

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
"Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого"

На правах рукописи

Крель Святослав Игоревич

АВТОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ ИЗ БЕЗОСТРИЙНЫХ НАНОСТРУКТУР

01.04.04 – физическая электроника

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Гнучев Н. М.

Санкт-Петербург – 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	9
1.1 Углерод и его модификации	9
1.2 Способы получения наноуглеродных материалов	13
1.3 Эмиссионные свойства наноуглеродных материалов	14
1.3.1 Нанотрубки	14
1.3.2 Графен и структуры на его основе	17
1.3.3 Алмазные пленки	19
1.3.4 Аморфные и алмазоподобные пленки	20
1.3.5 Нанографит и структуры на его основе	21
1.3.6 Композитные структуры	23
1.3.7 Особенности эмиссии: гистерезис, активирование, температурные зависимости	26
1.4 Модели эмиссионного механизма для безострийных углеродных наноструктур	30
1.4.1 Усиление поля на элементах внутренней структуры	30
1.4.2 Модели с повышенной проницаемостью поверхностного барьера	33
1.4.3 Модели с проникновением поля вглубь эмиттера	42
1.4.4 Фононный механизм	47
1.5 Выводы из обзора литературы	49
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ	51
2.1 Измерение эмиссионных характеристик образцов	51
2.2 Исследование морфологии и структуры образцов	52
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭМИССИОННЫХ СВОЙСТВ БЕЗОСТРИЙНЫХ НАНОСТРУКТУР	54
3.1 Нанопористый углерод	54
3.1.1 Приготовление и морфология образцов	54
3.1.2 Эмиссионные характеристики НПУ	58
3.2 Никель-углеродный композит	61
3.2.1 Технология изготовления, морфология и электрические свойства образцов	61
3.2.2 Эмиссионные характеристики образцов Ni-C композита	65
3.3 Островковые углеродные пленки, нанесенные на поверхность кремния методом химического осаждения	73
3.3.1 Состав и структура пленок	73
3.3.2 Эмиссионные характеристики островковых углеродных пленок	78

3.4 Углеродные пленки на кремнии, нанесенные методом магнетронного распыления	84
3.4.1 <i>Топография поверхности образцов наноуглеродных покрытий</i>	85
3.4.2 <i>Эмиссионные характеристики, влияние термополевого активирования</i>	86
3.5 Обсуждение экспериментальных результатов	90
ГЛАВА 4. МОДЕЛЬ ЭМИССИОННОГО МЕХАНИЗМА, РЕАЛИЗУЮЩЕГОСЯ ДЛЯ БЕЗОСТРИЙНЫХ НАНОУГЛЕРОДНЫХ ЭМИССИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	92
4.1 Общее описание феноменологической модели	92
4.2 Упрощенная численная динамическая модель эмиссионного процесса	96
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	101
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	102

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. В течение последних десятилетий многие формы наноструктурированного углерода стали рассматриваться в качестве перспективных материалов для использования в составе «холодных» источников электронов [1, 2]. Первыми из них практическое применение нашли углеродные нанотрубки [3], ныне используемые в источниках микроволнового, оптического и рентгеновского излучений, в плазменных устройствах, космических двигателях, микроэлектронных компонентах и датчиках. Однако технологии изготовления упорядоченных массивов нанотрубок остаются достаточно сложными и дорогими. Помимо этого, не находит удовлетворительного решения проблема деградации свойств таких массивов в процессе работы. Эти обстоятельства стимулируют активные исследования альтернативных нанотрубкам углеродных эмиссионных материалов и структур, включая алмазные, алмазоподобные, аморфные, нанографитовые и композитные пленки. Общими чертами всех перечисленных материалов являются неоднородность состава и разупорядоченность структуры, а также относительно «гладкая» топография поверхности без выраженных острий или ребер. Во многих экспериментах была продемонстрирована способность таких материалов к низковольтной полевой эмиссии электронов, однако разработка практических технологий создания холодных катодов на их основе затрудняется неполным пониманием реализующегося в этом случае эмиссионного механизма. В литературе предлагается несколько принципиально различных его моделей, чаще всего описывающих многоступенчатый туннельный перенос электронов между наноразмерными областями с сильно различающимися электронными свойствами. Однако как детали этого процесса, так и структура активного центра низковольтной эмиссии остаются невыясненными.

Целью диссертационной работы является выявление закономерностей и условий работы плоских полевых эмиттеров различной природы и создание на этой основе физической модели процессов, приводящих к низковольтной эмиссии электронов в исследуемых структурах.

Основные задачи работы:

- Анализ влияния морфологических параметров углеродосодержащих пленок различного состава, таких как толщина пленки, размер наночастиц, плотность расположения и фазовый состав островков, тип подложки, на характеристики и параметры низковольтной полевой эмиссии электронов.

- Выявление возможностей и условий термополевой обработки исследуемых углеродосодержащих полевых эмиттеров для активирования и стабилизации их эмиссионных свойств.
- Определение (на основании полученных экспериментальных данных) микроскопических механизмов, ответственных за реализацию низковольтной полевой эмиссии электронов.
- Построение феноменологической и количественной моделей низковольтной эмиссии электронов из безострийных наноуглеродных материалов и структур.

Научная новизна работы. В диссертации впервые получены следующие результаты:

1. Установлено, что эмиссионные свойства большинства изученных разновидностей нанопористого углерода весьма близки – величины пороговой напряженности электрического поля для лучших образцов каждого вида лежат в диапазоне 2 – 3 В/мкм. Определено, что способность к низковольтной эмиссии электронов не проявляется при исчезновении наноразмерных пор и, соответственно, при многократном уменьшении величины удельной поверхности.

2. Обнаружено, что наименьшая величина порогового поля для никель-углеродных нанокompозитных покрытий на кремнии может составлять менее 1 В/мкм. Оптимальный (с точки зрения эмиссионных свойств) размер никелевых частиц составляет около 20 нм. Для активирования эмиссионных свойств сплошных покрытий (где никелевые частицы составляют более одного целого монослоя) требуется термическая обработка при температурах 470 – 750°C. Определено, что температурная зависимость эмиссионных свойств наиболее сильно проявляется для покрытий большой толщины, (200 нм) а также покрытий, нанесенных на подложки с дырочной проводимостью.

3. Для островковых углеродных пленок на кремниевых подложках установлено, что низковольтная полевая эмиссия обусловлена присутствием определенного морфологического элемента – изолированных островков толщиной 2 – 5 нм и поперечными размерами 10 – 50 нм. Покрытия, содержащие указанные островки, либо изначально проявляют хорошие эмиссионные свойства (величина порогового поля может составлять 2 В/мкм и менее), либо такие эмиссионные свойства могут быть активированы прогревом при температурах 300 – 800°C.

4. На основании полученных экспериментальных данных разработана общая феноменологическая модель эмиссионного механизма, а также построена и реализована в виде компьютерной программы численная модель. Эта модель позволила количественно интерпретировать как полученные в данной работе эмиссионные характеристики в статических

полях, так и известные из литературы [4] экспериментальные данные о гистерезисе эмиссии из нанопористого углерода в импульсном электрическом поле.

Практическая значимость работы определяется сделанными в ней рекомендациями по созданию низковольтных эмиттеров электронов на основе безострийных наноуглеродных материалов и структур. Благодаря своим уникальным свойствам, такие эмиттеры могут быть использованы при создании долговечных, эффективных и безынерционных холодных катодов, способных найти применение в составе источников микроволнового, оптического и рентгеновского излучений, в плазменных устройствах, космических двигателях, микроэлектронных компонентах и датчиках.

Объекты и методы исследования.

В представляемой диссертационной работе исследовались образцы наноуглеродных материалов и покрытий следующих видов:

- нанопористый углерод, получаемый высокотемпературным хлорированием порошков карбидов кремния, титана, бора, циркония и молибдена;
- островковые углеродные пленки, нанесенные на поверхность кремниевой подложки методом химического осаждения из газовых смесей, содержавших метан или ацетилен;
- аналогичные углеродные пленки, нанесенные методом магнетронного распыления графитовой мишени;
- никель-углеродные композитные пленки на кремниевых подложках, полученные методом химического осаждения из газовой смеси, содержащей металлоорганическое соединение.

Для определения структуры и состава исследуемых материалов использовались методы:

- просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ);
- сканирующей электронной микроскопии (СЭМ);
- атомно-силовой микроскопии (АСМ);
- рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Эмиссионные характеристики образцов измерялись в вакуумных условиях при давлении остаточных газов $\sim 10^{-5}$ Па с использованием двух специально созданных экспериментальных стендов.

На защиту выносятся следующие основные положения:

1. Необходимыми условиями возникновения низковольтной полевой эмиссии углеродосодержащих пленок являются:

- для слоев нанопористого углерода – наличие наноразмерных пор (0,5–6 нм) и высокой удельной поверхности (более 800 м²/г);
- для никель-углеродных покрытий на кремнии – наличие никелевых частиц с оптимальным размером ~ 20 нм;
- для островковых углеродных пленок на кремнии – существование изолированных островков высотой 2-5 нм и поперечными размерами 10-50 нм.

2. Термополевое активирование низковольтной полевой эмиссии углеродосодержащих наноструктурированных слоев на различных подложках, позволяет значительно повысить (на 2-3 порядка) и стабилизировать эмиссионную эффективность.

3. Механизм низковольтной полевой эмиссии из безострийных наноуглеродных структур, разделяется на следующие этапы: 1) туннельный перенос электронов из объема эмиттера в активные электропроводящие центры-домены, при этом энергия этих электронов существенно превышает локальное значение энергии Ферми; 2) перемещение внедренных в домен «горячих» электронов к вакуумной границе с малыми потерями энергии и выход их из эмиссионного центра в вакуум.

4. Разработанная на основе феноменологических представлений численная модель низковольтной полевой эмиссии, реализованная в виде компьютерной программы, адекватно описывает весьма сложное – по степени и характеру отклонения от предсказаний классической теории Фаулера-Нордгейма – поведение эмиссионных характеристик наноуглеродных эмиттеров в статических и импульсных полях.

Достоверность результатов, приведенных в работе, обеспечивается использованием комплекса современных экспериментальных методик. В частности, взаимодополняющие данные о составе, структуре и топографии поверхностного слоя изучаемых образцов получались с помощью методов атомно-силовой микроскопии, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, а также рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Анализ данных проводился с использованием современного лицензионного программного обеспечения. Представленные в диссертации выводы соответствуют существующим теоретическим представлениям об особенностях структуры и свойств подобных

материалов и покрытий. Они подтверждаются исследованиями аналогичных материалов и покрытий, сделанными другими авторами.

Апробация работы.

Основные результаты диссертации докладывались на Международной научно-практической конференции в рамках недели науки (Санкт-Петербург, 2009-2014гг.), Всероссийском конгрессе молодых ученых" (Санкт-Петербург, 2012), Международной конференции "International Conference on Ion-Surface Interactions" (Ярославль, 2013), Международной конференции-школе "Advanced Carbon Nanostructures and Methods of Their Diagnostics" (Санкт-Петербург, 2013), 11^{ой} Международной конференции "Advanced Carbon NanoStructures" (Санкт-Петербург, 2013), Молодежной научной конференции «Студенты и молодые ученые – инновационной России» (Санкт-Петербург, 2013).

По теме диссертации опубликовано 14 работ. В списке литературы данные работы перечисляются под номерами [5-18].

Личный вклад автора. Результаты, изложенные в диссертации, и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Экспериментальные исследования проводились автором лично, обработка экспериментальных данных проводилась совместно с соавторами. Автор внес вклад в интерпретацию полученных результатов и в написание статей, раскрывающих содержание работы.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 118 страницах, содержит 53 рисунка, 5 таблиц. Список литературы включает 195 наименований.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В данной главе приводится обзор современной научно-технической литературы, посвященной наночуглеродным материалам, полевой эмиссии электронов из наночуглеродных материалов и структур, а также проблеме создания эффективных и долговечных «холодных» катодов на основе наночуглерода. Кратко рассмотрены систематика форм углерода и способы изготовления углеродных материалов и покрытий различных типов. Проведен анализ публикаций, посвященных эмиссионным свойствам различных видов наночуглеродных материалов: нанотрубок, структур на основе графена, алмазных и алмазоподобных пленок, наночуглерода и композитных наноструктур. Особое внимание уделяется описанию и обсуждению теоретических моделей, предлагаемых авторами публикаций для объяснения феномена низковольтной автоэлектронной эмиссии электронов, характерного для многих углеродных материалов и структур. На основе анализа литературных данных формулируется задача данной диссертационной работы.

1.1 Углерод и его модификации

Углерод – химический элемент, даже в химически чистом виде демонстрирующий наибольшее разнообразие возможных аллотропных форм, причем физические свойства этих форм кардинально различны. Это создает необходимость в их систематизации, что до сих пор остается актуальной, не решенной до конца задачей. Возникающие сложности в значительной части связаны с продолжающимся процессом открытия и создания (в экспериментах либо в результате теоретических построений) все новых модификаций этого вещества.

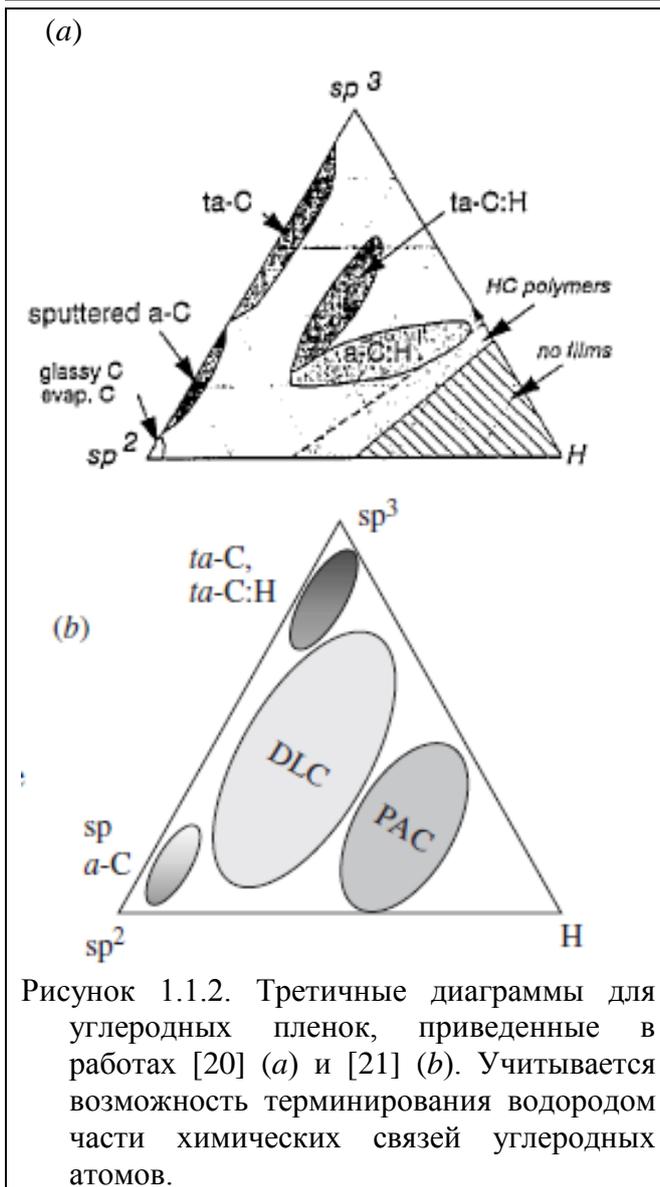
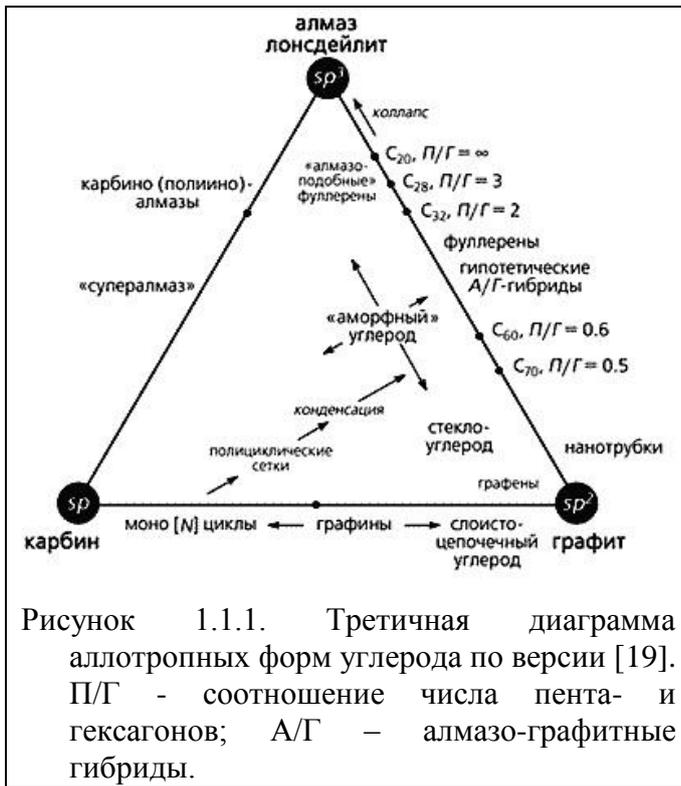
Начало этого процесса можно датировать 60-ми годами прошлого века. До этого времени считалось, что углерод может существовать либо в виде аморфного вещества (сажа, кокс, стеклочуглерод), либо в одной из двух кристаллических форм – графит и алмаз. Несмотря на идентичность элементного состава, свойства этих веществ полярно различны. Графит по своим электрофизическим параметрам относится к редкой группе полуметаллов, занимающих промежуточное положение между металлами и полупроводниками. Алмаз же является диэлектриком, причем даже в этой группе выделяется уникальными свойствами: наибольшей шириной запрещенной зоны, чрезвычайно высоким показателем преломления, минимальной электропроводностью, но при этом высочайшей теплопроводностью. Такое различие свойств обусловлено различием типа гибридизации валентных электронов углеродных атомов. В алмазе эти атомы пребывают в состоянии sp^3 гибридизации, определяющем «тетраэдрическую взаимную ориентацию» межатомных связей и высокосимметричный тип кристаллической решетки (ГЦК). Графиту соответствует sp^2 гибридизация валентных электронов и

кристаллическая структура, представляющая собой совокупность слабосвязанных друг с другом (посредством валентных электронов «негибридизированных» состояний) плоскостей с наиболее плотной из возможных, гексагональной, упаковкой атомов.

В 1960-х гг. список аллотропных форм углерода расширился: был открыт карбин, в котором гибридизация атомов описывается формулой sp , а сами они формируют линейные цепочки, связь между которыми слаба.

Позднее были открыты фуллерены (1985 г.) и нанотрубки (1991г., хотя есть свидетельства и более ранних наблюдений), образованные углеродными атомами в sp^2 (или близком к нему) состоянии. Их можно рассматривать как фрагменты графеновых листов (атомных плоскостей с плотной гексагональной упаковкой), свернутых в объемные геометрические фигуры – например, цилиндры или сферы. В случае фуллеренов внутренняя структура таких листов оказывается несколько нарушенной: некоторые шестиугольные атомные ячейки заменяются пятиугольными. Число возможных видов фуллеренов и углеродных нанотрубок (УНТ) оказалось весьма значительным, едва ли не бесконечным. При этом их свойства, несмотря на одинаковый вид гибридизации углеродных атомов, весьма разнообразны [3]. К примеру, электрическая проводимость нанотрубок может иметь как металлический, так и полупроводниковый характер.

Открытие фуллеренов и нанотрубок привело к активизации теоретических исследований в области аллотропных форм углерода и позволило предсказать возможность существования (зачастую вне «нормальных» условий) и многих других, промежуточных и смешанных форм углерода [19]. Последние (такие как супералмаз, металлический или слоисто-цепочечный углерод) представляют собой конструкции из углеродных атомов, находящихся в различных состояниях гибридизации и образующих, например, объемные решетки из линейных (карбиновых) звеньев, соединяющихся друг с другом «узловыми» атомами в sp^3 состоянии. Промежуточными формами углерода считают те, где состояние гибридизации всех атомов одинаково, но отлично от «чистых» sp , sp^2 или sp^3 . В частности, к этой группе относятся все фуллерены и нанотрубки: искривление графеновых плоскостей интерпретируют как изменение степени гибридизации атомов до нецелого значения n из интервала $2 < n < 3$. Введение дробных значений степени гибридизации (при необходимости – ее среднего по всем атомам значения) позволило авторам работы [19] предложить классификацию всех форм углерода в виде третичной диаграммы, представленной на рис.1.1.1. Однако притом, что указанный подход предлагает единое описание всех разнообразных форм углерода на основании единственного количественного структурного параметра, он не позволяет однозначно предсказывать свойства материала на основании его положения на приведенной диаграмме. В качестве примера можно вновь привести разницу в электрическом сопротивлении и даже типе проводимости



одностеночных УНТ одинакового диаметра, но различной хиральности, положение которых на диаграмме будет одинаковым – и близким к положению аморфного углерода, характеризующегося совершенно иными физическими свойствами. Приведенный пример демонстрирует отсутствие однозначной корреляции между средним значением степени гибридизации n и свойствами углеродного материала.

Помимо описанной выше, были предприняты и другие попытки систематизации углеродных материалов. Например, в [20, 21] и некоторых других работах приводятся третьичные диаграммы (Рис. 1.1.2) для аморфных углеродных пленок (другие виды углерода здесь не рассматриваются), учитывающие одну из важных особенностей технологий их получения – возможность присутствия в составе пленки атомов водорода, терминирующих часть углеродных связей. Атомная доля водорода здесь использована в качестве одной из координат, замещающая долю атомов в sp^1 состоянии, которая в аморфных пленках не бывает существенной. Достоинством данной классификационной системы можно считать возможность включения в нее полимерных органических покрытий, а также пленок, полученных неполным разложением таких полимеров. Впрочем, и такая классификация остается весьма условной, что подчеркивается различиями между двумя диаграммами (рис. 1.1.2 a, b), приведенными в работах [20, 21] представителей одной

научной школы (университет Суррея, Великобритания), опубликованных приблизительно в одно время.

Помимо вышеописанного подхода, при классификации углеродных материалов используют и понятие систем с пониженной размерностью. В частности, идеальный лист графена представляет собой систему с размерностью 2, бесконечно длинная нанотрубка имеет размерность 1, а уединенная молекула фуллерена – размерность 0. К системам с нулевой размерностью относят и углеродные частицы других видов («квантовые точки»), пространственные размеры которых достаточно малы, чтобы их электронные свойства определялись квантовыми законами. Наличие отклонений от идеальной структуры и взаимодействие с окружающим веществом существенно изменяет свойства структур с пониженной размерностью. В качестве примеров можно привести зависимость характеристик графена от степени его дефектности и характера взаимодействия с подложкой [22, 23].

Состояние поверхностных углеродных атомов отличается от состояния атомов в объеме кристалла или толстого слоя аморфного вещества. Поэтому поверхности или границы раздела доменов можно рассматривать как один из видов структурных дефектов. Влияние поверхностей и границ особенно велико для веществ в нанодиспергированном состоянии, поскольку для них относительная доля поверхностных атомов перестает быть малой величиной. Известно, например, что электрическая проводимость поли- и нанокристаллических алмазных пленок может в основном определяться транспортом носителей по поверхностным состояниям [24]. Одно из важных отличий поверхностных (и интерфейсных [25]) электронных состояний от объемных состоит в повышенной чувствительности их свойств к внешним факторам и особенностям технологии создания данного материала. Это в наибольшей степени относится к границам доменов с sp^3 гибридизацией углеродных атомов. Поверхностные слои таких доменов энергетически нестабильны и склонны к самопроизвольному переходу в sp^2 состояние. В результате алмазные наночастицы, очищенные от гетероатомов, оказываются заключенными в оболочку из графитоподобного углерода [26], который в значительной мере определяет их свойства – такие, например, как растворимость и склонность к агрегации. Наноалмазы, производимые промышленностью, имеют еще более сложную структуру [27]. Помимо кристаллического sp^3 ядра и разупорядоченной (sp^3/sp^2) оболочки, они включают в себя т.н. «покров» из примесных функциональных групп (например, карбонильных или гидроксильных), состав которых зависит от технологии производства. Многие свойства такого продукта определяются именно этим покровом. Управление ими возможно путем химической модификации (или удаления) покрова без воздействия на кристаллическое ядро.

Сильная зависимость физических характеристик углеродных материалов от адсорбированных на них молекулярных слоев наблюдается во многих случаях и даже используется на практике при создании сенсоров [28].

Таким образом, можно констатировать чрезвычайное многообразие существующих и возможных видов углеродных материалов, а также широчайшие возможности варьирования их физических свойств как подбором технологии их изготовления, так и путем последующей обработки, например термической или химической.

