Тулегенова Аида Тулегенкызы

Лекция 4

Тема лекции: Ток термоэлектронной эмиссии

Цель лекции:

Изучить физическую природу термоэлектронной эмиссии, условия вылета электронов из металла в вакуум при нагревании, основные уравнения и зависимости, описывающие эмиссионные токи, а также рассмотреть практическое применение явления в вакуумной электронике и термоэмиссионных приборах.

Основные вопросы:

1. Понятие термоэлектронной эмиссии.
2. Энергетическое распределение электронов в металле.
3. Уравнение Ричардсона–Дэшмана
4. Факторы, влияющие на величину термоэлектронного тока.
5. Практическое применение термоэлектронной эмиссии.

Краткие тезисы:

Рассчитаем ток эмиссии электронов с поверхности полупроводника в условиях термодинамического равновесия. Все свободные электроны в полупроводнике находятся в потенциальной яме. Функция распределения этих электронов по степеням свободы описывается больцмановской статистикой:

$$f_0(E,T) = e^{-\frac{E-F}{kT}}.$$

Из этого выражения следует, что если энергия электрона E существенно больше, чем энергия Ферми F, то всегда будет определенное число электронов с этой энергией. Следовательно, существует отличная от нуля вероятность f, что в условиях термодинамического равновесия часть электронов в полупроводнике будет обладать энергией $E > 0$, то есть они могут покидать поверхность полупроводника. Ток, обусловленный этими электронами, называется током термоэлектронной эмиссии. Таким образом, ток термоэлектронной эмиссии – это ток, обусловленный горячими равновесными электронами вследствие распределения энергии по степеням свободы [6, 5].

Рассчитаем величину этого тока исходя из первых принципов квантовой статистики. Выберем элемент объема $d\tau$ в фазовом пространстве квазиимпульсов p_x, p_y, p_z. Согласно принципу Паули, минимальный объем, который может занимать одна частица в фазовом пространстве координат и квазиимпульсов: $(\Delta p_x \cdot \Delta x)(\Delta p_y \cdot \Delta y)(\Delta p_z \cdot \Delta z) \geq h^3$. В случае единичного координатного объема $\Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z = 1$ это условие трансформируется: $(\Delta p_x \cdot \Delta p_y \cdot \Delta p_z) \geq h^3$. Тогда число состояний dz для электронов в единице объема и фазовом пространстве объемом $d\tau = dp_x dp_y dp_z$ в соответствии с принципом Паули равно:

$$dz = 2\frac{dp_x dp_y dp_z}{h^3} = \frac{2(m^*)^3}{h^3} d\upsilon_x d\upsilon_y d\upsilon_z \,. \tag{2.1}$$

Чтобы узнать число электронов dn, нужно число состояний dz умножить на вероятность их заполнения $f(E,T)$:

$$dn = f(E,T)dz \,. \tag{2.2}$$

Функция распределения электронов по состояниям для электронов и дырок – в общем случае функция Ферми – Дирака. Однако поскольку рассматриваются электроны с большой энергией, способные покинуть поверхность полупроводника ($E - F >> kT$), то функция распределения с высокой степенью вероятности будет больцмановской:

$$f_0(E,T) = \frac{1}{e^{\frac{E-F}{kT}} - 1} \approx e^{-\frac{E-F}{kT}} \,. \tag{2.3}$$

Поток электронов, то есть количество электронов, за единицу времени ушедших с поверхности полупроводника в вакуум из фазового объема $d\tau$, равно их числу в элементе объема с площадью $S = 1$ и длиной $l = \upsilon_x$:

$$dN = \upsilon_x dn \,. \tag{2.4}$$

Плотность тока J за счет этого будет равна:

$$J = e\int dN = e\int \upsilon_x dn = e\iiint e^{-\frac{E-F}{kT}} \upsilon_x \frac{2\left(m^*\right)^3}{h^3} d\upsilon_x d\upsilon_y d\upsilon_z \,. \qquad 5)$$

