

DOI: <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2022.12.9>

УДК: 621.389

ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА ПРИ ХОЛОДНОЙ ПОЛЕВОЙ ЭМИССИИ С КАТОДОВ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

З.Я. Косаковская¹, С.В. фон Гратовски¹, В.В. Коледов¹, В.Г. Шавров¹,
А.М. Смолевич¹, А.П. Орлов¹, Jun-Ge Liang^{2,3}

¹ ИРЭ им. Котельникова РАН, 125009, Россия, Москва, ул. Моховая, д. 11, стр. 7

² Engineering Research Center of IoT Technology Applications (Ministry of Education),
Department of Electronic Engineering, Jiangnan University, 214122, China, Wuxi

³ School of Electronic Science and Engineering, Collaborative Innovation Center of Advanced
Microstructures, Nanjing University, 210093, China, Nanjing

Статья поступила в редакцию 30 декабря 2022 г.

Аннотация. Изучалась проводимость эмиттерного участка цепи нанодиода с эмиттером из индивидуальной закрытой углеродной нанотрубки (УНТ) и массивов закрытых УНТ. Наблюдались высокие значения холодной полевой эмиссии, а также нелинейность и аномалии вольт-амперной характеристики (ВАХ), проявляющиеся в виде пиков при малых и больших значениях тока. Пики на ВАХ обладают отчетливыми областями отрицательной дифференциальной проводимости. Аномально высокие токи на ВАХ холодной полевой эмиссии электронов с наноэмиттера из закрытых УНТ могут быть связаны с резким увеличением плотности состояний электронов при энергиях вблизи особенности Ван Хофа.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки (УНТ), холодная полевая эмиссия электронов, закон Фаулера-Нордгейма (Ф-Н), вольт-амперная характеристика, ВАХ, острые катоды, отрицательная дифференциальная проводимость, особенности Ван Хофа

Финансирование: Работа выполнена в рамках госзадания при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), Грант № 20-07-01062\22.

Автор для переписки: фон Гратовски Светлана Вячеславовна, svetlana.gratowski@yandex.ru

Введение

Экспериментально углеродные нанотрубки (УНТ) были обнаружены в 1991 году японским ученым Иижимой (Iijima) [1] и практически одновременно и независимо российскими учеными Л.А. Чернозатонским и З.Я. Косаковской [2,3]. Вначале были открыты многослойные углеродные нанотрубки (МСУНТ). Существование однослойных углеродных нанотрубок (ОСУНТ) было доказано в 1993 году [4,5]. Холодная полевая эмиссия (ХПЭ) из углеродных нанотрубок впервые была открыта авторами работы [6]. Это явление очень интересно с точки зрения фундаментальной науки, и вызывает постоянный интерес исследователей [7-11]. ХПЭ из УНТ позволяет изучать особенности работы выхода полевой эмиссии для одномерных объектов и для наночастиц, причем, не только их массивов, но и индивидуальных УНТ, т.е. фактически единичных больших молекул, в том числе полевую эмиссию в случае баллистического транспорта [12, 13]. ХПЭ из УНТ представляет и большой практический интерес, так как на основе УНТ возможно создание высокоэффективных катодов, которые открывают возможность разработки нового поколения элементной базы СВЧ и ТГц нанорадиоэлектроники и вакуумной электроники, включая генераторы, детекторы и другие компоненты [7,8,14-17]. Также эмиссия единичных электронов из индивидуальных УНТ дает возможность создания приборов одноэлектроники, которые необходимы для квантовых технологий [18]. В оптическом диапазоне из УНТ возможна катодоллюминесценция. На основе катодоллюминесценции можно создавать как обычные источники света, так и гибкие экраны. Предполагается также, что на основе УНТ могут быть созданы зонды для сканирующих электронных микроскопов, которые из-за высокой