1.2 Способы получения нанougлеродных материалов

Методы изготовления углеродных и нанougлеродных материалов и покрытий также весьма разнообразны. В их число входят извлечение нужных форм углерода из продуктов горения дугового разряда [1, 29] и детонации взрывчатых веществ [30], физическая деструкция графита [31, 32], его магнетронное [29] или ионное [29, 33] распыление и лазерная абляция [29], нанесение покрытий на подложки методами химического осаждения углерода из газовой фазы (CVD) [32, 34] и различные виды эпитаксии [29, 32], использование газоразрядной плазмы (PECVD, MPCVD) [35-37], высокотемпературное химическое травление карбидов [38-42], разложение полимеров и органических волокон [43].

Форма получающегося нанougлерода определяется не только самим способом его получения, но и конкретными особенностями технологического процесса, его количественными характеристиками. Например, метод CVD/PECVD может использоваться для выращивания весьма различных углеродных материалов и структур: графеновых слоев и структур [22, 32, 36], нанотрубок [3, 37, 44], наноконусов [45], поли- и нанокристаллических алмазных и алмазоподобных пленок [1, 29, 46, 47], а также углеродных пленок сложного фазового состава [35, 48-50]. Варьирование структуры продукта достигается выбором состава и давления газовой смеси, вида подложки, ее температуры и электрического потенциала, а также действием газовой разряда или накаливаемой нити.

Можно отметить общую тенденцию, состоящую в том, что при повышении температуры, поддерживаемой в ходе создания нанougлеродного материала или покрытия либо при их последующей термической обработке, как правило, увеличивается относительное содержание sp^2 составляющей [51-54]. Это объясняется тем, что при нормальных условиях именно графитоподобное состояние углерода является термодинамически равновесным. Аналогичные процессы могут протекать и при использовании других, нетермических, методов активирования перестройки структуры нанougлерода. К примеру, в работах [55-57] описаны закономерности графитизации алмазоподобного углеродного покрытия при его обработке

ионами, в [58] – лазерным излучением, а в [59, 60] – при химическом воздействии. В работах [52, 61] и многих других развитие этого процесса исследовано методом численного моделирования. В то же время в статье [62] говорится о возможности обратной фазовой трансформации – от графита к алмазу – при нейтронном облучении графито-алмазного нанокompозита вследствие большей термодинамической устойчивости алмаза для случая доменов малого размера (4-6 нм).

Следует отметить и возможность преобразования углерода из алмазоподобной в карбиновую форму (с линейной sp^1 гибридизацией атомов), описанную, например, в [33].

1.3 Эмиссионные свойства наноуглеродных материалов

Многие из наноструктурированных углеродных материалов демонстрируют способность к низковольтной полевой эмиссии электронов, под которой обычно понимают способность эмитировать измеримые токи при усредненных значениях напряженности приложенного электрического поля менее или порядка 10 В/мкм. Холодные катоды с такими характеристиками могут быть практически востребованы при выполнении нескольких дополнительных условий, наиболее важные из которых – стабильность эмиссионных свойств, долговечность (срок службы должен превышать 1000 часов), устойчивость к воздействию факторов технического вакуума. Благодаря высокой химической стабильности, высокой энергии сублимации и устойчивости к ионному распылению, углерод может считаться перспективным материалом для создания долговечных катодов. Однако на практике проблема создания наноуглеродных катодов, сочетающих эффективность со стабильностью и долговечностью, не нашла быстрого решения. Это обусловило последовательное расширение круга наноуглеродных материалов, рассматривавшихся с точки зрения возможности их использования при создании полевых эмиттеров. Эмиссионные свойства таких материалов детально исследовались многими научными группами. Литературные данные о результатах этих исследований анализируются далее.

1.3.1 Нанотрубки

Современное состояние знаний об эмиссионных свойствах углеродных нанотрубок подробно проанализировано в обзоре А.В. Елецкого [3], а также в более ранних работах [1, 44]. Согласно [3], максимально достижимая плотность эмиссии для катода на основе УНТ может достигать 100 А/см^2 (при токе, отбираемом с отдельной нанотрубки, до 1 мкА). Для появления эмиссионного тока требуется приложить электрическое поле весьма умеренной средней напряженности – как правило, менее 10 В/мкм. Способность УНТ к низковольтной эмиссии

электронов связана с высочайшим значением их геометрического аспектного отношения (отношения длины h к диаметру d), определяющего величину коэффициента локального усиления электрического поля на торце нанотрубки:

$$\beta \approx h/d \quad (1)$$

Эмиссионные характеристики УНТ эмиттеров во многих случаях хорошо описываются формулой Фаулера-Нордгейма (ФН):

$$j = aE^2 \exp \frac{-b\phi^{3/2}}{\beta E}, \quad (2)$$

где j – плотность эмиссионного тока, E – напряженность приложенного электрического поля, ϕ – работа выхода, a и b – постоянные (точнее, медленные функции E , ϕ и геометрических параметров).

Пример такой характеристики приведен на рис.1.3.1. При отображении в координатах

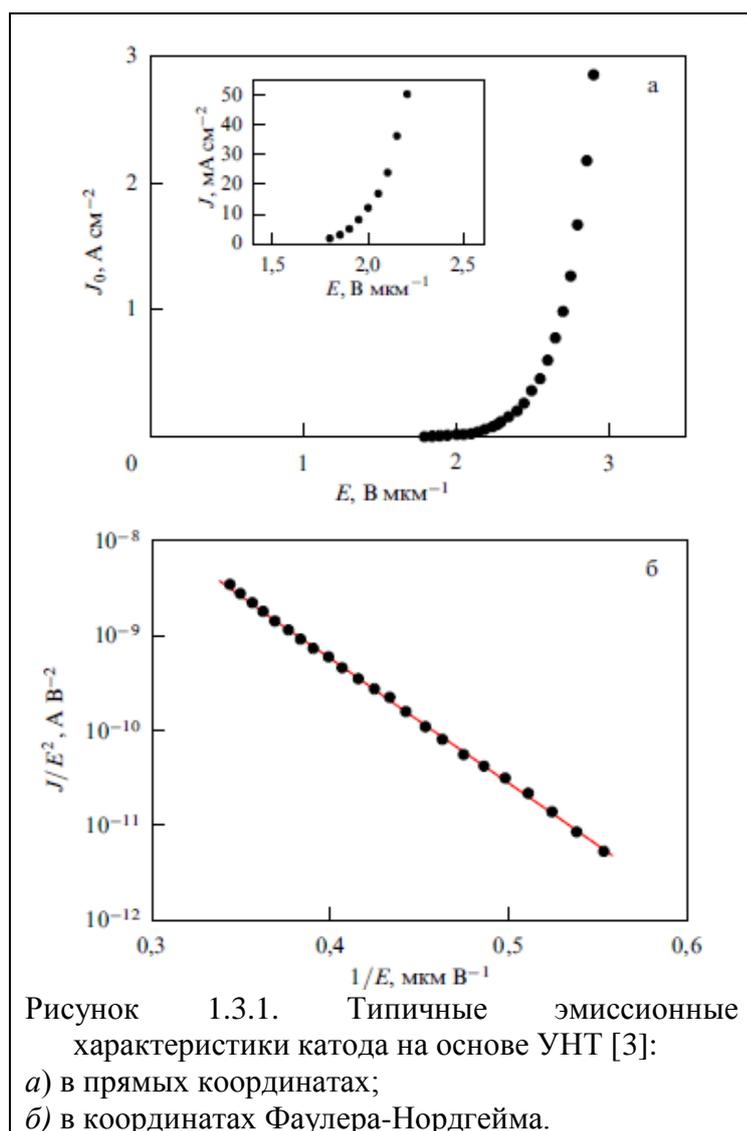
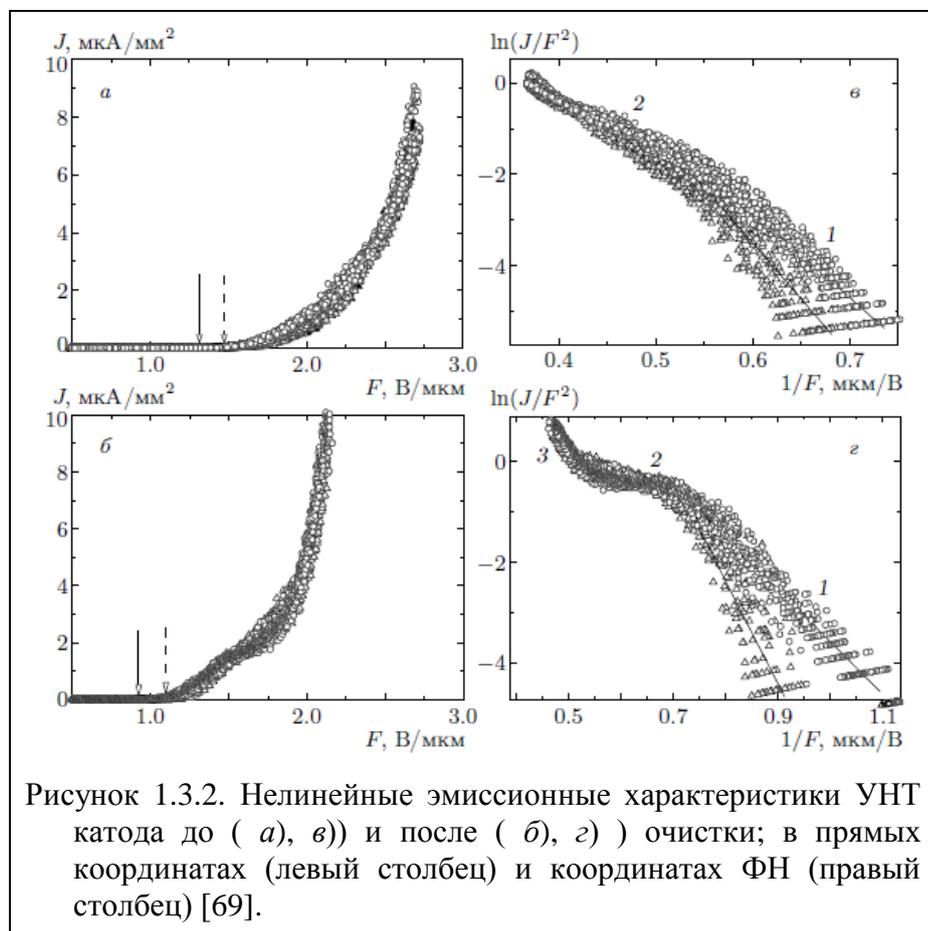


Рисунок 1.3.1. Типичные эмиссионные характеристики катода на основе УНТ [3]: а) в прямых координатах; б) в координатах Фаулера-Нордгейма.

Фаулера-Нордгейма ($\ln(j/E^2)$ как функция $1/E$) она близка к прямолинейной (рис.1.3.1. б). Угол ее наклона позволяет определить значение отношения $(\phi^{3/2}/\beta)$, а при известной геометрии эмитирующей трубки – и непосредственно величину работы выхода. Проведенный в обзоре [3] анализ литературных данных продемонстрировал, что получаемое таким образом для уединенных очищенных нанотрубок значение ϕ в большинстве случаев достаточно велико (5-7 эВ), как и величина ϕ , определяемая по спектрам фотоэлектронной эмиссии. Приводимая усредненная по многим публикациям оценка (5.26 ± 0.85 эВ) хорошо согласуется с известными значениями работы выхода других форм углерода. Таким образом, утверждается, что теория ФН вполне адекватно описывает

эмиссионные свойства нанотрубок, несмотря на то что при ее выводе использовались предположения (например, одномерная «плоская» геометрия), заведомо неприменимые к УНТ. Сходные результаты получают и при проведении более корректных квантовомеханических расчетов, целью которых обычно является моделирование более тонких физических характеристик эмиссионного тока – таких как угловое или энергетическое распределения эмитированных электронов [63, 64].

Отметим, что представленная выше позиция не разделяется, по-видимому, некоторыми исследователями. Величина работы выхода УНТ, определенная ими по наклону эмиссионных характеристик в координатах ФН, зачастую оказывалась весьма малой (0.2-2 эВ, соответствующие ссылки можно найти в [3], где столь низкие значения ϕ объясняют неточностью оценки коэффициента усиления поля β). Авторы таких публикаций объясняют снижение высоты энергетического барьера для электронов УНТ различными причинами, например влиянием локальных полей, связанных со структурными дефектами или адсорбированными молекулами [65]. В действительности, и такая точка зрения может оказаться обоснованной. Известно, что структурные дефекты способны существенно изменять (в большинстве случаев увеличивать) эмиссионную способность УНТ. Например, в работе [66] плазменной обработкой УНТ катода, частично разрушавшей нанотрубки, добились заметного



снижения величины порогового поля. То же можно сказать и о влиянии примесей [67] и адсорбированных слоев [68]. Динамикой образования и ухода слоев адсорбата объясняют часто наблюдающиеся для реальных УНТ катодов отклонения формы эмиссионных характеристик от вида, задаваемого формулой ФН, а также их гистерезис. Типичный пример таких характеристик представлен на рис.1.3.2, где токовые зависимости в координатах

ФН очевидно нелинейны. По мнению авторов работы [69], участок 1 соответствует эмиссии сквозь слой адсорбированного газа, на участке 2 происходит его десорбция, приводящая к снижению эмиссионной способности нанотрубок и ограничению тока, на участке 3 ток вновь возрастает из-за роста температуры эмитирующих нанотрубок.

Притом что механизм полевой эмиссии электронов из нанотрубок представляется достаточно надежно установленным и современный уровень развития технологий позволяет формировать массивы или слои нанотрубок с требуемыми характеристиками, основным препятствием к широкому практическому использованию полевых катодов на их основе становится проблема обеспечения достаточной долговечности [70, 71]. Высокое аспектное соотношение УНТ, с одной стороны, способствует низковольтной эмиссии, но с другой – обуславливает плохой отвод джоулева тепла, высокие значения воздействующих на трубку электрических сил, фокусировку встречных потоков ионов на эмитирующих участках. Авторы, исследовавшие проблему деградации УНТ катодов [72-74], указывают именно эти факторы как определяющие ускоренное разрушение нанотрубок.

Существующие принципиальные сложности с решением проблемы стабильности и долговечности УНТ катодов определяют интерес к нанокремнеземным материалам, способным эмитировать электроны при меньших значениях коэффициента усиления поля β [21].

1.3.2 Графен и структуры на его основе

Образцы полевых катодов, использующие графен в качестве эмитирующего материала, демонстрируют эмиссионные свойства, сходные со свойствами катодов УНТ. Пороговые значения электрического поля, по литературным данным, как правило, лежат в диапазоне 1.5-5 В/мкм [75-79]. В ряде случаев они были еще ниже – 0.6-1 В/мкм [80-82]. Эмиссионные структуры создавались таким образом, чтобы приложенное поле концентрировалось на складках и разрывах графеновых листов (Рис. 1.3.3), поскольку было показано, что увеличение числа таких структурных элементов существенно улучшает эмиссионные свойства [78, 79]. Исключение составляют относительно немногочисленные работы, например [83], нацеленные на изучение фундаментальных характеристик графена.

Форма измеренных эмиссионных зависимостей, как правило, соответствовала теории ФН [76, 78, 80, 82]. Однако получаемые из этих характеристик значения коэффициента локального усиления электрического поля (в предположении о величине работы выхода $\phi=5$ эВ) оказывались чрезвычайно высокими – от 3000-5000 по данным [76-80, 84] до 10000-50000 по оценкам [81, 82]. Столь высокие значения не могут быть объяснены простым геометрическим усилением поля исходя из наблюдаемой морфологии поверхности (рис.1.3.3), поэтому для их

обоснования часто используются представления о существовании механизма облегченного выхода электронов, например в результате резонансного туннелирования через электронные состояния адсорбата [81].

В некоторых случаях эмиссионные характеристики графеновых структур в координатах ФН были существенно нелинейны [75, 79, 81, 84]. Присутствовавший на них излом (совершенно аналогичный излому на графиках рис. 1.3.2 для УНТ катода) объяснялся авторами публикаций ограничением тока на контакте графеновых листов с подложкой [79, 81] либо формированием обедненных носителями участков графена вблизи эмиссионных центров [84] (аналогично явлению, ограничивающему ток эмиссии из слаболегированных проводников *p*-типа [85]).

Многие работы продемонстрировали, что управление эмиссионными свойствами графеновых пленок (их улучшение) возможно посредством окисления [75], легирования азотом [81] либо плазменной обработки [77, 78, 84], увеличивающей число дефектов и выходящих к поверхности свободных торцов графеновых плоскостей.

Появившийся в последние годы повышенный интерес к эмиссионным свойствам графеновых структур в значительной степени обусловлен ожидавшейся возможностью достижения лучших в сравнении с УНТ катодами показателей стабильности и долговечности из-за лучших показателей тепло- и электропроводности, а также возможности обеспечения лучшего механического, теплового и электрического контакта с подложкой. Однако имеющаяся к настоящему моменту информация о долговечности графеновых катодов недостаточна и противоречива. Авторы работы [76] указывают, что стабильность эмиссии графеновых пленок значительно выше стабильности эмиссии из УНТ. Аналогичная оценка дается и в работе [80], однако графеновый эмиттер охарактеризован как «хрупкий». Заметим однако, что большая часть известных из литературы данных [75, 81, 82] получена при испытаниях, проводившихся при отборе небольших эмиссионных токов (с плотностью порядка mA/cm^2) в течение

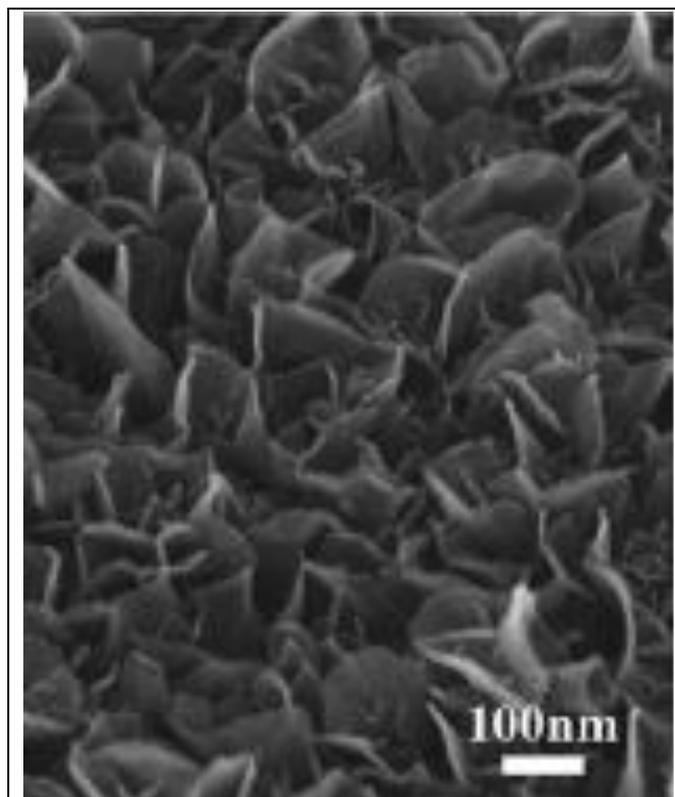


Рисунок 1.3.3. Типичное изображение поверхности образца полевого катода на основе графена, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа [78].

непродолжительного времени (3-100 часов), что недостаточно для определения перспектив практического использования таких эмиттеров.

1.3.3 Алмазные пленки

Описываемые в литературных источниках образцы полевых эмиттеров на основе алмаза, как правило, не содержали морфологических элементов с высоким аспектным отношением, а представляли собой пленки с более или менее гладкой поверхностью. Исключение составляют катодные системы, разрабатываемые для вакуумных микроэлектронных устройств с острыми [28, 68] или лезвийными [86] эмиттерами. Многочисленные эксперименты продемонстрировали способность алмазных пленок различной структуры к низковольтной эмиссии электронов, однако значения пороговой напряженности поля для них, как правило, несколько выше, чем для УНТ и графеновых структур – от 3-5 В/мкм [87-89] до 10-30 В/мкм [47, 90, 91], хотя самые низкие из найденных в литературных источниках значений порогового тока весьма малы – 0.5-1.5 В/мкм [46, 92-95]. Форма эмиссионных зависимостей в координатах ФН могла быть приблизительно линейной, однако чаще наблюдались изломы характеристик, объясняемые ограничением тока сопротивлением пленки и контактом пленка-подложка [47].

Спектры эмитированных электронов могли иметь значительную ширину (порядка 1 эВ), а средняя их энергия – существенно отличаться от значения, соответствующего эмиссии с уровня Ферми (более чем на 2 эВ по данным [87], до 50 эВ по результатам [88]). Эти данные свидетельствуют о возможности эмиссии электронов в вакуум из зоны проводимости алмазной пленки, где они оказываются в результате туннельной инжекции из подложки (при ее наличии).

Эмиссионные свойства алмазных материалов улучшаются при легировании [28, 96] (наиболее эффективно легирование азотом [1]), а также при увеличении содержания sp^2 фазы углерода [28, 35, 89, 93, 94, 97, 98] (до некоторого предела [52]). Отмечается рост эмиссионной способности образцов при их обработке быстрыми ионами [55, 56], приводящей к локальной графитизации. Поэтому, обсуждая механизм облегченной полевой эмиссии электронов из алмазных пленок, большинство авторов указывают на ключевую роль включений sp^2 углерода (возможно, формирующих проводящие каналы) [1, 28, 46, 53, 87, 89, 90, 92, 94, 97, 98] или проводящих границ алмазных зерен [1, 46, 90]. Эмиссионные центры связывают именно с такими образованиями, отводя собственно алмазу роль электрически изолирующей среды, обеспечивающей туннельный перенос электронов между проводящими областями, а также хороший теплоотвод. Более подробно этот эмиссионный механизм обсуждается в параграфе 1.4.2. Ролью границ зерен в эмиссионном механизме объясняют лучшие (в среднем) эмиссионные свойства наноалмазных пленок в сравнении с поликристаллическим алмазом [90, 96, 97], где концентрация границ зерен не столь велика.

Как и для прочих углеродных материалов, присутствие адсорбированных слоев на поверхности алмазных пленок может оказывать существенное воздействие на эмиссионные свойства. Авторы работ [91, 93, 94, 99] считают терминирование водородом свободных поверхностных связей алмаза (естественно происходящее при его получении методом химического осаждения) необходимым условием его способности к низковольтной эмиссии.

Во многих литературных источниках отмечается высокая стабильность и долговечность эмиттеров на основе алмазных пленок. Соответствующие испытания проводились при отборе токов порядка единиц микроампер, их длительность могла достигать 1000 часов [46].

Таким образом, основным недостатком эмиттеров на основе алмазных пленок можно считать невозможность получения больших плотностей тока (выше десятков mA/cm^2), ограничиваемого «выгоранием» эмиссионных центров [93] или высоким удельным сопротивлением материала.

1.3.4 Аморфные и алмазоподобные пленки

К алмазоподобным (DLC, diamond-like carbon) относят достаточно широкий класс углеродных материалов с высокой степенью разупорядоченности, значительная часть атомов в которых пребывают в состоянии sp^3 гибридизации. При этом соотношение количеств атомов в sp^2 и sp^3 состояниях может варьироваться в весьма широких пределах. Например, изображенная на третичной диаграмме рис.1.1.2 *b* [21] область «DLC» соответствует интервалу долей sp^2 атомов в общем их количестве приблизительно от 10 до 90%. DLC материал, помимо углерода, может содержать и существенные примеси других химических элементов. Согласно той же диаграмме, доля водорода в алмазоподобных углеродных пленках может варьироваться почти от нуля до 30%. В отдельные группы выделяют не содержащие химических примесей «распыленный углерод» (sputtered carbon, $sp^2 a:C$) и «тетраэдрический аморфный углерод» (tetrahedral amorphous carbon, $ta:C$) соответственно с очень низким и очень высоким содержанием sp^3 компоненты. Таким образом, аморфные углеродные материалы (пленки) могут существенно различаться по фазовому и даже химическому составу и, как следствие, по физическим свойствам. Однако в большинстве случаев они содержат домены графитоподобного углерода (большого или меньшего размера, в большей или меньшей концентрации), отделенные друг от друга областями с меньшей проводимостью. Согласно литературным данным, именно присутствие таких доменов определяет эмиссионные свойства аморфных углеродных материалов (пленок). Эти свойства были подробно проанализированы в обзорах [20, 96], а более поздние оригинальные публикации в целом подтверждают сформулированные там выводы.

Согласно [96], алмазоподобные пленки в среднем несколько превосходят алмазные по эмиссионной способности. Типичные значения пороговой напряженности поля составляют 20-40 В/мкм [100-103]. При оптимизации структуры (или специальном выборе для использования в качестве эмиттера) DLC пленки это значение может быть понижено приблизительно до 5-10 В/мкм [96, 100, 104, 105]. В ряде статей (например, [103]) указано, что пороговое поле алмазоподобных пленок снижается с увеличением содержания в них sp^2 фазы углерода. В работах [20, 96, 104], напротив, отмечается, что пленки с высоким содержанием углерода в sp^3 состоянии обладают лучшими эмиссионными свойствами – то есть закономерность противоположна наблюдающейся для алмазных эмиттеров. Данное противоречие говорит о существовании оптимальной с точки зрения эмиссионной эффективности пропорции между sp^2 и sp^3 составляющими. Такой оптимум экспериментально наблюдался в нескольких работах [86, 101, 106, 107]. Легирование азотом [108, 109] и некоторыми другими элементами [110, 111], отжиг в атмосфере азота или водорода [60], ионная [107, 112] или плазменная обработка (травление поверхности, терминирование поверхностных связей сторонними атомами) [113, 114], формирование буферных слоев между углеродной пленкой и подложкой [115-117] позволяли дополнительно понизить пороговое напряжение – до 1-5 В/мкм.

