

单晶金纳米真空隧道结的超快电子发射研究

刘海洋^{1,2*}, 宋轶环^{1,4*}, 周圣涵¹, 陈科¹, 李振军^{1,3}, 李驰¹

- (1. 国家纳米科学中心, 中科院纳米光子材料与器件重点实验室(筹), 北京 100190;
2. 中国科学院大学材料与光电研究中心, 北京 100049;
3. 广东粤港澳大湾区国家纳米科技创新研究院, 广东广州 510700;
4. 郑州大学河南先进技术研究院, 河南郑州 450001)

(* 刘海洋与宋轶环为共同第一作者, 李驰与李振军为通讯作者)

摘要: 超快脉冲激光激发的纳米真空器件能够同时实现高频率和低功耗, 并且有望将电子器件响应时间推进至飞秒甚至阿秒量级, 从而进一步提高器件的工作频率, 是未来高频电子器件的重要技术路线。本文利用原子级平整的单晶金设计并制备了一种基于领结型(bowtie)纳米隧道结的新型电子隧穿器件。重点研究了器件静态和超快激光激发的电子发射性能, 利用模拟计算研究了bowtie结构对电子发射性能的影响, 深入分析了器件的光电子发射机制, 实现了具有四次幂的高非线性多光子发射电流, 有望实现新型超快纳米真空电子器件。

关键词: 电子隧穿器件 纳米真空隧道结 超快光激发 多光子发射 单晶金

Ultrafast Electron Emission based on Single-Crystal Gold Vacuum Tunneling Nanojunction

LIU Hai-yang^{1,2*}, SONG Yi-huan^{1,4*}, ZHOU Sheng-han¹, CHEN Ke¹, LI Zhen-jun^{1,3}, LI Chi¹

(1. National Center for Nanoscience and Technology, CAS Key Laboratory of Nanophotonic Materials and Devices, Beijing 100190, China;

2. Centre of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. GBA Research Innovation Institute for Nanotechnology, Guangzhou 510700, China;

4. Henan Institute of Advanced Technology, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Ultrafast pulsed laser-driven nanometer vacuum device can achieve high frequency and low power consumption at the same time, and is expected to advance the electronic device response time to femtosecond or even attosecond time, so as to further improve the operating frequency of devices, which is an important technical route for future high-frequency electronic devices. In this paper, a novel electron tunneling device based on bowtie tunneling nanojunction is designed and fabricated using atomically flat single-crystal gold. Research is mainly focused on the static and ultrafast laser excitation electron emission performance of the device. The bowtie structure effect on the electron emission properties is studied by simulation calculation. The photoemission mechanism of the device is deeply explored, realizing the high nonlinear multiphoton emission currents of the 4th power, which is expected to achieve the novel ultrafast nanometer vacuum electronic device.

Keywords: Electronic tunneling device; Vacuum tunneling nanojunction; Ultrafast laser excitation;

0 引言

微电子学是当今数字化时代的基石，追求更高频率的信息处理技术已成为微纳米和光电子学领域的一个重要研究内容。其中高频电子器件作为高速信息处理的主要载体，直接影响系统的工作频率和响应速度，在超快光电子芯片、超快光通信、高速计算设备等应用中起到关键作用^[1-4]。然而随着信息技术的飞速发展，传统半导体电子器件正面临着频率难以提升和功耗难以降低的两大瓶颈，这主要与电子在传统半导体通道中传输时存在的晶格碰撞和散射等问题有关^[5]。因此，迫切需要能够替代传统电子传输方式的新型器件制造方法，以便突破现有的频率和功耗瓶颈。

