

ПЕРВОПРИНЦИПНЫЙ ПОДХОД К МОДЕЛИРОВАНИЮ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ АВТОЭМИССИОННЫХ СТРУКТУР С НАНОРАЗМЕРНЫМ ВАКУУМНЫМ ЗАЗОРОМ

Б.В. Лобанов¹, Г.Д. Демин¹, И.Д. Евсиков¹, Н.Н. Патюков¹,
Н.А. Дюжев¹

¹*Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва, Зеленоград
bogdan.02.lobanov@gmail.com*

Поступила 28.11.2024

В настоящее время большое внимание исследователей уделяется разработке вакуумных наноэлектронных приборов на основе автоэмиссионных наноструктур с вакуумным каналом проводимости (наноразмерным вакуумным зазором), обладающих высокой рабочей частотой (от десятков до сотен ГГц) и устойчивостью к воздействию радиации и температуры. По мере уменьшения ширины зазора в область ниже 10 нм при их проектировании важной задачей становится выбор корректной теоретической модели, достоверно описывающей баллистический транспорт электронов через зазор с учётом кристаллического строения материала электродов и особенностей протекания автоэлектронной эмиссии в наномасштабе. В работе описан первопринципный подход к моделированию металлических двухэлектродных систем с суб-10 нм вакуумным зазором, основанный на теории функционала плотности. На базе данного подхода проведена оценка работы выхода различных материалов эмиттера (W, Mo, Pt), и выполнено сравнение полученных теоретических значений с экспериментальными (расхождение не превышает 2 %). В рамках первопринципной модели рассчитаны вольт-амперные характеристики структуры Pt-вакуум-Pt с длиной вакуумного канала ниже 5 нм, и выявлены характерные отличия первопринципного подхода от классического формализма Фаулера-Нордгейма, не учитывающего атомарную структуру эмиссионной поверхности. Полученные результаты могут быть полезны для технологической реализации новой элементной базы вакуумных наноустройств, применимых в космической отрасли, сверхбыстрой радиоэлектронике и телекоммуникационных системах.

Ключевые слова: автоэлектронная эмиссия, первопринципный подход, теория функционала плотности, вакуумная наноэлектроника, наноразмерный вакуумный зазор, квантово-размерные эффекты, численное моделирование.

УДК 537.533.2

DOI: 10/31145/2224-8412-2024-24-1-51-70

Введение

Благодаря современному прогрессу вакуумной наноэлектроники, связанному с продвижением нанолитографии в область суб-100 нм размеров, за последние десять лет произошло стремительное развитие технологии твердотельных полевых транзисторов с вакуумным или квази-вакуумным (воздушным) каналом проводимости [1]. Данные транзисторы работают на эффекте автоэлектронной эмиссии, где перенос носителей заряда (электронов) с поверхности полевого катода (эмиттера) в вакуум осуществляется под действием вытягивающего электрического поля в межэлектродном пространстве. Преимуществом данного типа транзисторов перед классическими полупроводниковыми транзисторами на технологии КМОП (комплементарная структура металл — оксид — полупроводник) является практически полное отсутствие соударений с кристаллической решеткой или молекулами газа в процессе транспорта через вакуумный канал, когда его длина не превышает длину свободного пробега электронов в воздухе при атмосферном давлении (около 70 нм [2]). Это освобождает от необходимости вакуумного корпусирования подобных изделий и открывает перспективы использования вакуумных нанотранзисторов в качестве новой элементной базы СВЧ приборов (с рабочей частотой в диапазоне от сотен ГГц до нескольких ТГц [3]), применимой в условиях повышенной радиации и температуры, где становится невозможным использовать традиционную КМОП электронику на суб-10 нм проектных нормах [4].

Для их проектирования требуется учет квантово-механических явлений, возникающих в нанометровом зазоре в процессе полевых эмиссии свободных носителей заряда, что выходит за рамки классических представлений (формализм Фаулера-Нордгейма [5], Мёрфи-Гуда с аппроксимацией эллиптических функций в приближении Форбса-Дина [6], Стрэттона-Моргулиса [7] и их модификации [8-11]). В данной работе будет рассмотрен первопринципный (атомистический) подход к описанию эффекта автоэлектронной эмиссии в вакуумных наноструктурах, в котором в рамках теории функционала плотности (ТФП) учитывается влияние кристаллической и электронной структуры полевого эмиттера на транспорт электронов через наноразмерный вакуумный канал проводимости. Применение данного подхода к предсказанию работы вакуумных нанотранзисторов является важным этапом на пути проектирования и разработки новых радиационно-стойких и быстродействующих приборов на их основе. Исследование данной темы имеет актуальное значение в свете постоянного развития нанотехнологий и стремительного развития электронной индустрии. Полученные результаты могут быть применены в различных областях электронной промышленности, таких как разработка СВЧ схем для работы в экстремальных условиях, сенсоров, дисплеев и других устройств. Результаты работы также мо-

гут быть полезны для научного сообщества, инженеров и производителей электронных устройств, а также способствуют развитию новых технологий в области вакуумной наноэлектроники.

1. Описание первопринципного подхода к моделированию автоэлектронной эмиссии на основе теории функционала плотности

Первопринципный подход требует переоценки типичных параметров автоэлектронной эмиссии с наноразмерных структур, в частности, работы выхода и величины автоэмиссионного тока. Указанные параметры во многом определяются кристаллическим строением материала эмиттера и наличием у него дополнительных электронных состояний, связанных с поверхностными/кристаллическими дефектами на атомарном масштабе. Учет вышеперечисленных факторов, влияющих на характер протекания автоэлектронной эмиссии, не представляется возможным в рамках известных классических аналитических моделей расчёта автоэмиссионного тока, разработанных для металлов [5,6,12] и полупроводников [7], поскольку требует детальной информации о кристаллической и электронной структуре катода. Для наноразмерных полевых эмиттеров существенными становятся особенности структуры атомов и распределения электронов по энергетическим состояниям. Поскольку в процессе должны учитываться корреляции между электронами, необходимо применять представление об атомах как частицах с определенным функционалом электронной плотности. Идея вычислений в рамках ТФП заключается в переходе от решения уравнения Шрёдингера для волновой функции многоэлектронной системы к вычислению электронной плотности для системы невзаимодействующих между собой частиц (электронов) с заданным обменно–корреляционным потенциалом. Фундаментальные утверждения о возможности подобного перехода были впервые описаны Хоэнбергом и Коном в 1964 году, и через год Коном и Шэмом был найден практический способ применения ТФП для расчета параметров основного электронного состояния. В рамках системы N невзаимодействующих частиц с одночастичными орбиталями $\phi_i(\mathbf{r})$, решение уравнения Шрёдингера для орбиталей связано напрямую с электронной плотностью $n(\mathbf{r})$ в рамках этой орбитали как:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1)$$