Говоря о возможностях практического использования алмазоподобных пленок в качестве полевых эмиттеров, авторы последних по времени публикаций [104] отмечают определенное снижение интереса к ним со стороны промышленности, связанное с тем, что эмиттеры этого типа пока не смогли превзойти УНТ катоды по надежности, долговечности и воспроизводимости эмиссионных характеристик.

1.3.5 Нанографит и структуры на его основе

Конкретные формы наноструктурированных материалов, построенных из углерода в sp^2 состоянии, могут быть весьма разнообразны. Помимо рассмотренных ранее нанотрубок и графеновых структур, а также фуллеренов, среди них можно выделить углеродные волокна, получаемые разложением органических волокон или ионным травлением графита и уже находящие практическое применение в разрабатываемых световых источниках [43]. Как и в случае нанотрубок, низковольтная эмиссия из углеродных волокон объясняется усилением приложенного поля на остриях. Однако больший интерес (если не с прикладной, то с фундаментальной точки зрения) представляет феномен низковольтной эмиссии электронов из безострийных структур (пленок) с относительно гладкой поверхностью, составленной наноразмерными графитовыми кристаллитами.

Количественные данные об эмиссионных свойствах такого наногрфита, приводимые в различных публикациях, существенно различаются между собой. Диапазон значений порогового поля составляет приблизительно от 1-1.5 В/мкм [2, 97, 118, 119] до 5-60 В/мкм [52, 120-122]. В ряде работ проводилось сопоставление эмиссионной способности наногрфитовых покрытий с эмиссионными свойствами алмазных и алмазоподобных пленок в рамках единого эксперимента. При этом либо плавно варьировали параметры технологического процесса нанесения покрытия [2, 97], обеспечивая рост содержания sp^2 углерода вплоть до близкого к 100%, либо проводили графитизацию sp^3 углерода уже нанесенного покрытия путем его прогрева [52, 56, 123]. Результатом такого сопоставления чаще всего становился вывод о лучших эмиссионных свойствах наногрфита в сравнении с углеродом в алмазном или алмазоподобном (аморфном) состоянии [2, 97, 123]. Могла, впрочем, наблюдаться и противоположная закономерность – ухудшение эмиссионных свойств при полной графитизации образца [52]. Обе эти – противоположные – тенденции могут быть объяснены, если предположить (как это делалось в рассмотренном ранее случае алмазоподобных пленок), что условием низковольтной эмиссии является наличие изолированных друг от друга проводящих наноразмерных sp^2 доменов [106]. Появление или рост таких доменов вызывали улучшение эмиссионных свойств, однако если при графитизации материала sp^2 домены объединялись в сплошное проводящее покрытие, эмиссионная способность падала.

Согласно [119, 124], катоды на основе наногрфита способны демонстрировать высокую стабильность эмиссии и устойчивость к факторам технического вакуума (до $(0.1-5) \cdot 10^{-5}$ Торр). В хороших вакуумных условиях (при давлении остаточного газа $\sim 10^{-8}$ Торр) видимой деградации эмиссионных свойств не наблюдалось в течение 5000 часов [124]. Максимальная плотность отбираемого тока могла достигать 0.1 А/см² [119], 0.3 А/см² [121], 1 А/см² [124] и даже 10 А/см² [120].

Одной из форм наногрфита можно считать так называемый нанопористый углерод (НПУ), получаемый высокотемпературным химическим травлением карбидов [38-42, 125] или другими способами. В результате удаления неуглеродных атомов получается материал с высоким содержанием наноразмерных пор, разделяющих домены sp^2 углерода. Углерод в аморфном состоянии с sp^3 гибридизацией также может присутствовать, и его количество определяется особенностями технологии, такими как вид исходного карбида и температура травления. Согласно результатам [4, 126-129], НПУ зачастую проявляет способность к низковольтной эмиссии электронов при приложении электрического поля напряженностью порядка единиц В/мкм.

Несмотря на продемонстрированные в экспериментах сопоставимые (по утверждениям ряда авторов [2, 97, 123, 124] – лучшие) эмиссионные свойства, перспективы практического применения холодных эмиттеров на основе нанографитовых покрытий обсуждались не столь широко, как планы (отчасти реализованные) применения катодов на основе УНТ, алмазоподобных пленок и алмаза. Такое положение, вероятно, можно объяснить недостаточной изученностью механизма эмиссии электронов из нанографита, что не позволяет определить основные факторы, управляющие эмиссионными свойствами (для УНТ таковым традиционно считают геометрическое усиление поля, для алмаза – отрицательное или низкое значение сродства к электрону), и, как следствие, – разработать стабильные технологии создания эффективных эмиттеров. Тем не менее, уже предлагалось использовать нанографитовые катоды в источниках света [2] при относительно малых плотностях отбираемого тока.

1.3.6 Композитные структуры

В последние годы перспективным путем решения проблемы создания конкурентоспособных холодных эмиттеров электронов становится создание композитных структур и материалов, объединяющих в своем составе различные виды углерода, либо углерод и неуглеродные материалы. Это можно объяснить тем, что механизмы низковольтной эмиссии из разных видов наноуглерода очевидно различны. Для нанотрубок, графена и углеродных волокон важно усиление поля морфологическими элементами с высоким геометрическим аспектным соотношением. Для безострийных форм углерода механизм облегченной эмиссии связывают с особенностями электронной структуры материала. Комбинирование этих двух подходов отрывает перспективы дальнейшего улучшения эмиссионных свойств полевых эмиттеров и устранения присущих им недостатков.

Значительная часть описанных в литературе гибридных углеродных структур включает в себя углеродные нанотрубки, используемые для концентрации прикладываемого электрического поля на закрепляемых на них эмитирующих наночастицах. В работе [130] использовались наночастицы оксида цинка, в [131] – наноалмазы, в [132] – металлические наночастицы, а в [67] наночастицы оксида железа, помещенные внутри нанотрубок.

Во многих работах в качестве эмитирующих элементов использовали сами нанотрубки, но их эмиссионные свойства пытались улучшить путем нанесения покрытий, увеличивающих проницаемость для электронов поверхностного потенциального барьера. К примеру, в работе [133] в качестве такого покрытия использовался оксид бария-стронция, в [134] – оксид гафния, в [135] – соли лития.

В работах [136-138] исследованы эмиссионные свойства композита, составленного из нанотрубок и полимерного материала. Последний служит для надежной фиксации нанотрубок, предотвращения пробоев, а также, возможно, способствует дополнительному усилению поля и/или снижению потенциального барьера для электронов в зонах тройного контакта нанотрубка-полимер-вакуум. Авторы [139] также добивались улучшения механической и тепловой связи нанотрубок с подложкой путем создания композитной пленки, содержащей, помимо нанотрубок, алмазные нанокристаллиты. В работе [48] описаны эмиссионные свойства композитного материала, представляющего собой слой нанотрубок, выращенный на стеклоуглеродной поверхности со сложной морфологией. Авторы указывают, что таким образом удастся уменьшить взаимное экранирование нанотрубок и обеспечить высокие значения коэффициента усиления поля для плотно расположенных нанотрубок относительно небольшой длины, что определяет повышенную стабильность и долговечность эмиттера. Сходную морфологию имели и композитные эмиттеры, где нанотрубки были выращены на покрытой многочисленными острями поверхности кремния [36, 140], а также исследованный в [141] эмиттер, где в качестве подложки для слоя нанотрубок использовалась развитая поверхность “металлического стекла”.

Сплошные алмазные и алмазоподобные пленки, обладающие высокой устойчивостью и низким сродством к электрону, предлагали использовать для улучшения эмиссионных свойств и защиты от разрушения кремниевых [111, 116] и металлических [142] острий. В работах [143, 144] исследована возможность использования в том же качестве фуллереновых покрытий.

Структура неоднородных пленок могла и не предусматривать помещения одних ее элементов поверх других, а иметь форму неупорядоченной смеси с многочисленными областями тройных контактов «компонент А»/«компонент В»/вакуум. К примеру, в [49] исследовалась гибридная углеродная структура, состоящая из нормально ориентированных к поверхности графеновых «чешуек», окружающих их наноалмазных кристаллитов и слоя полимера. По мнению авторов, роль графена в эмиссионном процессе состояла в усилении приложенного поля и обеспечении электропроводности, алмазной фазы – в отводе тепла, а полимера – в механическом закреплении пленки на подложке.

К числу структур данного вида можно отнести и алмазо-графитовые нанокompозиты, которые могут быть получены различными способами: частичным термическим отжигом наноалмазов [25, 52], химическим осаждением графита при пропускании газовой смеси сквозь наноалмазный порошок [145], либо химическим осаждением углерода на плоскую подложку при определенных условиях [35]. Во многом они подобны алмазоподобным пленкам с высоким содержанием sp^2 фазы, однако отличие может состоять в характере ее пространственного

распределения: в DLC домены проводящего графитоподобного углерода, как правило, изолированы друг от друга, тогда как в наноалмазных композитах они обычно образуют связную проводящую матрицу. Согласно литературным данным [35, 50, 52, 145], и такие композиты могут демонстрировать способность к низковольтной эмиссии электронов, несмотря на отсутствие морфологических элементов с высоким аспектным отношением.

Наличие данных о хороших эмиссионных свойствах алмазоподобных пленок, улучшающихся при увеличении относительной доли проводящей sp^2 фазы углерода в их составе (п. 1.3.4), вызвало интерес к гибридным структурам, где одна из углеродных компонент (проводящая или непроводящая) замещена неуглеродным веществом. Такая замена, по-видимому, позволяет лучше контролировать структуру материала, затрудняя самопроизвольное превращение фаз в ходе его изготовления и использования. В работе [146] в алмазоподобную пленку вводились наночастицы никеля, железа и алюминия, а в работе [147] – вокруг частиц нитрида бора или оксида кремния формировалась матрица из пиролитического графита. Дополнительные данные об экспериментах, проведенных в данном направлении разными исследователями, содержатся в обзоре [148]. В работе [21] предложена коммерчески-ориентированная технология производства холодных эмиттеров, основанная на внедрении микрометровых проводящих углеродосодержащих частиц в диэлектрическую пленку.

Не столь очевидной представляется обоснованность идеи использования в качестве низковольтных эмиттеров электронов композитных структур с плоской геометрией. В работе [149] исследовано влияние активирующих металлических покрытий на свойства безострийных алмазных эмиттеров. В статье [105] экспериментально изучена зависимость эмиссионных свойств структуры, состоящей из параллельных поверхности чередующихся плоских слоев графито- и алмазоподобного углерода, от их количества и толщины и определено, что наилучшей эмиссионной эффективностью такая система обладает при толщине одного слоя около 10 нм. В статье [98] исследованы эмиссионные свойства алмазных пленок, состоящих из двух слоев с различным содержанием sp^2 составляющей, в зависимости от порядка нанесения этих слоев. В [150] исследовалась эмиссия электронов из многослойной «сэндвичевой» структуры, составленной из пленок углерода и алюминия. Эмиссионные параметры аналогичных периодических плоскостных структур карбид гафния/пирографит и гексаборид лантана/пирографит изучались в [151], но в этом случае плоские слои контрастных по свойствам материалов были ориентированы нормально к поверхности катода.

1.3.7 Особенности эмиссии: гистерезис, активирование, температурные зависимости

По результатам предшествующего рассмотрения можно сделать вывод о том, что способность к низковольтной эмиссии электронов демонстрируют практически все существующие виды наноструктурированного углерода. Для некоторых из них очевидная (но возможно, не единственная) причина эмиссионной активности связана с усилением приложенного поля на остриях морфологических элементов поверхности с высоким геометрическим аспектным соотношением. Однако эмиссионную активность демонстрируют и безострийные формы наноуглерода. Помимо самого факта способности к низковольтной эмиссии электронов, наноуглеродные материалы различных типов характеризуются многими сходными чертами эмиссионного поведения, кратко рассмотренными ниже.

Нелинейность эмиссионных характеристик

Многие исследователи отмечают существенные отклонения формы эмиссионных характеристик наноуглеродных материалов от вида, определяемого формулой ФН, которые проявляются при высоких значениях эмиссионных токов. Как правило, происходит уменьшение скорости роста тока с увеличением напряжения на полевом зазоре выше некоторой величины. Наблюдают излом эмиссионной характеристики в координатах ФН или даже ограничение величины отбираемого тока. Типичный вид таких кривых приводился ранее для УНТ эмиттера (рис.1.3.2) [3], однако они вполне характерны и для прочих форм наноуглерода. Одним из следствий ограничения скорости роста эмиссионного тока является увеличение плотности активных центров с ростом напряжения на полевом зазоре, отмечавшееся многими авторами (например, [2, 90, 97, 115, 138, 152, 153]). Данное явление можно считать благоприятным для практического использования углеродных полевых эмиттеров, поскольку оно приводит к улучшению однородности плотности эмиссионного тока и снижению вероятности пробоев, вызываемых перегревом отдельных центров.

Гистерезис эмиссионных характеристик

Авторы многих публикаций фиксировали явление гистерезиса эмиссионных характеристик различных видов наноуглерода – как нанотрубок (например, [3, 69, 135, 137]), так и безострийных наноматериалов [48, 50, 52, 154]. Как правило, оно проявлялось в виде несовпадения токовых зависимостей, измеряемых в ходе относительно медленного (с характерными временами от единиц до сотен секунд) увеличения и уменьшения прикладываемого электрического поля. Причиной этого явления считают изменение

морфологии или состояния эмитирующей поверхности, в частности удаление адсорбированных атомов под действием таких факторов, как электрическое поле, локальный нагрев эмитирующего участка поверхности или бомбардировка его ионами. В работах [4, 128, 155] исследовалась иная форма гистерезиса эмиссии из некоторых видов безострийных наноуглеродных материалов (для УНТ такой гистерезис отсутствовал), наблюдавшаяся в ходе экспериментов с импульсным электрическим полем при характерных временах его нарастания порядка единиц микросекунд. Такой гистерезис авторы связывали с динамикой двух- или многоступенчатого эмиссионного процесса, отличного от классического механизма эмиссии Фаулера-Нордгейма.

Активирование эмиссии под действием различных факторов

Помимо гистерезиса эмиссионных характеристик (их обратимого изменения, воспроизводящегося при многократном изменении поля), типичным свойством наноуглеродных эмиттеров является их постепенное или/и одномоментное изменение, обусловленное влиянием приложенного поля и отбора эмиссионного тока. Ранее уже отмечалась проблема деградации характеристик наиболее исследованных видов наноуглеродных автокатодов (на базе УНТ и алмазных пленок). Однако во многих случаях наблюдалось и противоположное явление – самопроизвольное улучшение эмиссионных свойств (“кондиционирование”) наноуглеродных эмиттеров [107, 113, 127], скачкообразное либо постепенное. Как и гистерезисные явления, его зачастую объясняют перестройкой (в данном случае, необратимой) эмитирующих участков поверхности. В то же время некоторые авторы (например, [113]) склонны связывать активирование эмиссионных свойств определенных материалов (например, алмазных и алмазоподобных пленок) с улучшением омической связи эмиссионных центров с объемом катода в результате формирования графитизированных каналов с слабопроводящей матрице.

Неоднократно отмечалось явление улучшения эмиссионных свойств углеродных материалов при термической обработке (отжиге) [50, 52, 53, 60, 101, 146]. В тех случаях, когда авторы публикаций приводили количественные зависимости эмиссионных характеристик изучаемых материалов от температуры отжига, эти зависимости, как правило, оказывались немонотонными. В таких случаях возможно было определить оптимальную температуру отжига, обеспечивавшую наилучшее активирование образцов [50, 52, 53, 60, 101]. В зависимости от вида исследовавшегося углеродного материала, значения этой температуры лежали в широком диапазоне от 400 до 1200°C. Согласно [4, 50, 127, 128], наиболее

эффективным могло быть сочетание термического активирования с действием электрического поля.

Эмиссионные свойства многих видов наноклерода демонстрировали чувствительность к химическим и структурным изменениям поверхности, вызываемым взаимодействием с плазмой [145], что позволяло использовать плазменную обработку для активирования их эмиссионной активности [93, 113, 114].

Температурные зависимости эмиссии

Классическая теория термополевой эмиссии предсказывает рост эмиссионного тока полевой эмиссии электронов при увеличении температуры эмиссии за счет увеличения прозрачности поверхностного барьера для электронов эмиттера. Но, согласно той же теории, этот эффект не может быть существенным для углеродных материалов, характеризующихся работой выхода 4.5-5 эВ, при температурах ниже 1000°С. Вместе с тем, зависимость эмиссионных свойств наноклеродных материалов и структур от температуры неоднократно наблюдалась. Авторы [133] наблюдали рост эмиссионных токов с активированных оксидным покрытием нанотрубок, закономерности которого корректно описывались моделью термополевой эмиссии для пониженного значения работы выхода УНТ (1.9 эВ). В работе [91] наблюдался рост эмиссионного тока с температурой для легированных бором алмазных пленок (дырочная проводимость), полученных методом газозафазного химического осаждения.

В то же время в ряде публикаций приведено описание экспериментов, в которых влияние температуры на эмиссионные характеристики наноклеродных образцов носило сложный характер либо вообще имело направленность, противоположную предсказаниям модели термоавтоэмиссии. Так, в [156] зафиксировано снижение эмиссионных токов УНТ при росте температуры выше 600°С, что авторы объясняют непосредственно наблюдавшейся на эмиссионных изображениях десорбцией хемосорбированных молекул с эмитирующих нанотрубок. Согласно данным, приведенным в работе [50], эмиссионные токи с поверхности наноалмазного композита также уменьшались при увеличении температуры образца (до 800°С), а наклон характеристик в координатах ФН – возрастал. В работе [154] температурную зависимость эмиссионных свойств наноалмазной пленки, наблюдавшуюся для весьма низких температурах (50-250°С), объяснили изменением условий транспортировки электронов к эмиссионным центрам вдоль поверхности пленки, определяемых адсорбцией или десорбцией молекул воды с этой поверхности.

Зависимость эмиссионных характеристик углеродных пленок от их толщины и свойств подложки

В случаях, когда изучаемый углеродный материал имеет форму пленки, нанесенной на некоторую подложку, может быть поставлен вопрос о влиянии вида и свойств подложки на эмиссионные характеристики. Этот вопрос исследовался во многих публикациях. По мнению некоторых авторов, такое влияние отсутствует либо минимально ([114], пленки аморфного углерода на золоте, меди, молибдене, вольфраме, хrome, алюминии, титане, оксиде олова и кремнии с электронной и дырочной проводимостью). В других случаях влияние подложки было существенным, и его механизм состоял в ограничении эмиссионного тока сопротивлением собственно подложки либо ее контакта с пленкой [95, 115, 117, 150]. В работе [95] отмечается, что наилучшая эмиссионная эффективность была достигнута при шероховатой поверхности подложки, обеспечивавшей дополнительное локальное усиление приложенного поля. Ограничение эмиссионного тока переходным слоем между эмитирующим покрытием и подложкой могло оцениваться авторами публикаций двояко: либо как фактор, ограничивающий максимальную величину отбираемого с катода тока [95, 117] (и ответственный за формирование обсуждавшегося ранее «излома» на вольт-амперной характеристике в координатах ФН), либо как способ улучшения однородности распределения эмиссионного тока по поверхности катода и предотвращения пробоев, вызываемых перегревом наиболее активных эмиссионных центров [115].

В работе [116] наблюдалась сильная немонотонная зависимость эмиссионной активности толстой (700 нм) пленки аморфного углерода от степени легирования подложки из поликристаллического кремния. Однако данный вывод сделан на основании экспериментов с небольшим числом образцов, и авторы не приводят объяснения наблюдавшейся ими закономерности.

Характер и степень влияния толщины углеродных пленок на их эмиссионные свойства также по-разному оцениваются в различных литературных источниках. К примеру, авторы [122] наблюдали монотонное снижение величины порогового поля с ростом толщины нанографитового покрытия в диапазоне 100-400 нм. В то же время в работах [100, 148] приводятся данные, свидетельствующие о том, что наименьшие значения порогового поля для аналогичных пленок соответствуют толщине покрытия 30-70 нм. В статье [108] также описана немонотонная зависимость эмиссионных свойств алмазоподобной пленки от толщины, но характер этой немонотонности противоположен: пленка толщиной 24 нм демонстрировала наихудшие эмиссионные свойства для диапазона толщин 12-60 нм. Авторы работы [105] изучали многослойные пленочные структуры на основе аморфного углерода, составленные

слоями с различным содержанием sp^2 фазы. Они отмечали улучшение эмиссионных свойств при увеличении числа слоев (до 20) и уменьшении их толщины (с 20 до 10 нм). Таким образом, в целом можно констатировать наличие связи эмиссионных свойств углеродных пленок с их толщиной, а также сложный характер такой зависимости.

1.4 Модели эмиссионного механизма для безострийных углеродных наноструктур

Проведенное выше рассмотрение показывает, что способность к низковольтной эмиссии электронов присуща наноуглеродным материалам самой различной структуры и фазового состава. Для таких, как УНТ или неидеальные графеновые пленки, высокая эмиссионная способность очевидно объясняется усилением приложенного электрического поля на остриях и ребрах морфологических элементов с высоким геометрическим аспектным отношением.

Однако многие из наноуглеродных материалов, демонстрирующих высокую эмиссионную способность, на первый взгляд не имеют в своем составе морфологических элементов с высоким аспектным соотношением. Затруднение выявления таких объектов на поверхности образца часто связано с тем, что они появляются лишь при приложении электрического поля, например изгиб нанотрубок в направлении силовых линий. Бомбардировка ионами и микропробой в ходе "кондиционирования" образцов также способствуют формированию острий на поверхности. Существенное усиление прикладываемого поля может происходить на ребрах, образуемых на границах соседних пор, выходящих на поверхность образца. Визуальное обнаружение таких элементов может быть осложнено невысокой их концентрацией на поверхности эмиттера.

Следует отметить, что для табличных значений работы выхода углерода требуется предположить значения коэффициента усиления поля порядка 5000 [97, 118].

Отмечая, что усиление поля морфологическими элементами поверхности может вносить важный вклад в эмиссионный процесс, многие авторы считают [35, 92, 131, 148], что для некоторых видов углеродных материалов с «гладкой» поверхностью локальное усиление поля не может быть единственной причиной низковольтной эмиссии из наноуглерода, а может быть лишь одним из нескольких одновременно действующих факторов, обуславливающих это явление. Анализу таких моделей посвящена данная глава.

1.4.1 Усиление поля на элементах внутренней структуры

Электрическое поле, приложенное к плохопроводящей пленке, может претерпевать локальное усиление не только на выступах ее внешней границы, но, при определенных

условиях, и на элементах ее внутренней структуры, что, по мнению авторов многих публикаций, может способствовать улучшению ее эмиссионных свойств.

Уже в ранней работе Лэтэма [157] (1988 год) такое усиление предлагается рассматривать в качестве одного из основных факторов, определяющих появление предпробойных токов с полированных металлических электродов, помещаемых в сильное электрическое поле. Оно связывается с формированием проводящих каналов в располагающихся на металлической поверхности диэлектрических частицах. Механизм усиления поля на таких структурах совершенно аналогичен усилению поля на металлических остриях аналогичных геометрических размеров, притом что на микроскопических изображениях поверхности они не обнаруживаются. Во многих статьях [101, 103, 106, 110, 113, 122, 148, 158] указывается, что и в слабопроводящих углеродных пленках могут формироваться либо изначально присутствовать аналогичные усиливающие поле проводящие каналы, способствующие снижению порога автоэлектронной эмиссии. В качестве таких протяженных проводящих структур могут выступать, к примеру, границы зерен в поли- или нанокристаллической алмазной пленке [101] либо отдельные фрагменты графеновых плоскостей [122]. Помимо формирования проводящих структур с высоким аспектным соотношением в слабопроводящей среде, в качестве причин концентрации приложенного электрического поля в локальных областях авторы публикаций указывают различие в величинах диэлектрической проницаемости алмаза и графита [106], перенос заряда между углеродными атомами, находящимися в различных состояниях гибридизации (в сторону sp^2 атома) из-за различия в величине сродства к электрону [106], заполнение локализованных вблизи поверхности эмиттера глубоких ловушечных состояний [31, 65], а также существенно большую склонность алмазоподобных участков поверхности (в сравнении с графитоподобными) к терминированию поверхностных химических связей атомами водорода, приводящую к формированию значительного поперечного контраста величины электронного сродства и фокусировке внешнего поля на участках поверхности с более высоким его значением (то есть на графитоподобных кластерах) [96].