纳米真空电子隧穿器件是一类理想的解决方案。当器件中的电子传输沟道尺寸小于电子的平均自由程时（约为 60 nm），可以大幅降低电子在传输过程中受到的晶格碰撞和散射的影响，从而实现电子的“弹道输运”或“准弹道输运”，理论上可达到 3×10^8 m/s 的传输速度，大大提高了器件的截止频率^[6]。同时纳米真空沟道大大降低了电子传输过程中的能量损耗，从而同时实现高频率和低功耗。在各类纳米真空器件中，领结型（bowtie）结构由于结构简单、沟道尺寸小、场增强因子大、易与现有电路集成等优势得到了广泛的研究^[7,8]。单晶金具有原子级平整表面，易于加工纳米间隙结构，是制备纳米真空器件理想的材料体系^[9]。

目前准静电场驱动的纳米真空器件的响应时间最快能达到纳秒量级^[10,11]（对应工作频率百 GHz）。如 2012 年，NASA 报道了一种电场驱动下的平面底栅纳米真空三极管，能够在 460 GHz 频率下工作^[12]。然而受到传统电子电路固有频率的限制，器件的工作频率很难再有质的提升。但是利用超快飞秒脉冲激光驱动可将电子发射过程控制在亚光学周期内，理论上可以实现飞秒 (10^{-15} s) 甚至阿秒 (10^{-18} s) 量级响应时间^[13,14]，有望将电子器件的工作频率进一步推进至拍赫兹 (PHz, 10^{15} Hz)。2018 年，Holleitner 等人^[15]开发了基于非对称金属纳米间隙结的飞秒光开关，证明了飞秒激光脉冲驱动实现 THz 频率电子电路的可能。在国内，戴庆等人^[16]设计的垂直结构 MIM 隧道结，实现了极高非线性的光场驱动电子发射。因此，使用超快脉冲激光驱动是未来实现高频甚至光频电子器件的重要技术路线。本文利用原子级平整的单晶金，设计并制备了一种基于 bowtie 结构的纳米真空电子隧穿器件，研究了器件静态和超快光激发的电子发射性能，利用模拟计算研究了 bowtie 结构的场增强效果，实现了四次幂的高非线性的多光子发射电流，为未来实现超快纳米真空电子器件奠定了基础。

1 器件结构设计与制备

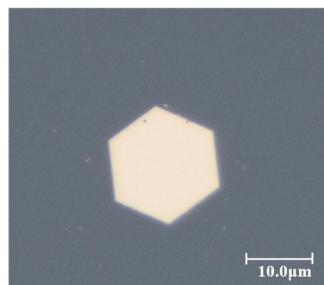
单晶金是一类光学性能优异、化学性质稳定、表面原子级光滑且欧姆损耗低

的材料。与蒸镀沉积的多晶金薄膜相比，单晶金缺陷极少，容易获得更高质量的纳米加工结构，尤其在聚焦离子束铣削方面。同时原子级平整的单晶金可降低入射光的散射，增强表面光场局域强度，是制备纳米真空器件理想的材料体系^[9]。

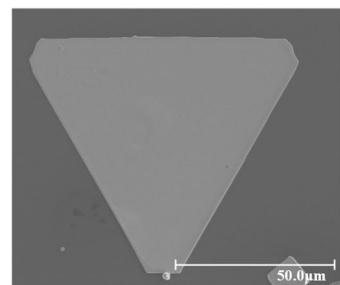
1.1 电极材料制备

以乙二醇为溶剂，在玻璃片基底上利用化学合成方法生长单晶金。实验中所用试剂均产自于国药集团化学试剂有限公司的分析纯（AR）试剂。首先将玻璃片依次分别置于丙酮、乙醇、去离子水中超声清洗各 10 min，去除表面污染。用氮气吹干后将玻璃片暴露在氧等离子体中处理表面。在洁净的聚丙烯管中分别加入 0.206 g 的氯金酸（HAuCl₄）、1 ml 超纯水以及 20 ml 乙二醇混合均匀。将处理好的两片玻璃片并靠在一起，斜放在聚丙烯管中并密封。将聚丙烯管置于 90 °C 恒温烘箱中静置 18 h 使其生长，随后将玻璃片取出，依次用乙醇、去离子水缓慢清洗玻璃片表面，洗去多余晶核与有机溶剂，用氮气吹干后得到长有单晶金的玻璃片^[17]，玻璃片上生长好的单晶金的光学显微镜图像如图 1 (a) 所示。

