

02;11;12

Холодная эмиссия горячих электронов

© А.В. Разин, В.Ф. Харламов

Орловский государственный технический университет,
302020 Орел, Россия
e-mail: kharl@ostu.ru

(Поступило в Редакцию 11 июля 2005 г.)

Исследована математическая модель, описывающая туннельный ток электронов с поверхности металла, столкновения атомных частиц с которой вызывают электронное возбуждение твердого тела.

PACS: 79.90.+b

Введение

При столкновении атома или молекулы газа с поверхностью твердого тела в результате образования или переключения химических связей выделяется энергия порядка 1 eV. Процессы стабилизации возникших химических связей путем рассеяния выделившейся энергии играют важную роль в гетерогенных явлениях (рост нанотрубок, наночастиц и кристаллов, формирование нанокомпозитов, эпитаксия, катализ, плазменная обработка материалов и т.д.). Релаксация возбужденных химических связей на поверхности обусловлена генерацией фононов или возникновением электронно-возбужденных состояний в твердом теле. Поскольку энерговыделение (~ 1 eV) значительно превышает энергию даже наиболее высокочастотных фононов ($\sim 10^{-2}$ eV), электронная аккомодация может успешно конкурировать с фононной. Например, на поверхности металлов релаксация адсорбционной связи [1] и молекул, находящихся на первом колебательном уровне [2,3], происходит посредством преимущественной генерации в металле электронно-дырочных пар, а не фононов. В этом случае электронный канал релаксации колебательной энергии возникает за счет взаимодействия электромагнитного поля диполя (квадруполя) возбужденной химической связи с электронами кристалла.

По отношению к большинству гетерогенных химических реакций металлические катализаторы более активны, чем неметаллы, что может быть обусловлено участием электронов проводимости в стабилизации молекул промежуточных веществ или продукта [1–4]. Однако роль электронной аккомодации в ускорении гетерогенных химических процессов металлами изучена слабо, поскольку методы контроля за электронным возбуждением металлов в ходе гетерогенных процессов не развиты.

Установлено, что при электронном возбуждении поверхности металлов или полупроводников атомарным водородом наблюдается стимулированная электрическим полем эмиссия электронов [5]. В качестве примера влияния атомов H на холодную эмиссию электронов на рис. 1 представлены вольт-амперные характеристики туннельного тока между поверхностью кальция и иглой, изготовленной из меди, помещенных в среду молекулярного водорода (кривая 1) или атомно-молекулярную

смесь водорода (кривая 2). Этот эффект может быть использован для развития методов сканирующей туннельной спектроскопии и микроскопии [5]. Наблюдается эмиссия возбужденных в ходе гетерогенной реакции $H + H \rightarrow H_2$ электронов из металла в полупроводник [6]. Изучение эффектов эмиссии горячих электронов через межфазные границы металл–газ и металл–полупроводник дает информацию о механизме электронной аккомодации в ходе гетерогенных процессов.

Теоретический анализ

Будем считать, что над поверхностью металла расположена металлическая игла, ось которой перпендикулярна поверхности. Пусть при приложении электрического напряжения между иглой (анодом) и металлом (катодом) возникает туннельный ток электронов. Электронное возбуждение поверхности металла приводит к росту туннельного тока. Цель настоящей работы состоит в вычислении тока холодной эмиссии горячих электронов в зависимости от энергии возбужденных электронов, напряжения между иглой и металлом и температуры.

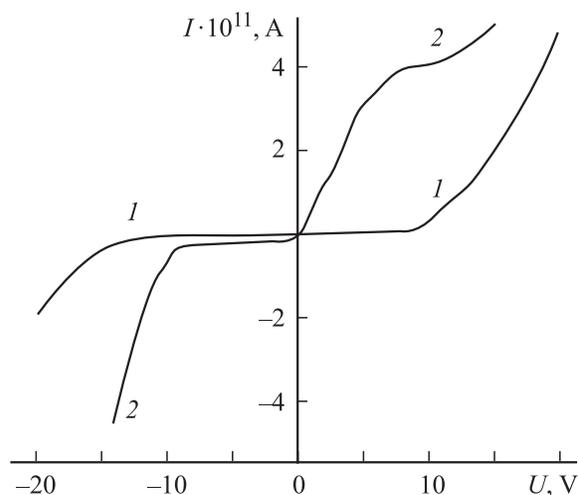


Рис. 1. Зависимость силы туннельного тока электронов с поверхности кальция ($U > 0$) или иглы, изготовленной из меди ($U < 0$), от приложенного между ними электрического напряжения $d_0 = 2 \mu\text{m}$, $T = 295$ К (данные М.В. Кубышкиной).