плотности эмиссионного тока и малого размера области эмиссии дадут возможность увеличить пространственное разрешение и яркость (контрастность) изображения. Следует особо отметить, что размер УНТ дает возможность сканирования глубоких и узких впадин в рельефе образца, что невозможно для обычных зондов [19,20]. Также на основе УНТ можно создавать измерители вакуума [21] и миниатюрные источники рентгеновского излучения [7]. Следует отметить принципиальную возможность миниатюризации всех приборов, основанных на холодной полевой эмиссии из УНТ. Многие достоинства катодов на основе УНТ обусловлены высоким аспектным отношением УНТ, из-за чего напряженность электрического поля в окрестности вершины УНТ в сотни раз превышает среднюю по объему напряженность электрического поля, создаваемого внешним источником. Также важным достоинством УНТ является их химическая инертность и высокая механическая прочность. Катоды на основе УНТ имеют высокую эффективность, в том числе энергетическую и малое время включения. Однако, автоэлектронные катоды на основе УНТ также имеют ряд недостатков, основной из которых – их недолговечность.

Несмотря на большой интерес и многочисленные исследования, до сих пор нет полного понимания механизма возникновения холодной полевой эмиссии из УНТ. Основной теорией ХПЭ из УНТ, как и полевой эмиссии из металлов, является теория Фаулера-Нордгейма (Ф-Н) [22], которая была разработана для металлических объемных катодов, и ее различные модификации [7,8,23-26]. Однако, многие эксперименты показывают отклонения от этой теории в случае УНТ, также она не может предсказывать возникновение некоторых явлений, наблюдаемых при холодной полевой эмиссии. Она не дает возможность учета реальных структурных особенностей нанотрубок: хиральности, особенностей поверхности, наличия «крышек», дефектов, адсорбции различных веществ, и др.

Первые исследования полевой эмиссии из УНТ показали аномально низкие напряжения, при которых наблюдается полевая эмиссия [6-8]. Эмиссионные токи были на один-два порядка выше, чем это следует из

уравнения Ф-Н [27-29]. То есть, остается актуальным принципиальный вопрос о природе полевой эмиссии из УНТ, без решения которого практически невозможным проводить выбор оптимальной структуры и дальнейшую разработку катодов и других приборов из УНТ.

В последнее время, появляются сообщения о несоответствии ВАХ закону Ф-Н для острийных катодов, имеющих микронные и субмикронные размеры [7,8]. Проведенный анализ значительного числа работ по автоэмиссии из УНТ, а также приводимые далее эксперименты, показывают, что механизм полевой эмиссии с УНТ, по-видимому, отличается от эмиссии металлических острийных катодов. Практически для всех закрытых УНТ наблюдается значительное отклонение ВАХ от закона Ф-Н, как на малых, так и на больших токах эмиссии [7,8,27-30]. С позиций модели острийных металлических катодов невозможно объяснить отсутствие на ВАХ насыщения по току (отклонение от Ф-Н при больших токах). Также необходимо объяснить возникновение носителей заряда, обеспечивающих столь высокие значения эмиссионного тока. Другое расхождение между расчетом и экспериментальными данными, причем почти в 5 раз, возникает в определении работы выхода, рассчитанной из ВАХ на основе модели Ф-Н и на основании экспериментальных данных, полученных путем измерения фотоэффекта [7,8]. Например, в рамках модели Ф-Н для холодной полевой эмиссии из УНТ не удастся объяснить эксперимент, в котором ток эмиссии УНТ увеличился в три раза, после того как на ее поверхность осадили фуллерены [7,8-31]. Все это указывает на то, что механизм полевой эмиссии УНТ не может быть адекватно рассмотрен в рамках традиционных моделей для металлических катодов.

Настоящая работа посвящена экспериментальному изучению ВАХ нанодиодов из закрытых УНТ с целью изучения механизма возникновения ХПЭ из этих УНТ.