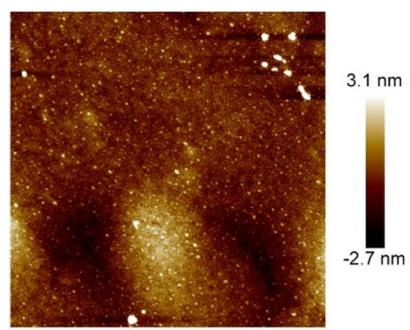
选择形貌良好的单晶金转移至 1 cm×1 cm 的具有 SiO₂ 层（热氧化形成）的洁净硅衬底上（磷掺杂；电阻率 1—10 Ω·cm；厚度 525(±25) μm），在扫描电子显微镜（Scanning electron microscope, SEM）下观察硅衬底上的单晶金形貌如图 1 (b) 所示。利用原子力显微镜（Atomic force microscope, AFM）对生长的单晶金以及电子束蒸镀的金薄膜的表面粗糙度进行了测定，结果如图 1(c)、图 1(d) 所示。通过对比可以看出，生长的单晶金表面粗糙度明显小于电子束蒸镀的金薄膜表面粗糙度。



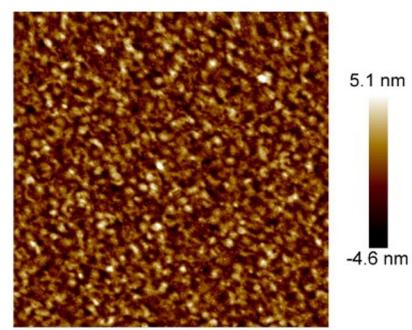
(a) 玻璃片上单晶金的光学显微镜图像



(b) 硅片上单晶金的SEM图像



(c) 单晶金表面粗糙度的AFM图像

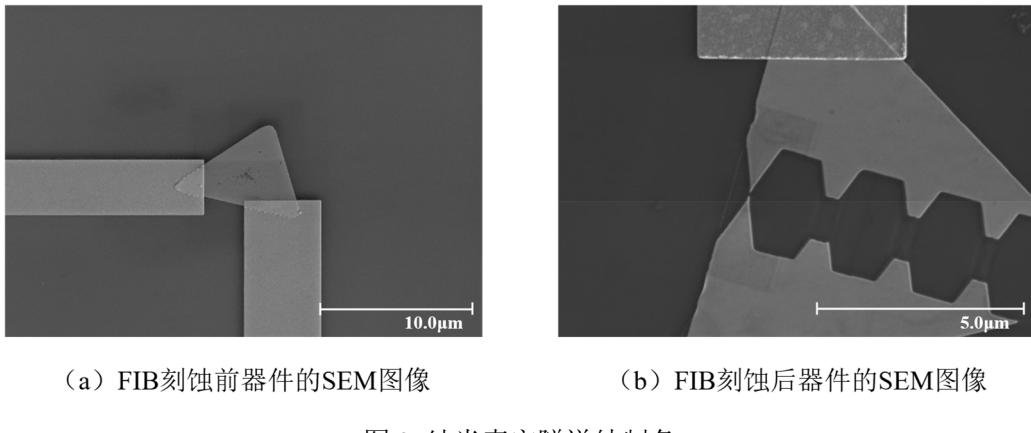


(d) 电子束蒸镀金薄膜表面粗糙度的AFM图像

图 1 单晶金的制备

1.2 纳米真空隧道结制备

利用聚焦离子束（Focused Ion Beam, FIB）刻蚀工艺在单晶金上制备纳米真空隧道结。将载有单晶金的硅衬底放置于 FIB/SEM 双束聚焦离子束（镓离子）系统中，根据提前设计好的结构版图对单晶金直接进行刻蚀加工。刻蚀过程时利用电子束扫描定位，将离子束斑聚焦于单晶金中心，镓离子束加速电压为 30 kV，束流为 10 pA，离子束驻留时间为 300 μ s（参数根据单晶金厚度作适当优化），最终得到 bowtie 结构的纳米真空隧道结^[18]。加工前后的器件形貌对比如图 2 所示，经测量沟道长度约为 50 nm。随后 300 °C 条件下对器件进行退火处理 20-30 min，除去残胶的同时增强电极强度和接触性能。



