

ФІЗИЧНІ, ХІМІЧНІ ТА ІНШІ ЯВИЩА, НА ОСНОВІ ЯКИХ МОЖУТЬ БУТИ СТВОРЕНІ СЕНСОРИ

PHYSICAL, CHEMICAL AND OTHER PHENOMENA, AS THE BASES OF SENSORS

PACS85.30.De, 85.30.Kk, 85.30.Mn

DOI <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2024.1.300941>

ПРО ФІЗИЧНУ ПРИРОДУ ПОЛЬОВОЇ ЕМІСІЇ З НАНОАРКУШІВ ZnO

М. В. Стріха^{1,2}, Р. С. Хілініч¹

¹ Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
факультет радіофізики, електроніки і комп'ютерних систем,
пр. Глушкова, 4г, Київ, Україна;

² Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України,
пр. Науки, 41, Київ, Україна.

ПРО ФІЗИЧНУ ПРИРОДУ ПОЛЬОВОЇ ЕМІСІЇ З НАНОАРКУШІВ ZnO

М. В. Стріха, Р. С. Хілініч

Анотація. Проведений аналіз дозволяє встановити фізичну природу процесу польової емісії з наноаркушів ZnO. Показано, що можливому діапазону ефективних значень роботи виходу з вершини наноаркуша відповідають значення коефіцієнту підсилення поля β порядку 20000. Таким значенням β і висоті наноаркуша порядку мкм відповідають субнанометрові величини радіуса вершини наноаркуша, що добре узгоджується з експериментально відомим фактом: польова емісія з наноструктурованої поверхні майже вся відбувається з кількох верхніх атомів нанопротрузії. Отже, ефективна емісія відбувається лише з вельми незначної частини загальної поверхні катоду, проте велике значення коефіцієнта підсилення поля β забезпечує помітне значення густини емісійного струму порядку $3 \cdot 10^{-4}$ А/м² для поля вмикання порядку $3 \cdot 10^6$ В/м.

Ключові слова: польова емісія, наноаркуш, коефіцієнт підсилення поля, робота виходу

ON THE PHYSICAL NATURE OF FIELD EMISSION FROM ZnO NANOSHEETS

M. V. Strikha, R. S. Khilnich

Abstract. The performed analysis allows us to determine the physical nature of the field emission process from ZnO nanosheets. It is shown that the possible range of effective values of the work function at the top of the nanosheet corresponds to the field enhancement factor β of the order

© М. В. Стріха, Р. С. Хілініч, 2024

of 20000. Such values of β and a nanosheet height of the order of μm correspond to subnanometer values of the radius of the nanosheet top, which is in good agreement with the experimentally known fact that the field emission from the nanostructured surface almost all comes from the top few atoms of the nanoprotrusion. Thus, the effective emission occurs only from a very small part of the total cathode surface, but the large value of the field enhancement factor β provides a noticeable emission current density of the order of magnitude of $3 \cdot 10^{-4} \text{ A/m}^2$ for a turn on field of the order of magnitude of $3 \cdot 10^6 \text{ V/m}$.

Keywords: field emission, nanosheet, field enhancement coefficient, work function

Масивний ZnO є широкощільним напівпровідником із шириною забороненої зони за кімнатної температури в 3,37 eV і зазвичай має електронну провідність, обумовлену структурними дефектами [1]. Низька вартість та здатність утворювати наноаркуші робить оксид цинку перспективним матеріалом для сенсо-рики, сучасної фото- та вакуумної електроніки [2–4]. У [4] високоефективний катод для польової емісії було створено на основі недорогого методу низькотемпературного хімічного розчину на скляній підкладці у варіанті наноаркушів ZnO та наноаркушів, декорованих наночастинками срібла Ag. Було показано, що ефективність катоду в обох випадках суттєво зростає в умовах УФ освітлення.

Однак наведені авторами [4] значення коефіцієнта підсилення поля (в діапазоні 3000–5000) викликають сумнів. Річ у тому, що для реконструкції цих цифр автори використовували в усіх випадках найпростішу формулу Фаулера-Нордгейма для металів, хоч для напівпровідників (тим більше таких широкозонних, як оксид цинку) вона зазнає суттєвих модифікацій [5]. Наведена ними модель також не враховувала геометрії системи, де емісія відбувається лише з малої частини загальної площі катоду. Не було враховано зміни роботи виходу на краї наноаркуша ZnO, з якого й відбувається емісія, а також зміни роботи виходу оксиду цинку внаслідок УФ генерації великої кількості нерівноважних носіїв.