Поскольку энергетический спектр отдельных частиц является функционалом электронной плотности, то и полная кинетическая энергия системы T_s также является функционалом плотности:

$$T_S = T_S [n(\mathbf{r})] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2)$$

Таким образом, положения ТФП могут быть использованы для расчёта электронного транспорта в автоэмиссионных структурах. Однако, кубическая зависимость времени вычисления от количества атомов является препятствием для применения данной методики в моделировании полноразмерных структур и накладывает существенные ограничения для промышленного использования. Для существенного сокращения вычислительных затрат при расчёте волновых функций электронов используется метод псевдопотенциала (ПП), который представляет собой эффективный потенциал, действующий на электроны проводимости в твердом теле со стороны атомов твердотельной структуры. В таком приближении не рассматриваются движения электронов вблизи атомов, тогда как атомы рассматриваются как неполяризуемые ионы, воздействующие на электроны проводимости.

При описании системы в рамках метода ПП можно получить более простой базис волновых функций за счет сокращения количества рассматриваемых электронов. ПП учитывает только валентные электроны и рассчитывается таким образом, что его волновая псевдофункция не имеет радиальных узлов возле атомов и согласуется с реальными волновыми функциями (ВФ) и потенциалом за пределами некоторого радиуса (r_{cut}). В приближении ПП должны сохраняться свойства атомов решетки, такие как фазовые сдвиги и рассеивание. Поскольку эти свойства зависят от углового момента, в целом, псевдопотенциал должен учитывать различные возможные состояния углового момента:

$$V_{ion} = \sum_{lm} |lm\rangle V_l \langle lm|, \quad (3)$$

где $|lm\rangle$ — сферические гармоники, V_l — ПП для углового момента l . Если в каждой \mathbf{k} -точке есть $N_{p\omega}$ плоских волн волновой функции электрона, и всего есть N_k плоских волн, то для оценки величины ПП потребуется вычислить $N_{p\omega} N_k (N_{p\omega} + 1) / 2$ проекций для каждого l . Потенциал кристалла V_{cr} может быть определен из системы, где в каждый узел решетки помещен псевдопотенциал V_{ps} :

$$V_{cr}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') = \sum_s S_s(\mathbf{G} - \mathbf{G}') V_{ps}(\mathbf{G} - \mathbf{G}'), \quad (4)$$

где суммирование идет по всем «ионам» (псевдоатомам) решетки, а S_s — структурный фактор, задаваемый выражением:

$$S_s(\mathbf{G} - \mathbf{G}') = \sum_i e^{i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{R}_i} \quad (5)$$

Суммарная энергия электронов в таком случае может быть записана в виде:

$$E_{e-i,lm} = \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \langle \psi | lm \rangle V_{cr}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \langle lm | \psi \rangle \quad (6)$$

Двойная сумма дает квадратичную зависимость энергии от количества плоских волн, что сильно ограничивает возможности вычисления ПП. Существуют формы ПП, которые позволяют существенно ускорить вычисления для сложных систем. Например, ПП Клейнмана–Биландера [13] опирается на суммирование по гармоникам вместо суммирования по всем ионам, что дает линейную зависимость энергии от размера базиса:

$$V_{ion} = V_{loc} + \sum_{lm} \frac{|\psi_{lm} \delta V_l| \langle \delta V_l \psi_{lm} |}{\langle \psi_{lm} | \delta V_l | \psi_{lm} \rangle}, \quad (7)$$

где V_{loc} — локальный потенциал, ψ_{lm} — ВФ псевдоатомов и δV_l — разница между компонентой углового момента для распределенного потенциала и локальным потенциалом. Приближения ПП, в которых и реальные и псевдодолновые функции генерируют одинаковую плотность заряда вне ядра псевдоатома, называются приближениями, сохраняющими нормировку. Существует множество других ПП, сохраняющих нормировку, которые были предложены различными авторами: ПП Хаманна [14], ПП Вандербильта [15], ПП Труллера–Мартинса [16] и т.д. Существуют методики расчета псевдопотенциалов с уменьшенным порогом отсечки энергии и уменьшенным радиусом вблизи атома, в рамках которого не учитываются осцилляции волновой функции.

2. Метод на основе неравновесных функций Грина для расчета автоэлектронной эмиссии в диодных структурах

При расчете транспорта электронов через вакуумный канал проводимости в качестве базиса можно использовать волновые функции для плоских волн, полученные из численного решения уравнений Кона–Шэма [17]. Наиболее эффективным и точным методом расчета представляется использование данного базиса, полученного в рамках ТФП, и неравновесных функций Грина (НФГ) для описания влияния электродов в области рассеяния. Основной целью расчетов по методу ТФП–НФГ является получение самосогласованного определения электронной плотности и эффективного гамильтониана Кона–Шэма для открытой квантовой системы, к которой подключено определенное количество электродов с различным электрохимическим по-

тенциалом. Без учета теории возмущений, области электродов должны быть достаточно большими для компенсации возмущений, вызванных присутствием движущегося заряда в области рассеяния. Иными словами, рассматривается равновесное состояние электродов. Если электроды не находятся в равновесии друг с другом, расчеты в области рассеяния потребуют знания неравновесной плотности заряда, для вычисления которой используется метод НФГ в совокупности с результатами расчёта электронной плотности из ТФП.

Рассмотрим квантово-механическую систему, состоящую из двух полубесконечных электродов и соединяющей их области рассеяния. Матричные элементы гамильтониана и интегралы перекрытия орбиталей электродов равны нулю, т.е., электроды находятся далеко друг от друга и связаны только областью рассеяния. На рис. 1 изображена типичная структура молекулярного перехода в качестве примера двухэлектродной системы для первопринципного моделирования транспортных свойств. В отличие от молекулярного перехода, в автоэмиссионной диодной структуре вместо области рассеяния с молекулой бензола между электродами будет располагаться вакуумный зазор.



Рисунок 1 — Молекула (бензольное кольцо), помещенная между полубесконечными электродами из золота [18].

Ток автоэлектронной эмиссии представляет собой ток электронов, вырывающихся с поверхности катода и пролетающих через зазор к аноду при заданной разнице напряжений между левым и правым электродом [19]. В рамках ТФП данный процесс может быть описан посредством выбора базисных ВФ и последующего решения задачи рассеяния электронов в межэлектродной области. В такой модели для нахождения коэффициента прохождения через вакуумный зазор базис ВФ должен существовать во всей области рассеяния с учётом отсечки базиса по энергии.

