

06;11;12

Определение разности температур в углеродных наноструктурах при полевой эмиссии

© К.В. Рейх,¹ Е.Д. Эйдельман,^{2,3} А.Я. Вуль²¹ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, 195251 Санкт-Петербург, Россия² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия³ Санкт-Петербургская химико-фармацевтическая академия, 197376 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: eidelman@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 5 октября 2006 г.)

Показано, что при полевой эмиссии электронов из наноразмерных углеродных структур существует достаточно большая разность температур между эмиссионной поверхностью и подложкой. Это позволяет объяснить малые эффективные работы выхода электронов при полевой эмиссии из таких структур.

PACS: 79.70.+q

Введение

Углеродные наноструктуры (УНС) обладают уникальными свойствами. Необходимые для наблюдения полевой эмиссии из этих структур приложенные внешние электрические поля малы по сравнению с полями, необходимыми для получения полевой эмиссии из металлов. Этот факт лежит в основе интенсивных исследований последних лет, направленных на создание нового типа автоэлектронных катодов для вакуумной электроники [1]. Одна из причин, препятствующая успешному решению этой задачи, заключается в том, что непонятна природа этого явления. Ранее в [2] было показано, что эмиссия электронов происходит из локализованных на поверхности УНС, алмазоподобных пленок, областей — эмиссионных центров. Однако какими свойствами должен обладать участок пленки, чтобы стать таким эмиссионным центром, остается неясным.

Ответ на этот вопрос должна дать теория полевой эмиссии из УНС.

Недавно была предложена модель, объясняющая полевую эмиссию на основе увлечения электронов баллистическими фононами [2,3] и соответственно присутствием в эмиссионном центре внутреннего термоэлектрического поля. Гипотеза основана на идее, что эмиссионный центр представляет собой область графитоподобного материала, в которой атомы углерода находятся в sp^2 гибридованном состоянии, находящаяся в контакте с алмазоподобной областью, в которой атомы углерода находятся в sp^3 гибридованном состоянии. Термоэлектрический эффект возникает из-за разности температур на границах эмиссионного центра — sp^2 -области. Прямые измерения [4] показывают, что граница эмиссионного центра с вакуумом нагрета до 2000 К. Казалось бы, при малых размерах эмиссионного центра (менее 10 nm) разности температур на его границах не будет, однако это не так.

В данной работе на основе экспериментальных данных по измерениям распределения эмитированных электронов по энергии (РЭЭЭ) из УНС [5] показано, что необходимая для эффекта увлечения разность температур действительно возникает.

Видимо, условия теплоотвода в sp^2 -области из-за близости sp^2 и sp^3 гибридованных областей таковы, что разность температур существует несмотря на малость их размеров. Следует ожидать, что значения кинетических коэффициентов, характерные для макроскопических образцов, могут существенно отличаться от значений тех же коэффициентов для нанокластеров, которые являются эмиссионными центрами.

В [5] исследовалась полевая эмиссия электронов из алмазоподобной пленки, нанесенной на вольфрамовую подложку.

Определение разности температур из экспериментальных данных [5], проведенное далее, основывается только на одном предположении — эмиссионный центр находится на поверхности УНС. Результат, состоящий в том, что на границах sp^2 -области возникает разность температур в несколько сотен градусов, не зависит от выбора модели для объяснения малой работы выхода.

Анализ данных [5] начнем с выражения для энергетического спектра эмиссионного тока.

Распределение эмитированных электронов по энергии

Как известно [6], плотность эмиссионного тока j при нулевой температуре во внешнем электрическом поле напряженностью E задается формулой Фаулера–Нордгейма (ФН):

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

где постоянные a и B выражаются через массу m и заряд e электрона, постоянную Планка h и работу выхода φ ,

$$a = \frac{e^3}{8\pi h\varphi}; \quad B = \frac{8\pi}{3} \frac{\sqrt{2m}}{h} \frac{\varphi^{3/2}}{e}. \quad (2)$$

Экспериментальные зависимости $j(E)$ не несут полной информации о структуре эмиссионного центра. Более полную информацию дает зависимость $P(\varepsilon) = dj(\varepsilon)/d\varepsilon$ — распределение плотности тока эмиссии по энергии ε (РЭЭЭ). Так, из модели ФН следует, что РЭЭЭ должно иметь острый пик вблизи энергии Ферми [6]. Коэффициент прохождения потенциального барьера для таких электронов максимален. По ширине этого пика можно судить и о температуре эмитирующей поверхности. Действительно, формула (1) получена при нулевой температуре, когда температурного уширения РЭЭЭ нет. При конечной температуре T всегда есть электроны с энергией ε , большей энергии Ферми ε_F , коэффициент прохождения для которых существенно больше, чем для электронов на уровне Ферми.

