

ЭМИССИОННЫЙ ТОК В ГРАФЕНЕ С ПРИМЕСЬЮ

Н. Н. Конобеева

Волгоградский государственный университет

Поступила в редакцию 19.10.2017 г.

Аннотация. В данной работе исследуется эмиссия электронов примесного графена в рамках простого аналитического подхода с учетом закона дисперсии электронов вблизи уровня Ферми. В этом случае эмиссионный ток становится чувствительным к определенной электронной структуре материала. Электроны графеновой системы рассматривались в рамках длинноволнового приближения, а вероятность перехода электронов через потенциальный барьер задавалась с помощью ВКБ (Вентцель-Крамерс-Бриллюэн) приближения. В результате проведенных исследований показано, что наблюдается сильная зависимость эмиссионного тока от обратной температуры и параметров примеси (ее энергии и интегралов перехода между уровнями примеси).

Ключевые слова: эмиссионный ток, графен, примесь.

EMISSION CURRENT IN GRAPHENE WITH IMPURITIES

N. N. Konobeeva

Abstract. In this paper, we study an electron emission from the graphene with impurities. The problem is considered in the framework of the analytical approach based on the electron dispersion near the Fermi level. In this case, the emission current becomes sensitive to a certain electronic structure of the material. The electrons of the graphene system are considered within in the long-wave approximation, and the probability of the electron transition through the potential barrier is determined by the WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin) approximation. We observe a strong dependence of the emission current on the reciprocal temperature and on the impurity parameters (its energy and hopping integrals between the impurity levels).

Keywords: emission current, graphene, impurity.

ВВЕДЕНИЕ

Различные графеноподобные структуры уже давно рассматриваются в качестве перспективного электродного материала для полевых эмиссионных катодов. В частности, большое внимание исследователей в последнее время приковано к эмиссионным свойствам поля однослойных и многослойных углеродных нанотрубок [1], а также графитовых пленок [2]. В случае эксперимента, такие факторы как неоднородности на поверхности катода, загрязнение поверхности, локальные электрические поля и барьеры, электронная структура катода могут существенно изменить результаты [3]. Стоит также отметить, что эти факторы не остаются постоянными от эксперимента к эксперименту, что усложняет теоретическое описание. Но электронные характеристики катодов должны одинаково проявляться в различных экспериментах. В связи с вышесказанным влияние электронной структуры на особенности эмиссионных катодов представляет интерес, как с практической, так и с теоретической точек зрения. Так, в случае однослойных углеродных нанотрубок эта проблема была численно изучена в работах [4, 5, 6], с помощью метода независимых каналов.

В данной работе мы используем достаточно простую модификацию этого метода [7], исследуя аналитически влияние зонной структуры на ток эмиссии примесного графена. Как

известно, электронная структура вблизи энергии Ферми для графена заметно зависит от слабого взаимодействия между слоями (см, например, [8–11]). Соответственно, эмиссионный ток поля в этом случае должен быть чувствительным к конкретной электронной структуре.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Плотность эмиссионного тока можно записать в виде [3, 12]:

$$j^{out} = \frac{2e}{h^3} \int dp_x \int dp_y \int f(\varepsilon) v_g D(\varepsilon, p_x, p_y) dp_z \quad (1)$$

здесь эмиссионное поле направлено вдоль оси z , e — электрический заряд, h — постоянная Планка, ε — энергия электронов, p — импульс, $f(\varepsilon) = [\exp(\varepsilon/kT) + 1]^{-1}$ — функция распределения Ферми-Дирака, D — вероятность перехода электрона через потенциальный барьер, и $v_g = \partial\varepsilon/\partial p_z$ — групповая скорость. Интегралы вычисляются по первой зоне Бриллюэна с учетом положительного знака v_g . Отметим, что в большинстве случаев использование бесконечных пределов в интегралах является хорошей аппроксимацией.

В низкотемпературном пределе, распределение Ферми-Дирака превращается в шаговую функцию. Далее предполагается, что вероятность перехода задается ВКБ приближением [12, 13]:

$$D(\varepsilon) = \exp\left\{-\frac{\zeta}{F} [\varphi^{1.5} v(y) - 1.5\varphi^{0.5} \varepsilon t(y)]\right\} = \exp(d\varepsilon) \quad (2)$$

$\zeta = 8\pi(2m_0)^{0.5}/3eh$, $y = (eF/4\pi\varepsilon_0)^{0.5}/\varphi$, F — электрическое поле, φ — рабочая функция, ε_0 — диэлектрическая константа. Обозначим: $b = \exp(-\zeta\varphi^{1.5}v(y)/F)$, $d = 3\zeta\varphi^{0.5}t(y)/2F$.