Разнообразие вариантов форм и взаимного расположения таких частиц в обзоре [148] сведены в графическую таблицу, представленную на рис. 1.4.1. Отметим, что во многих из представленных здесь случаев можно выделить области усиления поля, локализованные как внутри углеродного покрытия, так и на его внешней границе.

Для проверки связи явления низковольтной эмиссии электронов из углеродных пленок с усилением приложенного поля на элементах их внутренней структуры были предприняты специальные эксперименты. В работах [90, 102, 113] изучались энергетические распределения электронов, эмитированных из алмазных пленок, полученных и обработанных различными

способами. Одновременно с этим измерялись и спектры фотоэлектронной эмиссии. Согласно полученным данным, эмиссия во всех случаях идет с состояний вблизи уровня Ферми, положение которого соответствует значениям работы выхода в интервале 4-6 эВ. При приложении электрического поля энергетическое положение эмитирующих состояний не изменяется, из чего следует, что, по крайней мере, в области эмиссионного центра, проникновения поля вглубь покрытия не происходит. На основании полученных данных авторы делают вывод, что причиной низковольтной эмиссии является усиление поля, которое при данной топографии поверхности

может происходить лишь на элементах внутренней структуры алмазных пленок.

К аналогичному выводу пришли авторы работы [103], изучавшие зависимость вида эмиссионных характеристик от ширины полевого зазора для алмазоподобных и аморфных углеродных пленок.

В ходе эксперимента, описанного в работе [107], проводящие структуры с высоким аспектным соотношением создавались в аморфной углеродной пленке умышленно, путем облучения ее быстрыми ионами, что приводило к графитизации материала вокруг ионных треков. Результатом такого преобразования структуры пленки явилось существенное улучшение ее эмиссионных свойств. Следует отметить, однако, что аналогичный опыт,

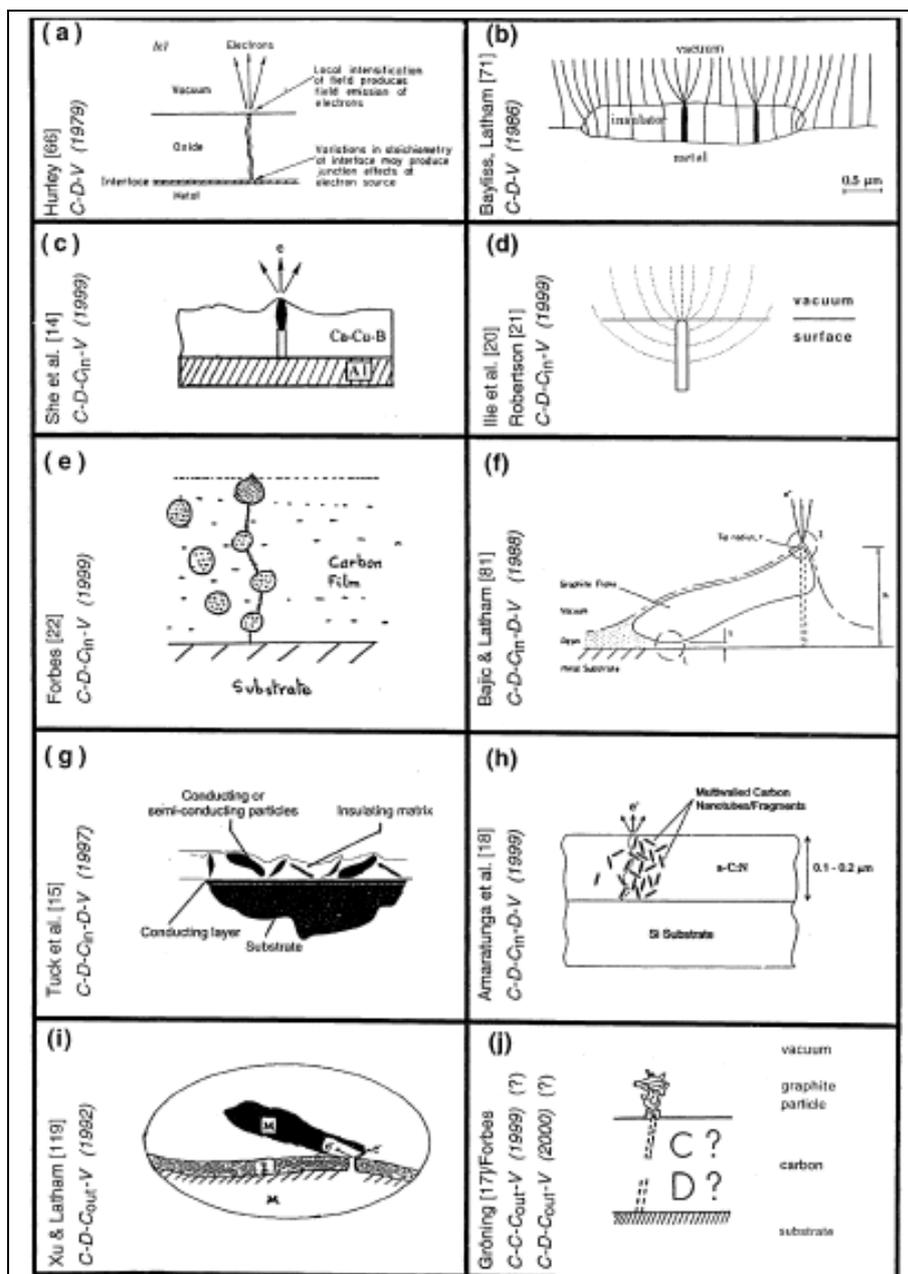


Рисунок 1.4.1. Варианты структуры центра низковольтной автоэлектронной эмиссии, предложенные различными авторами и классифицированные в обзоре [148].

проведенный в работе [159] с пленкой из легированного бором алмаза, не продемонстрировал возможности увеличения эмиссионной активности материала (возможно, из-за высокой его электропроводности в исходном состоянии).

В ряде публикаций приводятся результаты численных оценок величины коэффициента усиления поля, связанного с неоднородностью внутренней структуры углеродных покрытий. Во многих случаях (например, [101, 106, 160], а также ссылки из обзорной части работы [106]), эти расчеты относятся к набору проводящих кластеров (представляющих sp^2 форму углерода), расположенных в непроводящей (sp^2) среде. Значение коэффициента локального усиления поля в случае сферических проводящих частиц может быть приблизительно оценено величиной $\beta \approx 0.5 \cdot h/r$, где r – радиус такой частицы, h – ширина зазора между частицей и проводящей подложкой либо между двумя соседними частицами. При уменьшении величины зазора, а также при переходе от сферических частиц к удлинённым (волокна, «зародыши нанотрубок», фрагменты графеновых плоскостей) степень усиления поля возрастает. Приведенные в указанных работах оценки β варьируются в диапазоне приблизительно от 10 до 300, что само по себе очевидно недостаточно для объяснения явления низковольтной эмиссии электронов (при классическом механизме эмиссии и «обычной» для углерода величине работы выхода >4 эВ). Для этого, как отмечается авторами [145] (представляющими ИОФ РАН), требуется предположить присутствие «вертикально» ориентированных структурных элементов длиной порядка нескольких микрометров с поперечным размером порядка атомного (по крайней мере, вблизи острия), что не может быть реализовано для пленок нанометровых толщин. Поэтому предлагаемые ими (и многими другими исследователями) модели эмиссии включают в себя усиление поля на элементах внутренней структуры материала лишь в качестве одной из причин высокой эмиссионной активности, действующей в комплексе с неким иным механизмом, дополнительно облегчающим выход электронов из углерода в вакуум [89, 92, 145]. Предположения о природе этого механизма обсуждаются в следующих параграфах.

1.4.2 Модели с повышенной проницаемостью поверхностного барьера

Большинство предлагаемых литературными источниками гипотез о природе явлений (помимо усиления поля), помогающих электронам преодолевать потенциальный барьер на вакуумной границе, можно отнести к одной из двух больших групп. Одну из них составляют модели, объясняющие облегченную эмиссию электронов особенностями самого поверхностного барьера, преодолеваемого электронами в результате единственного акта туннелирования. К другой группе можно отнести модели, представляющие низковольтную эмиссию как результат процессов, развивающихся в объеме эмиттера при проникновении в

него внешнего электрического поля и/или под действием внутренних полей, связанных с его фазовой неоднородностью. В данном разделе рассмотрим модели первой из указанных групп.

Интерес к возможности использования углеродных материалов в качестве эффективных катодов изначально связывали с низким значением электронного сродства, присущего алмазу. При определенных условиях величина сродства для некоторых граней алмаза может быть даже отрицательной [91], что означает фактическое отсутствие препятствий для выхода в вакуум для электронов, занимающих энергетические уровни зоны проводимости такого материала. В большинстве случаев величина сродства для алмаза все же положительна, но весьма невелика (порядка 1 эВ или ниже), что означает высокую прозрачность поверхностного барьера для электронов зоны проводимости и возможность их эмиссии оттуда в полях низкой

напряженности. Однако для появления таких электронов в значительном количестве при низких температурах требуется:

1) приблизить значение работы выхода электрона ϕ к значению электронного сродства χ , то есть приблизить уровень Ферми к дну зоны проводимости (см. рис. 1.4.2 a) и

2) обеспечить транспорт электронов к поверхности через алмазный образец.

Обе эти задачи могут быть решены путем легирования алмаза донорной примесью, создающей энергетические уровни в верхней части запрещенной зоны. Как показали расчеты и эксперименты [1, 34], наиболее эффективной и удобной в использовании донорной примесью для алмаза является азот. Отмечалось, что к снижению работы выхода и электронного сродства может приводить и рост числа дефектов кристаллической структуры [34, 52, 93, 110]. Кроме того, работа выхода алмаза, согласно расчетам [161], снижается

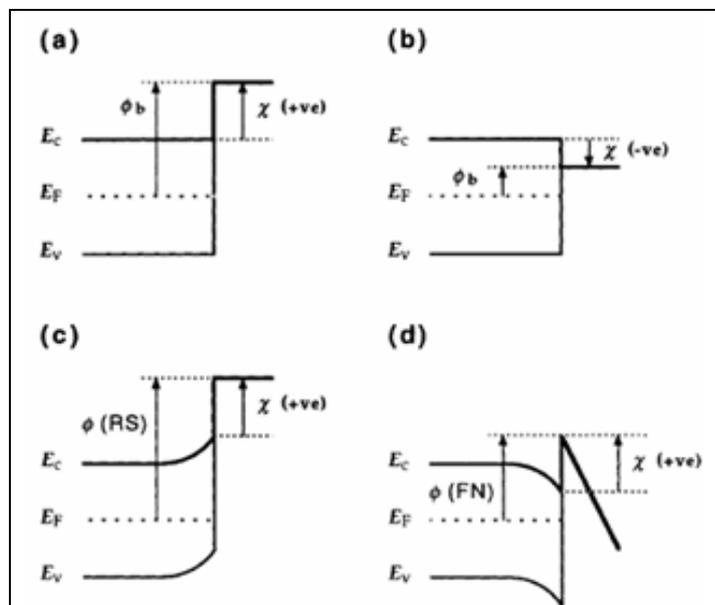


Рисунок 1.4.2. Схематическое изображение зонной структуры полупроводника с обозначением величин электронного сродства χ , истинной работы выхода ϕ_b и ее эффективных значений, определяемых явлением «загиба зон» в поверхностном слое. Диаграмма иллюстрирует возможность различия эффективных значений работы выхода для термической $\phi(RS)$ и полевой $\phi(FN)$ эмиссии электронов из-за дополнительного загиба зон под действием внешнего поля [148].

- a), b) – загиб зон отсутствует для полупроводника с положительным и отрицательным значениями сродства;
 c) – загиб зон «вверх» вызван присутствием поверхностного заряда;
 d) направление загиба зон изменяется при приложении внешнего поля.

при уменьшении размеров его кристаллитов до 1 нм и менее.

В связи с вышеизложенным, представлялось естественным объяснить высокую эмиссионную эффективность многих безострийных форм нанокристаллического углерода низкими значениями работы выхода, присущими по крайней мере некоторым из их структурных составляющих. При этом многие авторы (например, [124, 148]) отмечают, что эмиссионные свойства катода определяются не «объемным» значением работы выхода его материала, а некоторым эффективным ее значением, учитывающим влияние покрытий [34, 149, 162], адсорбированных слоев [91], поверхностных состояний [35], приложенного поля [89, 92] и т.п. (см. рис. 1.4.2 *c, d*). Если такие слои создают электрическое поле, сообщающее электронам дополнительную энергию при приближении (изнутри катода) к вакуумной границе, это формирует благоприятные условия для преодоления поверхностного барьера. В работе [163] предложена модель, связывающая явление низковольтной эмиссии с осаждением на поверхность катода положительных ионов, образующихся при взаимодействии эмитированных электронов с остаточным газом и уменьшающих работу выхода поверхности, – что позволяет объяснить и явление гистерезиса эмиссионных свойств. Автор [35] (Р.К. Яфаров) считает, что определяющую роль в установлении величины работы выхода нанокристаллических материалов играют поверхностные электронные состояния. В то же время авторы [91] утверждают, что энергетические уровни поверхностных состояний алмаза лежат за пределами запрещенной зоны и потому не могут влиять на его эмиссионные свойства. Это противоречие, возможно, может быть разрешено с учетом результатов исследований, описанных в работе [25]. Ее авторы (А.В. Окотруб и др.) связывают высокую эмиссионную способность нанокристаллических алмазов с локализованными состояниями атомов поверхностного слоя. При этом отмечают, что для некоторых граней нанокристаллического алмаза поверхность практически всегда составлена атомами в sp^2 , энергии локализованных состояний которых лежат значительно выше дна запрещенной зоны самого алмаза, а потому выход электронов из этих состояний в вакуум облегчен.

В подтверждение того, что эффективная работа выхода эффективных углеродных эмиттеров действительно низка, часто приводят данные не только о токовых, но и о температурных характеристиках эмиссии. Например, в работе [91] была изучена температурная зависимость эмиссионных характеристик алмазных пленок. Количественный анализ этих зависимостей позволил определить величину характерной энергии термической активации, которая, как и величина, вычисляемая по наклону токовых характеристик в координатах Фаулера-Нордгейма, оказалась весьма малой – около 0.1 эВ.

При всей естественности гипотезы о связи хороших эмиссионных свойств нанокристаллических материалов и структур с пониженной работой выхода (<1 эВ), следует отметить, что она вступает в противоречие с результатами измерений этой величины

независимыми методами (не основанными на анализе токовых и температурных характеристик эмиссии). К примеру, в работе [152] работа выхода эффективно эмитировавших образцов углеродной пленки, полученных из продуктов вакуумно-дугового испарения графита, определялась методом зонда Кельвина. Получившиеся значения оказались близки к 4.7 эВ. Аналогичные измерения для пленок аморфного углерода с разной степенью легирования азотом [113] дали значения в диапазоне 4-5 эВ. В работах немецких исследователей [90] и [102] (O. Groening et al.) путем измерения спектра энергий электронов, эмитированных наноалмазной и алмазоподобной пленками, было установлено, что электроны выходят с уровней, близких к уровню Ферми. Проведившееся одновременно измерение спектров фотоэлектронов показало, что этот уровень расположен приблизительно на 5.8 эВ (для нанокристаллического алмаза) и 4.9 эВ (для алмазоподобной пленки) ниже уровня вакуума. Согласно [124], измеренные тем же фотоэмиссионным методом значения работы выхода хорошо эмитирующих образцов нанографита лежали в диапазоне 4.0-4.43 эВ. Исследователями из ИОФ РАН был проведен цикл работ [89, 92, 164] с использованием усовершенствованного туннельного микроскопа, в котором для одного и того же участка поверхности определялось пространственное распределение нескольких характеристик: электрической проводимости, эмиссионного тока в заданном поле, поверхностного потенциала, а также морфологии поверхности. Было установлено, что положение центров активной эмиссии не совпадает ни с морфологическими выступами поверхности, ни с областями с наибольшей или наименьшей проводимостью, а привязано к границам раздела доменов, характеризующихся сильно различающимися параметрами.

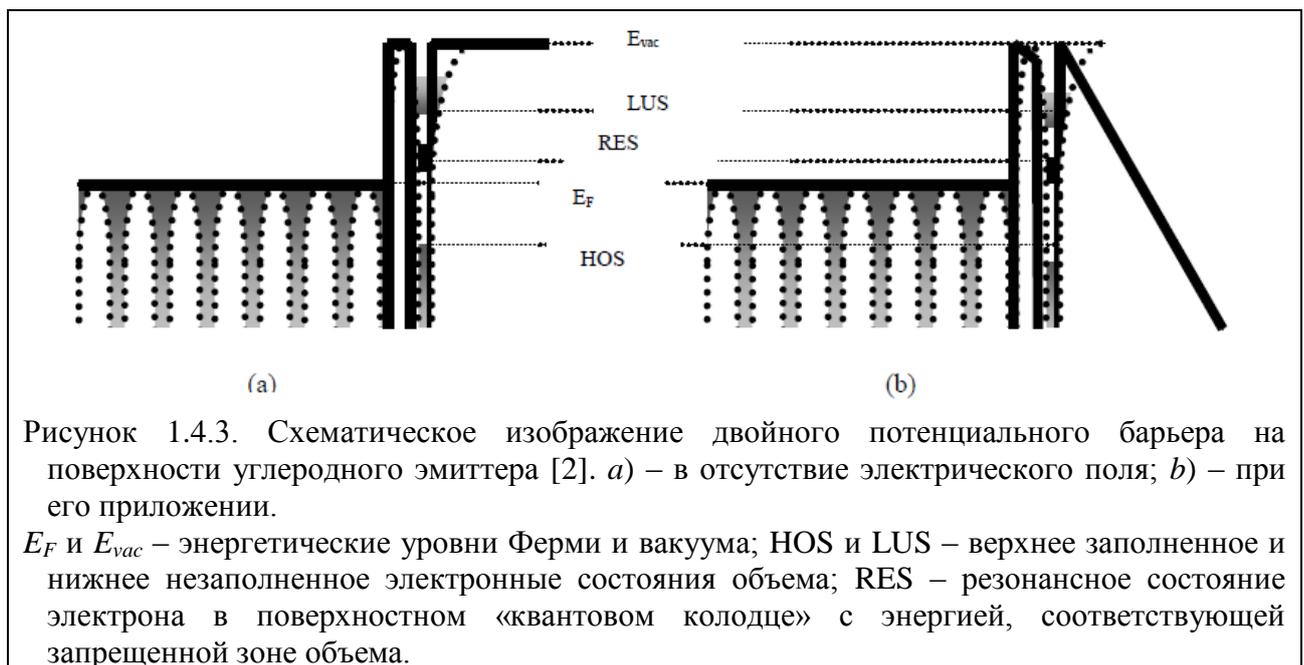
В работе [94] экспериментально продемонстрировано, что терминирование поверхности алмазной пленки водородом, снижающее ее работу выхода и одновременно увеличивающее поверхностную проводимость, существенно улучшает ее эмиссионные свойства, лишь если она составлена отдельными, не связанными друг с другом кристаллитами. Для сплошных пленок с высоким содержанием графитоподобного углерода, где эффективен объемный канал транспорта электронов к алмазной поверхности, обработка водородной плазмой не оказывала активирующего действия на эмиссию. Согласно авторской интерпретации, это показывает отсутствие прямой связи эмиссионных свойств исследованных пленок со значением их работы выхода (и важность наличия хотя бы одного эффективного канала транспорта электронов к поверхности). К сходным выводам пришли и авторы работы [99], исследовавшие влияние обработки водородной плазмой на эмиссионные свойства детонационных наноалмазов различных разновидностей.

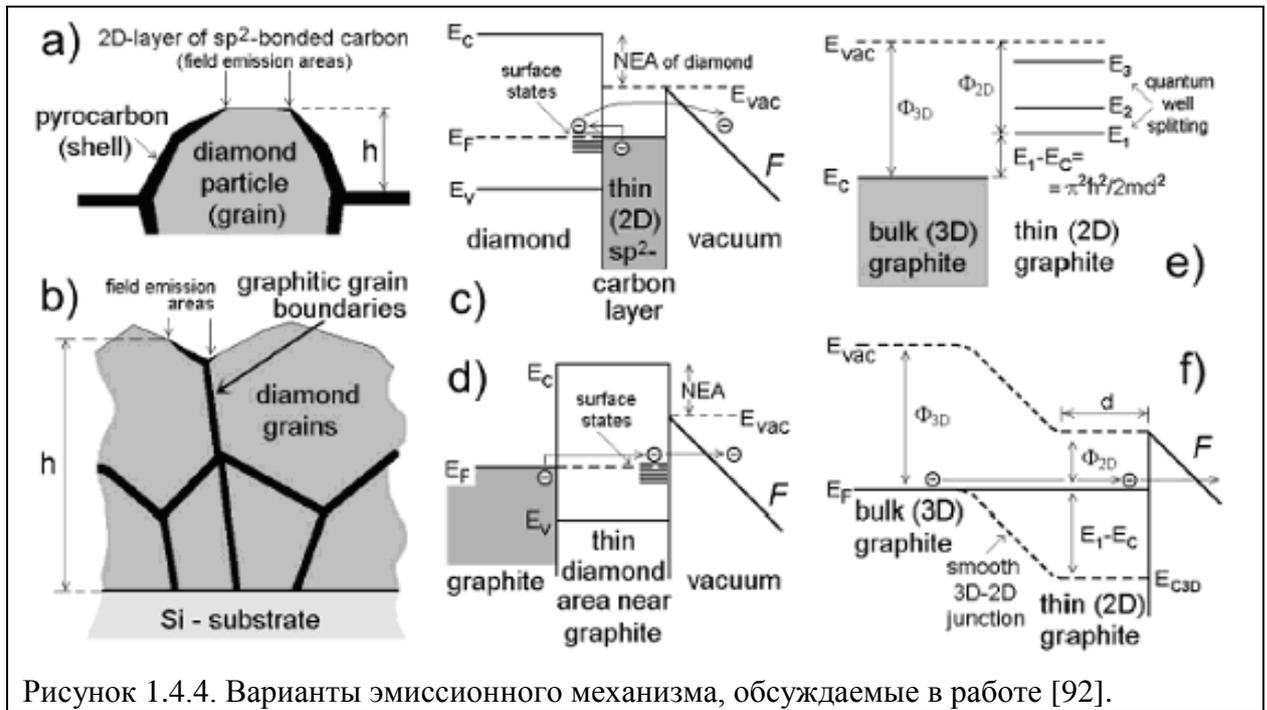
Кроме того, известно, что легирование алмаза и алмазоподобного углерода не только донорными, но и некоторыми акцепторными примесями (в частности, фосфором), увеличивая

значение его работы выхода, тем не менее, улучшает эмиссионные свойства [34]. Эти и многие другие экспериментальные результаты свидетельствуют о необходимости использовать иную, более сложную модель для объяснения аномальных эмиссионных свойств различных форм наноуглерода. И такие модели были предложены.

Один из способов объяснения наблюдающихся противоречий состоит в предположении об особенных свойствах поверхностного потенциального барьера, существенно отличающих его от барьера простой формы (треугольный барьер + потенциал сил зеркального изображения), постулируемой теорией Фаулера-Нордгейма. Такой усложненный барьер может отражать сложные свойства поверхностного слоя углеродного эмиттера, отличные от объемных свойств любой из форм углерода.

В частности, в работах группы А.Н. Образцова (МГУ) [2, 97, 118, 119] способность наноуглеродных материалов к низковольтной эмиссии электронов связывали с формированием на поверхности графитоподобных доменов двумерного слоя углеродных атомов с особыми свойствами, сходными со свойствами широкозонного полупроводника с низким или даже отрицательным сродством к электрону и пониженной работой выхода. Эмиссия электронов из объема происходит через два потенциальных барьера (рис. 1.4.3), интегральная прозрачность которых существенно выше прозрачности поверхностного барьера других материалов со сходными значениями работы выхода. Высказывается предположение, что электроны преодолевают промежуточный слой («квантовый колодец», образованный состояниями, локализованными между барьерами) благодаря явлению резонансного туннелирования. Аналогичные идеи об определяющей роли туннелирования электронов сквозь двумерные слои графитоподобного углерода со спектрами состояний, определяемыми квантоворазмерными





эффектами, обсуждались и в статьях исследователей из ИОФ РАН [92, 145, 147, 164] (рис. 1.4.4). Авторы утверждают, что квантоворазмерные эффекты должны приводить к снижению работы выхода до ~ 1 эВ при уменьшении толщины слоя графитоподобного углерода до одного или нескольких монослоев. Рассматривается также явление снижения работы выхода таких слоев с увеличением напряженности приложенного поля, существенное уже при локальных напряженностях порядка десятков или сотен В/мкм [89, 92].