(a) FIB刻蚀前器件的SEM图像

(b) FIB刻蚀后器件的SEM图像

图 2 纳米真空隧道结制备

2 器件测试与分析

2.1 静态电学性能测试

我们利用自主搭建的电学测试系统对纳米隧道结进行静态电学性能测试。将金属探针连接器件两端电极，通过数字源表（Keithley 2636B）和集成软件控制外加电压并进行数据采集。本文中实验测试均是在黑暗和大气环境下进行，除激光光源外无其他环境光影响。将器件一端电极接地，另一端电极施加偏置电压，电压扫描范围为 -10 V ~ +10 V，步长为 0.5 V，图 3 显示了在静态场下器件的 I-V 特性。在施加的电压区间内，隧道结的静态场 I-V 特性曲线表现出与直接隧穿相关的线型行为，表明静态场下器件中的电子是直接隧穿机制^[19]。

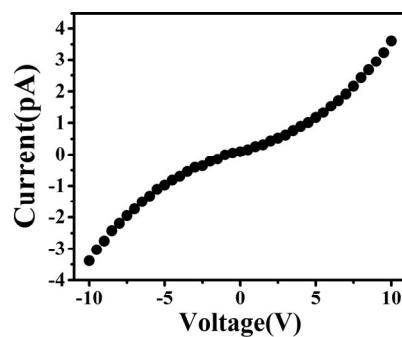


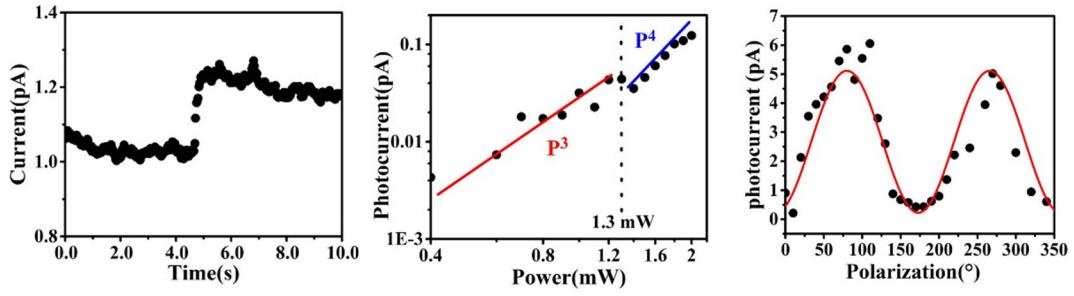
图 3 静态场下的 I-V 特性曲线

2.2 超快光响应测试

接下来我们研究纳米隧道结在超快激光激发下的电子发射性能。测试过程中使用的光源是来自波长可调 (680~1050 nm)、脉冲宽度为 140 fs、重复频率为 80 MHz 的飞秒激光器 (Coherent) 发射出的超快激光，通过光路到达 50 倍物镜 ($NA=0.55$, $WD=8.2$)，然后垂直聚焦在器件结构区域，光斑直径约为 2.5 μm 。首先将波长 700 nm、激光功率为 2 mW 的飞秒脉冲激光聚焦在 bowtie 结构区域，如图 4 (a) 所示，随着激光开启，器件的隧穿电流发生显著变化，表明器件具有激光响应特性。