Для того, чтобы сосчитать плотность тока в соотношении (2.5), проведем некоторое преобразование. Выразим полную энергию электрона E (потенциальную и кинетическую) через его скорость υ:

$$E = E_{\text{C}} + \frac{m^{*}\upsilon^{2}}{2} = E_{\text{C}} + \frac{m}{2}\left(\upsilon_{\text{x}}^{2} + \upsilon_{\text{y}}^{2} + \upsilon_{\text{z}}^{2}\right). \tag{2.6}$$

Тогда для плотности тока J получаем:

$$J = \frac{2e(m^{*})^{3}}{h^{3}} e^{\frac{F-E_{\text{C}}}{kT}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m^{*}\upsilon_{\text{y}}^{2}}{2kT}} d\upsilon_{\text{y}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m^{*}\upsilon_{\text{z}}^{2}}{2kT}} d\upsilon_{\text{z}} \int_{\upsilon_{x\min}}^{\infty} \upsilon_{\text{x}} e^{-\frac{m^{*}\upsilon_{\text{x}}^{2}}{2kT}} d\upsilon_{\text{x}}. \tag{2.7}$$

В соотношении (2.7) первый и второй интегралы выражаются через интеграл Пуассона $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^{2}} d\xi = \sqrt{\pi}$, следовательно,

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m^{*}\upsilon_{\text{y}}^{2}}{2kT}} d\upsilon_{\text{y}} = \sqrt{\frac{2\pi kT}{m^{*}}}. \tag{2.8}$$

Последний интеграл в уравнении (2.7) непосредственно считается. Получаем:

$$\int_{V_{x\min}}^{\infty} \upsilon_{\text{x}} e^{-\frac{m_{*}\upsilon_{\text{x}}^{2}}{2kT}} d\upsilon_{\text{x}} = \frac{kT}{m^{*}} e^{-\frac{m\upsilon_{x\min}^{2}}{2kT}} = \frac{kT}{m^{*}} e^{-\frac{W}{kT}} = \frac{kT}{m^{*}} e^{\frac{E_{\text{C}}}{kT}}. \tag{2.9}$$

Подставляя (2.8) и (2.9) в (2.7), получим выражение для тока термоэлектронной эмиссии:

$$j_{\text{x}} = \frac{4\pi e m^{*} k^{2} T^{2}}{h^{3}} e^{\frac{F-E_{c}+E}{kT}} = AT^{2} e^{\frac{F}{kT}}. \tag{2.10}$$

Формула (2.10) называется формулой Ричардсона для тока термоэлектронной эмиссии из полупроводника в вакуум. $A = \frac{4\pi e m^{*} k^{2}}{h^{3}}$; A – постоянная Ричардсона.

Численное значение постоянной Ричардсона составляет $A = 120\left(\frac{m}{m^{*}}\right)\frac{\grave{A}}{\tilde{n}\grave{i}^{2} \cdot \tilde{a}\check{d}\grave{a}\ddot{a}^{2}}$ [11, 8].

Поскольку энергия Ферми отрицательна $F < 0$, то расстояние до уровня Ферми F, отсчитанное от уровня вакуума $E = 0$, будет положительным. Обозначим его $\varPhi$ и назовем термодинамической работой выхода:

$$\Phi = -F\,. \tag{2.11}$$

Таким образом, термодинамическая работа выхода – это энергия Ферми с обратным знаком.

С учетом сказанного выражение для тока термоэлектронной эмиссии:

$$j_{\text{x}} = j_{\text{t}} = AT^2 e^{-\frac{\hat{O}}{kT}}\,. \tag{2.12}$$

Таким образом, из соотношения (2.12) следует, что ток термоэлектронной эмиссии j_{t} с поверхности полупроводника определяется только термодинамической работой выхода Ф и температурой T.

Для того, чтобы экспериментально регистрировать ток термоэлектронной эмиссии j_{t}, необходимо обеспечить уход эмитированных электронов от поверхности для того, чтобы вблизи поверхности полупроводника не накапливался объемный заряд.