Функции $v(y)$ и $t(y)$ описывают отклонение барьера от треугольной формы из-за эффектов изображения и могут быть аппроксимированы следующим образом:

$$v(y) \approx 1 - y^{1.69}, \quad t(y) \approx 1 + 0.127y^{1.69} \quad (3)$$

Матричная форма гамильтониана рассматриваемой задачи в рамках нашей модели имеет вид:

$$H = \begin{bmatrix} 0 & \varepsilon & \alpha_1 & \beta_1 & \gamma_1 & \Delta_1 \\ \varepsilon^* & 0 & \alpha_2 & \beta_2 & \gamma_2 & \Delta_2 \\ \alpha_1^* & \alpha_2^* & t_1 & 0 & r & 0 \\ \beta_1^* & \beta_2^* & 0 & t_2 & 0 & 0 \\ \gamma_1^* & \gamma_2^* & r & 0 & t_3 & 0 \\ \Delta_1^* & \Delta_2^* & 0 & 0 & 0 & t_4 \end{bmatrix} \quad (4)$$

где ε — определяет энергетический спектр графена, t_i — величина уровня энергии примеси, $\alpha, \beta, \gamma, \Delta$ — интегралы перескока между подрешетками графена и примесными уровнями, r — интеграл перескока между 1 и 3 уровнями примеси.

В работе не конкретизируются структурные и геометрические параметры примесей. Принципиальный момент заключается в том, что уровни энергии примесей хорошо отделены от зонной структуры графена. В данной модели рассматривается только четыре примесных уровня, поскольку влияние более высоких уровней на энергетический спектр графена уменьшается с увеличением номера уровня. Можно заключить, что строение нескольких низших уровней энергии и определяет изменение закона дисперсии электронов графена, содержащем многоуровневые примеси. Учет четырех уровней примеси использовался лишь для иллюстрации способа расчета изменения зонной структуры графена.

Гамильтониан (4) можно переписать, используя структуру блочных матриц [14]:

$$H \equiv \begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{bmatrix}, H_{11} = \begin{bmatrix} 0 & f & \alpha_1 & \beta_1 \\ f^* & 0 & \alpha_2 & \beta_2 \\ \alpha_1^* & \alpha_2^* & t_1 & 0 \\ \beta_1^* & \beta_2^* & 0 & t_2 \end{bmatrix},$$

$$H_{12} = \begin{bmatrix} \gamma_1 & \Delta_1 \\ \gamma_2 & \Delta_2 \\ r & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, H_{21} = \begin{bmatrix} \gamma_1^* & \Delta_1^* \\ \gamma_2^* & \Delta_2^* \\ r^* & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}^T, H_{22} = \begin{bmatrix} t_3 & 0 \\ 0 & t_4 \end{bmatrix}.$$

Рассматривая электроны системы в длинноволновом приближении можно записать эффективный гамильтониан задачи [14]:

$$H_{eff} = H_{11} - H_{12}H_{22}^{-1}H_{21} \quad (5)$$

Далее решаем задачу на собственные значения и получаем уравнение вида:

$$\lambda^4 + a_1\lambda^3 + a_2\lambda^2 + a_3\lambda + a_4 = 0,$$

$$a_1 = -(A + B + F + t_2),$$

$$a_2 = AB + (A + B)(F + t_2) + Ft_2 - \beta_2^2 - D^2 - \varepsilon^2 + \varepsilon\Delta^* + \varepsilon^*\Delta - \Delta^2 - C^2 - \beta_1^2,$$

$$a_3 = (\varepsilon^2 - \varepsilon\Delta^* - \varepsilon^*\Delta + \Delta^2 - AB)(F + t_2) - Ft_2(A + B) + \beta_2^2(A + F)D^2(A + t_2) - (\varepsilon - \Delta)(\beta_1^*\beta_2 - C^*D) + (\beta_1\beta_2^* + CD^*)(-\varepsilon^* + \Delta^*) + C^2(B + t_2) + \beta_1^2(B + F),$$