Само по себе явление резонансного туннелирования при полевой эмиссии электронов сквозь тонкие слои вещества достаточно хорошо изучено, в том числе на примере нанотрубчатых структур. К примеру, в работе [165] описан эксперимент по исследованию эмиссионных свойств нанометровых по толщине проводящих покрытий аморфного углерода с высоким содержанием sp^2 углерода, отделенных от подложки слабопроводящим алмазоподобным слоем sp^3 . Эти свойства существенно зависели от толщины внешнего проводящего слоя (что, по мнению авторов, является проявлением квантоворазмерного эффекта), а эмиссионные характеристики были существенно нелинейными и содержали участки «отрицательного сопротивления». Резонансным туннелированием через поверхностные или адсорбированные слои вообще зачастую объясняют искажения как токовых характеристик эмиссии [154, 165], так и энергетических спектров эмитированных электронов [68].

Во многих публикациях в качестве одного из основных факторов, определяющих возможность низковольтной эмиссии электронов из углеродных материалов, рассматривается неоднородность свойств катода в латеральном (поперечном, перпендикулярном приложенному полю) направлении. Одна из популярных моделей была предложена в работе Гайса (M.W. Geis)

и соавторов [166]. В работе исследовалась облегченная эмиссия электронов из образца легированного кристаллического алмаза, закрепленного на металлической подложке (рис. 1.4.5). Эмиссия сопровождалась свечением боковой грани кристалла.

Авторы предположили, что определяющие эмиссию процессы развиваются вблизи точки тройного контакта алмаза, металла и вакуума. Контакт алмаза и металла, скорее всего, представляет собой контакт Шоттки. В его окрестности в алмазе формируется обедненный носителями слой, присутствие в котором ионов примеси приводит к формированию существенного по напряженности электрического поля. Это поле, наряду с полем, приложенным извне, может способствовать выходу электронов из металла вблизи точки тройного контакта. Поле может дополни-

тельно усиливаться, если вышедшие электроны бомбардируют поверхность алмаза под скользящими углами, что приводит к зарядке этой поверхности в результате вторичной электронной эмиссии. Главная особенность предложенной Гайсом модели состоит в том, что им рассматривается переход электронов из металла в ту область вакуума, которая непосредственно примыкает к поверхности алмаза и где формируется своеобразная двумерная потенциальная яма. Электрон здесь находится под действием сил зеркального взаимодействия, что уменьшает его энергию и не позволяет удаляться от поверхности (рис. 1.4.6). Проникновению внутрь алмаза препятствуют квантовомеханические ограничения. Уровни энергии в такой яме оказываются квантованными, однако движение электрона вдоль поверхности не ограничено. Высота барьера, отделяющего эту область от металла, по мнению

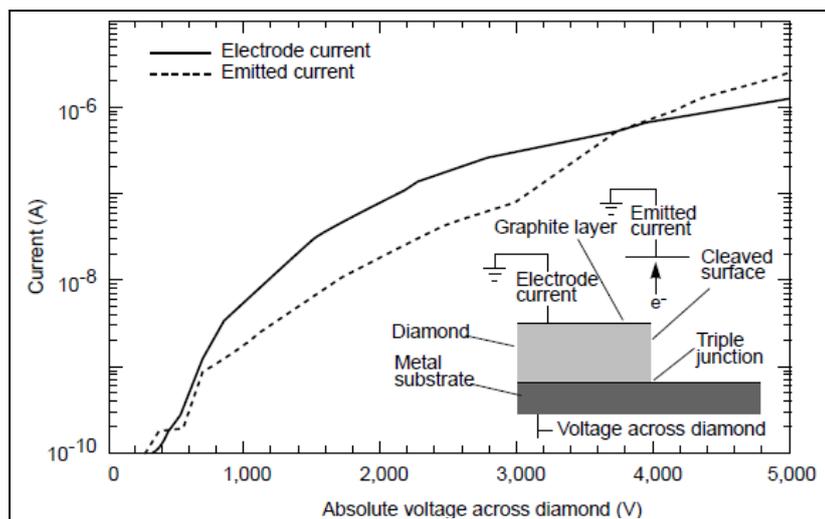


Рисунок 1.4.5. Геометрия эксперимента, описанного в работе [166], и полученная там токовая характеристика эмиссии.

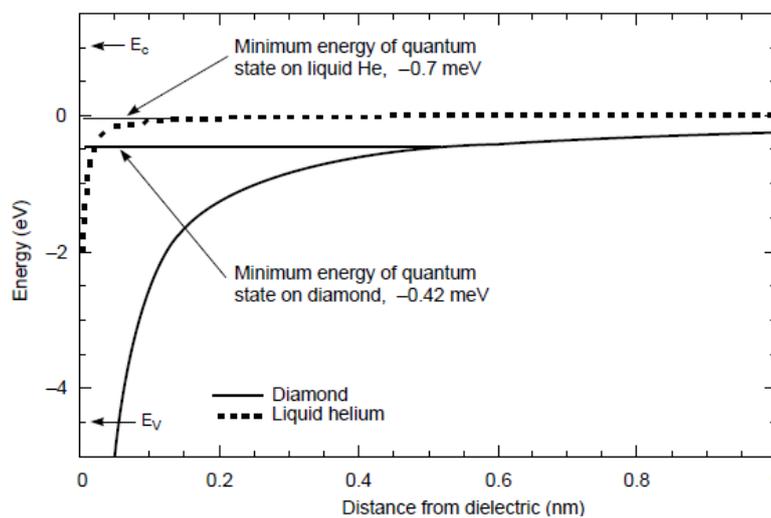


Рисунок 1.4.6. Потенциальная энергия электрона в вакууме вблизи поверхности алмаза и положение низшего энергетического уровня образующегося двумерного «квантового колодца» – из работы [166].

авторов, может быть незначительной. Вышедшие сюда электроны далее ускоряются вдоль алмазной поверхности под действием внешнего поля до энергий, достаточных для перехода на свободные вакуумные состояния, то есть собственно эмиссии. Предложенная Гайсом модель получила значительное признание и использовалась впоследствии для объяснения низковольтной эмиссии из содержащих алмазоподобные домены неоднородных нанougлеродных материалов [115].

Помимо этого, были предложены модели, объясняющие облегченную эмиссию электронов действием так называемых «полей пятен». Их сходство с моделью Гайса состоит в том, что электрон переносится из эмиттера в особую область вакуума с пониженной энергией (отделенную в связи с этим от эмиттера барьером с относительно высокой прозрачностью) и лишь в вакууме получает от электрического поля дополнительную энергию. Примером может служить публикация [167], где авторы рассматривают эмиссионные свойства алмазной пленки с

поверхностью, терминированной водородом, что привело к понижению величины электронного сродства до 1.27 эВ, а работы выхода – до 3.5 эВ. Однако экспериментальные данные (спектры фото- и полевой эмиссии, измеренные в разных условиях) указывают на то, что источником автоэлектронов являются присутствующие на поверхности в небольшом количестве нанодомены графитоподобного углерода с существенно более высокой работой выхода (~ 5 эВ). Отсутствие эмиссии непосредственно с алмазных участков авторы объясняют низкой эффективностью транспорта электронов к поверхности и отсутствием заполненных состояний вблизи уровня Ферми. С помощью рис. 1.4.7 авторы поясняют, что эмитируемым из графита электронам не требуется преодолевать барьер, свойства которого определяются работой выхода графита. Они могут переходить в области вакуума с более низким (по абсолютному значению) потенциалом, расположенные напротив поверхности алмаза. Таким образом, высота и прозрачность поверхностного барьера для них определяется свойствами алмазных участков поверхности, а

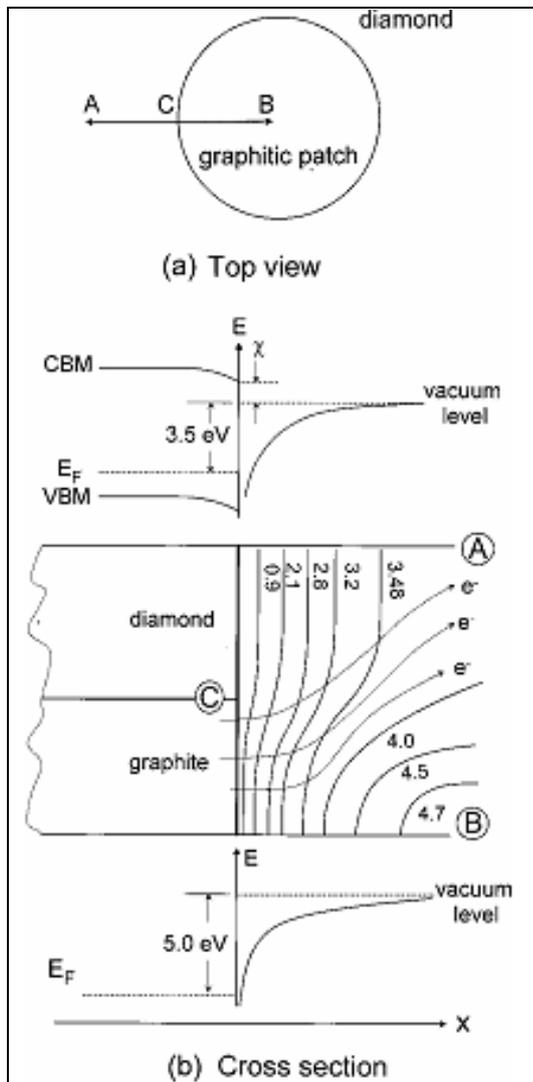


Рисунок 1.4.7. К модели облегченной эмиссии в «полях пятен», предложенной в работе [167].

плотность состояний вблизи уровня Ферми и условия транспорта к поверхности – графитовыми включениями. Описанная модель использовалась для объяснения эмиссионных свойств алмаза и авторами некоторых более поздних публикаций, например статьи [46].

Модель, предложенная в работе [96] для алмазоподобных пленок, по содержанию весьма близка представленной выше, но описание влияния неоднородности свойств поверхности на эмиссию электронов в ней проводится в терминах дополнительного электрического поля, создаваемого в приповерхностной области ионами водорода, терминирующими поверхностные связи. Указывается, что это поле будет способствовать эмиссии с нетерминированных участков поверхности,

характеризуемых повышенной работой выхода (рис. 1.4.8). Авторы предсказывают, что, поскольку для углерода в sp^2 состоянии энергия связи с водородом ниже, чем для алмазоподобного углерода, эмиссия будет идти преимущественно с графитоподобных включений.

В работе ученых МГУ [153] явление низковольтной эмиссии из наноуглерода также связывают с неэквипотенциальностью его поверхности и наличием резких межфазных границ.

В последнее время работы по целенаправленному применению эффекта «полей пятен» при создании эффективных холодных эмиттеров электронов, в том числе с использованием углеродных материалов, ведутся на нашей кафедре [144, 151].

В работе [168] (1979 год, авторы Л.М. Баскин, Г.М. Фурсей и др.) отмечалось, что в широкозонном полупроводнике электроны, будучи захваченными на глубокие ловушечные состояния, локализованные вблизи вакуумной границы, создают в приповерхностной области поле «эмиссионного» знака, потенциально способное облегчить выход электронов в вакуум. Однако нельзя не заметить, что поле таких отрицательно заряженных ловушек понижает потенциал в их окрестности, тем самым препятствуя приходу сюда электронов из объема эмиттера. В более поздних работах упомянутых исследователей [31, 65, 169] данная модель была распространена на случай углеродных материалов и несколько скорректирована. В частности, в [169] рассматриваются уже не локализованные заряды, а дипольные структуры, располагающиеся на небольшой глубине (0.2-1 нм) под поверхностью эмиттера. Показано, что

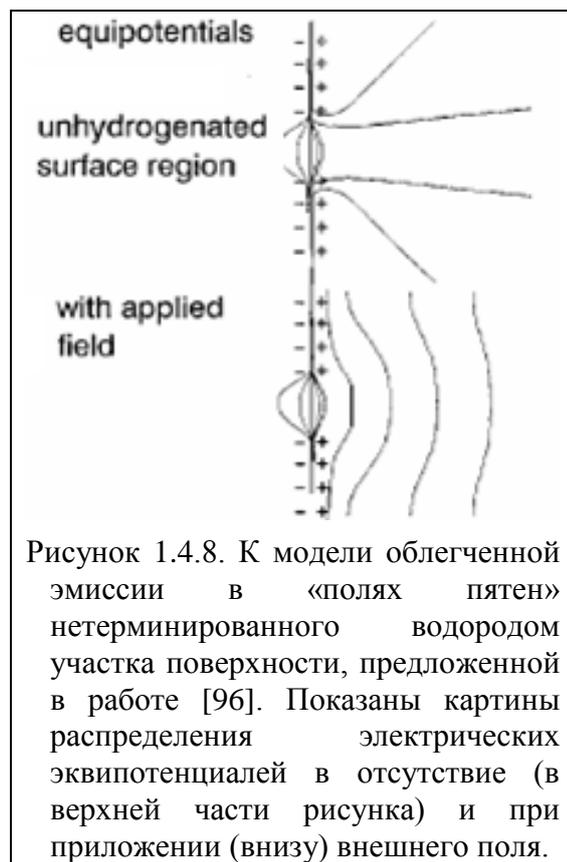


Рисунок 1.4.8. К модели облегченной эмиссии в «полях пятен» нетерминированного водородом участка поверхности, предложенной в работе [96]. Показаны картины распределения электрических эквипотенциалей в отсутствие (в верхней части рисунка) и при приложении (внизу) внешнего поля.

их локальное поле может способствовать облегченному выходу электронов в вакуум. Оценивая данную модель, можно заметить ее сходство с ранее обсуждавшейся моделью, связывающей облегченную эмиссию с неоднородно распределенным по поверхности слоем заряженных или полярных молекул адсорбата. Отличие состоит в расположении таких структур под поверхностью эмиттера, а также в уменьшении характерного размера электрической неоднородности до масштаба единичных атомов.

1.4.3 Модели с проникновением поля вглубь эмиттера

Большая группа моделей, предложенных для объяснения явления низковольтной автоэмиссии электронов из безострийных углеродных материалов и структур, основана на предположении, что электрическое поле проникает в материал эмиттера на значительную глубину – существенно превышающую возможную длину непосредственного туннелирования электронов из принадлежащих эмиттеру состояний в вакуум. Это поле может создаваться как внешними (анодом), так и внутренними источниками. Поле в объеме эмиттера создает источник свободной энергии, которая при определенных условиях может быть придана электронам. Приближение энергии электронов к вакуумному уровню делает поверхностный барьер для них более прозрачным. Таким образом, процессы, обуславливающие возможность низковольтной эмиссии, могут развиваться не только вблизи поверхности эмиттера, но и на значительной (по сравнению с атомными размерами) глубине. Поэтому свойства эмиттеров, реализующих рассматриваемые в данном параграфе эмиссионный механизм, могут определяться не только его поверхностными свойствами, но и объемной структурой.

Одна из наиболее популярных моделей данного типа описывает возможный механизм

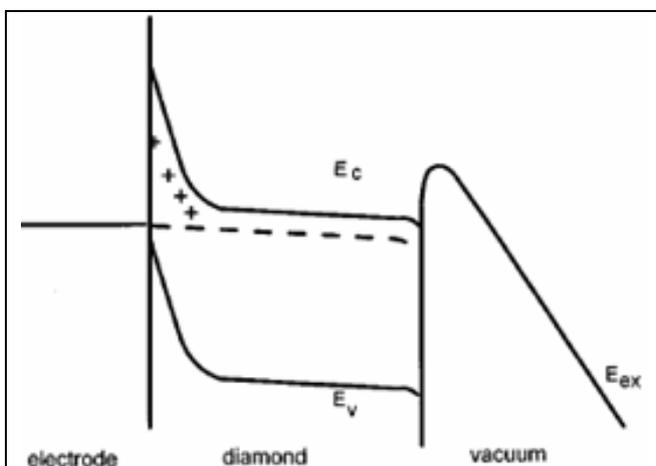


Рисунок 1.4.9. К модели эмиссии электронов из алмазной пленки с ограничением тока обедненным слоем, формирующимся вблизи границы пленки и подложки [170].

эмиссии электронов из алмазной пленки, содержащей донорную примесь, на проводящей (например, металлической) подложке [170]. В области контакта с металлом («на обратной стороне») алмазной пленки формируется обедненный подвижными носителями слой, содержащий ионизованную примесь (рис. 1.4.9). Этот слой создает электрическое поле, напряженность которого зависит от степени легирования и может превышать значения напряженности внешнего поля, необходимые для наблюдения эмиссии.

Электроны, инжектируемые из подложки сквозь обедненный слой, оказываются в состояниях зоны проводимости материала пленки и далее дрейфуют к вакуумной границе. В ряде работ обсуждается возможность баллистического транспорта инжектированных в зону проводимости электронов к поверхности [1]. Высота поверхностного барьера для таких «горячих» электронов невелика (в случае отрицательной величины сродства, предположительно присущей поверхности алмаза при выполнении ряда условий, этого барьера вообще не существует), поэтому они с большой вероятностью выходят в вакуум. Фактически, эмиссионный ток в данной модели определяется процессом инжекции электронов в зону проводимости на границе углеродного покрытия с подложкой. Многократно наблюдавшийся излом эмиссионных характеристик в рамках данной модели объясняется переходом между режимами ограничения тока эмиссии двумя потенциальными барьерами на «передней» и «задней» границах пленки, характеризующихся различными видами зависимости прозрачности от напряженности приложенного извне электрического поля.

В работе [100] этот же эмиссионный механизм рассмотрен применительно к случаю аморфной углеродной пленки на сильно легированной кремниевой подложке. В [100] приво-



дятся численные оценки, иллюстрируемые энергетическими диаграммами рис. 1.4.10 а. Обедненный слой на границе пленки и подложки формируется вследствие разности величин электронного сродства (и работы выхода) алмаза и кремния. Этой разности соответствует перепад потенциала («загиб зон») величиной около 2 эВ. Толщина обедненного слоя (он не имеет резкой границы) приблизительно равна 150 нм, а максимальная напряженность поля, связанная с полем неском-

пенсированного заряда, составляет порядка 20 В/мкм, то есть превышает напряженность внешнего поля, необходимую для наблюдения эмиссии. При инжекции из кремния в зону проводимости пленки электроны дрейфуют к ее вакуумной границе, и их энергия постепенно снижается из-за взаимодействия с фононами, а также ионизационных потерь. Остаточное значение энергии горячих электронов по отношению к максимальной энергии поверхностного барьера зависит от толщины пленки. Как следует из рис. 1.4.10 б, при некоторой толщине пленки условия для эмиссии будут оптимальными, что соответствует результатам экспериментов, анализируемым в [100]. Представление о применимости обсуждаемой модели к легированным азотом алмазным и алмазоподобным пленкам, а также детонационным алмазам (также содержащим значительное количество азота) поддерживалось и другими исследователями [1, 99, 109].

Притом что легирование донорной примесью всегда считалось благоприятным обстоятельством, улучшающим эмиссионные свойства углеродных материалов (уменьшая значения электронного сродства и работы выхода), сходный механизм рассматривался и для нелегированных пленок [171]. Более того, в работах [95, 171] было продемонстрировано на уровне модели и эксперимента, что он способен объяснить высокую эмиссионную эффективность и для случая поликристаллических алмазных пленок, легированных акцепторной примесью. Авторы [171] указывают, что для алмаза с дырочной проводимостью эффективная величина сродства снижается из-за сильного загиба зон на поверхности (вероятно, под влиянием заряда, связанного с поверхностными состояниями). В то же время на интерфейсных границах между дырочным алмазом и графитоподобным углеродом (обладающим электронной проводимостью) образуются *p-n* переходы, что облегчает процесс инжекции электронов в алмазные домены. С предложенной в [171] моделью соглашались и авторы работ [89, 92] (В.Д. Фролов, А.В. Карабутов и др., ИОФ РАН), указывая, что данный механизм может быть одной из возможностей, реализующихся для случая исследованных ими алмазных пленок (наряду с ранее упоминавшимся механизмом эмиссии через «квантовые колодцы» областей с пониженной размерностью).

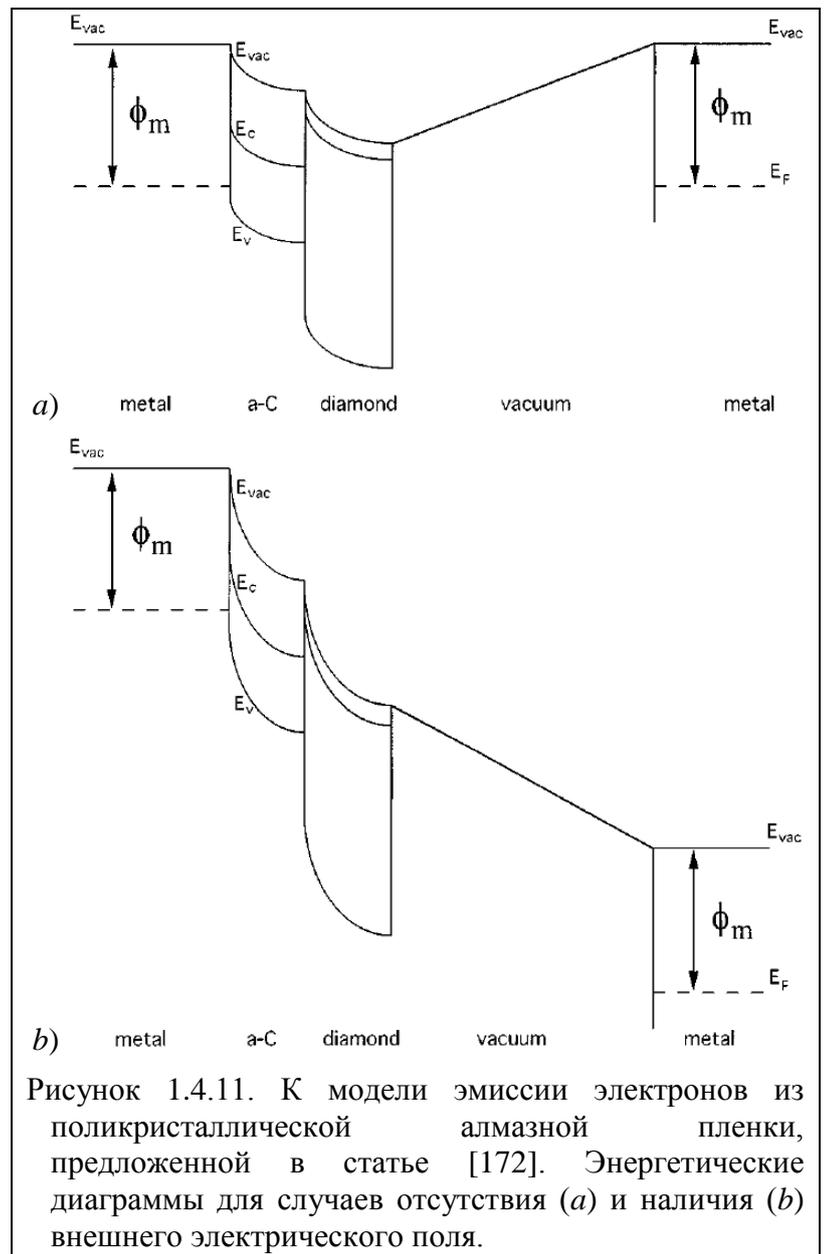
Вместе с тем авторы достаточно современной статьи [88] (Н. Yamaguchi et al., 2009) утверждали, что даже для алмаза лишь в нескольких известных им более ранних экспериментах модель двухбарьерной эмиссии через зону проводимости реализовалась «в чистом виде», а в остальных случаях эмиссионный механизм был более сложным.

Более сложные модификации модели, предусматривающей формирования термодинамически неравновесных электронных распределений (горячих электронов), также встречаются в литературных источниках. К примеру, в работе [172] модель горячих электронов предложена для случая легированного поликристаллического алмаза, который рассматривается

как совокупность диэлектрических алмазных зерен в разделяющей их слабопроводящей аморфной матрице. В соответствии с моделью, электроны последовательно преодолевают по крайней мере два потенциальных барьера (помимо барьера на вакуумной границе): из подложки в аморфный слой на границе алмазного кристаллита, затем собственно в кристаллит, и лишь оттуда – в вакуум (рис. 1.4.11). Число барьеров, преодолеваемых электронами на пути к поверхности, может быть еще большим, если они проходят сквозь несколько алмазных доменов, последовательно увеличивая свою энергию на каждой границе раздела фаз. Роль промежуточных слоев аморфного углерода авторы видят в том, что формирующийся в них обедненный

подвижными носителями слой (в присутствии ионов примеси) позволяет электронам проводящей подложки набирать энергию, достаточную для инжекции в зону проводимости алмаза, дно которой в отсутствие внешнего поля расположено существенно выше уровня Ферми.