1. Материалы и методы

Индивидуальные УНТ были осаждены на проволочные электроды из вольфрама, никеля и платины дуговым методом (рис. 1). Синтез ориентированных массивов УНТ осуществлялся методом химического осаждения из парогазовой фазы на подложке из кремния с нанесенными подслоями алюминия и никеля, по методике, описанной в работах [3,6]. Как показано в [3,6] данные УНТ являются закрытыми.

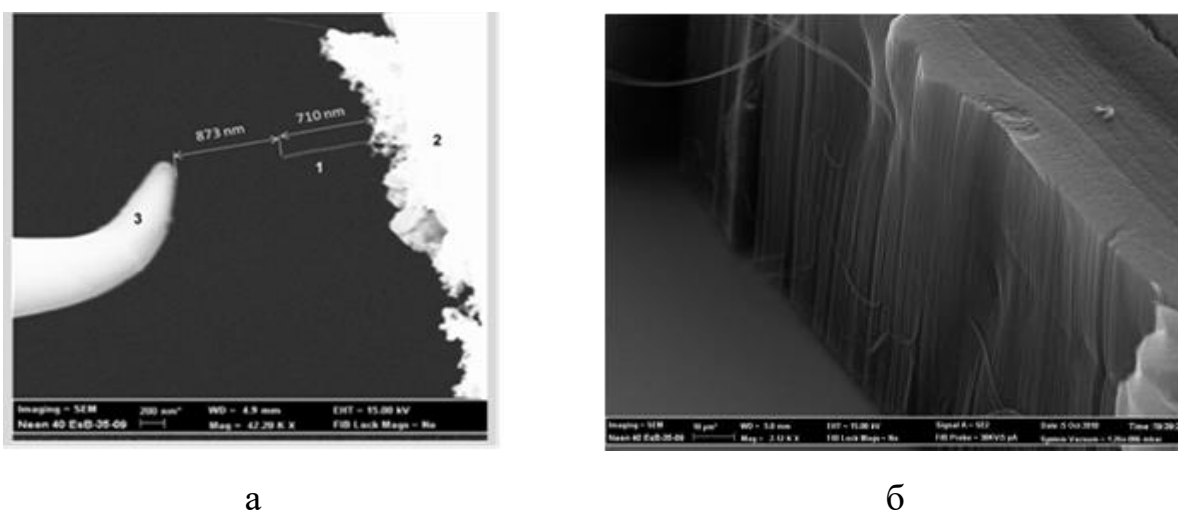


Рис. 1. Образцы УНТ для исследований в СЭМ:

(а) Электронно-микроскопическое изображение одиночной УНТ в схеме измерения ее ВАХ на макете нанодиода, длина УНТ составляет 710 нм, расстояние до анода 873 нм (1 – УНТ эмиттер, 2 – катод, 3 – анод из вольфрамовой микропроволоки); (б) Массив ориентированных УНТ

2. Экспериментальные исследования особенностей переноса заряда в цепи УНТ эмиттера

Диодная ячейка для измерения эмиссионных характеристик УНТ собиралась в сканирующем электронном микроскопе NEON 40 Carls Zeiss. Микроскоп дополнительно оснащен колонной ионного микроскопа и электродами-микроманипуляторами Kleindiek, а также двумя оптическими датчиками SE-2 со спектральным диапазоном 172-760 нм. Эмиттером для нескольких экспериментов служили различные одиночные УНТ с диаметром

от 2 до 14 нм и длиной порядка 1 мкм, синтезированные дуговым методом и осажденные на вершине игольчатого объемного катода из графита, вольфрама, никеля или стали. Такой игольчатый объемный катод, в свою очередь, токопроводящей пастой прикреплялся к столику СЭМ. Анодом служил заостренный вольфрамовый электрод-манипулятор микроскопа диаметром ~ 0,5 мм. Использование микроманипулятора позволяло устанавливать зазор между вольфрамовым анодом и вершиной УНТ эмиттера в пределах от нескольких сотен нм до 1 мкм (рис. 1а).