为了分析光电子发射的机制，我们测定了不同激光功率下器件的光电流响应 (I-P 曲线)，结果如图 4 (b) 所示。在双对数坐标系下对数据进行拟合，可以看出光电流与激光功率关系出现两段式变化，在 0.4 mW~1.3 mW 以及大于 1.3 mW 的激光功率范围内电流与激光功率表现出不同的幂律依赖关系。在 700 nm 激光的激发下，随着激光功率的增加 (0.4 mW~1.3 mW)，光电流与激光功率的三次方呈线性关系，表现出三次幂律依赖。根据单晶金的功函数 ($W \approx 5.1 \text{ eV}$) 与 700 nm 激光的光子能量 (1.77 eV) 之间的关系，此时一个电子需要吸收三个光子能量才能越过隧穿势垒进行发射，即多光子发射^[20]。在该机制下，光电流遵循激光功率的 N 次方 (N 为光子数)^[21]，与实验中的三次幂律依赖关系相一致，表明此时为三光子发射机制。随着激光功率的进一步增加 ($>1.3 \text{ mW}$)，光电流的非线性进一步增加，与激光功率之间呈四次幂律依赖关系。这里发生幂律关系转变主要来源于以三光子发射为主导的混合隧穿发射机制。除三光子发射以外，金费米能级中的其他电子吸收一个光子跃迁到高能级激发态，可以进行直接隧穿。在这种单光子辅助隧穿以及三光子发射的共同作用下，导致了光电流与激光功率之间的幂律关系进一步增大。最后我们测量了隧道结光电流的偏振依赖关系，如图 4 (c) 所示，图中光响应电流峰值位置的偏振角度取向与 bowtie 尖端轴向平行，当偏振角度平行于尖端轴向时隧道结的光响应最强，表明光响应是与 bowtie 结构相关的共振增强效应。

上述数据结果表明，纳米真空隧道结的光电子发射是由多光子驱动主导的，在 700 nm 超快激光的激发下实现了四次方的非线性多光子发射电流。超快激光激发的纳米隧道结表现出与静态场激发完全不同的电子发射行为。多光子驱动下器件的响应时间尺度与激光脉冲宽度相当 (百飞秒)，随着光场强度继续增加，电子发射机制可能会再次转变，强光场驱动的光场发射机制可以将器件的响应时间进一步推进至飞秒甚至阿秒量级^[13]。



(a) 开关光电流变化情况 (b) 光响应电流与激光功率的关系 (c) 光电流的偏振依赖关系

图 4 超快激光响应测试

3 场增强系数模拟

3.1 模型及参数设置

为了分析单晶金 bowtie 结构的场增强对超快光电子发射的影响，我们利用 COMSOL Multiphysics 仿真软件对单晶金纳米隧道结界面处的电场分布和场增强系数进行模拟仿真。基于实验的相关参数进行器件的几何模型构建，构建的模型如图 5 (a) 所示。

仿真条件设置如下：

(1) 结构参数及材料设置：底层厚度 40 nm，材料为二氧化硅；bowtie 结构为厚 60 nm 的等腰三角形，其中底边与高为 3:4，尖端曲率半径 5 nm，间隙宽度 50 nm，材料为单晶金；上下空气域相对介电常数和相对磁导率均为 1，电导率为 0；模型中二氧化硅、单晶金材料均从 COMSOL Multiphysics 材料库中进行选取。

(2) 物理场以及物理条件设置：实验中使用超快脉冲激光器激励，因此选择射频-电磁波，频域 (emw) 进行研究。实验中激光自上端垂直入射，照到纳米真空隧道结表面。这里设置上下端口，将上端口的波激励打开，端口输入功率设置为 1 W；下端口的波激励关闭。分别为器件的上下空气域以及器件部分添加波方程，温度设为 293.15 K 下，其中空气域的电位移场模型选择相对介电常数，器件的电位移场模型选择折射率，均来自于材料。

(3) 网格剖分设置：网格剖分方式决定网格大小，进而影响模拟计算时的精度与时间。将 bowtie 结构的体单元和面单元大小设置为超细化剖分，其他模型部分设置为细化剖分，本文中体单元剖分为自由四面体网格，面单元剖分为自由三角形网格。不均的网格剖分，可以实现更高效的计算。