В работе [112] эта же модель применена уже при анализе эмиссионных свойств легированной азотом алмазоподобной аморфной пленки, для которой улучшение эмиссионных свойств наблюдалось при ионной обработке, приводившей к формированию областей, обогащенных sp^2 углеродом. На границах таких областей формируются обедненные носителями слои, при пересечении которых электроны последовательно «разогреваются», и в приповерхностный алмазоподобный домен инжектируются с повышенной энергией, которой может быть достаточно для преодоления поверхностного барьера, имеющего здесь небольшую высоту.



Модели, предусматривающие эмиссию горячих электронов и ограничение тока барьером, отделяющим пленку от подложки, предлагались и для иных углеродосодержащих материалов и структур, например графена [79]. В то же время их справедливость длительное время оставалась и остается предметом дискуссий. В частности, авторы работ [90, 102, 113] отмечали, что в измеренных ими энергетических спектрах электронов, эмитированных из алмазных и алмазоподобных пленок, не наблюдалось сдвига центра распределения с увеличением приложенного поля, хотя такой сдвиг должен был бы происходить при проникновении электрического поля в пленку в области эмиссионного центра. Это может свидетельствовать об отсутствии проникновения поля в материал эмиттера.

Одно из возможных решений вопроса о наличии или отсутствии вклада горячих электронов в эмиссионный механизм состоит в том, что для разных видов наночуглерода (и даже для сходных по структуре и эмиссионным свойствам материалов) эти механизмы могут различаться. К примеру, Ричард Форбс, развивая в обзорной работе [148] свою модель, сочетающую вклады усиления поля на элементах внутренней структуры и повышения проницаемости поверхностного барьера, отмечал, что последнее условие может быть достигнуто как с участием горячих электронов, так и без него. При этом следует учитывать, что влияние электрических полей, проникающих в материал эмиттера, может состоять не только в генерации горячих электронов. Один из возможных альтернативных механизмов,

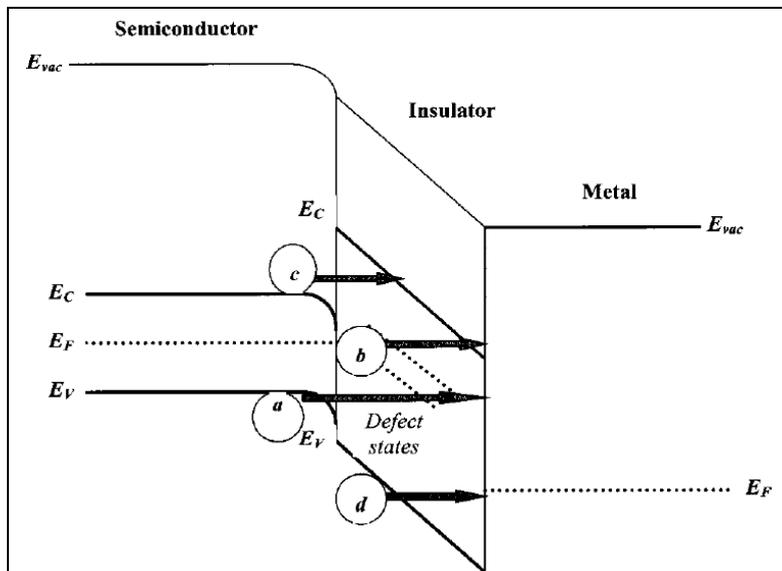


Рисунок 1.4.12. Механизмы туннельного переноса электронов, рассматриваемые в статье [173]:

a) зенеровский пробой (туннелирование в зону проводимости диэлектрика); *b*) ионизация локализованных состояний диэлектрика, связанных с примесью или дефектами; *c*) туннелирование по механизму ФН; *d*) туннелирование из валентной зоны диэлектрика.

реализующихся для некоторых материалов, может состоять в транспорте электронов через углеродную пленку, обладающую диэлектрическими свойствами, посредством механизма прыжковой проводимости между локализованными состояниями (например, связанными с дефектами структуры) с энергиями внутри запрещенной зоны рассматриваемого материала, что также может приводить к приближению энергии электрона к энергии максимума поверхностного барьера. На границе эмиттера электроны могут выходить в

вакуум с поверхностных состояний, также локализованных, либо непосредственно с состояний, связанных с дефектами или примесями [1, 173]. Еще одна обсуждаемая в работе модель сходна с моделью прыжковой проводимости и отличается от нее тем, что, согласно ей, электроны «прыгают» между изолированными друг от друга проводящими наноразмерными доменами в изолирующей матрице. Заряд каждого домена определяется балансом количеств приходящих и уходящих электронов. Такой механизм проводимости через наноуглеродную структуру также может приводить к приближению энергии транспортируемого электрона к максимуму энергии поверхностного барьера. Отметим, что во всех рассмотренных случаях источником дополнительной энергии электронов, способствующей преодолению ими поверхностного барьера, является электрическое поле, присутствующее внутри эмиттера.

Помимо обзорной работы Форбса [148], вопрос о возможной роли дефектов и поверхностных состояний в механизме низковольтной эмиссии из углеродных материалов подробно освещался и в других ранних обзорах [1, 34] (и их многочисленных литературных источниках), а также в более поздних оригинальных публикациях. Некоторые не упомянутые нами ранее возможные варианты путей туннельного переноса электронов через диэлектрический слой можно проиллюстрировать, например, рис. 1.4.12 из статьи [173]. Однако при справедливости гипотезы о ключевой роли дефектов в механизме низковольтной эмиссии, вероятно, следует прийти к заключению, что создание стабильной технологии, основанной на его использовании, будет затруднено.

1.4.4 Фононный механизм

Взаимодействие электронов с фононами в наноразмерных структурах имеет свои особенности, которые при определенных обстоятельствах могут приводить к эмиссии электронов в вакуум. Модели, учитывающие такую возможность, анализируются в нескольких публикациях последних лет.

В работе [174] авторы наблюдали эмиссию электронов с боковой поверхности нанотрубки, вдоль которой пропускали электрический ток. Было установлено, что зависимость эмиссионного тока от прикладываемой к трубке разности потенциалов аналогична той, которая могла бы наблюдаться в результате термоэмиссии, если предположить, что протекание тока нагревает трубку до высоких температур. Однако температура нанотрубки не была столь высока, чтобы объяснить ею наблюдаемые токи. Кроме того, распределение эмитируемого тока по длине нанотрубки (монотонный рост с координатой) отличалось от ожидаемого для случая термоэмиссии (максимум в центральной части, где температура должна быть наибольшей). Для объяснения наблюдавшегося явления авторы предложили особый эмиссионный механизм,

который они назвали «phonon-assisted emission» (эмиссия, вызванная фононами), который, по их представлениям, может наблюдаться только для двумерных систем. Согласно этой модели, электроны могут получать энергию, достаточную для преодоления поверхностного потенциального барьера (~ 5 эВ), в результате поглощения «горячих» оптических фононов, неравновесная популяция которых генерируется в результате протекания электрического тока в двумерной структуре («one-atom-thick quantum well»), в качестве которой рассматривается нанотрубка. Приложенное вдоль трубки электрическое поле придает энергию электронам, которые теряют ее, передавая акустическим и оптическим фононам. В трехмерных кристаллах оптические фононы быстро теряют энергию, передавая ее акустическим фононам, и в конечном счете энергия поля расходуется на нагрев решетки. В рассматриваемой системе время жизни оптических фононов аномально велико, что и приводит к формированию популяции «горячих» фононов, способных возратить энергию электронам и таким образом стимулировать их эмиссию. Аналогичная картина явлений описана и в работе [83], где исследовалась эмиссия электронов из полос графена перпендикулярно их боковой поверхности. Для ее объяснения авторы ссылаются на модель работы [174]. Отметим, что наблюдавшаяся в этих случаях эмиссия по своим закономерностям существенно отличалась от низковольтной автоэлектронной эмиссии, представляющей для нас особый интерес. В частности, зависимость тока от приложенного поля имела линейный (при больших полях), а не экспоненциальный характер. Однако возможность влияния специфики фононных процессов в наноструктурированных материалах на их эмиссионные свойства очевидно должна учитываться при выборе модели эмиссионного механизма.

Такая возможность была всесторонне рассмотрена в серии работ научной группы ФТИ им. А.Ф. Иоффе (А.Я. Вуль, Е.Д. Эйдельман, А.Т. Дидейкин, К.В. Рейх и др.), предложившей несколько эмиссионных моделей. Одна из них подробно рассмотрена в работах [175-178]. В качестве эмиссионного центра рассматривается домен графитоподобного sp^2 углерода, окруженный углеродом в полупроводящем sp^3 состоянии. Протекание эмиссионного тока приводит к энерговыделению в эмиссионном центре, появлению значительного градиента температуры [175] и потока тепла, который может быть рассмотрен как поток фононов. Особенности фононных спектров в наноструктурах могут увеличивать степень взаимодействия фононов с электронами [176, 177]. Благодаря явлению фононного увлечения электронов, концентрация последних в эмиссионном центре уменьшается, что способствует проникновению в него внешнего электрического поля. Внутреннее поле, связанное с тепловыми явлениями (термоэдс), может превышать по величине внешнее поле и способствовать эмиссии электронов. В работе [178] получена оценка размера эмиссионного центра (sp^2 кристаллита), при котором роль описываемого эффекта может быть наиболее велика. Эта величина оказалась равной 2-

3 нм, что достаточно типично для структуры многих видов нанougлерода, обладающих наилучшими эмиссионными свойствами. Данная модель нашла подтверждение в ряде экспериментов с композитными материалами, содержащими нанотрубки и наноалмазы [131, 139].

В работах [179, 180] предложена иная модель механизма низковольтной эмиссии из наноструктур. Показано, что взаимодействие между электронами и фононами в локализованных наноразмерных областях (тех же эмиссионных центрах) должно приводить к формированию связанных электронных состояний, через энергетический уровень которых может происходить резонансное туннелирование электронов в вакуум. В статье [179] связанное состояние отождествляется с поляроном малого радиуса, существующим в локальной области, сочетающей электронные свойства графита с акустическими свойствами алмаза. Предложенная модель предсказывает как низкие значения эффективной величины работы выхода (не связанной непосредственно с высотой поверхностного барьера), так и большую ширину энергетического распределения эмитированных электронов, отражающих температуру Дебая (максимальную энергию фонона), которая для алмазоподобного углерода аномально высока (~2000 К).

1.5 Выводы из обзора литературы

В результате проведенного анализа литературных данных представляется возможным сделать следующие выводы.

- 1) Наличие у углерода нескольких аллотропных форм позволяет создавать на его основе материалы с разнообразными физическими характеристиками. При переходе к нанодиспергированным материалам это разнообразие дополнительно увеличивается. Одним из потенциально полезных качеств, присущим многим нанougлеродным материалам, является способность к низковольтной автоэлектронной эмиссии. Согласно имеющимся оценкам, это свойство может быть использовано при создании холодных катодов электронных устройств с конкурентноспособными параметрами.
- 2) В 1990х-2000 гг. в мире проводились интенсивные исследования, направленные на создание эффективных холодных катодов на основе нанougлеродных материалов, стимулируемые возможностью их широкого использования при создании нового поколения устройств отображения информации (дисплеев). В настоящее время развитие технологий создания дисплеев идет в иных направлениях, что уменьшило объемы финансирования таких разработок и, как следствие, – интерес к данной проблеме. Тем не менее, остаются актуальными возможности использования холодных эмиттеров электронов в ряде других

приложений – источниках света, рентгеновского и микроволнового излучения, сенсорах и научной аппаратуре.

- 3) Несмотря на значительные усилия, предпринятые для создания эффективных и долговечных холодных катодов на основе углеродных нанотрубок и легированного алмаза в предшествующие годы, и значительный прогресс, достигнутый в этом направлении, поставленные задачи не нашли окончательного решения. Это может служить основанием для повышенного внимания к иным видам наноуглерода, демонстрирующим способность к низковольтной автоэлектронной эмиссии.
- 4) Для многих видов наноуглеродных материалов, способных к низковольтной эмиссии электронов, характерна достаточно «гладкая» топография поверхности, без высоких острий, ребер и прочих элементов с высоким геометрическим аспектным соотношением. Модель эмиссионного механизма для них окончательно не установлена, притом что были предложены несколько принципиально различающихся физических моделей данного явления. Отсутствие полного понимания физической сущности процессов, приводящих к проявлению такого интересного с практической точки зрения феномена, как низковольтная электронная эмиссия из безострийных углеродных материалов и структур, приводит к очевидным проблемам в развитии использующих его (или потенциально способных его использовать) технологий.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В данной диссертационной работе для получения информации о механизме низковольтной электронной эмиссии из нанокуглеродных материалов использовался метод сравнительного исследования морфологических и эмиссионных характеристик их образцов. Требовалось обнаружить такие структурные элементы, присутствие которых устойчиво коррелировало бы со способностью образцов к низковольтной эмиссии.

Изменения характеристик изучаемых материалов производились не только путем подбора параметров процессов их изготовления (производившегося в большинстве случаев коллегами из других лабораторий и организаций), но и путем последующей термической обработки образцов в вакууме, зачастую проводившейся параллельно с измерением их эмиссионных характеристик. Такой подход позволил значительно увеличить эффективное разнообразие изученных углеродных структур при приемлемом увеличении временных затрат. Для контроля за изменением структуры образцов в ходе такой обработки исследование их морфологии, как правило, проводилось дважды : до и после эмиссионных экспериментов.

2.1 Измерение эмиссионных характеристик образцов

Измерение эмиссионных характеристик нанокуглеродных образцов и их термическая обработка проводились с использованием двух однотипных экспериментальных приборов, схематическое изображение которых приведено на рис. 2.1.1. В приборе создавался безмасляный вакуум с давлением остаточного газа $(1-4) \cdot 10^{-7}$ Торр. Электрическое поле создавалось с помощью цилиндрического анода с плоским торцом, имевшего диаметр 2.5 или 6

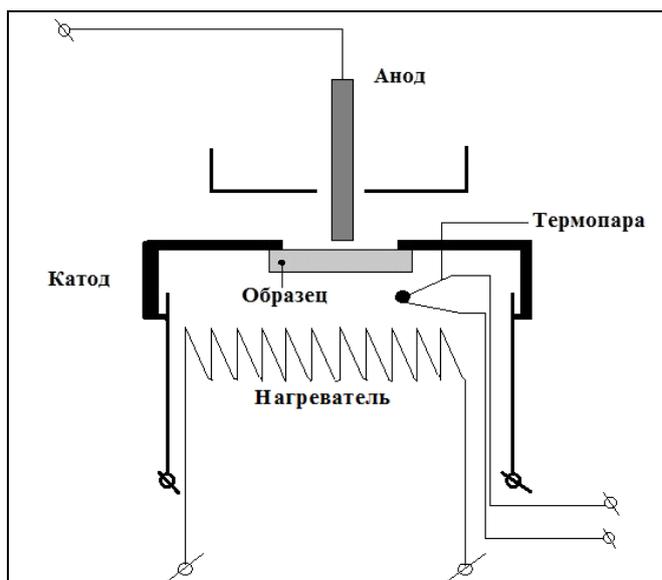
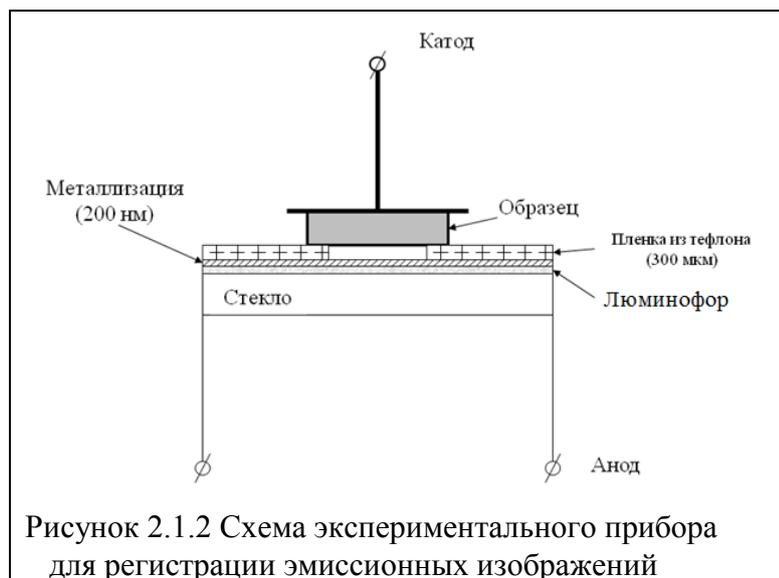


Рисунок 2.1.1 Схема экспериментального прибора для измерения эмиссионных характеристик образцов.

мм (для двух различных экспериментальных приборов). Зазор между анодом и образцом составлял 0.5-0.8 мм. Максимальная величина прикладываемого к зазору постоянного напряжения составляла приблизительно 5 кВ. Находившийся за образцом нагреватель позволял регулировать его температуру от комнатной до 850°C (500°C для второго экспериментального прибора). Для контроля температуры использовалась термопара хромель-алюмель.

По отношению к большинству образцов, не обладавших эмиссионной



способностью в исходном состоянии, применялась процедура термического активирования. Образец выдерживался в течение 30-60 минут при относительно небольшой начальной температуре (например, 200°C), после чего контролировались его эмиссионные свойства. Если ток эмиссии не появлялся вплоть до максимальной напряженности поля 10 В/мкм, температура увеличивалась на

50-70°C. После выдержки при этой новой температуре в течение 30-60 минут вновь проводилось измерение эмиссионного тока, и т.д.

Для наблюдения пространственного распределения эмиссионных центров использовался другой экспериментальный прибор, схема которого представлена на рисунке 2.1.2. Образец эмиттера располагался напротив экрана, представляющего собой пластину стекла (или оптоволоконную шайбу), покрытую слоями люминофора и алюминия. Для создания малого зазора (0.3 мм) между образцом и экраном и предотвращения утечек тока с периферийной части образца использовалась фторопластовая пленка с отверстием диаметром 5 мм. Эмиссионное изображение, появлявшееся при приложении между образцом и экраном напряжения до 10 кВ, регистрировалось с помощью фото- или телекамеры, оснащенных специальным объективом.

2.2 Исследование морфологии и структуры образцов

В большинстве случаев исследование структуры образцов нанокремниевых покрытий проводилось при помощи имеющегося в распоряжении кафедры атомно-силового микроскопа (АСМ) NanoDTS производства Pacific Nanotechnology. Преимущества этого инструмента состоят в возможности оперативного проведения измерений при атмосферном давлении, высоком пространственном разрешении (единицы нанометров в латеральном направлении и доли нанометра по высоте) и, соответственно, в возможности измерения высот структурных элементов – в отличие, например, от сканирующего электронного микроскопа.

Однако в ряде случаев использование АСМ было затруднено, в частности – при высоком содержании в изучаемых покрытиях углерода в аморфном состоянии. Такой углерод быстро загрязняет зонд АСМ, что приводит к снижению разрешения или даже полной невозможности измерений. В таких случаях данные о топографии поверхности образца получались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Zeiss Supra 55 VP кафедры «Физико-химия и

технологии микросистемной техники». В ряде случаев для определения количественного и качественного состава образцов использовалась и другая аппаратура этой кафедры – установка рентгеновской флуоресцентной спектроскопии Spectroscan MAX-GV производства НПО «Спектрон» (непосредственно измерения проводились В.С. Протопоповой) и рентгеновский фотоэлектронный спектрометр ESCA-5400 фирмы Perkin Elmer (А.Л. Шахмин).

Морфология порошкообразных образцов нанопористого углерода определялась по данным измерений методом просвечивающей электронной микроскопии, проводившихся в ФТИ им. А.Ф. Иоффе (А.Е. Кравчик) и Республике Корея.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭМИССИОННЫХ СВОЙСТВ БЕЗОСТРИЙНЫХ НАНОСТРУКТУР

3.1 Нанопористый углерод [8, 10, 12]

Нанопористый углерод (НПУ) считался и, отчасти, продолжает считаться одним из перспективных материалов с точки зрения возможности его практического использования в составе холодных автоэмиссионных катодов. Вопросы способов его производства и физических свойств кратко освещены ранее в п.1.3.5 и значительно более подробно – в публикациях [38-42, 125, 126] и других работах их авторов.

Использовались порошки НПУ, изготовленные в ЦНИИ материалов (С.К. Гордеев с сотрудниками) и ФТИ РАН им. А.Ф. Иоффе (А.Е. Кравчик и др.). Порошки производились хлорированием различных карбидов; их физические свойства (такие как средний размер пор) варьировались изменением температуры процесса. Изучались эмиссионные свойства порошков нанопористого углерода, нанесенных на проводящие и полупроводящие подложки. Целью наших исследований являлось установление корреляции между эмиссионными свойствами и структурными характеристиками образцов.

3.1.1 Приготовление и морфология образцов

Для сопоставления структурных и эмиссионных характеристик были получены образцы нанопористого углерода (НПУ), изготовленные из разных карбидов в процессе хлорирования при различных температурах. Типичные параметры структуры образцов, приготовленных из карбидов бора, циркония, титана и молибдена, приведены в таблице 3.1.1. Эти параметры существенно различаются. Средний размер пор в образцах НПУ, полученных из V_4C и Mo_2C , приблизительно в 5 раз больше аналогичного параметра для производных ZrC и TiC . Как следствие, последние обладают почти вдвое большей кажущейся плотностью, притом что

Таблица 3.1.1. Свойства порошков НПУ, произведенных из различных карбидов (по данным А.Е. Кравчика, [10]).

Исходный карбид	Кажущаяся плотность, г/см ³	Пикнометрическая плотность, г/см ³	Объем пор, см ³ /г	Удельная поверхность, м ² /г	Диаметр пор, нм
ZrC	0.91	2.15	0.58	1000	0.7
TiC	0.99	2.20	0.55	1100	0.8
V ₄ C	0.55	2.20	0.75	1310	4.0
Mo ₂ C	0.53	2.15	0.77	1740	4.0

Таблица 3.1.2. Свойства порошков НПУ, произведенных из SiC хлорированием при различных температурах (по данным А.Е. Кравчика, [10]).

Температура процесса, °С	Кажущаяся плотность, г/см ³	Пикнометрическая плотность, г/см ³	Объем нано-пор, см ³ /г	Объем мезо-пор, см ³ /г	Удельная поверхность, м ² /г	Диаметр пор, нм
700	0.52	2.18	0.42	0.10	1280	0.55; 1.2
900	0.50	2.12	0.34	0.16	1253	0.52; 0.8; 1.2
1200	0.43	1.99	0.27	0.16	866	0.55; 0.9; 6.0
2000	0.20	1.30	0.0	0.20	46	22.0

значения пикнометрической плотности (плотности углеродного «скелета», без учета объема пор) для всех образцов близки.

Карбид кремния также был использован для приготовления НПУ в ходе данной работы. Реакция порошков SiC с хлором проводилась при различных температурах; морфологические параметры полученных из них образцов НПУ приведены в таблице 3.1.2. Разброс величин размера пор для этих образцов оказался большим, чем для образцов, произведенных из иных карбидов. Наблюдалась существенная зависимость размера пор от температуры хлорирования. Для образцов, полученных при низкой температуре (700–900°С), он был близок к 1 нм. При повышении температуры процесса до 1200°С появлялись и более крупные поры (мезо-поры). При этом плотность (в обоих определениях) получаемого НПУ уменьшалась, вероятно, из-за роста эффективности травления самого углерода. Обработка при 2000°С приводила к получению материала, содержащего лишь мезо-поры. Углеродный скелет терял при этом более половины своей массы и претерпевал перестройку, приводившую к многократному снижению величины удельной поверхности.

Морфология поверхности полученных образцов НПУ может быть оценена на основе их микроскопических изображений. Все полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа обзорные изображения поверхности образца (с относительно невысоким увеличением и широким полем зрения) были подобны представленному на рис. 3.1.1. Присутствующие на нем частицы микронных и субмикронных размеров «наследуют» форму частиц порошков карбидов, из которых получались порошки НПУ.