$$a_4 = A(FBt_2 - F\beta_2^2 - D^2t_2) + Ft_2(-\varepsilon^2 + \varepsilon\Delta^* + \varepsilon^*\Delta - \Delta^2) + \beta_2\beta_1^*(F\varepsilon - F\Delta - CD^*) + C^*Dt_2(\varepsilon - \Delta) + CD^*(\varepsilon^*t_2 - \Delta^*t_2) + C^2(\beta_2^2 - Bt_2) - \beta_1^2BF - \beta_1\beta_2^*(C^*D - \varepsilon^*F + \Delta^*F) + \beta_1^2D^2,$$

$$A = -\left(\frac{\gamma_1^2}{t_3} + \frac{\Delta_1^2}{t_4}\right), B = -\left(\frac{\gamma_2^2}{t_3} + \frac{\Delta_2^2}{t_4}\right), C = \alpha_1 - \frac{\gamma_1 r^*}{t_3}, D = \alpha_2 - \frac{\gamma_2 r^*}{t_3},$$

$$F = t_1 - \frac{r^2}{t_3}, \Delta = \frac{\gamma_1 \gamma_2^*}{t_3} + \frac{\Delta_1 \Delta_2^*}{t_4} \quad (6)$$

Для нахождения корней уравнения (6), оно было сведено к кубическому уравнению Кардано [15]. Поскольку в дальнейшем нас будет интересовать зависимость от интеграла пере-скока между уровнями примеси, то нам важно, как зависят коэффициенты уравнения (6) от r : $a \propto r^2$, $b \propto r^2$, $c \propto r^2$, $d \propto r^2$.

Учтем, что закон дисперсии, который описывает свойства графена есть:

$$\varepsilon(p_x, p_y) = \nu_F \sqrt{p_x^2 + p_y^2}, \quad (7)$$

где ν_F — скорость Ферми.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Учитывая все вышесказанное, результаты расчетов могут быть представлены ниже в виде рис. 1–3.

Так на рис. 1 представлена зависимость плотности эмиссионного тока от обратной температуры.

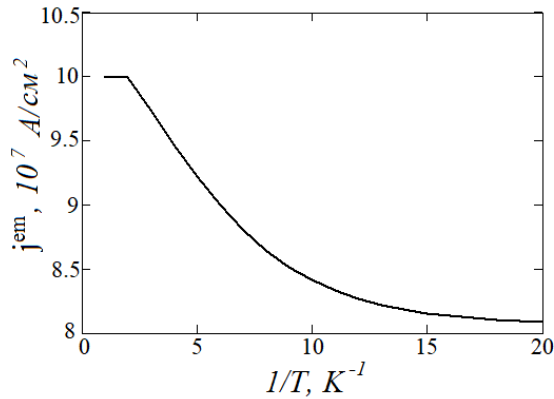


Рис. 1. Зависимость плотности эмиссионного тока от обратной температуры для графена (при $r = 0.5$ эВ).

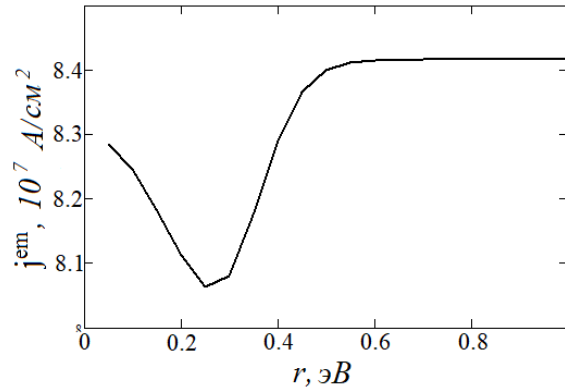


Рис. 2. Зависимость плотности эмиссионного тока от прыжкового интеграла r для графена ($1/T = 10K^{-1}$).

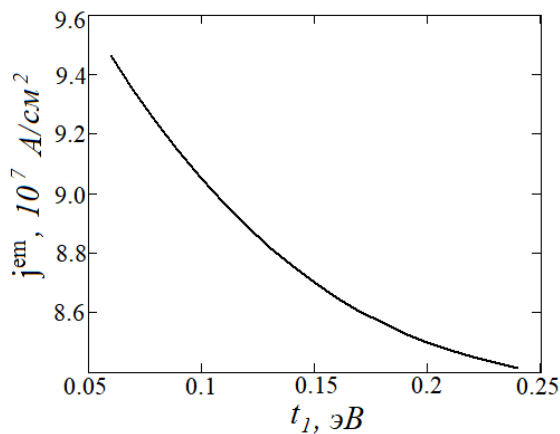


Рис. 3. Зависимость плотности эмиссионного тока от энергии примеси: по оси x отложено значение первого уровня примеси t_1 (остальные уровни сдвинуты относительно первого на 0.05 эВ).