При этом распределение возбужденных электронов по энергии не вычисляется, а постулируется.

Плотность тока автоэлектронной эмиссии с поверхности металла можно представить в виде выражения [7]

$$j = \frac{2e}{h^3} \int f(\varepsilon) D(\varepsilon_z) \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_z} d^3 p, \quad (1)$$

где e — заряд электрона; h — постоянная Планка; $f(\varepsilon)$ — функция распределения электронов по энергиям; $D(\varepsilon_z)$ — вероятность туннельного прохождения электрона сквозь потенциальный барьер на межфазной границе; ε_z — часть кинетической энергии электрона, определяемая z -компонентой импульса p , направленной к поверхности металла. Используем выражение (1) для описания автоэлектронной эмиссии возбужденных электронов.

В металлах основным механизмом установления равновесия в широком диапазоне температур является взаимодействие электронов проводимости с фононами [8]. Поэтому будем считать, что возбужденными электронами в металле являются „первичные“ электроны, получившие энергию от атомных частиц при их взаимодействии с поверхностью твердого тела. Представим функцию распределения в виде

$$f(\varepsilon) = f_0(\varepsilon) + g(\varepsilon), \quad (2)$$

где $f_0(\varepsilon)$ — функция распределения электронов с энергией $0 < \varepsilon \lesssim \varepsilon_f$; ε_f — кинетическая энергия электрона на уровне Ферми; $g(\varepsilon)$ — функция распределения возбужденных электронов с энергией, сравнимой с глубиной потенциальной ямы металла $F = \varepsilon_f + A$, где A — работа выхода поверхности. Подставив выражение (2) в (1), получим: $j = j_0 + j_g$, где j_0 , j_g — токи соответственно равновесных и возбужденных электронов.

Используя теорему о среднем, можно написать

$$j_g = \frac{2e}{h^3} \int g(\varepsilon) D(\varepsilon_z) \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_z} d^3 p = \frac{2e\bar{D}}{h^3} \int g(\varepsilon) \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_z} d^3 p, \quad (3)$$

где \bar{D} — среднее значение величины $D(\varepsilon_z)$. Если в выражении (3) примем $D(\varepsilon_z) = 1$, то получим предельное значение плотности тока автоэлектронной эмиссии возбужденных электронов

$$j_{gm} = \frac{2e}{h^3} \int g(\varepsilon) \frac{\partial \varepsilon}{\partial p} d^3 p. \quad (4)$$

С другой стороны,

$$j_{gm} = e\eta J, \quad (5)$$

где J — скорость гетерогенной реакции, сопровождающейся электронным возбуждением поверхности металла; η — вероятность передачи энергии электрону, сталкивающемуся с поверхностью, в элементарном акте релаксации возникшей на поверхности химической связи. Используя выражения (3)–(5), находим

$$j_g = e\eta J \bar{D} = \frac{e\eta J \int g(\varepsilon) D(\varepsilon_z) \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_z} d^3 p}{\int g(\varepsilon) \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_z} d^3 p}.$$

Учитывая возможность надбарьерного прохождения электронов и пренебрегая надбарьерным отражением, окончательно получаем

$$j_g = \frac{e\eta J \int_0^{\infty} \left[\int_0^{p_z^*} g(\varepsilon) D(\varepsilon_z) \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_z} dp_z + \int_{p_z^*}^{\infty} g(\varepsilon) \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_z} dp_z \right] p_s dp_s}{\int_0^{\infty} \int_0^{\infty} g(\varepsilon) \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_z} p_s dp_s dp_z}, \quad (6)$$

где $p_s = (p_x^2 + p_y^2)^{1/2}$; $p_z^* = [2m(\varepsilon_f + A - \delta A)]^{1/2}$; δA — уменьшение работы выхода при наложении внешнего электрического поля; m — масса электрона.