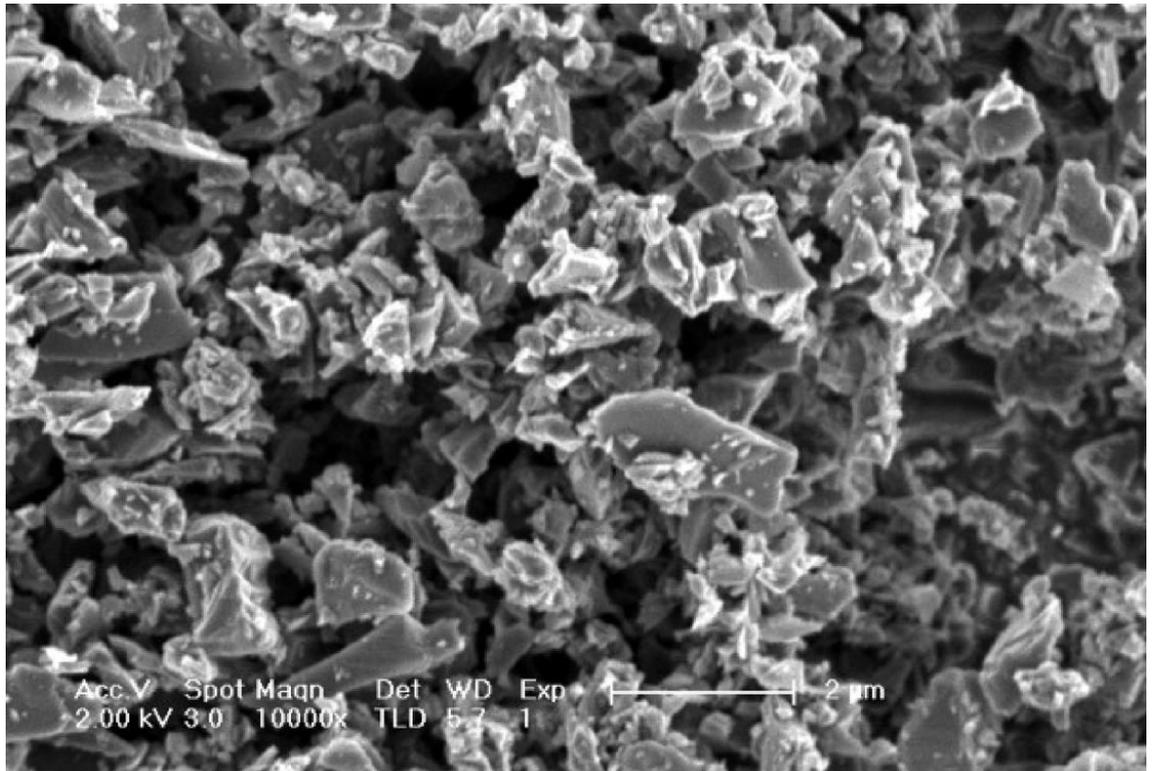


Рисунок 3.1.1. Типичное обзорное изображение поверхности образца НПУ (SiC, 1200°C), полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Изображения отдельных участков частиц НПУ с атомным разрешением, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа (HR TEM), приведены на рис. 3.1.2 (a–c). Они показывают, что исследуемый материал содержит как аморфные участки (рис. 3.1.2 (c)), так и области с выраженной кристаллической структурой (рис. 3.1.2 (a, b)). Внутри упорядоченных доменов атомные плоскости были изогнутыми (рис. 3.1.2 (b)) или изломанными (рис. 3.1.2 (a)), а расстояние между ними (~0.35 нм) соответствовало постоянной решетки графита. Размеры таких доменов обычно составляли от 20 до 100 нм, однако иногда наблюдались и более крупные кристаллиты (рис. 3.1.2 (d)). Насколько можно судить на основании микроскопических данных, для образцов НПУ, произведенных из одного и того же карбида, относительная доля упорядоченных доменов возрастала с увеличением температуры хлорирования [38, 125].

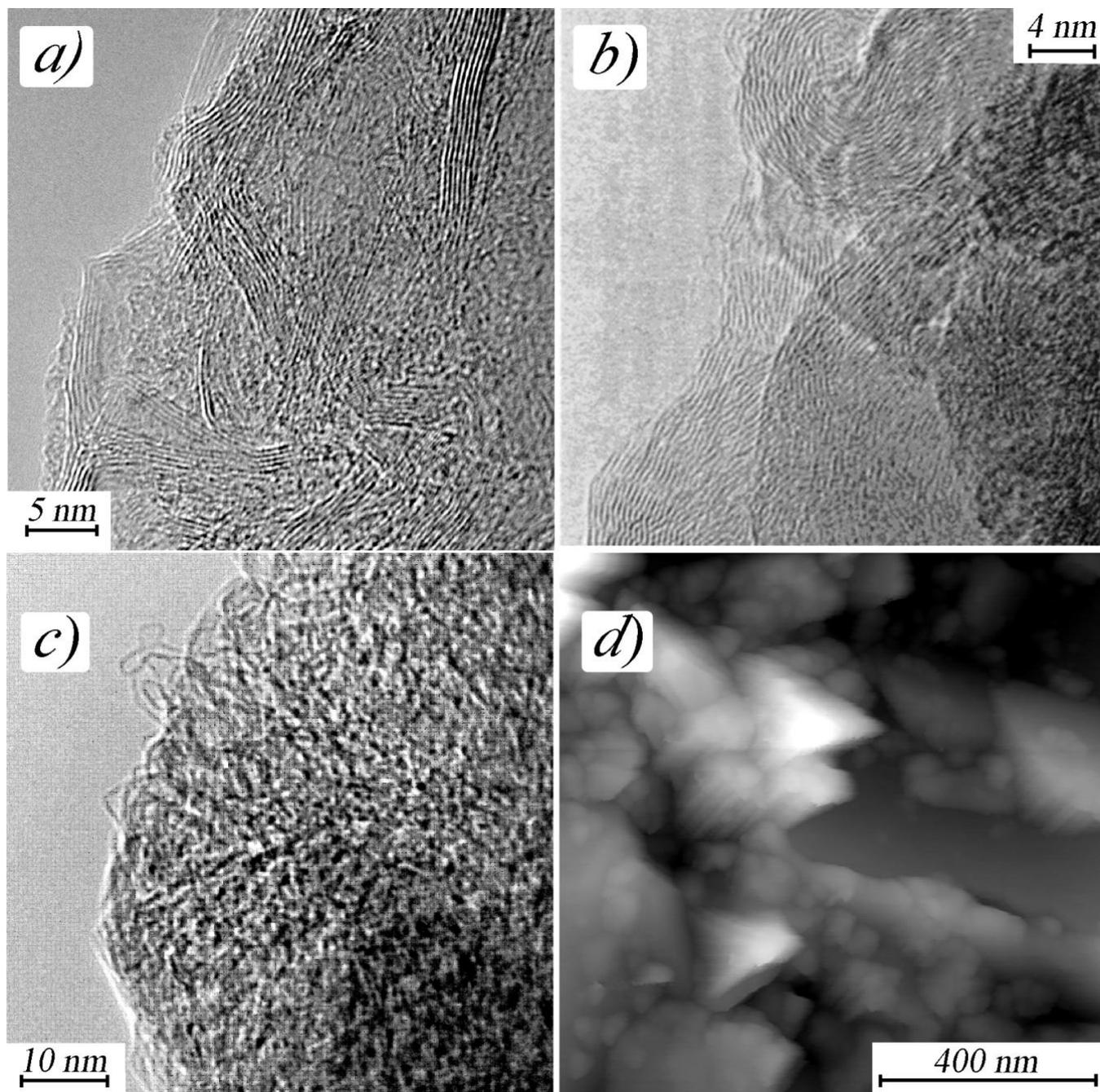


Рисунок 3.1.2. Типичные изображения структуры образцов НПУ, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа (а–с) и атомного силового микроскопа (d).

3.1.2 Эмиссионные характеристики НПУ

Все исследованные разновидности НПУ продемонстрировали сходные эмиссионные свойства. Токовые характеристики образцов, произведенных из различных карбидов, сопоставлены на рис. 3.1.3. Во всех представленных случаях пороговая величина поля, соответствующая появлению минимального измеримого тока (доли наноампер), лежала в диапазоне 2–3 В/мкм, что может быть оценено как проявление высокой эмиссионной эффективности. К сожалению, другие образцы тех же серий, изготовленные в том же процессе, демонстрировали значительно худшие эмиссионные свойства. Это свидетельствует об определенной нестабильности использовавшейся нами технологии и о связи эмиссионных параметров со слабоконтролируемыми характеристиками получаемых образцов.

Образцы НПУ, произведенного из карбида кремния хлорированием при различных температурах, также были близки по эмиссионной эффективности (рис. 3.1.4). Исключение составила разновидность, полученная при самой высокой температуре процесса 2000°C. Для данной формы нанокремнезема с наименьшим значением удельной поверхности (см. табл. 3.1.2) эмиссионные токи не были получены в полях напряженностью до 10 В/мкм.

Измеренные в ходе тестирования токовые характеристики, как правило, имели приблизительно экспоненциальную форму (для полей, существенно превышающих эмиссионный порог). При представлении в координатах Фаулера-Нордгейма зависимости были близки к линейным (рис. 3.1.3 (б) и 3.1.4 (б)). В соответствии с классической теорией, угол наклона этих прямых определяется отношением $\varphi^{3/2}/\beta$, где φ – работа выхода эмитирующего материала, а β – коэффициент усиления поля на эмитирующем участке поверхности. Для представленных экспериментальных характеристик это отношение варьируется в диапазоне от $2.0 \cdot 10^{-3}$ до $6.5 \cdot 10^{-3}$ эВ^{3/2}. Если для работы выхода использовать типичное для углеродных

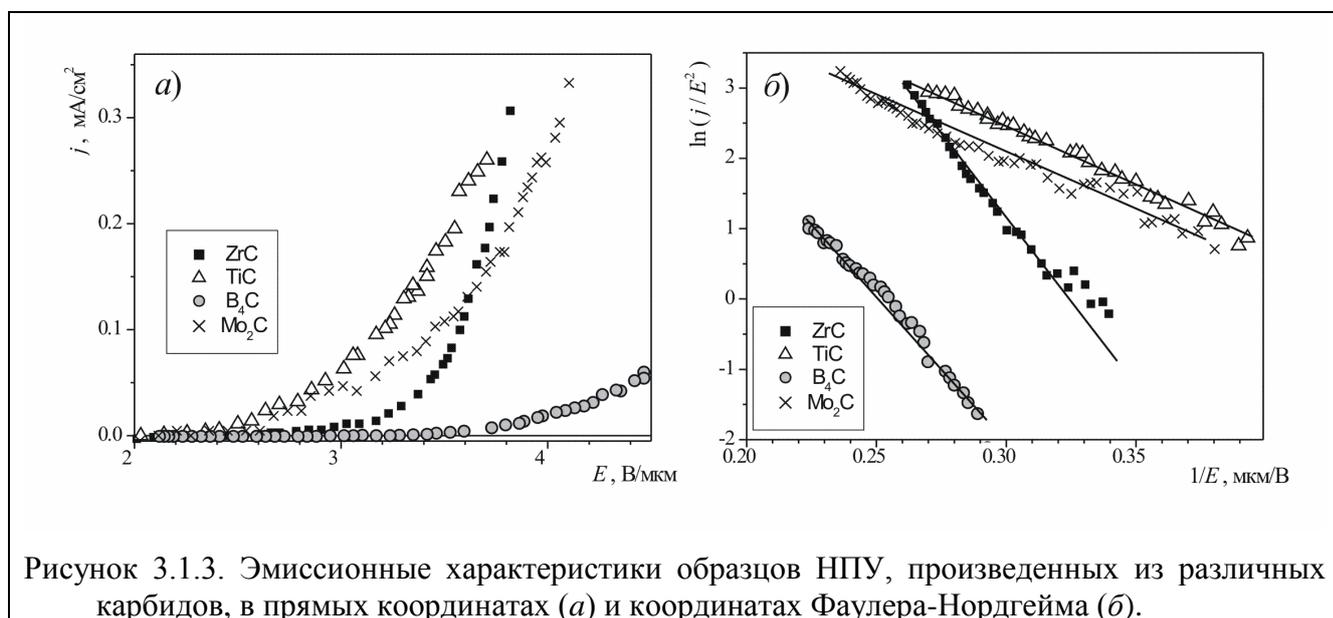


Рисунок 3.1.3. Эмиссионные характеристики образцов НПУ, произведенных из различных карбидов, в прямых координатах (а) и координатах Фаулера-Нордгейма (б).

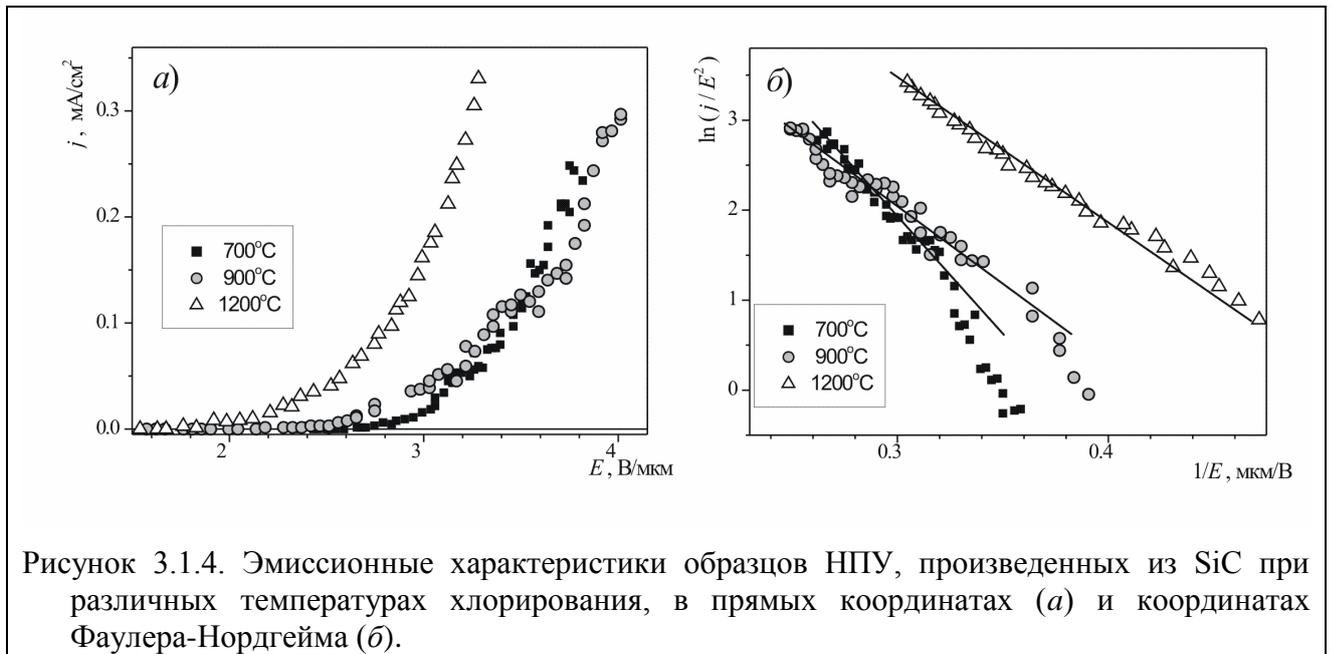


Рисунок 3.1.4. Эмиссионные характеристики образцов НПУ, произведенных из SiC при различных температурах хлорирования, в прямых координатах (а) и координатах Фаулера-Нордгейма (б).

материалов значение $\varphi=4.5$ эВ, для коэффициента усиления поля получаем оценку $\beta=1500$ –4500. Эти значения находятся в явном несоответствии с видом топографии поверхности, определяемым по микроскопическим данным (рис. 3.1.1, 3.1.2). Для более реалистичной оценки $\beta=10$ значения работы выхода окажутся равными 0.07–0.16 эВ. Для материала со столь низкой работой выхода нагрев до 400°C должен был бы приводить к появлению тока термоэмиссии, плотность которого была бы ограничена полем его пространственного заряда на уровне >10 А/см². Такой эмиссионный ток с относительно слабой зависимостью от приложенного поля в эксперименте не наблюдался. Следовательно, можно констатировать обычное для многих углеродных материалов расхождение экспериментальных данных с классической теорией полевой эмиссии.

Вблизи порога эмиссии отклонения вида токовых зависимостей от теоретических предсказаний были еще более заметны. На рис. 3.1.5 показаны характеристики, содержащие участки с нулевым или даже отрицательным наклоном. Будучи наиболее типичными для значений эмиссионного тока менее 3–5 мкА, такие особенности иногда наблюдались и при больших токах (рис. 3.1.5 б). Частота их появления была слишком высокой, чтобы объясняться случайными флуктуациями. Воспроизводимость кривых при многократных измерениях в нарастающем и падающем поле позволяет исключить еще ряд возможных объяснений, включая нагрев активных центров и удаление поверхностных загрязнений протекающим током.

Присутствие «тонкой структуры» на начальных участках эмиссионных зависимостей и их плавный экспоненциальный рост в области больших токов могут быть объяснены статистическим усреднением индивидуальных характеристик отдельных эмиссионных центров, каждая из которых сама по себе может иметь сложную форму. Вблизи порогового значения поля число работающих центров обычно было невелико, но с ростом приложенного

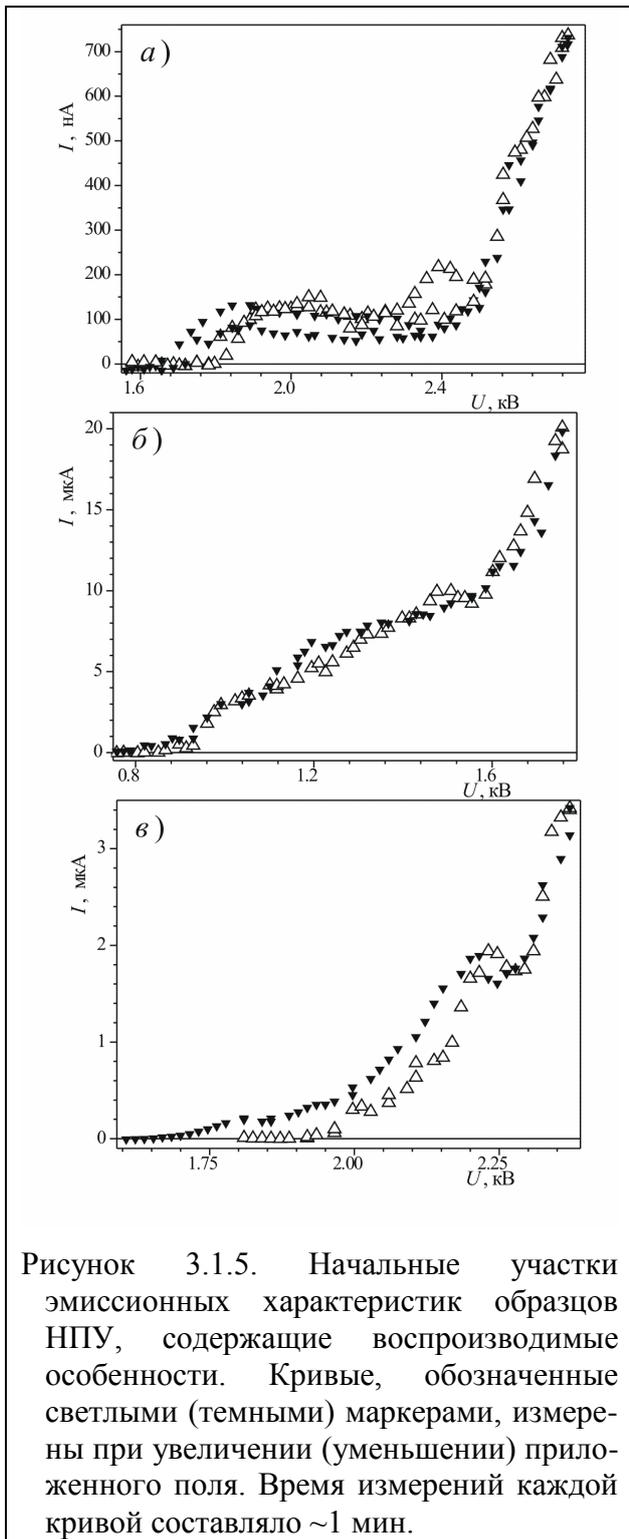


Рисунок 3.1.5. Начальные участки эмиссионных характеристик образцов НПУ, содержащие воспроизводимые особенности. Кривые, обозначенные светлыми (темными) маркерами, измерены при увеличении (уменьшении) приложенного поля. Время измерений каждой кривой составляло ~ 1 мин.

напряжения оно возрастало, что подтверждалось наблюдением эмиссионных изображений [8, 181]. Усреднение эмиссионных характеристик многих центров приводило к сглаживанию формы зависимости суммарного тока от приложенного напряжения.

Таким образом, эксперименты, проведенные с несколькими разновидностями НПУ, продемонстрировали их способность к низковольтной электронной эмиссии при условии наличия в их структуре наноразмерных пор, обеспечивающих высокие значения удельной поверхности. Как и для многих других форм наноуглерода, явление низковольтной полевой эмиссии из НПУ и некоторые особенности ее токовых характеристик, по-видимому, не находят адекватного описания в рамках теории Фаулера-Нордгейма. Это позволяет предположить, что действующий для данного материала эмиссионный механизм отличен от прямого туннелирования электронов в вакуум с состояний вблизи уровня Ферми поверхностного слоя эмиттера.

В то же время проведенные эксперименты показали, что структура нанопористого углерода слишком сложна, а возможности ее видоизменения – недостаточны для нахождения корреляции между структурными и эмиссионными характеристиками. При

изменении технологии изготовления образцов НПУ в достаточно широких пределах эмиссионная способность образцов оставалась приблизительно одинаковой. Это можно объяснить структурным разнообразием материала. Варьирование технологии приводит к изменению соотношения количеств различных структурных элементов (например, частиц определенного размера и проводимости) в его составе. Однако содержание определенного сорта частиц, с которым только и связана эмиссионная активность, может во всех случаях

оставаться достаточным для того, чтобы материал в целом демонстрировал эмиссионные свойства.

Из приведенных рассуждений можно сделать вывод, что для более успешного поиска корреляций между структурой материала и его эмиссионными свойствами, для установления физического механизма низковольтной эмиссии, следует выбирать материал с более определенной структурой, которую можно целенаправленно изменять. Выбор нанопористого углерода для этих целей не совсем удачен, несмотря на возможные перспективы его использования в реальных устройствах.

3.2 Никель-углеродный нанокompозит [9]

Никель-углеродный нанокompозит был выбран для эмиссионных исследований как материал, наноразмерная структура которого (в смысле размеров и пространственного расположения проводящих и плохопроводящих областей) хорошо поддается управлению в процессе изготовления и контролю в ходе экспериментов. Различие химического состава проводящих (Ni) и плохопроводящих (C, до тех пор, пока он пребывает в аморфизированном алмазоподобном состоянии) доменов позволяет уверенно различать их на изображениях, получаемых с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) с рентгеновским сенсором (Supra 55 VP). Это тем более ценно, потому что использование атомно-силового микроскопа в отношении пленок, содержащих аморфный углерод, затруднено из-за сильной адгезии такого углерода к острию микроскопа, приводящей к быстрому загрязнению острий, снижению пространственного разрешения и выходу зондов из строя.

3.2.1 Технология изготовления, морфология и электрические свойства образцов

Две серии образцов нанокompозита (в дальнейшем обозначаемые как серии А и Б) были изготовлены в Политехническом университете группой в составе С.Е. Александрова, М.В. Мишина, В.С. Протопоповой и др. Технология наиболее подробно описана в [182]. Пленки Ni-C наносились на кремниевые подложки методом химического осаждения металлоорганики из газовой фазы (MOCVD). В большинстве случаев (за одним исключением) использовались подложки с электронным типом проводимости КЭФ-4.5 и КЭФ-7.5. Процесс проходил в горизонтальном керамическом реакторе низкого давления с горячей стенкой при температурах 350 – 650°C. В качестве металлоорганического прекурсора использовалось соединение (EtCp)₂Ni (бис-(этил-цикло-пента-диэтил) никеля). Состав газовой смеси, полное давление которой составляло 840 Па, содержал (EtCp)₂Ni и водород при парциальных давлениях 75 и 210 Па соответственно, а также аргон, используемый в качестве буферного газа.

Условия реакции подбирались таким образом, чтобы осаждаемая пленка представляла собой совокупность никелевых частиц приблизительно сферической формы с размерами от 10 до нескольких десятков нанометров, погруженных в углеродную матрицу. Количество осажденного никеля контролировалось по амплитуде пика рентгеновской флуоресценции, определяемого с помощью спектрометра Spectroscan MAX-GV. Это количество, а также структура осаждаемого покрытия зависели от длительности процесса осаждения и температуры подложки. На начальном этапе осаждения никелевые частицы занимали только небольшую часть площади подложки (рис. 3.2.1). С ростом длительности процесса (или температуры подложки при фиксированном времени) увеличение количества осажденного вещества происходило не столько в форме роста размеров никелевых частиц, сколько в увеличении числа таких частиц. На определенном этапе никелевые частицы покрывали подложку сплошным слоем (рис.3.2.2, рис. 3.2.3 *a*), а углерод, практически невидимый на СЭМ-изображениях из-за низкой чувствительности рентгеновского сенсора микроскопа к излучению его характеристических линий, заполнял пространство между никелевыми частицами.