Оценим значение тока термоэлектронной эмиссии. Выберем характерные величины параметров, учитывая, что ток экспоненциально сильно зависит от температуры Т:

$$\Phi = 2{,}5 \text{ эВ},\ T_1 = 300 \text{ К},\ T_2 = 1500 \text{ К},\ kT_1 = 0{,}025 \text{ эВ},\ kT_2 = 0{,}125 \text{ эВ}.$$

Значения тока, рассчитанные по соотношению (2.15), будут следующими:

$$j_{\text{t1}} = 10^{-36} \text{ А/см}^2,\ j_{\text{t2}} = 0{,}8 \text{ А/см}^2.$$

Видно, что изменение температуры в 5 раз вызвало экспоненциально сильно зависящее от температуры Т изменение тока термоэлектронной эмиссии на 36 порядков.

Термодинамическая работа выхода в полупроводниках p и n типов.

Рассмотрим зонную диаграмму полупроводников p- и n-типов.

На рисунке 2.1 использованы следующие обозначения: χ – электронное сродство, E_{g} – ширина запрещенной зоны, $\varphi_{0\text{n}}$ – объемное положение уровня Ферми в полупроводнике n-типа, $\varphi_{0\text{p}}$ – объемное положение уровня Ферми в полупроводнике p-типа.

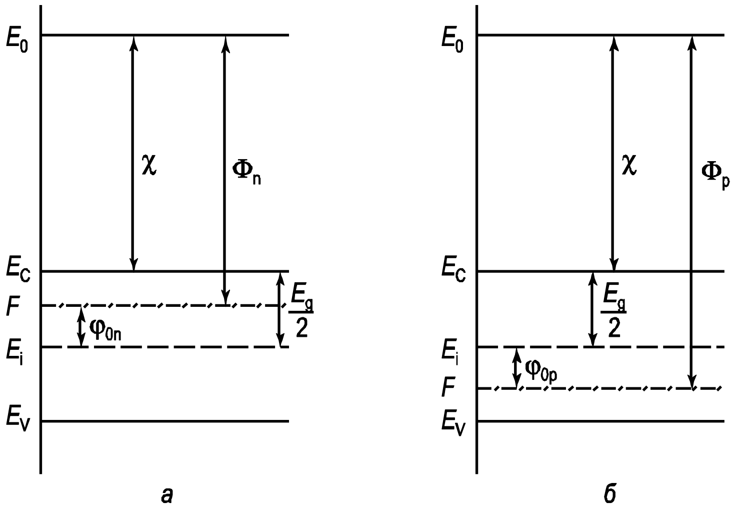

Рис. 2.1. - Зонная диаграмма полупроводников: а) *n*-типа; б) *p*-типа

Согласно определению термодинамической работы выхода $\Phi = -F$, получаем следующее выражение для термодинамической работы выхода в полупроводниках *n*-типа Φ_n и *p*-типа Φ_p:

$$\hat{O}_n = -F = \chi + \left(\frac{E_g}{2} - \varphi_n\right), \quad (2.13)$$

$$\hat{O}_p = -F = \chi + \left(\frac{E_g}{2} + \varphi_p\right). \quad (2.14)$$

(При рассмотрении предполагается, что уровень Ферми в собственном полупроводнике находится посредине запрещенной зоны, или $m_p^* = m_n^*$. В противном случае в соотношениях (2.13), (2.14) появится слагаемое $\dfrac{kT}{2\ln\left(\dfrac{N_C}{N_V}\right)}$ со знаком минус для полупроводников *n*-типа и со знаком плюс для полупроводников *p*-типа.)

Из соотношения (2.13) и (2.14) следует, что термодинамическая работа выхода из полупроводника *p*-типа всегда будет больше, чем из полупроводника *n*-типа, а следовательно, ток термоэлектронной эмиссии с полупроводника *n*-типа будет больше, чем с полупроводника *p*-типа.