Схема измерения ВАХ нанодиодов (см. рис. 2) позволяла проводить измерения в режиме развертки по напряжению с шагом 0,02 В. Для того, чтобы избежать короткого замыкания в камере микроскопа и разогрева электродов вводилось ограничение по напряжению и по току. На микронных зазорах между электродами напряжение не превышало 30 В. На зазорах в несколько десятков микрон напряжение могло быть увеличено до 200 В. При этом ток не превышал 1 мкА. При необходимости, могла быть проведена развертка по току. Измеренные значения напряжения и тока выводились на экран в виде ВАХ. Таким образом, мы имели возможность отслеживать изменение тока и изменение напряжения между УНТ и противоположным электродом и одновременно в электронном микроскопе наблюдать за всеми изменениями, происходящими в диодной системе. Электронно-микроскопический контроль состояния поверхности электрода с УНТ и противоположного вольфрамового электрода проводился до и после измерения ВАХ.

Измерения ВАХ в электростатическом поле проводилось при развертке по напряжению с шагом 30 мВ, которое задавалось высокостабильным программируемым источником Keithley 2400 с погрешностью не хуже ± 5 мкВ. Измерение постоянного эмиссионного тока и напряжения в цепи эмиттера проводилось с погрешностью ± 10 пА и 1 мкВ, соответственно.

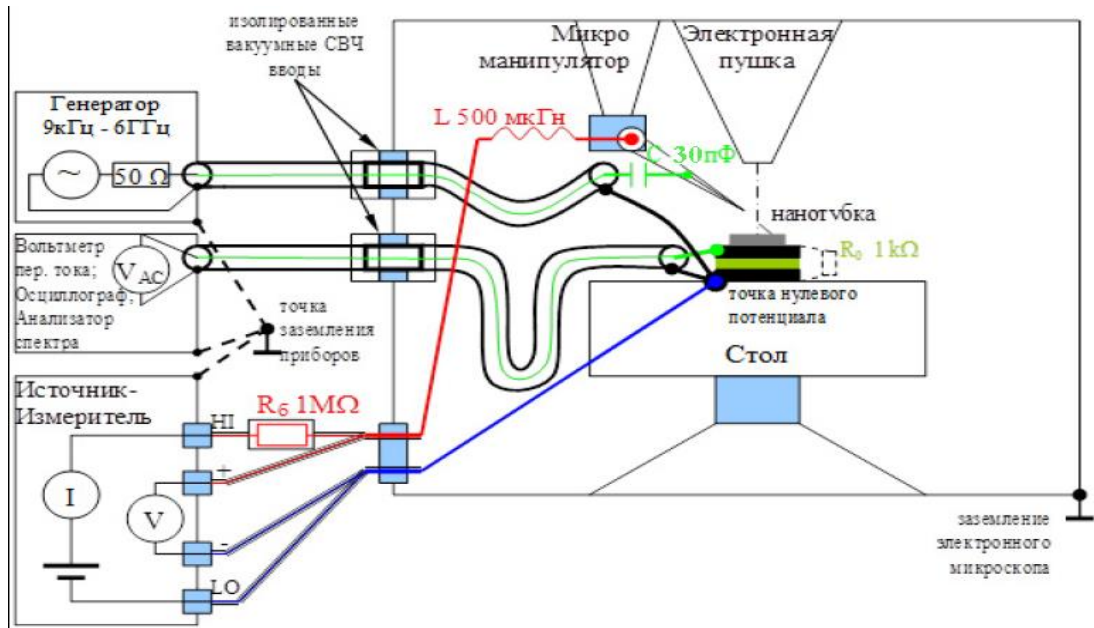


Рис. 2. Схема измерений ВАХ образцов нанодиодов на основе УНТ в камере СЭМ

3. Результаты

На рис. 3 для примера приведено электронно-микроскопическое изображение одной из исследуемых диодных структур с одиночной нанотрубкой, осажденной на вольфрамовый электрод.