Определение функции $g(\varepsilon)$ связано с необходимостью решать квантово-механическую задачу для конкретной системы. Можно допустить, что при столкновении молекул газа с поверхностью твердого тела возникшие химические связи ориентированы относительно поверхности, из-за чего релаксация возбужденных химических связей вследствие электронной аккомодации приводит к определенной ориентации импульсов возбужденных электронов, и поток горячих электронов неизотропен. Полагая, что в этом случае движение горячих электронов в направлении нормали к поверхности не зависит от их движения в плоскости поверхности, примем: $g(\varepsilon) = g_s(p_s^2)G(\varepsilon_z)$. В этом случае выражение (6) приобретает вид

$$j_g = \frac{e\eta J \left[\int_0^{p_z^*} G(\varepsilon_z) D(\varepsilon_z) \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_z} dp_z + \int_{p_z^*}^{\infty} G(\varepsilon_z) \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_z} dp_z \right]}{\int_0^{\infty} G(\varepsilon_z) \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_z} dp_z}. \quad (7)$$

С целью установления влияния вида функции $G(\varepsilon_z)$ ($\varepsilon_z \sim F$) на плотность тока j_g автоэлектронной эмиссии возбужденных электронов рассмотрим две модели:

$$G(\varepsilon_z) = \exp \left[-\frac{(\varepsilon_z - \varepsilon_1)^2}{2\sigma^2} \right], \quad (8)$$

$$G(\varepsilon_z) = \frac{1}{\exp \left(\frac{\varepsilon_z - \varepsilon_1}{kT} \right) + 1}, \quad (9)$$

где $\varepsilon_1 = \varepsilon_f + \varepsilon_g$; ε_g — среднее значение дополнительной энергии, получаемой электронами от атомных частиц, взаимодействующих с поверхностью; σ — среднее квадратичное отклонение; k — постоянная Больцмана; T — температура металла. Согласно модели (8), дополнительную энергию от атомных частиц получают только те электроны, энергия которых в первоначальном состоянии близка к энергии Ферми ε_f . В модели (9) считается, что с равной вероятностью происходит возбуждение электронов, занимающих различные состояния в валентной зоне металла, при этом возникают электронно-дырочные пары. Выражениям (8), (9) соответствует предположение о том, что после рассеяния на фононах горячие электроны термализованы и не дают вклад в величину j_g .

Коэффициент $D(\varepsilon_z)$ в формулах (1) и (6) можно вычислить, используя полуклассический метод Миллера-Гуда [9]:

$$D(\varepsilon_z) = \exp \left[-\frac{4(2m)^{1/2}}{3eE\hbar} (F - \varepsilon_z)^{3/2} \vartheta \left(\frac{\delta A}{F - \varepsilon_z} \right) \right], \quad (10)$$

где E — напряженность внешнего электрического поля. Функция Нордгейма $\vartheta \left(\frac{\delta A}{F - \varepsilon_z} \right)$ табулирована, при этом можно использовать приближенное равенство, полученное с помощью метода наименьших квадратов [9]:

$$\vartheta \left(\frac{\delta A}{F - \varepsilon_z} \right) \approx 0.95 - 1.03 \left(\frac{\delta A}{F - \varepsilon_z} \right)^2.$$

Уменьшение работы выхода при наложении внешнего электрического поля равно [7]

$$\delta A = \frac{e^{3/2}}{2} \left(\frac{E}{\pi \varepsilon_0} \right)^{1/2}, \quad (11)$$

где ε_0 — электрическая постоянная.

Плотность тока j_g автоэлектронной эмиссии возбужденных электронов ($j_g \gg j_0$) определялась численно с использованием системы компьютерной математики Maple с помощью выражения (7), в котором величина $G(\varepsilon_z)$ определена равенством (8) или (9). Использовались значения: $J = 10^{17} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $\eta = \eta_{\max} = 0.5$ (половина получающих энергию электронов сталкивается с поверхностью металла, половина удаляется от нее). В качестве материала катода выбран кальций. Работа выхода этого металла $A = 2.8 \text{ eV}$, энергия Ферми $\varepsilon_f = 2.97 \text{ eV}$ [10,11]. Величина σ в формуле (8) считалась равной средней энергии, получаемой электронами от кристаллической решетки: $\sigma = 3kT/2$. Напряженность поля в выражениях (10) и (11) определялась по формуле $E = U/d$, где U — приложенное электрическое напряжение между катодом и анодом; d — расстояние от острия иглы до точки на поверхности плоского металлического катода: $d = (r^2 + d_0^2)^{1/2}$, где d_0 — расстояние между острием иглы и металлом; r — расстояние от точки проекции острия на поверхность металла до точки катода, в которой определяется плотность тока j_g . При этом расстояние между острием иглы и металлом считалось большим по сравнению с радиусом кривизны острия иглы. Эмиссионный ток с поверхности металла определяли численно с помощью выражения

$$I = 2\pi \int_0^R j_g(r) r dr, \quad (12)$$

где $R = 1 \text{ cm}$ (характерный размер образцов в опытах). При вычислении эмиссионного тока варьировали одну из величин: среднее значение энергии ε_g , получаемой электронами от атомных частиц; электрическое напряжение, приложенное между иглой и катодом; расстояние между острием иглы и катодом, при этом остальные параметры оставались неизменными.