Формулу для описания РЭЭЭ можно получить тем же способом, что и формулу ФН [7]

$$P(\varepsilon) = A \frac{e^{\Delta/\delta}}{1 + e^{\Delta/kT}}, \quad (3)$$

$\Delta = \varepsilon - \varepsilon_F$; δ — параметр, связанный с прозрачностью барьера, k — постоянная Больцмана. В [7] показано, что

$$\delta = \frac{1}{2} \hbar e (2m)^{-1/2} \frac{E}{\varphi^{1/2}}. \quad (4)$$

При выводе формулы (3) учитывались два обстоятельства. Во-первых, функция распределения электронов Ферми–Дирака приводит к появлению в (3) знаменателя. Во-вторых, и в подложке, и в пленке есть электроны с энергией, большей энергии Ферми. Последнее обстоятельство можно учесть заменой в показателе экспоненты формулы (1) работы выхода и равной ей по величине энергии Ферми ε_F (отсчитанной от уровня энергии вакуума) на энергию электрона ε .

Форма записи выражения для эмиссионного тока позволяет в коэффициент A включить эффективную работу выхода, а в поправочную экспоненту — отклонение энергии эмитированных электронов $\Delta = \varepsilon - \varepsilon_F$ от энергии Ферми. В коэффициенте A затем может быть учтено уменьшение работы выхода, например, из-за термоэлектрического эффекта [2,3]. В параметре δ свойства той или иной модели уже не должны приниматься во внимание, и работа выхода оказывается равной величине энергии, на которую приходится максимум пика РЭЭЭ.

Эмиссионные свойства УНС

Для различных типов нанокристаллических структур определенная из сопоставления расчета по формуле (1) и экспериментальных данных эффективная работа выхода

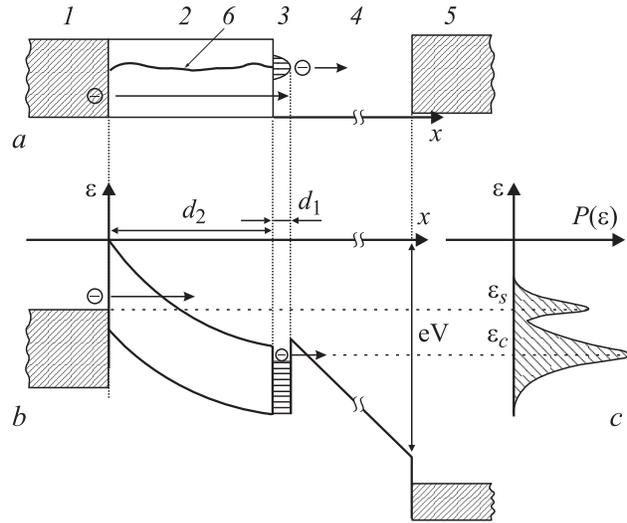


Рис. 1. Схема эмитирующей системы (а), энергетическая диаграмма (б) и распределение эмитированных электронов по энергии — РЭЭЭ (с). а — подложка (катод) (1), пленка (2), эмиссионный центр (3), вакуумный промежуток (4), анод (анализатор) (5), проводящий канал — sp^2 гибридная область (6). Электрон может попасть на анод либо через пленку (2), либо через эмиссионный центр (3). б — d_1 , d_2 — толщина пленки и размер эмиссионного центра, V — приложенное напряжение; с — ε_s — сумма энергии Ферми материала эмиссионного центра и энергии, необходимой для прохождения электрона через пленку (2) по sp^2 гибридным областям (6). Отсчет энергии производится от энергии вакуума.

находится в пределах от 0.01 до 0.4 eV [3]. Эти значения много меньше работы выхода из sp^2 -области или работы выхода из материала металлической подложки.