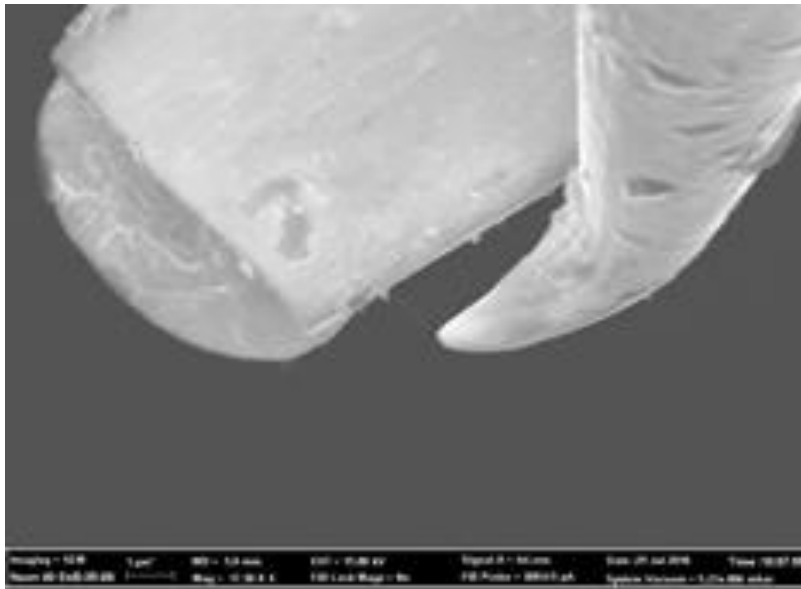


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение диодной структуры, одним из электродов которой является одиночная УНТ, осажденная на вольфрамовый электрод

Длина УНТ составляла примерно 700 нм, а диаметр 14 нм. Расстояние между кончиком нанотрубки и противоположным электродом было не менее 0,5 мкм. На рис. 4а и рис. 4б приведены полученная ВАХ (рис. 4а) и соответствующий ей график, построенный в координатах $\log(I/U^2) - 1/U$ (рис. 4б). Пунктиром проведена прямая, соответствующая функции Ф-Н. По этим экспериментальным данным, проводилась оценка работы выхода электронов ϕ и коэффициент усиления электрического поля у кончика свободного конца нанотрубки β .