В цій роботі ми спробуємо теоретично змодельовати катод для польової емісії, створений у [4], вдаючись до реалістичніших і фізичніших наближень. Зокрема, ми, у відповідності до [6–8], вважатимемо, що емісія насправді відбувається лише з країв наноаркушів ZnO, де

кривизна поверхні призводить до появи посиленого локального поля F_{loc} , пов'язаного з напруженістю поля між анодом і катодом

$F = V/l$ (де V – напруга на аноді, l – відстань між анодом і катодом) співвідношенням

$$F_{loc} = \beta F. \quad (1)$$

В (1) введено коефіцієнт підсилення поля β , обумовлений геометрією емісійної поверхні.

Топологію реальної емісійної поверхні, дослідженої в [4], зображено на рис. 1. Наноаркуші ZnO, за даними [4], мають довжину близько 1,8 μm і діаметр заокруглення верхнього краю 8 нм.

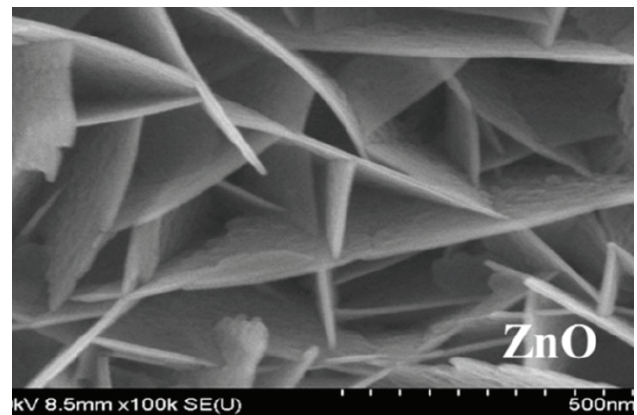


Рис. 1. Структура емісійної поверхні катоду з наноаркушів ZnO (адаптовано з [4]).

У [4] для реконструкції одержаної залежності густини емісійного струму від прикладеного поля було використано стандартну формулу Фаулера-Нордгейма [5] для холодної емісії з металу:

$$J = \frac{e^3}{16\pi^2 \hbar \Phi} \beta^2 F^2 \exp \left[-\frac{4\sqrt{2m_o}}{3e\hbar} \frac{\Phi^{3/2}}{\beta F} \right]. \quad (2)$$

Тут e і m_0 – заряд і маса вільного електрона, Φ – робота виходу. Однак, як було показано в [5], ця формула не описує емісії з напівпровідника, яким є ZnO. До того ж, вона не враховує того, що реально емісія відбувається лише з малої частини наноструктурованої поверхні, зображеної на рис. 1 – тієї, де поблизу краю наноаркуша реалізується велике локальне поле (1). Решта поверхні взагалі не робить помітного внеску в струм холодної емісії для дослідженого в [4] діапазону полів між анодом і катодом.

Тому для емісії з наноаркушу напівпровідника ZnO скористаємося з модифікації формули, виведеної в [10] для випадку, зображеного на рис. 2: різкий вигин зон у матеріалі n -типу під впливом прикладеного зовнішнього поля утворює приповерхневу 2D квантову яму, у якій зосереджені електрони:

$$J_{NS} = \frac{\hbar}{4em_e} \left(\frac{\varepsilon_o}{\varepsilon_s} \right)^2 M_{NS} \beta^2 F^2 \exp \left[-\frac{4\sqrt{2m_o}}{3\hbar e} \frac{\Phi_{NS}^{3/2}}{\beta F} \right]. \quad (3)$$

Тут ε_o – діелектрична провідність вакууму в одиницях SI, ε_s – відносна діелектрична проникність напівпровідника. Звернімо увагу на те, що в експоненті (3), як і в експоненті формули Фаулера-Нордгейма (2), стоїть маса вільного електрона, оскільки електрон тунелює з напівпровідника в вакуум. Натомість у передекспоненті стоїть ефективна маса електрона в ZnO $m_e = 0,23 m_0$ [1]. Множник M_{NS} є часткою поверхні, з якої відбувається ефективна холодна емісія; з вигляду рис.1 зрозуміло, що $M_{NS} \ll 1$. Індекс NS у формулі (3) означає емісію з наноаркушів (англ. nanosheets).