Локализованные базисы достаточно сложно адаптировать для расчётов автоэмиссии с поверхности катода в вакуум: экспоненциальное затухание ВФ в локализованных базисах дает неверное описание распространения по-

верхностного заряда в направлении тока и медленного затухания внутри области вакуума. Базисный набор плоских волн (ПВ) подходит для описания распространения заряда в вакуум, однако, для описания затухающей ВФ в терминах ПВ требуется расчет огромного количества ПВ, что делает данный базис непригодным для исследования структур больших размеров. Далее представлены способы решения задачи расчета автоэмиссионного спектра прохождения вакуумного зазора из первых принципов с выбором базисного набора ВФ в форме линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО).

С увеличением вакуумного зазора требуется более точное описание структуры электронов в области туннелирования. Показано, что увеличение числа ВФ для описания валентных орбиталей связи не влияет на спектр прохождения в случае наличия области вакуума. Компоненты базиса ЛКАО, формирующие короткие каналы проводимости, не участвуют в вычислении спектра прохождения. Для учета вклада таких каналов проводимости возможно использовать «призрачные» атомы (ПА, англ. ghost atoms), представляющие собой набор базисных ВФ с нулевым потенциалом, аналогичный набору реальных атомов структуры. Представление вакуума через ПА не нарушает электронную структуру автоэмиссионной системы и улучшает описание ВФ в месте расположения вакуумного зазора. Однако, при использовании ПА в моделировании реальных структур возникают проблемы, связанные с сохранением симметрии канала проводимости и расчётом устройств с асимметричной областью рассеяния. Также следует учитывать перекрытие базисных орбиталей между ПА и реальными атомами в области рассеяния. Перекрытие орбиталей приводит к возникновению поправки на перекрытие базисного набора (BSSE), которая, в свою очередь, приводит к завышенным результатам расчетов электронной проводимости и тока в устройстве. Размещение ПА в области рассеяния должно происходить в областях границы отсечки численных орбиталей реальных атомов.

3. Сравнение базисов волновых функций для расчета транспортных свойств наноструктур с вакуумным зазором

Для корректной оценки транспортных свойств автоэмиссионных структур в рамках ТФП важно выбрать подходящий набор базисных ВФ. Как правило, для этой цели базис выбирается либо из набора атомных орбиталей (или ЛКАО), либо из набора ПВ, описывающих движение носителей заряда в пространстве. Существуют фундаментальные проблемы в использовании ТФП для численного решения задач электронного транспорта в наноразмерных устройствах, связанные с правильным выбором базисных ВФ. Большинство вычислений в рамках ТФП нацелены на выявление причин расхождения теоретических величин с экспериментальными, в частности, величины тока при расчёте электронного транспорта, где выбор подходящих

базисных ВФ имеет первостепенное значение [20]. В случае периодических (например, идеальных кристаллических) структур, потенциал хорошо описывается базисным набором ПВ [21]:

$$\Psi_{ik}(\mathbf{r}) = u_{i,k}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (8)$$

где $u_{i,k}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{i,k}(\mathbf{r})$, $\mathbf{R} = l\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 + n\mathbf{a}_3$ — вектор прямой решетки, а \mathbf{r} обозначает координаты электронов в пространстве.

В силу своей периодичности, потенциал можно применить на всю кристаллическую решетку в виде функций ПВ. Эти функции ортогональны, а их векторы могут быть описаны через вектор обратной решетки:

$$\mathbf{G} = l'\mathbf{b}_1 + m'\mathbf{b}_2 + n'\mathbf{b}_3, \quad \mathbf{b}_i = 2\pi \frac{\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k}{\mathbf{a}_i \cdot (\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k)}, \quad (9)$$

где индексы $i = 1, 2, 3$, $j = 2, 3, 1$, $k = 3, 1, 2$ меняются в циклическом порядке, а связь между компонентами $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$ трансляционного вектора \mathbf{R} прямой решетки (в реальном пространстве) и компонентами $(\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3)$ трансляционного вектора \mathbf{G} обратной решетки (в обратном пространстве) определяется через соотношение $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$.

Для применения базиса ПВ к неперриодической структуре катод/вакуум требуется повторение структуры в направлении электронного транспорта в виде сверхрешетки, однако для этого требуется учитывать большое количество состояний ПВ.

В базисе ЛКАО ВФ для всей системы описывается в виде:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_{at}} \sum_{k_i}^{n_i} \sum_{l_i=0}^{l_i^{\max}} \sum_{m_i=-l_i}^{l_i} c_{ik_i l_i m_i} \varphi_{k_i l_i m_i}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i), \quad (10)$$

где \mathbf{R}_i — позиция i -го атома, N_{at} — количество атомов в системе, n_i — количество орбиталей для i -го орбитального момента, l_i^{\max} — максимальный орбитальный момент для атома. Уравнения Кона–Шэма в приближении ЛКАО решаются в контексте вариационных коэффициентов и матрицы перекрытия:

$$Hc = ESc, \quad (11)$$

где E — полная энергия системы, коэффициенты обозначают собственные состояния, а H и S — гамильтониан системы и матрица перекрытия в матричном виде, элементы которых $(H_{ij}$ и $S_{ij})$ записываются как:

$$H_{ij} = \langle \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | H | \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \rangle, S_{ij} = \langle \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \rangle, \quad (12)$$

$$\varphi_i = \varphi_{k,l,m_i}$$

Вычисление электронного транспорта на базе метода НФГ обычно проводится с применением базиса ЛКАО для молекулярных орбиталей. Использование метода ЛКАО позволяет рассчитывать системы с относительно большим количеством атомов за разумное время в рамках приближения сильной связи (англ. tight-binding approximation, ТВА). С другой стороны, локализованность ВФ вблизи атомных ядер в рамках ЛКАО накладывает ограничения на расчет электронного транспорта в туннельном или автоэмиссионном режиме. Например, ток через вакуумный зазор не может быть адекватно описан в рамках ЛКАО по причине отсутствия корректного описания соответствующих ВФ в области вакуума.

В свою очередь, базис ПВ является более гибким, нежели чем базис ЛКАО, в частности, при использовании ПП, описывающих эффективное действие атомов кристаллической решетки на электроны проводимости. Для хорошей сходимости решения в рамках ТФП необходим большой набор ВФ в базисе ПВ, что приводит к серьезному росту вычислительной стоимости построенных на их основе первопринципных моделей. В случае больших систем, базис ПВ может быть аппроксимирован локализованными функциями Ванье (MLWF) в расчетах с применением НФГ. Использование базиса ПВ позволяет очень точно описать ВФ в вакуумном зазоре, что делает данный базис применимым для вычислений автоэмиссионного тока. Согласно рис. 2, применение базиса ЛКАО (синяя и красная кривая) и базиса ПВ (черная кривая) для контактного режима проводимости дает схожие результаты, тогда как с увеличением длины вакуумного зазора за пределы 6 Å, после которого наступает переход к туннельному и автоэмиссионному режиму, коэффициент прохождения в расчетах на основе метода ЛКАО стремится к нулю.

