой моделью эмиссионными центрами, должно приводить к тому, что поверхность наноуглеродных эмиттеров не является эквипотенциальной поверхностью. Экспериментальное подтверждение этого обстоятельства было продемонстрировано в работах, использующих *in situ* методику наблюдения за распределением электрического поля у поверхности углеродных нанотрубок в процессе эмиссии электронов (см., например, [13]). При этом относительный вклад таких кластеров в перераспределение поверхностного потенциала наноуглеродных эмиттеров составляет заметную вели-

чину только при относительно невысоких напряженностях электрического поля, соответствующих низковольтной автоэлектронной эмиссии. При увеличении приложенного напряжения полученные in-situ изображения распределения поля становятся аналогичными классическому случаю металлического острия [14].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что адекватное качественное описание ВАХ вакуумных диодов с нанокластерными автокатадами возможно в рамках классической теории Фаулера–Нордхейма с учетом статистического распределения геометрических параметров отдельных эмиссионных центров. Наблюдающееся при этом количественное несоответствие экспериментальных данных с выводами классической теории объясняется спецификой нанокластерных эмиттеров, состоящих из проводящего графитоподобного материала с алмазоподобными кластерами на поверхности. Такая гетерогенность нанокластерного эмиттера приводит к неравномерному перераспределению потенциала на его поверхности, что проявляется, в частности, в экспериментально наблюдаемом аномально низковольтном пороге для автоэлектронной эмиссии.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке INTAS (грант № 01-0254).

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Н. Добрецов, М. В. Гомоюнова, *Эмиссионная электроника*, Наука, Москва (1966).
2. R. Gomer, *Field Emission and Field Ionization*, AIP, New York (1993).
3. А. В. Елецкий, УФН **172**, 401 (2002).
4. А. Н. Образцов, А. П. Волков, А. И. Боронин, С. В. Кошечев, ЖЭТФ **120**, 970 (2001).
5. V. D. Frolov, A. V. Karabutov, S. M. Pimenov, V. I. Konov, and V. P. Ageev, *Diamond and Related Mat.* **10**, 1719 (2001).
6. A. N. Obraztsov, A. A. Zolotukhin, A. O. Ustinov, A. P. Volkov, and Yu. P. Svirko, *Carbon* **41**, 836 (2003).
7. J.-M. Bonard, H. Kind, Th. Stöckli, and L.-O. Nilsson, *Sol. St. Electr.* **45**, 893 (2001).
8. A. N. Obraztsov, I. Yu. Pavlovsky, and A. P. Volkov, *J. Vac. Sci. Technol. B* **17**, 674 (1999).
9. J. D. Levine, *J. Vac. Sci. Technol. B* **13**, 553 (1995).
10. V. T. Binh and Ch. Adessi, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 864 (2000).
11. А. Н. Образцов, А. П. Волков, И. Ю. Павловский, Письма в ЖЭТФ **68**, 56 (1998).
12. А. Н. Образцов, А. П. Волков, И. Ю. Павловский, А. Л. Чувилин, Н. А. Рудина, В. Л. Кузнецов, Письма в ЖЭТФ **69**, 381 (1999).
13. Z. L. Wang, R. P. Gao, W. A. de Heer, and P. Poncharal, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 856 (2002).
14. J. Cumings, A. Zettl, M. R. McCaetney, and J. C. H. Spence, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 056804-1 (2002).