Если электроны распределены по энергиям в соответствии с выражением (8), то ток эмиссии меньше, чем в случае распределения (9) (рис. 2–4). Это обстоятельство связано с наличием относительно большого „хвоста“ в области энергий $\varepsilon > \varepsilon_g$ в случае распределения (9). Благодаря наличию „хвоста“ надбарьерное прохождение электронов доминирует над туннелированием, что сказывается на величине эмиссионного тока, а также на форме кривых $I(U)$, $I(d_0)$, $I(\varepsilon_g)$ — они более плавные, чем в случае распределения (8). При $\varepsilon_g \gtrsim 2,5 \text{ eV}$, $U < 10 \text{ V}$ и расстоянии между иглой и катодом $d_0 \gtrsim 2 \mu\text{m}$ основной вклад в эмиссионный ток в случае распределений (8) и (9) дает надбарьерное прохождение горячих электронов (второе слагаемое в выражении (7) значительно больше, чем первое, описывающее туннелирование электронов сквозь поверхностный барьер).

Из сравнения экспериментальных результатов (рис. 1) и результатов вычислений (рис. 2–4) следует, что возбужденные состояния в кальции, возникшие в результате протекания на поверхности металла реакции $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$, лучше описывает распределение (8), чем (9), при этом для средней энергии, получаемой поверхностными электронами от рекомбинирующих на поверхности атомов водорода, получаем оценку $\varepsilon_g \approx 2.6 \text{ eV}$.

Была вычислена сила эмиссионного тока при различных температурах катода. Оказалось, что на температурном интервале $100 \leq T \leq 500 \text{ K}$ при постоянных параметрах $d_0 = 2 \mu\text{m}$, $\varepsilon_g = 2.5 \text{ eV}$ в случае распределений (8) и (9) сила тока монотонно возрастает с ростом температуры, при этом производная dI/dT монотонно уменьшается с ростом T . Рост эмиссионно-

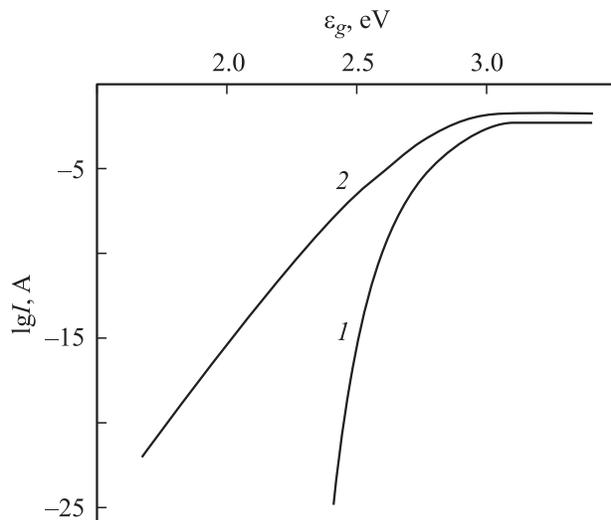


Рис. 2. Зависимость силы тока холодной эмиссии горячих электронов с поверхности кальция от величины ε_g дополнительной энергии, получаемой электронами от атомных частиц газа, в случае распределения возбужденных электронов по энергиям: кривая 1 — формула (8); 2 — формула (9). $T = 300 \text{ K}$, $U = 10 \text{ V}$, $d_0 = 2 \mu\text{m}$.

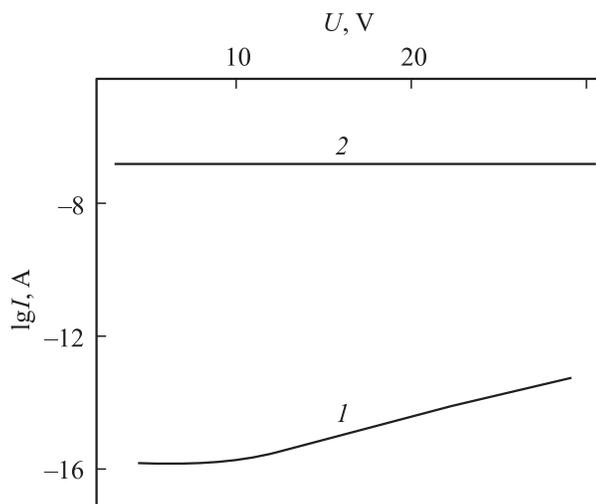


Рис. 3. Зависимость силы тока холодной эмиссии горячих электронов с поверхности кальция от электрического напряжения, приложенного между иглой и катодом, в случае распределения возбужденных электронов по энергиям: кривая 1 — формула (8); 2 — формула (9). $T = 300$ К, $\varepsilon_g = 2.5$ eV; $d_0 = 2$ μ m.