Экспоненциальное затухание ВФ из базиса ЛКАО в области вакуума может быть промоделировано при помощи ПА или свободных орбиталей, имитирующих отсутствие в месте их расположения локализованных электронов и соответствующего ПП. Ранее было показано, что точный критерий выбора количества и расположения свободных орбиталей в вакуумном зазоре отсутствует. Тем не менее, результаты вычисления транспортных свойств автоэмиссионных структур сильно зависят от выбора свободных орбиталей и зачастую не дают сходимости в части собственных значений ВФ и плотности заряда.

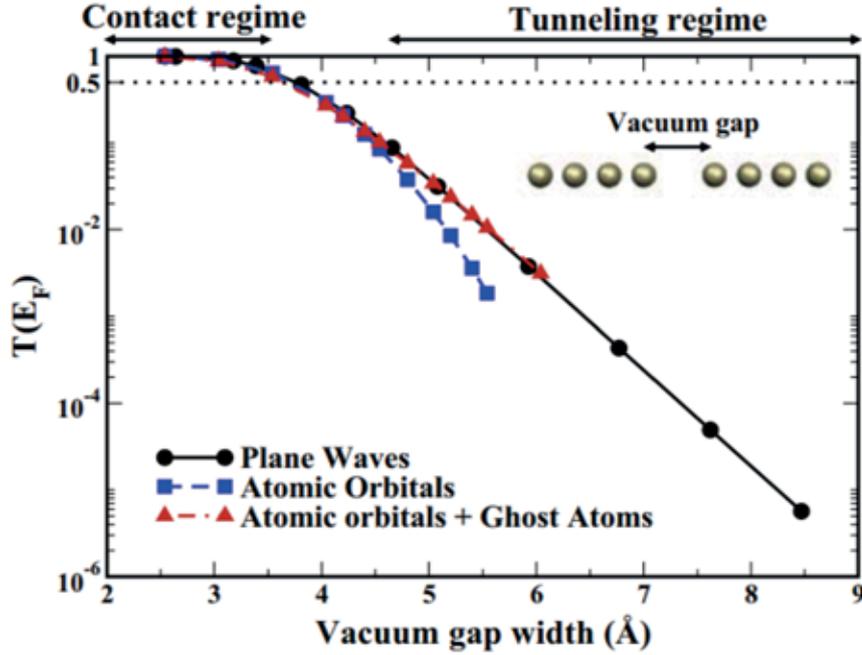


Рисунок 2 — Коэффициент прохождения на уровне Ферми для структуры Au-вакуум-Au в зависимости от толщины вакуумного зазора, рассчитанный на основе моделей с различным базисом ВФ: базис ПВ, базис ЛКАО, базис ЛКАО с ПА [22].

Расчет в рамках базиса ПВ предполагает распространение ВФ атомных орбиталей в вакуум. Для описания данного динамического процесса существует ТФП, в которой решается набор зависящих от времени уравнений Кона–Шэма:

$$i\hbar\psi_i' = H\psi_i, \quad (13)$$

где $H = H(t)$, $\psi_i' = \partial\psi_i / \partial t$, $\psi_i = \psi_i(t)$. Тогда можно записать $\psi_i(t) = U(t, t_0)\psi_i^0$, где $\psi_i^0 = \psi_i(t_0)$ — ВФ в нулевой момент времени, а оператор эволюции системы $U(t, t_0)$ принимает вид:

$$U(t, t_0) = \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t H(\tau) d\tau\right] \quad (14)$$

Положим далее, что $t_0 = 0$, $t = T$, где T — заданный временной период. При условии, что следующий гамильтониан коммутирует с предыдущим, решение может быть записано в упрощенном виде:

$$\psi_i(T) = \psi_i^0 \exp[-iTH] \quad (15)$$

В общем случае необходимо использование самосогласованного оператора Кона–Шэма, полученного из переменной электронной плотности. Для расчета такого оператора необходимо провести дискретизацию оператора эволюции системы по времени:

$$U(T, 0) = \prod_{i=0}^{N-1} U(t_i + \delta t, t_i), \quad (16)$$

где $t_0 = 0$, $t_{N-1} = t_N + \delta t$, $t_N = T$, $\delta t = T / N$. С точки зрения решения зависящих от времени уравнений Кона–Шэма, проблема раскладывается на нахождение коротких по времени распространения ВФ вида:

$$\psi_i(t + \delta t) = U(t + \delta t, t) \psi_i(t) = \psi_i(t) \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_t^{t+\delta t} H(\tau) d\tau \right], \quad (17)$$

где $U(t + \delta t, t)$ — дискретный оператор эволюции. В вычислениях необходима определенная аппроксимация данного оператора исходя из значений $H(\tau)$. Одним из методов аппроксимации является метод Кранка–Николсона, также называемый правилом внутренней середины [23]. Данный численный метод базируется на усреднении интегралов Эйлера:

$$i\hbar \frac{\psi_{n+1} - \psi_n}{\Delta t} = H(t_{n+1/2}) \frac{1}{2} (\psi_{n+1} + \psi_n), \quad (18)$$

где $t_{n+1/2} = (t_{n+1} + t_n) / 2$, $t_n = n\Delta t$. Отсюда можно записать прямую зависимость следующего состояния ВФ (ψ_{n+1}) от предыдущего (ψ_n):

$$\psi_{n+1} = \frac{1 - \frac{i\Delta t}{2\hbar} H(t_{n+1/2})}{1 + \frac{i\Delta t}{2\hbar} H(t_{n+1/2})} \psi_n \quad (19)$$

Данное приближение называется приближением Кэйли для второго порядка Δt . Таким образом, оценка оператора эволюции сводится к решению линейного матричного уравнения вида:

$$\left[\hat{I} + \frac{i\Delta t}{2\hbar} H(t_{n+1/2}) \right] \psi_{n+1} = \left[\hat{I} - \frac{i\Delta t}{2\hbar} H(t_{n+1/2}) \right] \psi_n \quad (20)$$

В свою очередь, ток, протекающий в автоэмиссионной структуре с двумя электродами через вакуумный зазор, может быть вычислен с использованием формулы Ландауэра:

$$I_{fn} = \frac{2e}{h} \int_{\mu_L}^{\mu_R} \sum_n T_n(E) dE, \quad (21)$$

где μ_L и μ_R — энергии Ферми правого и левого электродов соответственно, $T_n(E)$ — коэффициент прохождения для n -ой зоны с энергией E .