Эффект поля, зонная диаграмма при эффекте поля

Рассмотрим зонную диаграмму приповерхностной области полупроводников в равновесных условиях. Рассмотрим, как будет меняться концентрация свободных носителей в приповерхностной области полупроводника, когда вблизи этой поверхности создается электрическое поле. Для примера будем считать, что электрическое поле создается заряженной металлической плоскостью с поверхностной плотностью зарядов σ. Поскольку силовые линии электрического поля должны быть замкнуты, то на поверхности полупроводника возникает равный по величине, но противоположный по знаку электрический заряд. В зависимости от знака заряда на металлической плоскости (положительной или отрицательной) экранирующий это поле заряд в приповерхностной области полупроводника также будет различных знаков. На рисунке 2.2 приведены ситуации положительно и отрицательно заряженной плоскости.

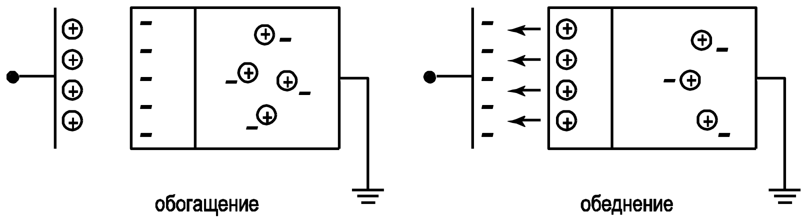

Рис. 2.2. - Изменение концентрации свободных носителей в приповерхностной области полупроводника при наличии вблизи поверхности заряженной металлической плоскости

Случай, когда в приповерхностной области возрастает концентрация свободных носителей, носит название ***обогащение***, а когда в приповерхностной области уменьшается концентрация свободных носителей – ***обеднение***.

Если концентрация доноров в объеме полупроводника $N_D = 10^{15}$ см$^{-3}$, то среднее расстояние между свободными электронами (и ионизованными донорами) в квазинейтральном объеме полупроводника будет равно $a = N_D^{-1/3} = 10^{-5}$ см = 1000 Å. При поверхностной плотности заряда $\sigma = 10^{12}$ см$^{-2}$ толщина слоя пространственного заряда ионизованных доноров будет равна $10^{11} / 10^{15} = 10^{-4}$ см, или 1 микрон. Отсюда следует, что электрическое поле в полупроводник может проникать на значительные расстояния [12].

Изменение концентрации свободных носителей в приповерхностной области полупроводника под действием внешнего электрического поля получило название ***эффекта поля*** [13, 14].

При наличии внешнего поля приповерхностная область в полупроводнике не будет электронейтральной. Заряд, возникший в этой области, обычно называется пространственным зарядом, а сама область – ***областью***

пространственного заряда (ОПЗ). Наличие электрического поля $E(z)$ в ОПЗ меняет величину потенциальной энергии электрона. Если поле направлено от поверхности вглубь полупроводника, то электроны в этом случае будут иметь минимальную энергию у поверхности, что соответствует наличию потенциальной ямы для электронов там же.

Изменение потенциальной энергии электронов:

$$\Delta U = U(z) - U(\infty) = \int_{\infty}^{z} E(z)dz\,,$$

где $U(\infty)$ – потенциальная энергия электронов в квазинейтральном объеме полупроводника. Поскольку на дне зоны проводимости кинетическая энергия электронов равна нулю ($E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$), то изменение потенциальной энергии по координате должно точно так же изменить энергетическое положение дна зоны проводимости E_C (а соответственно и вершины валентной зоны E_V). На зонных диаграммах это выражается в изгибе энергетических зон.

Величина разности потенциалов между квазинейтральным объемом и произвольной точкой ОПЗ получила название ***электростатического потенциала***:

$$\psi = \frac{1}{q}\int_{\infty}^{z} E(z)dz\,.$$

Значение электростатического потенциала на поверхности полупроводника называется ***поверхностным потенциалом*** и обозначается символом ψ_s.

Знак поверхностного потенциала ψ_s соответствует знаку заряда на металлическом электроде, вызывающего изгиб энергетических зон.

При $\psi_s > 0$ зоны изогнуты вниз, при $\psi_s < 0$ зоны изогнуты вверх (рис. 2.3).