Слід відзначити: з підвищенням швидкості зона-зонної генерації носіїв УФ-випромінюванням квазірівень Фермі для електронів піднімається вгору, що відповідає (див. рис. 2) зменшенню роботи виходу для електронів у наноаркушах оксиду цинку порівняно з рівноважним значенням $\Phi_{NS} = 4,9$ eV [11], що в свою чергу призводить до експериментально спостереженого в [4] збільшення густини емісійного струму та зменшення поля вмикання, коли цей струм починає помітно зростати.

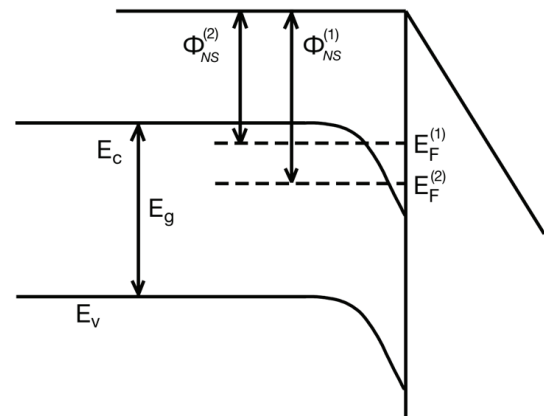


Рис. 2. Емісія електронів з тонкого збагаченого основними носіями-електронами 2D-шару в ZnO n -типу. При збільшенні швидкості зона-зонної генерації носіїв УФ-випромінюванням квазірівень Фермі для електронів піднімається вгору, цьому відповідає зменшення роботи виходу; $E_F^{(2)} > E_F^{(1)}$ відповідає $\Phi_{NS}^{(2)} < \Phi_{NS}^{(1)}$.

Звернемо увагу, що локальне значення Φ_{NS} біля краю наноаркуша може бути й суттєво меншим від цього рівноважного значення. Це пов'язано з тим, що будь-яке вістря неминуче включає області з менш щільним пакуванням атомів, де потенціальний бар'єр для електронів, що виходять у вакуум, нижчий. На цьому було, зокрема, побудовано принцип дії електронного польового мікроскопа, який широко використовувався, починаючи з 1936 р., для дослідження структури тугоплавких металів [12].

Побудована в [13] феноменологічна модель показує, що робота виходу для поверхні, зображеної на рис. 2, пропорційна $\sqrt{n/A}$, де n – число електронів, що передається в 2D електронний газ при поверхні від одного поверхневого атома, A – поверхнева площа, що припадає на такий атом. Тому на краї наноаркуша, радіус якого сягає порядку кількох нм, значення роботи виходу може виявитися дещо нижчим від табличного значенням $\Phi_{NS} = 4,9$ eV.

Виходячи з цього, експериментальну криву залежності густини емісійного струму від поля [4] нами з використанням інтегрованого середовища розробки PyCharm та мови Python припасовано до формули (3), див. рис. 3. Причому кожному значенню роботи

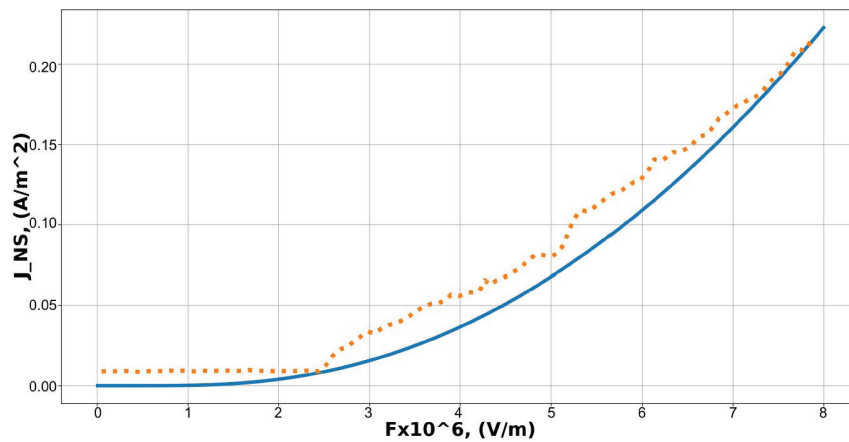


Рис. 3. Залежність густини емісійного струму з нанокрушів ZnO від напруженості електричного поля: експериментальна крива з [4] (пунктир); теоретична крива для параметрів, наведених у Таблиці 1 (суцільна лінія).