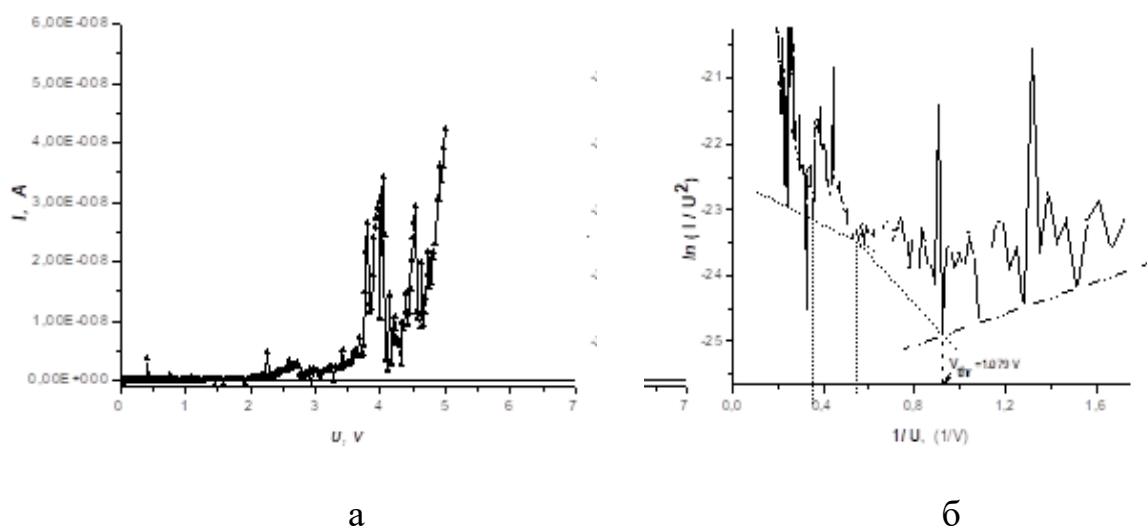


Рис. 4. ВАХ полевой эмиссии, измеренной на макете нанодиода (а), и соответствующий ей график, построенный в координатах $\log(I/U^2) - 1/U$ (б), пунктиром проведена прямая, соответствующая функции Ф-Н

4. Обсуждение

На рис. 4а, и рис. 4б приведена ВАХ полевой эмиссии, на которой видны резонансные пики, в целом виден нелинейный характер ВАХ. На графиках отчетливо видно отсутствие насыщения по току.

Ширина резонансных пиков увеличивается с ростом прикладываемого напряжения от нескольких десятков милливольт до десятков вольт. Из приведённой на рис. 4 ВАХ в Ф-Н координатах отчетливо виден порог начала эмиссии U_{th} . Замечено, что шаг развертки по напряжению имеет определяющее значение для обнаружения осцилляционных пиков. Так, при шаге развертки по

напряжению в несколько милливольт первый осцилляционный пик – порог начала эмиссии наблюдался при напряженности поля между анодом и катодом порядка 1 В/мкм. При увеличении шага на порядок, порог U_{th} находился в районе 10 В/мкм, в то время как на ВАХ в координатах Ф-Н для образца, ВАХ которого показаны на рис. 4, порог начала эмиссии U_{th} наблюдался при напряженности поля E_{th} порядка 1 В/мкм, но были случаи, когда U_{th} составляло всего 0,36 В, что во много раз ниже, чем работа выхода, измеренная по фотоэффекту.

На ВАХ с пиками отчетливо видны области отрицательной дифференциальной проводимости (ОДП). При смене полярности наблюдалась эмиссия с анода с аналогичными пиками, но большими по амплитуде. Таким образом, из приведенной выше ВАХ и ее сравнения с моделью Ф-Н, видно, что в области больших и малых токах наблюдаются существенные отклонения от теории в рамках модели Ф-Н.

В работах [28,29], с учетом квантового характера спектра электронов, показано, что эмиссионный ток $j(E)$ из УНТ эмиттера через потенциальный барьер в вакуум описывается уравнением:

$$j_{1D} = \frac{2e_0}{h^3} \sum_{n=1,2} \sum_{m=1,2} \int_{p_x=0}^{p_{x,m,n}} N(\varepsilon) D(\varepsilon_x) \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_x} dp_x \quad (1)$$

где $N(\varepsilon) \propto \frac{\theta(\varepsilon - \varepsilon_{Fm,n})}{\sqrt{\varepsilon - \varepsilon_{Fm,n}}}$ – плотность электронов проводимости УНТ в зависимости от текущей энергии электронов ε , связанной с компонентой импульса p вдоль оси X нанотрубки, θ – функция Хевисайда, которая равна 1 при $x > 0$ и 0 при $x < 0$, $D(\varepsilon_x)$ – прозрачность потенциального барьера, h – постоянная Планка, e_0 – заряд электрона, $\varepsilon_{m,n}$ – энергии, соответствующие разрывам зон вблизи особенностей Ван Хова энергии, m,n – целые числа номера подзон, соответствующие особенностям Ван Хова, по ним идет суммирование. Поскольку (1) имеет особенности Ван-Хова при энергиях, соответствующих квантовым уровням УНТ, то на ВАХ это свойство может проявиться появлением резонансных пиков проводимости, а в координатах Ф-Н $(\log(I/U^2) - 1/U)$ ВАХ будет прямой линией с изломом в точках Ван-Хова. По мнению авторов, наблюдаемые пики могут

соответствовать особенностям плотности состояний при энергиях Ван Хова для УНТ. На графиках наблюдаются значительные отклонения от линейности и отсутствие насыщения по току, что указывает на принципиально иной, чем Ф-Н механизм, полевой эмиссии.