Ясно, что для достаточно тонких пленок эмиссия электронов должна идти не только из эмиссионного центра (размер d_1) с поверхности пленки, но и с поверхности подложки (рис. 1). Два пика в РЭЭЭ соответствуют двум различным путям прохождения электронов из катода до анода (анализатора РЭЭЭ). В первом случае (там, где в УНС пленке нет sp^2 -областей) электроны из металлической подложки туннелируют через потенциальный барьер на границе металл–пленка. Длина свободного пробега таких электронов порядка или больше толщины пленки d_2 , поэтому туннелировавший электрон может диффундировать через пленку. Именно такие электроны и образуют в РЭЭЭ пик при энергиях вблизи энергии Ферми металла подложки ε_s , $\varepsilon_s = 4.5$ eV (подложка из вольфрама). Второй пик образуют электроны, вышедшие из эмиссионных центров. Они туннелируют с поверхности эмиссионного центра в вакуум с энергиями ε_c . Энергию этих электронов можно представить состоящей из двух слагаемых. В первое входит энергия, необходимая электрону для перехода от подложки до эмиссионного центра. Как видно из рис. 2, пик на РЭЭЭ спектрах для таких электронов зависит от приложенного поля, что объясняется в [5] дополнительным падением напряжения

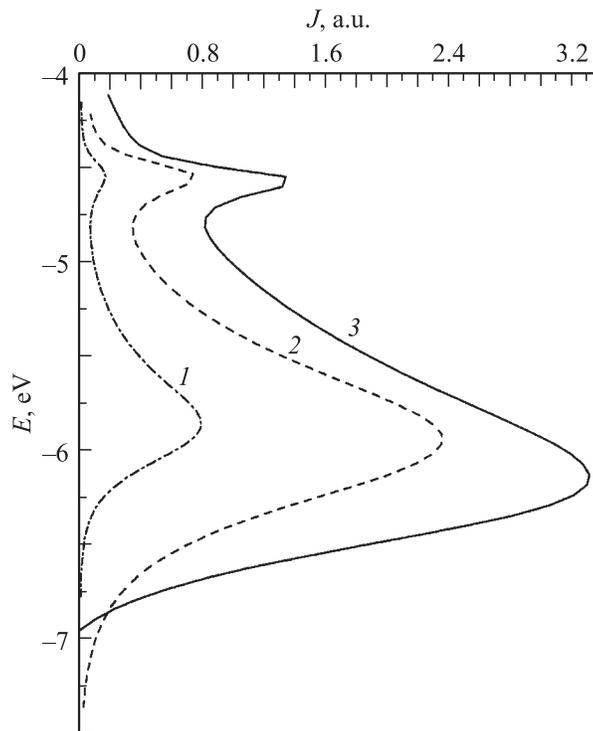


Рис. 2. Расчетные спектры распределения эмитированных электронов по энергии, полученные по аппроксимирующей формуле (5) с параметрами, приведенными в таблице. Параметры оптимизировались из условия лучшего совпадения с данными [4]. 1–3 соответствуют РЭЭЭ при разных приложенных напряжениях V .

на толщине пленки. Во второе слагаемое ϵ_c входит энергия Ферми электронов эмиссионного центра. Из экспериментальных данных (рис. 2) видно, что ϵ_c лежит около 6 eV. Эти электроны составляют основную часть эмиссионного тока, о чем свидетельствуют площади соответствующих пиков РЭЭЭ.

Разность температур при полевой эмиссии

Как отмечалось выше, наблюдаемая температура эмитирующей поверхности велика [4]. Из данных, приведенных в [8], можно заключить, что в то время как на эмитирующей поверхности происходит сильный разогрев, подложка имеет существенно меньшую температуру. Однако прямых измерений разницы температур между подложкой и эмитирующим центром не приводится.

Приведенное выше рассмотрение позволяет рассчитать эту разницу температур из данных рис. 2.

Будем аппроксимировать кривую суммой выражений, имеющих вид (3):

$$P(\epsilon) = A_s \frac{e^{\Delta_s/\delta_s}}{1 + e^{\Delta_s/kT_s}} + A_c \frac{e^{\Delta_c/\delta_c}}{1 + e^{\Delta_c/kT_c}}. \quad (5)$$

Индексами s и c отмечены величины, относящиеся к подложке и эмиссионному центру соответственно.