Как и следовало ожидать, эмиссионный ток падает с понижением температуры, что соответствует тому, что становится статистически меньше электронов с большими скоростями и падает вероятность прохождения потенциального барьера соответственно.

На рис. 2 представлена зависимость плотности эмиссионного тока от интеграла перескока между примесными уровнями r .

В данном случае зависимость имеет достаточно сложный вид. Наиболее разумное объяснение состоит в том, что зонная структура (и, соответственно, распределение по скоростям) дается решением нелинейного уравнения (6). Это уравнение содержит несколько конкурирующих слагаемых, которые соответствуют нескольким ветвям колебаний электронов с различными скоростями. Вклад различных ветвей и дает подобное поведение.

Соответственно на рис. 3 представлена зависимость плотности эмиссионного тока от величины первого уровня энергии примеси.

Отметим, что эмиссионный ток монотонно падает с ростом энергии примеси. Этому факту можно дать простое физическое объяснение, а именно, вследствие того, что электроны графена гибридизируются с примесными уровнями, происходит локализация электронов графена на примесях. Электронная плотность "оттягивается" от зоны проводимости графена к примесным уровням. С ростом энергии примеси происходит дальнейшее увеличение "оттягивания" электронной плотности к высоколежащим примесным уровням, и, соответственно, падает электронная плотность в зоне проводимости графена. Это и обуславливает падение эмиссионного тока.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

В работе были использованы следующие приближения: низкотемпературный предел для описания распределение Ферми-Дирака, электроны системы рассматривались в длинноволновом приближении, а вероятность перехода электрона через потенциальный барьер задавалась ВКБ приближением. Все это позволило получить уравнение для плотности эмиссионного тока в графене с примесями.

Исследована зависимость эмиссионного тока для примесного графена от разных параметров задачи: обратной температуры, энергии примеси и прыжкового интеграла. Рассматривалась примесь на 5-ом узле наноленты с четырьмя энергетическими уровнями, учитывались переходы между первым и третьим уровнями.

Показано, что эмиссионный ток монотонно убывает с ростом энергии примеси. Такое же поведение демонстрирует плотность эмиссионного тока и при увеличении обратной температуры.

Работа поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований в рамках гранта № 16-07-01265.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jonge, B. N. Carbon nanotube electron sources and applications / B. N. Jonge, J. Bonard // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.* — 2004. — V. 362. — P. 2239–2266.
2. Obraztsov, A. N. Mechanism of field emission from carbon materials / A. N. Obraztsov, A. P. Volkov, I. Yu. Pavlovskii // *JETP Letters.* — 1998. — V. 68. — P. 59–63.
3. Modinos, A. Field, Thermionic and Secondary Electron Emission Spectroscopy / A. Modinos. — New York : Plenum Press, 1984. — 375 p.
4. Liang, S.-D. Chirality effect of single-wall carbon nanotubes on field emission/ S.-D. Liang, N. S. Xu // *App. Phys. Lett.* — 2003. — V. 83. — P. 1213.
5. Chiral and quantum size effects of single-wall carbon nanotubes on field emission // S.-D. Liang, N. Y. Huang, S. Z. Deng, N. S. Xu // *App. Phys. Lett.* — 2004. — V. 85. — P. 813.
6. Xinghui, L. Energy band structure effect of individual single-walled carbon nanotubes on field emission / L. Xinghui, Z. Changchun, L. Yukui // *Physica B.* — 2003. — V. 344. — P. 243–248.
7. Katkov, V. L. Effect of band structure on field emission of crystalline graphite / V. L. Katkov, V. A. Osipov // *J. Physics : Condensed Matter.* — 2008. — V. 20. — P. 035204.
8. Wallace, P. R. The Band Theory of Graphite / P. R. Wallace // *Phys. Rev.* — 1947. — V. 71. — P. 622–634.
9. Slonczewski, J. C. Band Structure of Graphite / J. C. Slonczewski, P. R. Weiss // *Phys. Rev.* — 1958. — V. 109. — P. 272–279.
10. McClure, J.W. Band Structure of Graphite and de Haas-van Alphen Effect / J. W. McClure // *Phys. Rev.* — 1957. — V. 108. — P. 612.
11. Tight-binding model for the electronic properties of simple hexagonal graphite / J. C. Charlier, J. P. Michenaud, X. Gonze, J. P. Vigneron // *Phys. Rev. B.* — 1991. — V. 44. — P. 13237.
12. Gadzuk, J. W. Field emission energy distribution / J. W. Gadzuk, E. W. Plummer // *Rev. Mod. Phys.* — 1973. — V. 45. — P. 487–548.
13. Edgcombe, C. J. Experimental and computational study of field emission characteristics from amorphous carbon single nanotips grown by carbon contamination II. Theory / C. J. Edgcombe // *Phil. Mag. B.* — 2002. — V. 82. — P. 1009–1026.
14. Cortijo, A. Geometrical and topological aspects of graphene and related materials / A. Cortijo, F. Guinea, M. A. H. Vozmediano // *J. Phys. A. : Math. Theor.* — 2012. — V. 45.