Заключение

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о наблюдении на ВАХ холодной полевой эмиссии закрытых УНТ аномалий в виде пиков с возникновением отрицательной дифференциальной проводимости при малых и больших токах и существенное отклонение как от линейности ВАХ, отсутствие насыщения по току, так и от закона Фаулера-Нордгейма. Обнаруженные пики, как предполагают авторы, связаны с особенностями в плотности электронных состояний УНТ вблизи энергий Ван Хова УНТ. Отрицательная дифференциальная проводимость вблизи этих пиков может быть перспективной основой для создания генераторов СВЧ колебаний на основе холодной полевой эмиссии из УНТ.

Финансирование: Работа выполнена в рамках госзадания при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), Грант № 20-07-01062\22.

Литература

1. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 1991. V.354(6348). P.56-58.
2. Chernozatonskii L.A. Barrelenes. Tubelenes – A new class of cage carbon molecules and its solids. *Physics Letters A*. 1992. V.166. №1. P.55-60.
3. Косаковская З.Я., Чернозатонский Л.А., Федоров Е.А. Нановолоконная углеродная структура. *Письма в ЖЭТФ*. 1992. Т.56. №1. С.26-30.
4. Bethune D.S., Kiang C.H., De Vries M.S., Gorman G., Savoy R., Vazquez J., Beyers R. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*. 1993. V.363. №6430. P.605-607.

5. Iijima S., Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*. 1993. V.363. №6430. P.603-605.
6. Chernozatonskii L.A., Gulyaev Y.V., Kosakovskaja Z.J., Sinitsyn N.I., Torgashov G.V., Zakharchenko Y.F., Val'chuk V.P. Electron field emission from nanofilament carbon films. *Chemical Physics Letters*. 1995. V.233. №1-2. P.63-68.
7. Елецкий А.В. Холодные полевые эмиттеры на основе углеродных нанотрубок. *Успехи физических наук*. 2010. Т.180. №9. С.897-930.
8. Эйдельман Е.Д., Архипов А.В. Полевая эмиссия из углеродных наноструктур: модели и эксперимент. *Успехи физических наук*. 2020. Т.190. №7. С.693-714.
9. Томилин О.Б., Родионова Е.В., Родин Е.А. Механизм полевой эмиссии электронов в одностенных углеродных нанотрубках. *Журнал физической химии*. 2020. Т.94. №8. С.1242-1247.
10. Томилин О.Б., Родионова Е.В., Родин Е.А. Исследование устойчивости модели полевой эмиссии электронов из углеродных нанотрубок к изменению их геометрических параметров. *Журнал физической химии*. 2021. Т.95. №9. С.1396-1398.
11. Томилин О.Б., Родионова Е.В., Родин Е.А., Поклонский Н.А., Анিকেев И.И., Раткевич С.В. Зависимость энергии эмиссионных молекулярных орбиталей в коротких открытых углеродных нанотрубках от электрического поля. *Физика твердого тела*. 2022. Т.64. №3. С.359-363.
12. Елецкий А.В. Транспортные свойства углеродных нанотрубок. *Успехи физических наук*. 2009. Т.179. №3. С.225-242.
13. Li H., Lu W.G., Li J.J., Bai X.D., Gu C.Z. Multichannel ballistic transport in multiwall carbon nanotubes. *Physical review letters*. 2005. V.95. №8. P.086601.
14. Huo C., Liang F., Sun A.B. Review on development of carbon nanotube field emission cathode for space propulsion systems. *High Voltage*. 2020. V.5. №4. P.409-415.