виходу Φ_{NS} з обраного нами реалістичного діапазону зміни цієї величини (в залежності від реальної структури краю нанокруша) відповідає власне значення коефіцієнту підсилення поля β , та коефіцієнту ефективної частки емісійної поверхні M_{NS} (див. таблицю 1).

Таблиця 1.

Φ_{NS} (eV)	B	$M_{NS} (\cdot 10^{-13})$
3,5	17116	2,02
3,7	18517	1,73
3,9	19268	1,62
4,1	19982	1,52
4,3	21044	1,38
4,5	22033	1,27
4,7	22510	1,24
4,9	23535	1,14

Таблиця 1 дає уявлення про фізичну природу процесу емісії з нанокрушів ZnO. Можливому (виходячи з оцінки за [13]) діапазону ефективних значень Φ_{NS} відповідають значення коефіцієнта підсилення поля, в декілька разів вищі за отримані в [4] (що пояснюється різною структурою передекспонент формули (2), використаної в [4], і (3), використаної в нашій роботі). Використовуючи методику, розвину-

ту в [8, 14], легко показати, що в наближенні лінійного розподілу густини заряду по висоті нанокруша h коефіцієнт підсилення поля над його вершиною, що має радіус R_o , дорівнює

$$\beta_a \approx \frac{2h / R_o}{\ln(4h / R_o) - 2}. \quad (4)$$

Значенням β з Таблиці 1 і експериментальному значенню висоти h порядку мкм повинні за (4) відповідати субнанометрові величини радіуса вершини нанокруша, що добре узгоджується з експериментально відомим фактом: польова емісія з наноструктурованої поверхні майже вся відбувається з кількох верхніх атомів нанопротрузії. Такому малому значенню добре відповідає і мала величина множника M_{NS} . Це означає, що ефективна емісія відбувається лише з вельми незначної частини загальної поверхні катоду, проте велике значення коефіцієнта підсилення поля забезпечує помітне значення густини струму порядку $3 \cdot 10^{-4} \text{ A/m}^2$ для поля вмикання порядку $3 \cdot 10^6 \text{ В/м}$.

Проведений аналіз дозволяє встановити фізичну природу процесу польової емісії з нанокрушів ZnO, що можуть розглядатися як перспективні й недорогі емітери для приладів нового покоління.