(4) 最后添加参数化扫描，计算波长 700 nm 下隧道结界面处的电场分布和场增强系数。

3.2 模拟结果分析

bowtie 纳米隧道结界面的电磁场分布如图 5 (b) 所示，在 700 nm 激光照射下，bowtie 尖端结构对入射光场有增强效果，最大场增强系数为 25.2。场增强效

应是由 bowtie 尖端的结构增强、激光照射时产生的等离激元共振增强效应以及原子级平整单晶金减少散射的共同作用。对 bowtie 结构的电磁场场分布模拟对分析电子发射现象以及机制都有着重要指导作用。

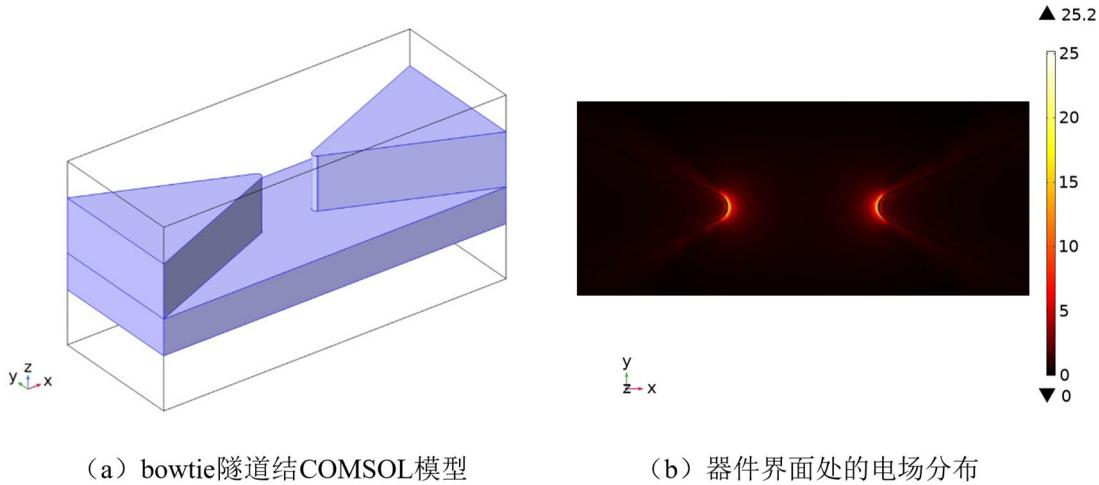


图 5 纳米真空隧道结电磁场分布模拟

4 结论

本文对纳米真空电子隧穿器件展开研究，使用化学方法合成了原子级平整的单晶金材料，利用 FIB 刻蚀制备了一种沟道长度约为 50 nm 的 bowtie 型结构的纳米真空隧道结。通过研究不同激发方式下纳米隧道结的电子发射性能，结合模拟计算分析了器件的光电子发射机制，实现了四次幂的非线性多光子发射电流，为未来实现高频电子器件提供了可行思路和解决办法。

参考文献

- [1] Yabov A, Baum P. Electron microscopy of electromagnetic waveforms[J]. Science, 2016, 353(6297): 374-377.
- [2] Feist A, Echternkamp K E, Schauss J, et al. Quantum coherent optical phase modulation in an ultrafast transmission electron microscope[J]. Nature, 2015, 521(7551): 200-203.
- [3] Rybka T, Ludwig M, Schmalz M F, et al. Sub-cycle optical phase control of nanotunnelling in the single-electron regime[J]. Nature Photonics, 2016, 10(10): 667-670.
- [4] Karnetzky C, Zimmermann P, Trummer C, et al. Towards femtosecond on-chip electronics based on plasmonic hot electron nano-emitters[J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 2471.
- [5] Dennard R H, Gaenslen F H, Yu H N, et al. Design of ion-implanted mosfets with very small physical dimensions[J]. Ieee Journal of Solid-State Circuits, 1974, Sc 9(5): 256-268.
- [6] 廖复疆. 纳米真空沟道三极管[J]. 真空电子技术, 2017, 6: 1-6+24.
- [7] 冯进军. 集成真空电子学[J]. 真空电子技术, 2010, 2 :1-7.