— P. 383001.

15. Корн, Г. Справочник по математике для научных работников и инженеров / Г. Корн, Т. Корн. — М. : Наука, 1973. — 832 с.

REFERENCES

1. Jonge B.N., Bonar J. Carbon nanotube electron sources and applications. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 2004, vol. 362, pp. 2239–2266.
2. Obraztsov A.N., Volkov A.P., Pavlovskii I.Yu. Mechanism of field emission from carbon materials. *JETP Letters*, 1998, vol. 68, pp. 59–63.
3. Modinos A. *Field, Thermionic and Secondary Electron Emission Spectroscopy*. A. Modinos, Plenum Press, New York, 1984, 375 p.
4. Liang S.-D., Xu N.S. Chirality effect of single-wall carbon nanotubes on field emission. *App. Phys. Lett.*, 2003, vol. 83, p. 1213.
5. Liang S.-D., Huang N.Y., Deng S.Z., Xu N.S. Chiral and quantum size effects of single-wall carbon nanotubes on field emission. *App. Phys. Lett.*, 2004, vol. 85, p. 813.
6. Xinghui L., Changchun Z., Yukui L. Energy band structure effect of individual single-walled carbon nanotubes on field emission. *Physica B*, 2003, vol. 344, pp. 243–248.
7. Katkov V.L., Osipov V.A. Effect of band structure on field emission of crystalline graphite. *J. Physics: Condensed Matter*, 2008, vol. 20, p. 035204.
8. Wallace P.R. The Band Theory of Graphite. *Phys. Rev.*, 1947, vol. 71, pp. 622–634.
9. Slonczewski J.C., Weiss P.R. Band Structure of Graphite. *Phys. Rev.*, 1958, vol. 109, pp. 272–279.
10. McClure J.W. Band Structure of Graphite and de Haas-van Alphen Effect. *Phys. Rev.*, 1957, vol. 108, p. 612.
11. Charlier J.C., Michenaud J.P., Gonze X., Vigneron J.P. Tight-binding model for the electronic properties of simple hexagonal graphite. *Phys. Rev. B*, 1991, vol. 44, p. 13237.
12. Gadzuk J.W., Plummer E.W. Field emission energy distribution. *Rev. Mod. Phys.*, 1973, vol. 45, pp. 487–548.
13. Edgcombe C.J. Experimental and computational study of field emission characteristics from amorphous carbon single nanotips grown by carbon contamination II. Theory. *Phil. Mag. B*, 2002, vol. 82, pp. 1009–1026.
14. Cortijo A., Guinea F, Vozmediano M.A.H. Geometrical and topological aspects of graphene and related materials. *J. Phys. A: Math. Theor.*, 2012, vol. 45, p. 383001.
15. Korn G., Korn T. *A Handbook of Mathematics for Scientists and Engineers*. [Korn G., Korn T. *Справочник по математике для научных работников и инженеров*]. Moscow: Nauka, 1973, 832 p.

Конобеева Наталья Николаевна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры информационных систем и компьютерного моделирования, Волгоградский государственный университет, Волгоград, Россия
E-mail: yana_nn@volsu.ru
Тел.: +7917-334-31-60

Konobeeva Natalia Nikolaevna, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Lecturer, Department of Information systems and computer modeling, Volgograd State University, Volgograd, Russia
E-mail: yana_nn@volsu.ru
Tel.: +7917-334-31-60