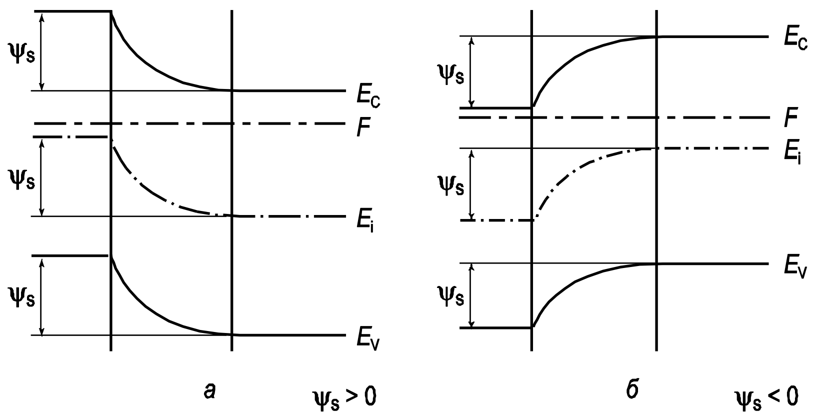

Рис. 2.3. - Энергетические зоны на поверхности полупроводника *n*-типа: *а*) в случае обеднения; *б*) в случае обогащения

Концентрация электронов и дырок в области пространственного заряда

Рассчитаем, как меняется концентрация электронов и дырок в области пространственного заряда. Для определенности рассмотрим полупроводник *n*-типа. В условиях термодинамического равновесия концентрация основных n_{n0} и неосновных p_{n0} носителей выражается следующим образом (2.15):

$n_{n0} = N_C e^{\frac{-(E_C-F)}{kT}} = N_C e^{\frac{-(E_C-F+q\varphi_{0n}-q\varphi_{0n})}{kT}} = N_C e^{\frac{-(E_C-F+q\varphi_{0n})}{kT}} e^{\frac{q\varphi_{0n}}{kT}} = n_i e^{\frac{q\varphi_{0n}}{kT}}$, поскольку $E_C - F + q\varphi_{0n} = E_g/2$. Обозначим $\frac{q}{kT} = \beta$, тогда

$$n_{n0} = n_i \exp(\beta\varphi_{0n}) . \qquad (2.15)$$

Для области пространственного заряда объемное положение уровня Ферми $\varphi(x)$ меняется от точки к точке: $\varphi(x) = \varphi_{0n} - \psi(x)$, как и концентрация основных $n_{n0}(x)$ и неосновных $p_{0n}(x)$ носителей.

С учетом зависимости $\varphi(x) = \varphi_{0n} - \psi(x)$ выражения для концентраций будут:

$$n = n_i \exp(\beta\psi_s) ,$$

$$n = n_i \exp(\beta\varphi(z)) = n_i \exp(\beta(\varphi_0 + \psi)) = n_0 \exp(\beta\psi) ,$$

$$p = p_i \exp(-\beta\varphi(z)) = p_i \exp(-\beta(\varphi_0 + \psi)) = n_0 \exp(-\beta\psi) . \qquad (2.16)$$

Величины n_s и p_s – концентрации электронов и дырок на поверхности – носят названия ***поверхностных концентраций***:

$$n_s = n_{n0}\exp(\beta\psi_s); \quad p_s = n_{n0}\exp(\beta(\psi_s - 2\varphi_0)). \tag{2.17}$$

Дебаевская длина экранирования

Количественной характеристикой эффекта поля, характеризующей глубину проникновения поля в полупроводник, является дебаевская длина экранирования. Рассмотрим случай, когда полупроводник внесен во внешнее слабое поле. ***Критерий слабого поля*** заключается в том, что возмущение потенциальной энергии невелико по сравнению с тепловой энергией, то есть величина поверхностного потенциала ψ_s будет меньше kT/q. Воспользуемся для нахождения распределения электростатического потенциала ψ_s в ОПЗ уравнением Пуассона, при этом будем считать, что ось z направлена перпендикулярно поверхности полупроводника:

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} = -\frac{\rho(z)}{\varepsilon_s\varepsilon_0}, \tag{2.18}$$

где $\rho(z)$ – плотность заряда в ОПЗ,

ε_s – относительная диэлектрическая проницаемость полупроводника.