Список використаної літератури

- [1]. M. Oshikiri, Y. Imanaka, F. Aryasetiawan, G. Kido. Comparison of the electron effective mass of the n-type ZnO in the wurtzite structure measured by cyclotron resonance and calculated from first principle theory. *Physica B: Condensed Matter* **298**, 472–476 (2001).
- [2]. Yanli Kang, Feng Yu, Lu Zhang, Wenhao Wang, Long Chen, Yingchun Li. Review of ZnO-based nanomaterials in gas sensors. *Solid State Ionics* **360**, 115544 (2021).
- [3]. C. C. Yang, H. C. Yu, Y. K. Su, M. Y. Chuang, C. H. Hsiao, T. H. Kao. Noise Properties of Ag Nanoparticle-Decorated ZnO Nanorod UV Photodetectors. *IEEE Photonics Technol. Lett.* **28**, 379–382 (2016).
- [4]. Sheng-Joue Young, Yi-Hsing Liu, and Jen-Tse Chien. Improving Field Electron Emission Properties of ZnO Nanosheets with Ag Nanoparticles Adsorbed by Photochemical Method. *ACS Omega* **3**, 8135–8140 (2018).
- [5]. Anatoliy Evtukh, Hans Hartnagel, Oktay Yilmazoglu, Hidenori Mimura and Dimitris Pavlidis. *Vacuum Nanoelectronic Devices: Novel Electron Sources and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd., 2015.
- [6]. Filippo Giubileo, Antonio Di Bartolomeo, Laura Iemmo, Giuseppe Luongo and Francesca Urban. Field Emission from Carbon Nanostructures. *Applied Sciences*. **8**, 526 (2018).
- [7]. Debabrata Biswas. A universal formula for the field enhancement factor. *Physics of Plasmas*. **25**, 043113 (2018).
- [8]. A. M. Horiachko, D. O. Korzh, D. V. Slobodianiuk, M. V. Strikha. Polova emisiiia z perspektivnykh katodiv na osnovi nanostrukturovanoho SiC: novyi pidkhd do vrakhuvannia koefitsiienta posylennia polia. *Fizyka i khimiia tverdoho tila*. **23**, 347–352 (2022) (in Ukrainian).
- [9]. Mathias Schnippering, Michel Carrara, Annette Foelske, Rudiger Kotz, and David J. Fermin. Electronic properties of Ag nanoparticle arrays. A Kelvin probe and high resolution XPS study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 725–730 (2007).
- [10]. A. M. Goriachko, M. V. Strikha. Nanostructured SiC as a promising material for the cold electron emitters. *Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics*. **24**, 355–361 (2021).
- [11]. Xin Yin, Yeqi Shi, Yanbing Wei, Yongho Joo, Padma Gopalan, Izabela Szlufarska, Xudong Wang. Unit Cell-Level Thickness Control of Single-Crystalline Zinc Oxide Nanosheets Enabled by Electrical Double Layer Confinement. *Langmuir*, **33**, 7708–7714 (2017).
- [12]. E. W. Muller, T. T. Tsong. *Fild Ion Microscopy. Principles and Applications*. Elsevier, New York, 1969.
- [13]. I. Brodie, S. H. Chou, H. Yuan. A general phenomenological model for work function. *Surface Science*, **625**, 112–118 (2014).
- [14]. Debabrata Biswas, Gaurav Singh, Rajasree Ramachandran. The cosine law of field enhancement factor variation: Generic emitter shapes. *Physica E: Low dimensional Systems and Nanostructures*. **109**, 179–182 (2019).

Стаття надійшла до редакції 21.03.2024 р.

PACS85.30.De, 85.30.Kk, 85.30.Mn

DOI <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2024.1.300941>**ON THE PHYSICAL NATURE OF FIELD EMISSION FROM ZnO NANOSHEETS***M. V. Strikha^{1,2}, R. S. Khilnich¹*¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Radiophysics, Electronics and Computer Systems, pr. Akademika Hlushkova 4g, 03022 Kyiv, Ukraine² V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, pr. Nauky 41, 03028 Kyiv, Ukraine**Summary**

Low cost and the ability to form nanosheets make the semiconductor zinc oxide a promising material for sensors, modern photonics, and vacuum electronics. In [Sheng-Joue Young et al, ACS Omega 3, 8135–8140 (2018)], a high-performance cathode for field emission was created based on an inexpensive low-temperature chemical solution method on a glass substrate in the form of ZnO nanosheets and nanosheets decorated with silver Ag nanoparticles.

Since the Fowler-Nordheim formula derived for metals does not describe cold emission from a semiconductor, for theoretically modeling of the nanostructured ZnO-based cathode we have used the formula for the emission current density from an *n*-type semiconductor, where a sharp bending of the bands under the influence of an applied external field forms a near-surface 2D quantum well, in which electrons are concentrated:

$$J_{NS} = \frac{\hbar}{4em_e} \left(\frac{\varepsilon_o}{\varepsilon_s} \right)^2 M_{NS} \beta^2 F^2 \exp \left[- \frac{4\sqrt{2m_o}}{3\hbar e} \frac{\Phi_{NS}^{3/2}}{\beta F} \right].$$

Here, ε_o is the vacuum dielectric constant in SI units, ε_s is the relative permittivity of the semiconductor, m_o and m_e are the free electron mass and effective electron mass in the semiconductor, Φ_{NS} is the work function of the semiconductor, F is the electric field strength, β is the electric field enhancement coefficient near the edge of the nanosheet, and the M_{NS} factor is the fraction of the surface from which effective cold emission occurs.