Коэффициенты A_c, A_s задают высоты каждого из пиков РЭЭЭ. Из этих расчетов были получены две температуры — эмитирующей поверхности и подложки. В проведенном анализе разделены вклады, определяемые моделью эмиссионного центра (модель влияет только на коэффициенты A_c, A_s) и зависящие только от энергий эмитированных электронов (δ_c и δ_s).

Заметим, что разность $\Delta_c = \epsilon - \epsilon_c$ существенна, в то время как $\Delta_s = \epsilon - \epsilon_s$ мало, что видно из полуширин максимумов на рис. 2. Параметры аппроксимирующей формулы (5), при которых расчеты наилучшим образом соответствуют экспериментальным данным [4], приведены в таблице. Разница температур составит $\Delta T \approx 1000$ К при разумных значениях напряженности $10^8 - 10^9$ V/m и энергиях ϵ_s и ϵ_c , характерных для материала подложки и эмиссионного центра соответственно.

Номер кривой	Напряжение V , kV	Энергия ϵ_c , eV	δ_c , eV	δ_s , eV	T_c , К	T_s , К	ΔT , К
1	2.4	-5.8	0.13	0.1	980	300	680
2	2.5	-6	0.26	0.1	1600	350	1250
3	2.6	-6.1	0.19	0.08	1600	290	1310

Градиент температур в эмиссионном центре лежит в основе модели, приводящей к снижению эффективной работы выхода из-за термоэлектрического эффекта [2,3]. Расчетные спектры РЭЭЭ на рис. 2 соответствуют пленке толщиной менее $d_2 = 100$ nm [4]. Таким образом, экспериментально наблюдается разность температур ΔT на длине менее $d_1 + d_2$. Из рис. 2 легко оценить разность температур ΔT_c на толщине d_1 . С учетом разной теплопроводности графита χ_1 и алмаза χ_2 ($\chi_2/\chi_1 = 20$) получим

$$\Delta T_c = \frac{\Delta T d_1}{(d_2 \frac{\chi_1}{\chi_2} + d_1)}. \quad (6)$$

Разность температур в таком эмиссионном центре составит сотни градусов, что и предполагалось в [2,3]. Как показано в [3], этого значения разности температур вполне достаточно для объяснения экспериментальных зависимостей тока полевой эмиссии от внешнего поля из наноуглеродных структур.

Выводы

На основании анализа экспериментальных данных распределения эмитированных электронов по энергии показано, что на границах эмиссионного центра на поверхности наноуглеродной пленки при полевой эмиссии существует разность температур в несколько сотен градусов. Наличие этой разности температур не зависит от выбора модели эмиссионного центра. Полученная разность температур достаточна для объяснения малых эффективных работ выхода электронов из наноуглеродных структур при полевой эмиссии в модели термоэлектрического эффекта.

Авторы благодарны В.Г. Павлову за обсуждение работы.

Работа поддерживалась ФАНИ проект НШ-9085.206.2 (контракт № 2.06-РИ-112.0/001/043).

Список литературы

- [1] *Robertson J.* // Thin Solid Film. 1997. Vol. 296. P. 61–65.
- [2] *Dideykin A.T., Eidelman E.D., Vul' A.Y.* // Solid State Commun. 2003. Vol. 126. P. 495–498.
- [3] *Vult A.Ya., Eidelman E.D., Dideikin A.T.* Thermoelectric effect in field electron emission from nanocarbon. Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond. N.Y.: Springer, 2005. Vol. 192. P. 383.
- [4] *Purcell S.T., Vinsent P., Journet C., and Vu Thien Binh.* // Phys. Rev. Lett. 2002. Vol. 88. N 10. P. 105 502–(1–4).
- [5] *Pshenichnyuk S.A., Yumaguzin Yu.M.* // Diamond and Related Materials. 2004. Vol. 13. P. 125–132.
- [6] *Fowler R.H., Nordheim L.* // Proc. Royal Society London. Ser. A. 1928. Vol. 119. P. 173–181.
- [7] *Charbonnier F.M., Strayer R.W., Swanson L.W., and Martin E.E.* // Phys. Rev. Lett. 1964. Vol. 13. N 13. P. 397–401.
- [8] *Saito Y.* // Diamond and Related Materials. 2005. Vol. 14. P. 1843–1847.