Заряд в ОПЗ состоит из заряда ионизованных доноров и заряда свободных электронов:

$$\rho(z) = -q[N_D^+ - n(z)]. \tag{2.19}$$

Величина $N_D^+ = n_0$, а $n(z)$ описывается соотношением (2.16). Поскольку в нашем случае $\beta\psi_s << 1$, то

$$n(z) = n_0 e^{\beta\psi} = n_0\left(1 + \beta\psi + \frac{(\beta\psi)^2}{2} + \ldots\right) = n_0(1 + \beta\psi). \tag{2.20}$$

Тогда плотность объемного заряда

$$\rho(z) = q[n_0 - n_0(1 + \beta\psi)] = -qn_0\beta\psi. \tag{2.21}$$

Подставляя значение $\rho(z)$ из (2.22) в (2.18), получаем:

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} = \frac{q^2 n_0}{kT\varepsilon_{\text{s}}\varepsilon_0}\psi \,. \tag{2.22}$$

Введем характерную величину

$$L_{\text{D}} = \sqrt{\frac{kT\varepsilon_{\text{s}}\varepsilon_0}{q^2 n_0}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_{\text{s}}\varepsilon_0}{qN_{\text{D}}}\frac{kT}{q}} \tag{2.23}$$

и назовем ее ***дебаевской длиной экранирования***.

Тогда уравнение (2.22) придет к виду:

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} - \frac{\psi}{L_{\text{D}}} = 0 \,. \tag{2.24}$$

Решение дифференциального уравнения (2.24) имеет вид:

$$\psi(z) = C_1 e^{z/L_{\text{D}}} + C_2 e^{z/L_{\text{D}}} \,. \tag{2.25}$$

Используем граничные условия:

при $z \to \infty$, $\psi(z) \to 0$ получаем $C_1 = 0$,

при $z = 0$, $\psi(z) = \psi_{\text{s}}$ получаем $C_2 = \psi_{\text{s}}$

Таким образом, при малом возмущении электростатический потенциал, а следовательно, и электрическое поле спадают по экспоненциальному закону вглубь полупроводника:

$$\psi(z) = \psi_{\text{s}} e^{-\frac{z}{L_{\text{D}}}}; \quad E(z) = E_{\text{s}} e^{-\frac{z}{L_{\text{D}}}} \,. \tag{2.26}$$

Известно, что если произвольная величина $f(z)$ описывается законом

$$f(z) = f_0 e^{-\frac{z}{L_{\text{D}}}} \,, \tag{2.27}$$

то среднее значение z, определяющее центроид функции $f(z)$, равно:

$$\langle z \rangle = \frac{\int_0^{\infty} z f(z) dz}{\int_0^{\infty} f(z) dz} = z_0 . \qquad (2.28)$$

Таким образом, по физическому смыслу дебаевская длина экранирования L_D соответствует среднему расстоянию, на которое проникает электрическое поле в полупроводник при малых уровнях возмущения.

Вопросы для контроля изучаемого материала:

1. Что представляет собой явление термоэлектронной эмиссии?
2. Объясните физический смысл работы выхода электрона из металла.
3. Запишите и прокомментируйте уравнение Ричардсона–Дэшмана.
4. Какие параметры влияют на величину эмиссионного тока?
5. Чем отличаются оксидные катоды от металлических по эмиссионным свойствам?
6. Что такое режим, ограниченный пространственным зарядом, и как он описывается?
7. Где на практике используется термоэлектронная эмиссия?

Список литературных источников:

1. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. — М.: Физматлит, 2007.
2. Малышев В. В. Наноматериалы и нанотехнологии. — М.: Физматлит, 2019.
3. Poole, C. P., Owens, F. J. Introduction to Nanotechnology. — Wiley, 2003.
4. Vollath, D. Nanomaterials: An Introduction to Synthesis, Properties and Applications. — Wiley-VCH, 2013.
5. Cao, G. Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. — Imperial College Press, 2011.
6. Whitesides, G. M., Boncheva, M. Beyond molecules: Self-assembly of mesoscopic and macroscopic components. — PNAS, 2002