4. Описание первопринципной модели двухэлектродной автоэмиссионной структуры с наноразмерным вакуумным зазором

Моделирование процесса автоэлектронной эмиссии через вакуумный зазор на основе первопринципного подхода сопряжено с определенными трудностями. Итеративные алгоритмы расчета ВФ и электронной плотности зависят от большого количества факторов, таких как механические напряжения в атомарной структуре полевого эмиттера, наличие поверхностных электронных состояний, перекрытие орбиталей (базисных функций) соседних атомов и проч. Также при моделировании полупроводниковых электродов существует проблема, связанная со сходимостью расчетов в области рассеяния электронов на решетке из-за большой длины экранирования Дебая в полупроводниках. Для моделирования элементов расчетной сетки в области вакуумного зазора применяется базисный набор ВФ в форме ПА с нулевым потенциалом или свободных орбиталей. В общем (трехмерном) случае для сходимости расчетов расположение ПА должно учитывать симметрию кристаллической решетки, тогда как перекрытие базисов соседних ПА должно быть минимальным.

Одной из наиболее простых автоэмиссионных систем является двухэлектродная структура, состоящая из цепочки атомов катода и анода, разделенных наноразмерным вакуумным зазором (рис. 3). В случае выбора данной системы корректное расположение ПА в области вакуума тривиально, поскольку определяется только местом локализации базисных ВФ в рамках ЛКАО. Расчеты атомной цепочки проводятся исключительно быстро за счет малого количества атомов, что посредством вариации ширины вакуумного зазора позволяет установить границу перехода от контактного режима к режиму туннелирования и автоэмиссии, а также количественно оценить вольт-амперную характеристику (ВАХ) структуры с заданным материалом электродов. Для минимизации области перекрытия базисов ПА учитывается наименьшая область локализации орбиталей в приближении обобщенного градиента (англ. GGA, Generalized Gradient Approximation). Предельное расстояние между ПА в представленном на рис. 3 случае — 4.86 Å.



Рисунок 3 — Двухэлектродная система Pt-вакуум-Pt, представленная в виде цепочки атомов Pt, разделенных вакуумным зазором.

Ориентация кристаллической решетки $\langle 100 \rangle$, ПА, моделирующие область вакуумного зазора, показаны серым цветом.

В случае большого количества атомов и использовании конечного базиса ВФ в рамках приближения ЛКАО, существенную роль при изучении поверхностных процессов играет ошибка суперпозиции базисного набора (англ. BSSE, Basis Set Superposition Error). BSSE может быть скомпенсирована при помощи ПА, расположенного близко к поверхности с реальными атомами, что дает смешанный базис в области поверхности, скомпенсированный пустыми орбиталями ПА [24].

5. Расчет работы выхода материала эмиттера (катода)

Для качественной оценки автоэмиссионных характеристик двухэлектродной системы с металлическими электродами и вакуумным нанозазором изначально был произведен расчет работы выхода различных металлов (W, Mo, Pt). Результаты проведенного расчёта на основе пакета первопринципного моделирования Synopsys QATK показаны в табл. 1.

Материал (Me)	Кристаллографическое направление	Работа выхода ϕ Me теор. (эВ)	Работа выхода ϕ Me эксп. (эВ)	Расхождение (%)
W (вольфрам)	$\langle 100 \rangle$	4.44	4.52 [25]	1.8
Mo (молибден)	$\langle 100 \rangle$	4.27	4.25 [26]	0.5
Pt (платина)	$\langle 100 \rangle$	5.65	5.70 [27]	0.9

Таблица 1. Сравнение рассчитанных теоретических и экспериментальных значений работы выхода для различных металлов.

Из табл. 1 видно, что рассчитанные значения работы выхода имеют хорошую сходимость с экспериментом. Результаты были получены для структуры, представленной на рис. 4. Базисный набор ВФ был взят в рамках приближения ЛКАО, с псевдопотенциалом PseudoDojo (Medium) и обменно-корреляционным функционалом Пердю — Берк — Эрнцерхофа

(РВЕ). Для решения уравнения Пуассона с целью вычисления распределения потенциала на правой границе системы по оси OZ (в направлении C) было взято граничное условие Дирихле, задающее нулевой потенциал и имитирующее наличие вакуума вдали от поверхности. В свою очередь, на левой границе по оси OZ (в направлении C) применялось граничное условие Неймана, задающее нулевой градиент потенциала в левой части. В направлениях A и B , перпендикулярных оси OZ (направлению C) было взято периодическое граничное условие. На правом конце структуры использовались ПА для корректной имитации затухания ВФ при переходе в вакуум, что необходимо для получения адекватной оценки работы выхода.



Рисунок 4 — Первопринципная модель автоэмиссионной структуры «металл-вакуум», предназначенная для расчёта работы выхода.

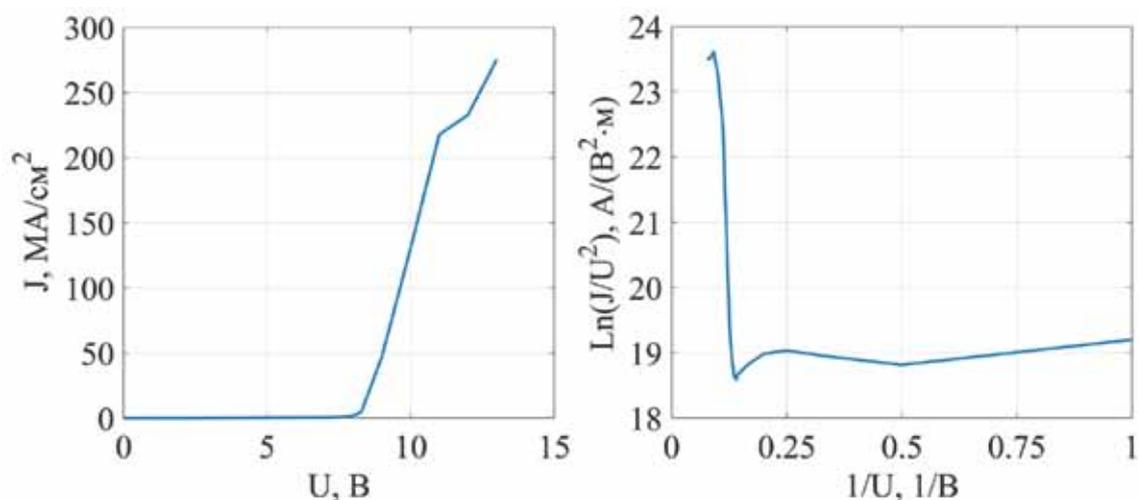
6. Расчет ВАХ структуры Pt-вакуум-Pt с вакуумным нанозазором