15. Соминский Г.Г., Тумарева Т.А. Перспективные полевые эмиттеры из углеродных нанотрубок, графена и полупроводников: последние разработки. *Известия высших учебных заведений. Прикладная нелинейная динамика*. 2015. Т.23. №2. С.74-93.
16. Milne W.I., Teo K.B.K., Amaratunga G.A.J., Legagneux P., Gangloff L., Schnell J.P., Groening O. Carbon nanotubes as field emission sources. *Journal of Materials Chemistry*. 2004. V.14. №6. P.933-943.
17. Zou R., Hu J., Song Y., Wang N., Chen H., Chen H., Chen Z. Carbon nanotubes as field emitter. *Journal of Nanoscience and nanotechnology*. 2010. V.10. №12. P.7876-7896.
18. Солдатов Е.С., Колесов В.В. Одноэлектроника: прошлое, настоящее, будущее. *Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии*. 2012. Т.4. №2. С.71-90.
19. Shingaya Y., Nakayama T., Aono M. Carbon nanotube tip for scanning tunneling microscopy. *Physica B: Condensed Matter*. 2002. V.323. №1-4. P.153-155.
20. Wilson N.R., Macpherson J.V. Carbon nanotube tips for atomic force microscopy. *Nature nanotechnology*. 2009. V.4. №8. P.483-491.
21. Kim S.J. Измерители вакуума, использующие эмиттеры из углеродных нанотрубок. *Письма в ЖТФ*. 2005. Т.31. №14. С.34-39.
22. Fowler R.H., Nordheim L. Electron emission in intense electric fields. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*. 1928. V.119. №781. P.173-181.
23. Forbes R.G. Field emission: New theory for the derivation of emission area from a Fowler-Nordheim plot. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*. 1999. V.17. №2. P.526-533.
24. Liang S.D., Chen L. Generalized Fowler-Nordheim theory of field emission of carbon nanotubes. *Physical Review Letters*. 2008. V.101. №2. P.027602.

25. Jensen K.L. Electron emission theory and its application: Fowler-Nordheim equation and beyond. *Journal of vacuum science & technology B: microelectronics and nanometer structures processing, measurement, and phenomena*. 2003. V.21. №4. P.1528-1544.
26. Lepetit B. Electronic field emission models beyond the Fowler-Nordheim one. *Journal of Applied Physics*. 2017. V.122. №21. P.215105.
27. Vul A., et al. A model of field emission from carbon nanotubes decorated by nanodiamonds. *Advanced Science Letters*. 2010. V.3. №2. P.110-116.
28. Katkov V.L., Osipov V.A. Energy distributions of field emitted electrons from carbon nanosheets: Manifestation of the quantum size effect. *JETP letters*. 2009. V.90. №4. P.278-283.
29. Косаковский Г.Г., Латышев Ю.И., Благов Е.В., Косаковская З.Я., Орлов А.П., Смолович А.М. Низковольтная полевая эмиссия с углеродных нанотрубных катодов. *Нелинейный мир*. 2013. Т.11. №2. С.087-089.
30. Далидчик Ф.И., Балашов Е.М., Гришин М.В., Ковалевский С.А., Колченко Н.Н. Сканирующая туннельная спектроскопия взаимодействующих низкоразмерных углеродных наноструктур. *Российский химический журнал*. 2005. Т.159. №3. С.98-104.
31. Nasibulin A.G., Pikhitsa P.V., Jiang. H., Brown D.P., Krashennnikov A.V., Anisimov A.S., Kauppinen E.I. A novel hybrid carbon material. *Nature Nanotechnology*. 2007. V.2. №3. P.156-161.

Для цитирования:

Косаковская З.Я., фон Гратовски С.В., Коледов В.В., Шавров В.Г., Смолович А.М., Орлов А.П., Jun-Ge Liang. Особенности переноса заряда при холодной полевой эмиссии с катодов из углеродных нанотрубок. *Журнал радиоэлектроники* [электронный журнал]. 2022. №12. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2022.12.9>