It is shown that the possible range of effective values of the work function at the top of the nanosheet corresponds to the values of the field enhancement coefficient β of the order of magnitude of 20000. Such values of β and a nanosheet height of the order of μm correspond to subnanometer values of the radius of the nanosheet top, which is in good agreement with the experimentally known fact: that the field emission from the nanostructured surface almost all occurs from the top few atoms of the nanoprotrusion. Thus, the effective emission occurs only from a very small part of the total cathode surface, but the large value of the field enhancement coefficient β provides a noticeable current density of the order of $3 \cdot 10^{-4} \text{ A/m}^2$ for a turn on field of the order of $3 \cdot 10^6 \text{ V/m}$.

The performed analysis allows us to determine the physical nature of the field emission process from ZnO nanosheets, which can be considered as promising and inexpensive emitters for new generation devices.

Keywords: field emission, nanosheet, field enhancement coefficient, work function

PACS85.30.De, 85.30.Kk, 85.30.Mn

DOI <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2024.1.300941>

ПРО ФІЗИЧНУ ПРИРОДУ ПОЛЬОВОЇ ЕМІСІЇ З НАНОАРКУШІВ ZnO

М. В. Стрпиха^{1,2}, Р. С. Хілініч¹¹ Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
факультет радіофізики, електроніки і комп'ютерних систем,
пр. Глушкова, 4г, Київ, Україна;² Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України,
пр. Науки, 41, Київ, Україна.

Реферат

Низька вартість та здатність утворювати наноаркуші робить напівпровідник оксид цинку перспективним матеріалом для сенсорики, сучасної фото- та вакуумної електроніки. У роботі [Sheng-Joue Young et al, *ACS Omega* **3**, 8135–8140 (2018)] високоефективний катод для польової емісії було створено на основі недорогого методу низькотемпературного хімічного розчину на скляній підкладці у варіанті наноаркушів ZnO та наноаркушів, декорованих наночастинками срібла Ag.

Оскільки виведена для металів формула Фаулера-Нордгейма не описує холодної емісії з напівпровідника, для теоретичного моделювання наноструктурованого катоду на основі ZnO ми використали формулу для густини емісійного струму з напівпровідника *n*-типу, де різкий вигин зон під впливом прикладеного зовнішнього поля утворює приповерхневу 2D квантову яму, у якій зосереджені електрони:

$$J_{NS} = \frac{\hbar}{4em_e} \left(\frac{\varepsilon_o}{\varepsilon_s} \right)^2 M_{NS} \beta^2 F^2 \exp \left[- \frac{4\sqrt{2m_o}}{3\hbar e} \frac{\Phi_{NS}^{3/2}}{\beta F} \right].$$

Тут ε_o – діелектрична провідність вакууму в одиницях SI, ε_s – відносна діелектрична проникність напівпровідника, m_o та m_e – маса вільного електрона та ефективна маса електрона в напівпровіднику, Φ_{NS} – робота виходу напівпровідника, F – напруженість електричного поля, β – коефіцієнт посилення електричного поля біля краю наноаркуша, множник M_{NS} є часткою поверхні, з якої відбувається ефективна холодна емісія.

Показано, що можливому діапазону ефективних значень роботи виходу з вершини наноаркуша відповідають значення коефіцієнту підсилення поля порядку 20000. Таким значенням β і висоті наноаркуша порядку мкм відповідають субнанометрові величини радіуса вершини наноаркуша, що добре узгоджується з експериментально відомим фактом: польова емісія з наноструктурованої поверхні майже вся відбувається з кількох верхніх атомів нанопротрузії. Отже, ефективна емісія відбувається лише з вельми незначної частини загальної поверхні катоду, проте велике значення коефіцієнта підсилення поля забезпечує помітне значення густини струму емісії порядку $3 \cdot 10^{-4}$ А/м² для поля вмикання порядку $3 \cdot 10^6$ В/м.

Проведений аналіз дозволяє встановити фізичну природу процесу польової емісії з наноаркушів ZnO, що можуть розглядатися як перспективні й недорогі емітери для приладів нового покоління.

Ключові слова: польова емісія, наноаркуш, коефіцієнт підсилення поля, робота виходу