Для оценки ВАХ двухэлектродной структуры Pt-вакуум-Pt с вакуумным зазором (вакуумного диода) были исследованы цепочки атомов Pt, аналогичные рис. 3, с различным размером вакуумного зазора — в диапазоне от 1 до 3 нм. Напряжение U между электродами варьировалось от 1 до 16 В. На базе ТФП с использованием НФГ и ПА были рассчитаны электронная плотность и коэффициент прохождения через область рассеяния, на основе которых была произведена оценка плотности тока через вакуумный зазор. Изменение напряжения характеризовалось как изменение электрохимического потенциала электродов на соответствующую величину. Рассчитанные ВАХ структуры «Pt-вакуум-Pt» представлены на рис. 5, где в левой части рисунка зависимость плотности тока J от напряжения U представлена в обычных координатах, а в правой части — в координатах Фаулера-Нордгейма (Ф.-Н.), что необходимо для более наглядного представления различных режимов электронного транспорта при заданном напряжении. Так для случая наноразмерных вакуумных зазоров (1-3 нм) можно явным образом выделить 3 области переноса электрического заряда: линейную область автоэлектронной эмиссии, область

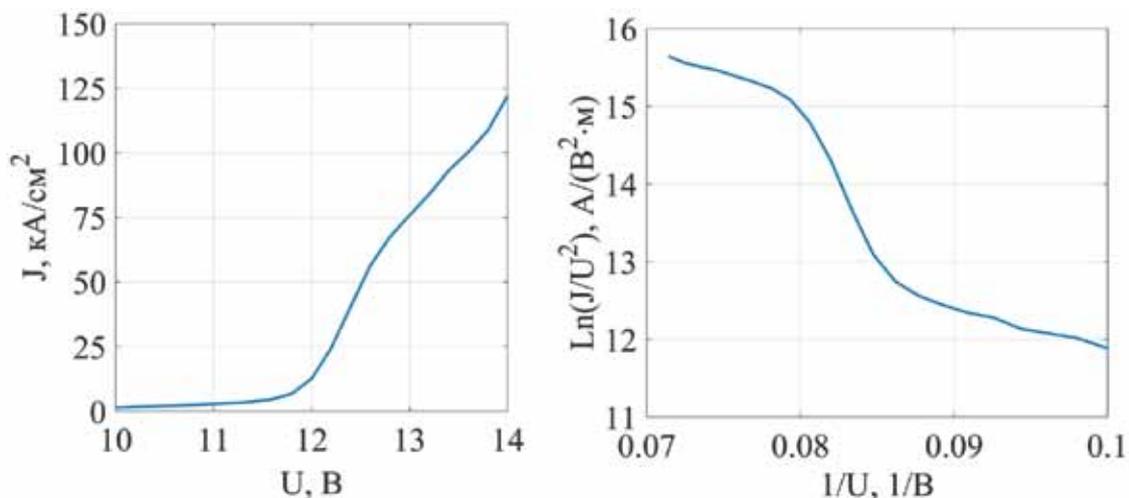
туннельного тока и область утечки, когда напряжения недостаточно для переноса электронов через зазор. Для получения ВАХ в структуре с большим вакуумным зазором (более 3 нм) требуется расчет с использованием ТФП и метода НФГ для напряжений выше 20 В, что сопряжено с определенными вычислительными сложностями.

Для иллюстрации наглядной зависимости тока от толщины вакуумного зазора напряжение было пересчитано в электрическое поле на поверхности катода, после чего была построена зависимость, представленная на рис. 6. Было показано, что при одинаковом электрическом поле плотность тока для различных толщин вакуумного зазора различна, что отчасти свидетельствует о влиянии квантово-размерных эффектов на транспорт электронов через канал.

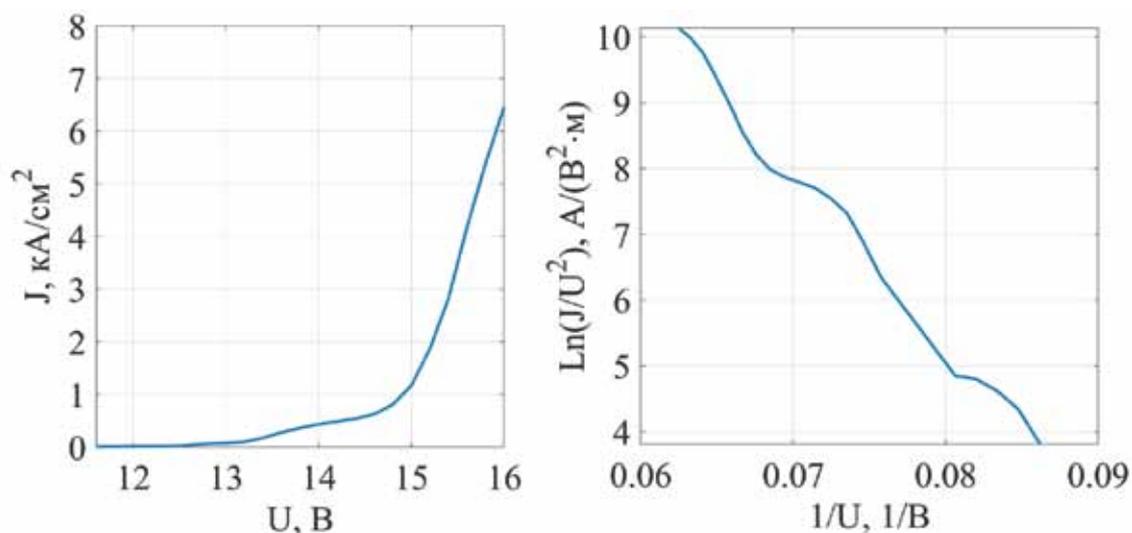
Также было проведено сравнение значений автоэмиссионного тока в структуре Pt-вакуум-Pt, рассчитанных на основе первопринципного подхода и полученных в рамках теоретического формализма Ф.-Н. с применением аналитического уравнения Мёрфи-Гуда, которое описывает плотность тока полевой эмиссии для металлов [6,12]. На рис. 6 можно увидеть, что зависимость тока от электрического поля из первопринципных расчётов во многом повторяет закономерность изменения ВАХ из классических представлений Ф.-Н. Однако обнаруживаются некоторые отличия первопринципного моделирования, которые более явно выражены в координатах Ф.-Н.: так на графиках для выбранных размеров вакуумного зазора имеются отличные от линейного участки насыщения тока и области утечки, а также ВАХ имеют в линейной области автоэмиссии имеют другой наклон, что свидетельствует о различии в работе выхода эмиссионного материала и более сложной форме эффективного потенциального барьера на границе «металл-вакуум».