- [8] 吴胜利, 龙铭刚, 贾东波, 等. 平面底栅型真空场发射三极管[J]. 真空电子技术, 2018, 3: 1-5.
- [9] Huang J S, Callegari V, Geisler P, et al. Atomically flat single-crystalline gold nanostructures for plasmonic nanocircuitry[J]. Nature Communications, 2010, 1: 150.
- [10] Whaley D R, Gannon B M, Smith C R, et al. Application of field emitter arrays to microwave power amplifiers[J]. Ieee Transactions on Plasma Science, 2000, 28(3): 727-747.
- [11] Liu Z J, Yang G, Lee Y Z, et al. Carbon nanotube based microfocus field emission x-ray source for microcomputed tomography[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(10): 103111.
- [12] Han J W, Sub Oh J, Meyyappan M. Vacuum nanoelectronics: Back to the future? —Gate insulated nanoscale vacuum channel transistor[J]. Applied Physics Letters, 2012, 100(21): 213505.
- [13] Krausz F, Ivanov M. Attosecond physics[J]. Reviews of Modern Physics, 2009, 81(1): 163-234.
- [14] Park D J, Piglosiewicz B, Schmidt S, et al. Strong field acceleration and steering of ultrafast electron pulses from a sharp metallic nanotip[J]. Physics Review Letters, 2012, 109(24): 244803.
- [15] Karnetzky C, Zimmermann P, Trummer C, et al. Towards femtosecond on-chip electronics based on plasmonic hot electron nano-emitters[J]. Nature Communications, 2018, 9: 2471.
- [16] Zhou S, Guo X, Chen K, et al. Optical-Field-Driven Electron Tunneling in Metal–Insulator–Metal Nanojunction[J]. Advanced Science, 2021, 8(24): 2101572.
- [17] Krauss E, Kullock R, Wu X F, et al. Controlled growth of high-aspect-ratio single-crystalline gold platelets[J]. Crystal Growth & Design, 2018, 18(3): 1297-1302.
- [18] Nagase T, Gamo K, Kubota T, et al. Maskless fabrication of nanoelectrode structures with nanogaps by using Ga focused ion beams[J]. Microelectronic engineering, 2005, 78: 253-259.
- [19] Murphy E L, Good R H. Thermionic emission, field emission, and the Transition region[J]. Physical Review, 1956, 102(6): 1464-1473.
- [20] Seiffert L, Paschen T, Hommelhoff P, et al. High-order above-threshold photoemission from nanotips controlled with two-color laser fields[J]. Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics, 2018, 51(13): 134001.
- [21] Zhou S H, Chen K, Cole M T, et al. Ultrafast electron tunneling devices—from electric-field driven to optical-field driven[J]. Advanced Materials, 2021, 33(35): 2101449.

基金项目：

国家重点研发计划（2021YFC2802000）；国家自然科学基金（51972072, 52072084, 52222207, 51925203）；广东省重点领域研发计划项目（2020B0101020002）；广东粤港澳大湾区国家纳米科技创新研究院自主立项项目（2020GN0106）；中国科学院战略性先导科技专项（B类）（XDB36000000）。

作者信息：

刘海洋（2000.11—），男，中国科学院国家纳米科学中心在读研究生，研究方向为场发射及高频电子隧穿器件的研究，E-mail: liuhy2021@nanoctr.cn。



宋轶环（1996.08—），男，郑州大学河南先进技术研究院在读研究生，研究方向为场发射及高频电子隧穿器件的研究，E-mail: songyh2021@nanoctr.cn。