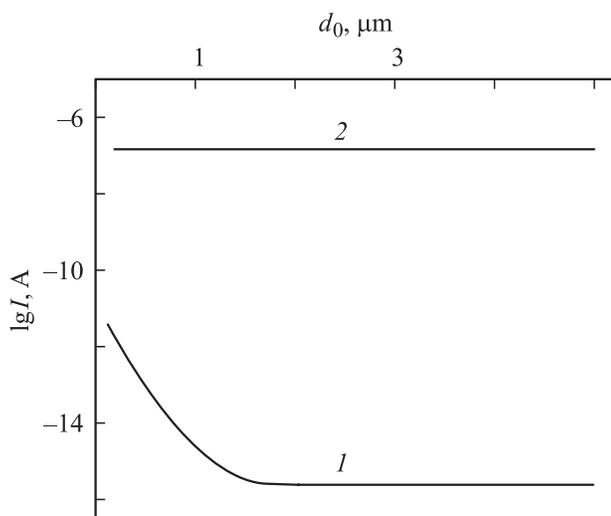


Рис. 4. Зависимость силы тока холодной эмиссии горячих электронов с поверхности кальция от расстояния между острием иглы и поверхностью катода в случае распределения возбужденных электронов по энергиям: кривая 1 — формула (8); 2 — формула (9). $\varepsilon_g = 2.5$ eV; $U = 10$ В, $T = 300$ К.

го тока с ростом температуры соответствует экспериментальным данным, согласно которым при электронном возбуждении кальция атомарным водородом при увеличении температуры ($295 \leq T \leq 500$ К) наблюдается быстрый рост тока эмиссии электронов, измеренного в слабых электрических полях напряженностью $E \sim 10$ В см⁻¹ [12].

Заключение

Получено выражение (6), описывающее плотность тока холодной эмиссии горячих электронов с поверхности твердого тела в условиях электронного возбуждения этой поверхности. На примере плоского катода из кальция численными методами исследовано влияние на силу тока холодной эмиссии горячих электронов следующих величин: распределения возбужденных электронов по энергиям; средней энергии, получаемой электронами твердого тела от внешнего источника энергии; электрического напряжения, приложенного между иглой-анодом и катодом; расстояния между острием иглы и катодом (рис. 2–4), а также температуры катода.

Согласно полученным результатам, уменьшая зазор между острием иглы и поверхностью катода, как правило, можно обеспечить выполнение условий для доминирования туннельной составляющей тока эмиссии горячих электронов над составляющей тока, обусловленной надбарьерным прохождением электронов. В этом случае становится оправданным применение методов сканирующей туннельной спектроскопии и сканирующей туннельной микроскопии в условиях электронного возбуждения поверхности плоского катода [5]. В противном случае при изучении возбужденной поверхности применение этих методов бессодержательно, поскольку их пространственное разрешение оказывается соизмеримым с размерами плоского катода (~ 1 см).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 05-03-96403).

Список литературы

- [1] Brenig W. // Z. Phys. 1976. Vol. B23. N 3. P. 361–367.
- [2] Кожушнер М.А., Кустарев В.Г., Шуб Б.Р. // ДАН СССР. 1977. Т. 237. № 7. С. 871–876.
- [3] Persson B.N. // Solid. State Commun. 1978. Vol. 27. N 4. P. 417–426.
- [4] Харламов В.Ф. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 3. С. 297–306.
- [5] Харламов В.Ф., Седов А.В., Ромашин С.Н. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 18. С. 1–8.
- [6] Харламов В.Ф., Ромашин С.Н., Седов А.В. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 17. С. 48–54.
- [7] Фишер Р., Нойман Х. Автоэлектронная эмиссия полупроводников. М.: Наука, 1971. С. 14–16.
- [8] Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. С. 413.
- [9] Neumann H. // Acta Phys. Polon. 1969. V. 35. N 5. P. 487–494.
- [10] Таблицы физических величин. Справочник. М.: Атомиздат, 1976. С. 444.
- [11] Киттель Ч. Элементарная физика твердого тела. М.: Наука, 1965. С. 113–129.
- [12] Харламов В.Ф. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 4. С. 946–950.