(a)



(б)



(в)

Рисунок 5 — Плотность автоэмиссионного тока J в структуре Pt-вакуум-Pt как функция от приложенного напряжения U для различных размеров вакуумного зазора: а) $d=1$ нм, б) $d=2$ нм, в) $d=3$ нм.

В левой части представлены графики в обычных координатах, в правой — в координатах Ф.-Н.

Исходя из результатов исследования, можно сказать о необходимости использования первопринципного подхода для моделирования автоэмиссионных структур с наноразмерным вакуумным зазором. Это связано с тем, что формализм Ф. — Н. не учитывает влияния квантово-размерных эффектов вакуумного канала проводимости и атомарной структуры электродов, которые играют важную роль в формировании автоэмиссионного тока при масштабировании ширины зазора до уровня нескольких нм.

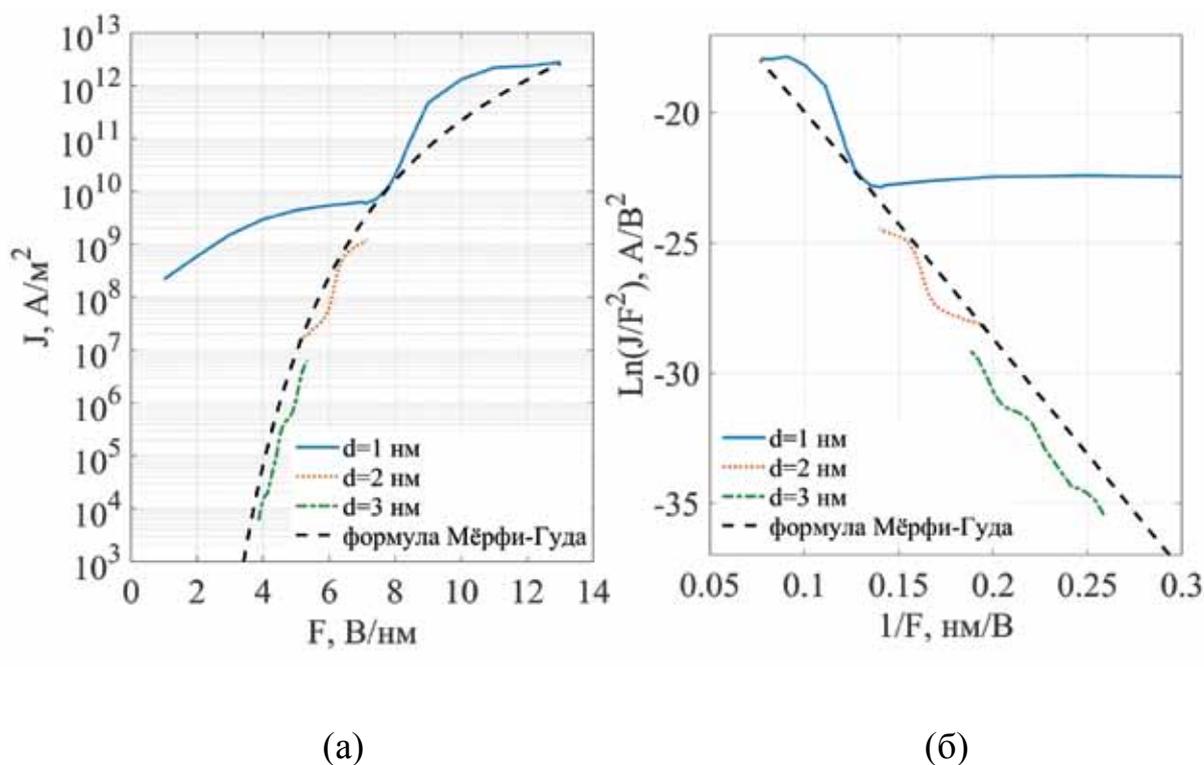


Рисунок 6 — Плотность автоэмиссионного тока как функция электрического поля: а) в обычных логарифмических координатах и б) в координатах Φ . -Н.

Заключение

Работа посвящена поиску новых теоретических подходов для моделирования твердотельных автоэмиссионных структур с наноразмерным вакуумным каналом, масштабируемым к размерам до 10 нм и ниже. В ходе работы был предложен первопринципный подход к расчету тока автоэмиссии в вакуумных наноструктурах, основанный на ТФП, учитывающей кристаллическую структуру эмиттера и влияние квантово-механических эффектов, сопутствующих электронному транспорту через вакуумный зазор. Был подробно описан процесс расчета автоэмиссионного тока в двухэлектродной системе с применением различных наборов базисных функций и приближений. Описан метод расчёта автоэмиссионных структур с использованием ПА с нулевым потенциалом (свободных орбиталей), характеризующих распространение ВФ в области вакуума в рамках ТФП с базисом ЛКАО.

По итогу моделирования на основе метода ТФП была рассчитана работа выхода для перечня наиболее перспективных материалов металлического эмиттера (Pt, W, Mo). Показано хорошее соответствие рассчитанных значений с экспериментальными данными из работ других научных групп (расхождение в значениях работы выхода между теорией и экспериментом для указанных материалов составило от 0.5 до 1.8 %). Выбранные на данном

этапе параметры решателя были использованы для проведения моделирования ВАХ двухэлектродной структуры Pt-вакуум-Pt с различной длиной вакуумного зазора — от 1 до 3 нм. Было выявлено характерное отличие результатов первопринципного подхода от классического формализма Ф.-Н. (в наклоне ВАХ и характере ее изменения с электрическим полем в межэлектродном пространстве), что свидетельствует о необходимости учёта квантово-размерных эффектов при оценке тока эмиссии через вакуумный канал шириной ниже 5 нм (влияние кристаллической структуры электродов и модификации эффективного потенциального барьера на границе «металл-вакуум»).

Литература:

1. Xu J. et al. High-Quality and Stable Electron Emission Device With Sub-30-nm Aligned Nanogap Arrays // *IEEE Trans. Electron Devices*. 2017. Vol. 64, № 5. P. 2364–2368.
2. Srisonphan S., Jung Y.S., Kim H.K. Metal–oxide–semiconductor field-effect transistor with a vacuum channel // *Nature Nanotech*. 2012. Vol. 7, № 8. P. 504–508.
3. Wei Y. et al. Ultra-High Frequency GaN Nanoscale Vacuum Electronic Devices // 2021 22nd International Vacuum Electronics Conference (IVEC). Rotterdam, Netherlands: IEEE, 2021. P. 1–2.
4. Fleetwood D.M. Radiation Effects in a Post-Moore World // *IEEE Trans. Nucl. Sci*. 2021. Vol. 68, № 5. P. 509–545.
5. Fowler R. H. The Analysis of Photoelectric Sensitivity Curves for Clean Metals at Various Temperatures // *Physical Review*. 1931. № 1 (38). C. 45–56.
6. Forbes R.G., Deane J.H.B. Comparison of approximations for the principal Schottky–Nordheim barrier function $v(f)$, and comments on Fowler–Nordheim plots // *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*. 2010. Vol. 28, № 2. P. C2A33-C2A42.
7. Stratton R. Theory of Field Emission from Semiconductors // *Phys. Rev*. 1962. Vol. 125, № 1. P. 67–82.
8. Baskin L.M., Lvov O.I., Fursey G.N. General features of field emission from semiconductors // *Physica Status Solidi (b)*. 1971. Vol. 47, № 1. P. 49–62.
9. Kiejna A., Niedermann Ph., Fischer. Field emission from a metal covered with a semiconducting layer: A model calculation // *Appl. Phys. A*. 1990. Vol. 50, № 3. P. 331–338.
10. Kyritsakis A., Xanthakis J.P. Derivation of a generalized Fowler–Nordheim equation for nanoscopic field-emitters // *Proc. R. Soc. A*. 2015. Vol. 471, № 2174. P. 20140811.
11. Forbes R.G. Renewing the Mainstream Theory of Field and Thermal Electron Emission // *Modern Developments in Vacuum Electron Sources* / ed.

Gaertner G., Knapp W., Forbes R.G. Cham: Springer International Publishing, 2020. Vol. 135. P. 387–447.

12. Murphy E.L., Good R.H. Thermionic Emission, Field Emission, and the Transition Region // *Phys. Rev.* 1956. Vol. 102, № 6. P. 1464–1473.

13. Kleinman, L. Efficacious Form for Model Pseudopotentials / L. Kleinman, D.M. Bylander // *Physical Review Letters*. — 1982. — Vol. 48, No. 20. — P. 1425–1428

14. Hamann D.R. Generalized norm-conserving pseudopotentials // *Phys. Rev. B*. — 1989. — V. 40. — № 5. — P. 2980–2987

15. Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in generalized eigenvalue formalism // *Ibid.* 1990. V. B41. P. 7892

16. Troullier N., Martins J.L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. II. Operators for fast iterative diagonalization // *Phys. Rev. B.* 1991. Vol. 43, № 11. P. 8861–8869.

17. Stefanucci G. и др. Time-Dependent Transport Through Single Molecules: Nonequilibrium Green's Functions // *Time-Dependent Density Functional Theory* / под ред. M. A. L. Marques и др. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2006. С. 479–492.

18. Stokbro K. и др. TranSIESTA: A Spice for Molecular Electronics // *Annals of the New York Academy of Sciences*. 2003. T. 1006. № 1. С. 212–226.

19. García-Fernández C., Lorente N. Tunneling electronic currents simulated with localized basis sets // *Surface Science*. 2018. T. 678. С. 201–205.

20. Garcia-Lekue A. и др. Ab initio quantum transport calculations using plane waves // *Progress in Surface Science*. 2015. T. 90. № 3. С. 292–318.

21. Driscoll J. A. и др. Time-dependent density functional study of field emission from nanotubes composed of C, BN, SiC, Si, and GaN // *Nanotechnology*. 2011. T. 22. № 28. С. 285702.

22. Garcia-Lekue A., Wang L.W. Plane-wave-based electron tunneling through Au nanojunctions: Numerical calculations // *Phys. Rev. B.* 2010. Vol. 82, № 3. P. 035410.

23. Crank J., Nicolson P. A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equations of the heat-conduction type // *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.* 1947. Vol. 43, № 1. P. 50–67.

24. Paizs B., Suhai S. Comparative study of BSSE correction methods at DFT and MP2 levels of theory // *J. Comput. Chem.* 1998. T. 19. № 6. С. 575–584.

25. Smith G.F. Thermionic and Surface Properties of Tungsten Crystals // *Phys. Rev.* 1954. Vol. 94, № 2. P. 295–308.

26. Błaszczyszyn M. Work function of adsorption systems potassium on tantalum and on molybdenum // *Surface Science*. 1976. Vol. 59, № 2. P. 533–540.

27. Bouwman R. Photoelectric determination of the work function of gold-platinum alloys // *Journal of Catalysis*. 1970. T. 19. № 2. С. 127–139.

A FIRST-PRINCIPLES APPROACH TO THE SIMULATION OF METALLIC FIELD-EMISSION STRUCTURES WITH A NANOSCALE VACUUM GAP

B.V. Lobanov¹, G.D. Demin¹, I.D. Evsikov¹,
N.N. Patyukov¹, N.A. Djuzhev¹

*1National Research University of Electronic Technology (MIET), Moscow, Zelenograd
bogdan.02.lobanov@gmail.com*

Received 28.11.2024

Nowadays, much attention is paid to the development of vacuum nanoelectronic devices based on field-emission nanostructures with a vacuum conduction channel (nanoscale vacuum gap), which have high operating frequency (from tens to hundreds of GHz) and resistance to radiation and temperature. As the gap width decreases below 10 nm, an important task in their design is to select a correct theoretical model that reliably describes the ballistic transport of electrons through the gap taking into account the crystalline structure of the electrode material and the features of the field-electron emission at the nanoscale. In this work, a first-principles approach for simulation of metallic two-electrode systems with a sub-10 nm vacuum gap based on the density functional theory is described. Using this approach, the work function of different emitter materials (W, Mo, Pt) was estimated, and the obtained theoretical values were compared with the experimental ones (the discrepancy does not exceed 2%). Within the framework of the first-principles model, the current-voltage characteristics of the Pt-vacuum-Pt structure with a vacuum gap width below 5 nm were calculated, and characteristic differences of the first-principles approach from the classical Fowler-Nordheim formalism, which does not take into account the atomic structure of the emission surface, are revealed. The obtained results can be useful for the technological implementation of a new element base of vacuum nanodevices applicable in the space industry, ultra-fast radio electronics and telecommunication systems.

Keywords: field-electron emission, first-principles approach, density functional theory, vacuum nanoelectronics, nanoscale vacuum gap, quantum-size effects, numerical simulation.