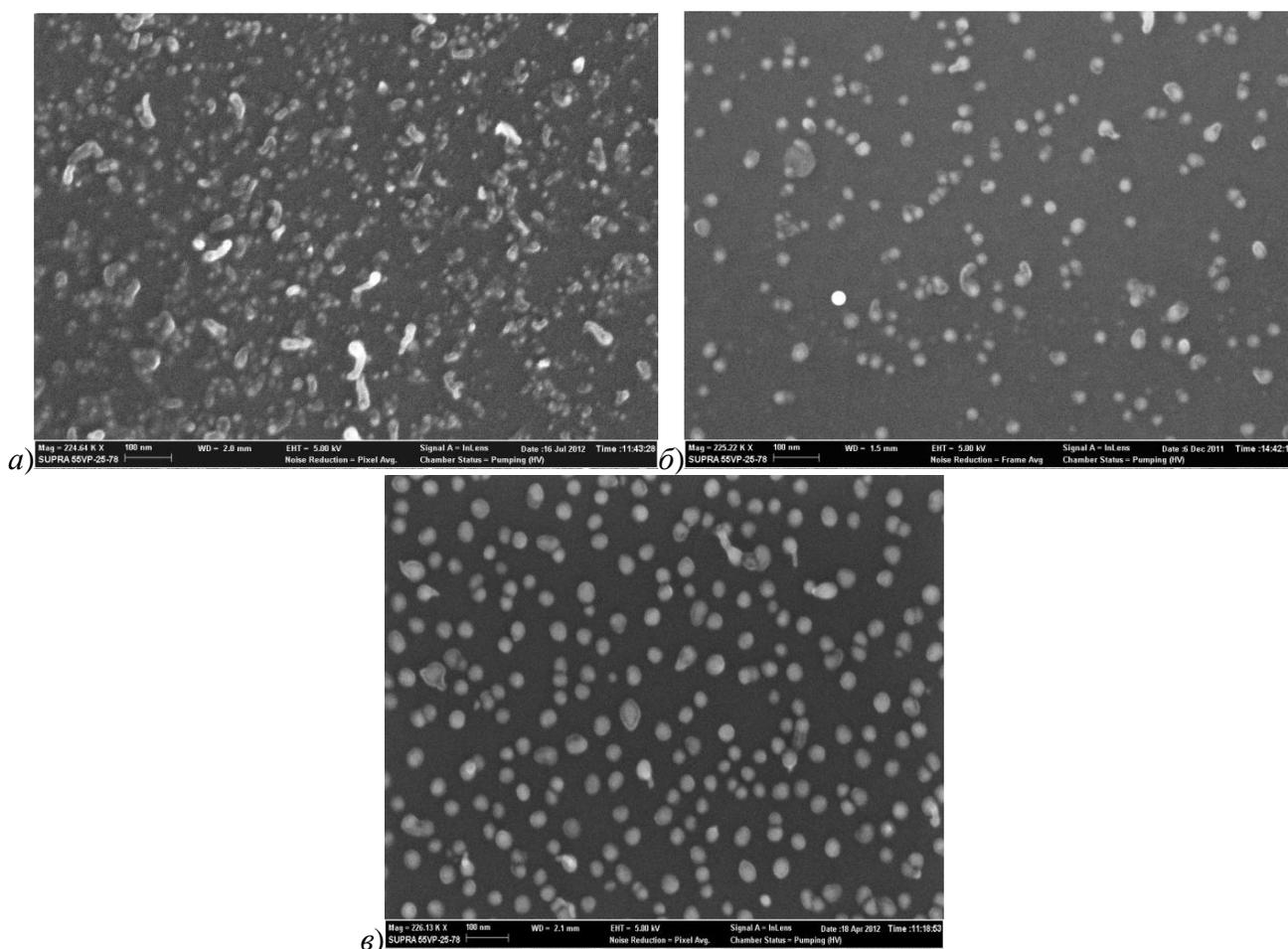


Рисунок 3.2.1. СЭМ изображения поверхности образцов Ni-C при малой эффективной толщине покрытия. (Это и последующие СЭМ изображения – В.С. Протопопова)
a) – образец А1; *b*) – А2; *v*) – Б1 (см. Табл. 3.2.1)

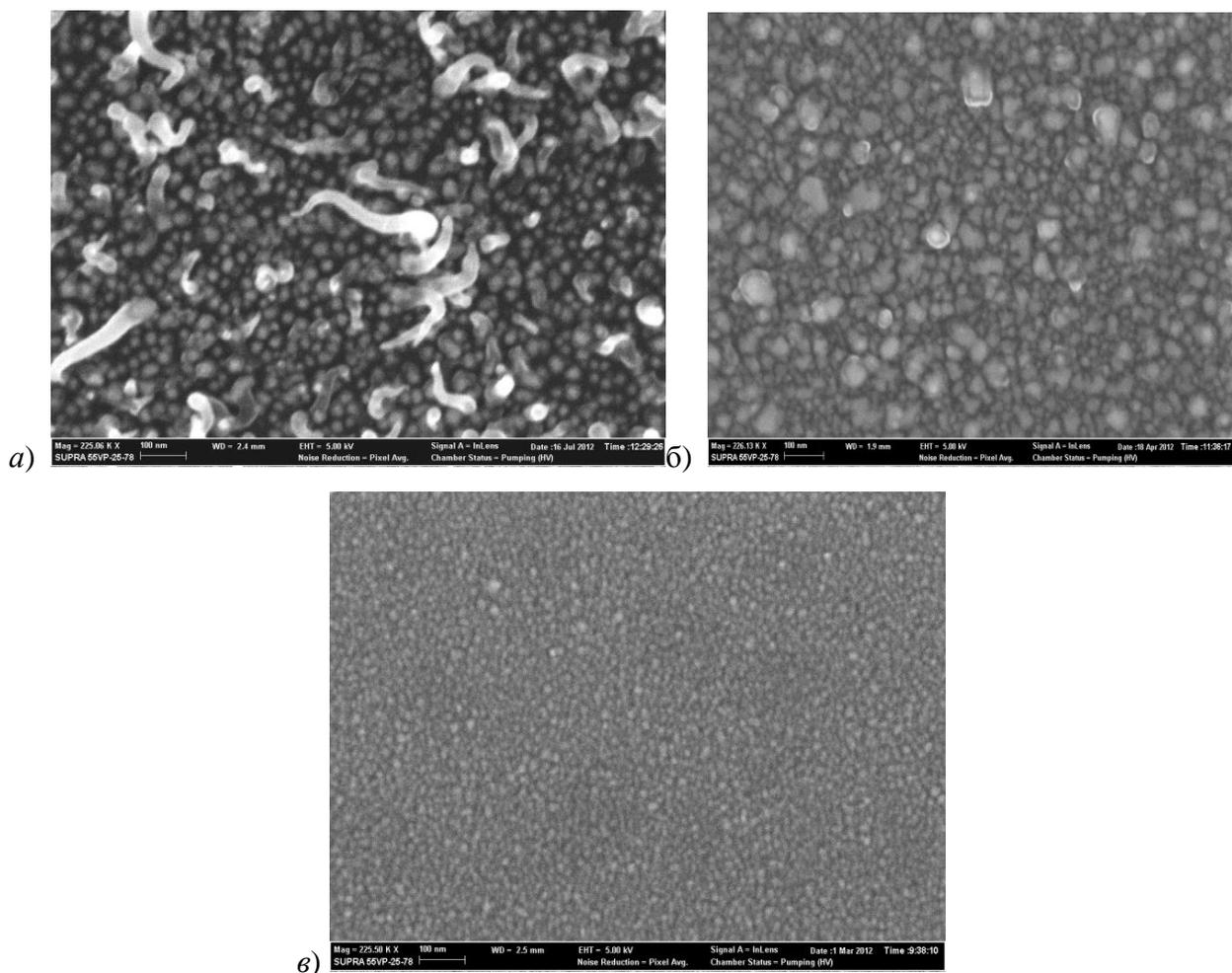


Рисунок 3.2.2. СЭМ изображения поверхности образцов Ni-C при эффективной толщине покрытия, соответствующей приблизительно 1 монослою никелевых частиц.

a) – образец А4; *б)* – Б2; *в)* – Б3 (см. Табл. 3.2.2)

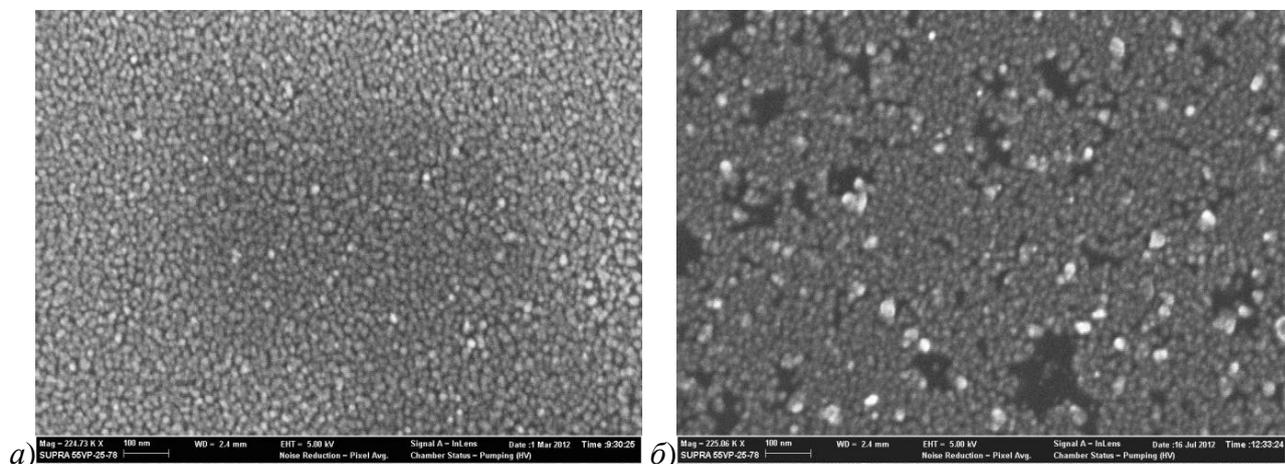


Рисунок 3.2.3. СЭМ изображения поверхности образца А3 (см. Табл. 3.2.2) до (*a)*) и после (*б)*) эмиссионных экспериментов.

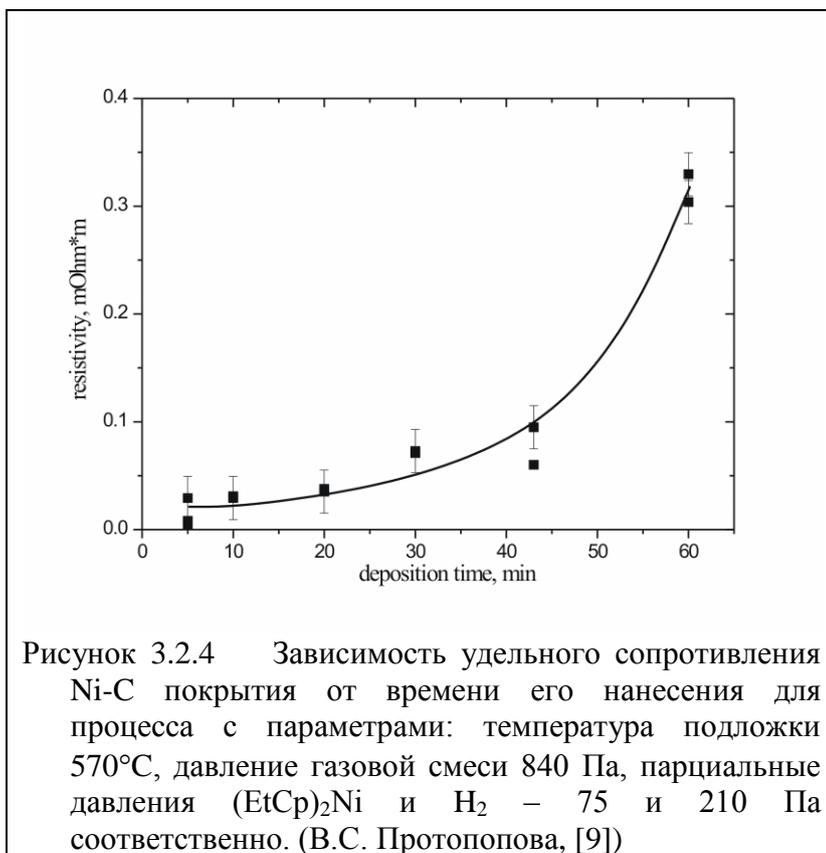
В некоторых случаях (рис. 3.2.1 *a*, 3.2.2 *a*) на поверхности пленки формировались острые структуры, визуально сходные с углеродными наноконусами [45], однако, судя по яркому изображению в сигнале рентгеновского сенсора СЭМ, содержащие атомы никеля или кремния. (К примеру, в статье [183] и цитируемой там литературе описывается формирование кремниевых и композитных Si/C наноконусов из материала подложки в условиях, близких к реализующимся в используемом реакторе.)

При дальнейшем увеличении времени осаждения толщина покрытия нарастала за счет увеличения числа слоев никелевых частиц. Однако одновременно происходили и структурные изменения в ранее нанесенных слоях покрытия. Это подтверждается, к примеру, зависимостью удельного сопротивления пленки

от времени ее нанесения (фактически, от ее толщины), приведенной на рис. 3.2.4. Данные относятся к пленкам, толщина которых превышает один монослой никелевых частиц (при меньших толщинах проводимость покрытия очень мала). Наблюдаемый рост удельного сопротивления объясняют одновременным действием двух факторов. Один из них состоит в формировании непроводящих карбидных оболочек никелевых доменов, что уменьшает размеры их металлических «ядер» и

увеличивает ширину разделяющих их (туннельных) зазоров. Второй фактор, воздействующий на ток проводимости, текущий через углеродную матрицу, состоит в ее постепенной графитизации. Этот процесс связан с неоднородным в пространстве изменением плотности вещества и потому приводит к увеличению его пористости, разрыву части токовых путей и уменьшению площади омических контактов между проводящими доменами.

Температура подложки, поддерживаемая во время нанесения покрытия, оказывала влияние как на скорость его формирования, так и на структурные параметры. При более высоких температурах рост покрытий происходил быстрее, а сами покрытия характеризовались более высокой пористостью, меньшей плотностью и большим удельным сопротивлением.



3.2.2 Эмиссионные характеристики образцов Ni-C композита

Эмиссионные характеристики Ni-C нанокompозитных покрытий будут рассмотрены ниже, отдельно для групп образцов различной структуры: несплошных (менее монослоя никелевых частиц), сплошных (около 1 монослоя) и толстых (много больше монослоя) покрытий. Отдельно будет рассмотрен образец, нанесенный на подложку с дырочным типом проводимости, демонстрировавшей особые эмиссионные свойства.

Несплошные покрытия

Были испытаны три образца несплошных покрытий, где никелевые частицы располагались на подложке изолированно друг от друга, не образуя сплошного слоя. Их микроскопические изображения представлены на рис. 3.2.1, а технологические параметры процесса осаждения – в Табл. 3.2.1. Видимое различие между образцами состоит в величине среднего размера никелевых частиц, варьирующейся от 11 нм для образца А1, произведенного при наименьшей температуре подложки, до приблизительно 30 нм для образца Б1, изготовленного при наибольшей температуре.

Все три испытанных образца продемонстрировали, в большей или меньшей степени, способность к низковольтной эмиссии. Эмиссионные характеристики двух из них представлены на рис. 3.2.5. Характеристики приблизительно линейны в координатах Фаулера-Нордгейма, что подтверждает полевою природу отбираемых токов. Наилучшими были эмиссионные свойства образца А2 со средним размером никелевых частиц 20 нм (рис. 3.2.1. б). Пороговая величина поля для этого образца была близка к 2 В/мкм. Зависимость вида эмиссионных характеристик от температуры была достаточно слабой (рис. 3.2.6) : при нагреве образца до 380°С эмиссионная способность улучшалась настолько, что для отбора тока заданной величины требовалось поле меньше приблизительно на 10% по сравнению с величиной поля при комнатной температуре.

Таблица 3.2.1. Технологические параметры процесса создания образцов несплошных Ni-C покрытий и их способность к низковольтной эмиссии электронов

Образец	Температура подложки, °С	Время нанесения, мин.	Средний размер Ni частиц, нм.	Низковольтная эмиссия
А1	390	60	11	+
А2	410	60	20	++
Б1	490	10	30	+

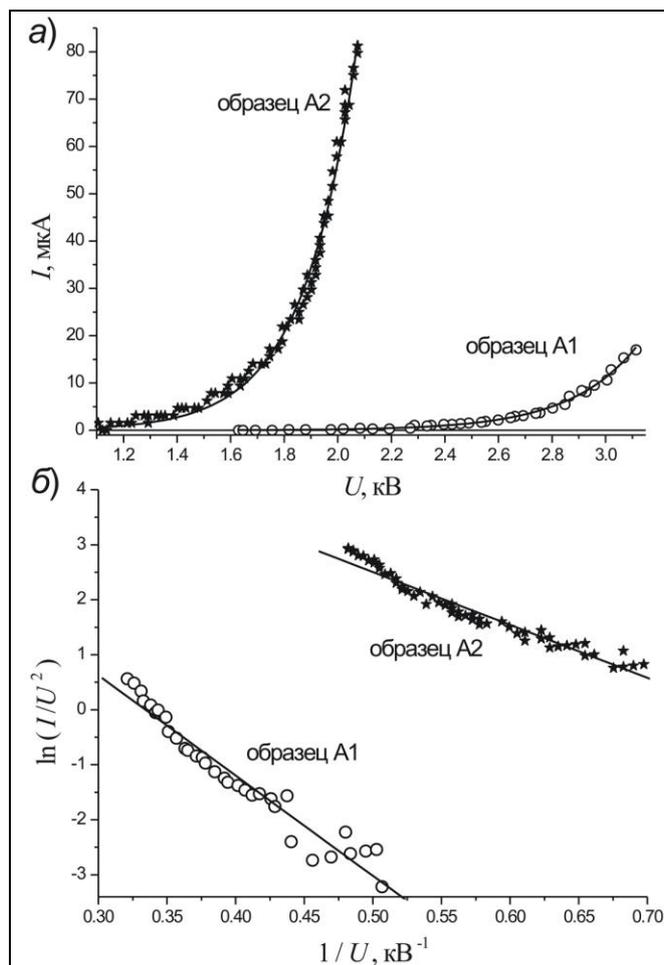


Рисунок 3.2.5. Эмиссионные характеристики образцов Ni-C композита с неплотным покрытием подложки никелевыми частицами в обычных координатах (а) и координатах Фаулера-Нордгейма (б). Характеристики измерены при температуре 380°C, ширина полевого зазора около 0.5 мм.

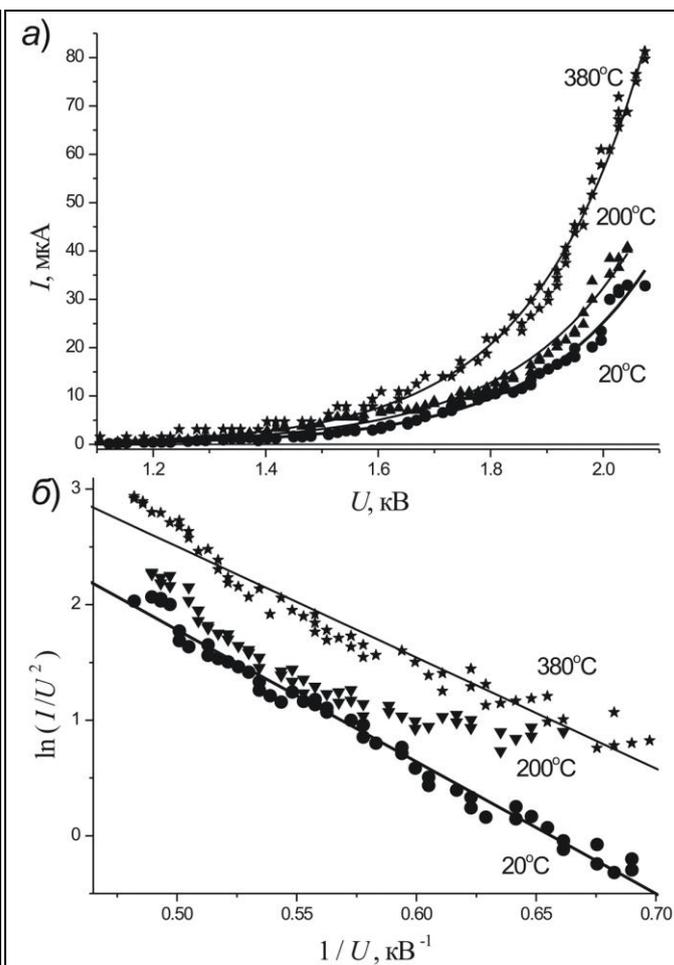


Рисунок 3.2.6. Эмиссионные характеристики образца A2, измеренные при различных температурах в обычных координатах (а) и координатах Фаулера-Нордгейма (б).

Для образца A1 с приблизительно вдвое меньшим размером никелевых частиц величина порогового поля была приблизительно вдвое большей, чем для образца A2, – около 4 В/мкм (рис. 3.2.5).

Образец B1 с никелевыми частицами наибольшего размера также продемонстрировал некоторую (наихудшую из рассматриваемых) способность к низковольтной эмиссии. Для получения эмиссионного тока потребовался его прогрев до температуры 380°C, после чего пороговая величина поля составила приблизительно 7 В/мкм. Однако при попытках отбора тока, превышающего несколько микроампер, эмиссионные свойства образца заметно деградировали, и ток появлялся лишь вблизи максимально достижимых для экспериментальной установки значений напряженности поля 10 В/мкм.

Наилучшие эмиссионные свойства образца A2 в сравнении с другими образцами покрытий с эффективной толщиной менее одного монослоя никелевых наночастиц можно интерпретировать как свидетельство того, что проводящие частицы размером около 20 нм

оптимальны с точки зрения эмиссионной эффективности. Возможно, впрочем, что различие в эмиссионных характеристиках образцов связано со свойствами ненаблюдаемой на изображениях СЭМ углеродной составляющей нанокompозита, которая также должна претерпевать изменения при варьировании температуры нанесения покрытий.

Однослойные покрытия

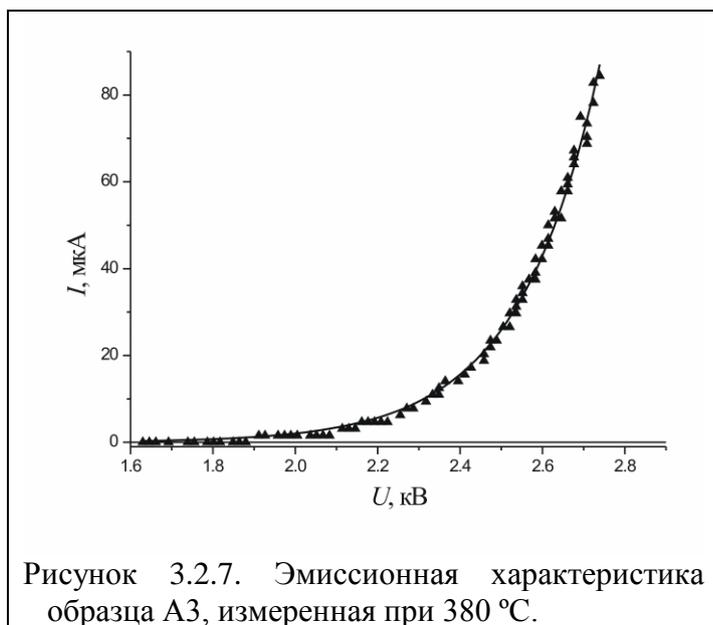
Были исследованы три образца Ni-C покрытий, толщина которых приблизительно соответствовала одному монослою никелевых частиц. Соответствующие микроскопические изображения приведены на рис. 3.2.2 *а, б* и 3.2.3, а параметры процесса их изготовления – в Таблице 3.2.2.

Образец А4, изготовленный при самой низкой температуре подложки, не продемонстрировал способности к низковольтной эмиссии ни в свежеприготовленном состоянии, ни после попыток активирования термической обработкой при температурах до 470°C. Примечательно, что на поверхности именно этого образца присутствует наибольшее количество острых структур, предположительно, наноконусов, – см. рис. 3.2.2 *а*. Отсутствие эмиссии с этого образца, а также с образца А1 (рис. 3.2.1 *а*), где наноконусы также присутствуют, говорит о том, что проявляемая прочими образцами эмиссионная активность не связана с наноконусами.

Два других образца, А3 и Б2, после термообработки продемонстрировали хорошие эмиссионные свойства : пороговые величины поля в состоянии наилучшего активирования составили приблизительно 3.5 и 2.5 В/мкм (рис. 3.2.7 и 3.2.8). Эволюцию эмиссионной активности под влиянием термообработки можно проследить на примере токовых характеристик образца Б2, приведенных на рис. 3.2.8. Даже в своем исходном состоянии образец демонстрировал определенную эмиссионную активность (кривая 1), но она значительно улучшилась в результате прогрева до температуры 595°C. (кривая 2). Охлаждение образца до комнатной температуры, а также повторные циклы нагрева до тех же 595°C изменили эмиссионные характеристики лишь незначительно (кривые 2-5). Сопоставление

Таблица 3.2.2. Технологические параметры процесса создания образцов однослойных Ni-C покрытий и их способность к низковольтной эмиссии электронов

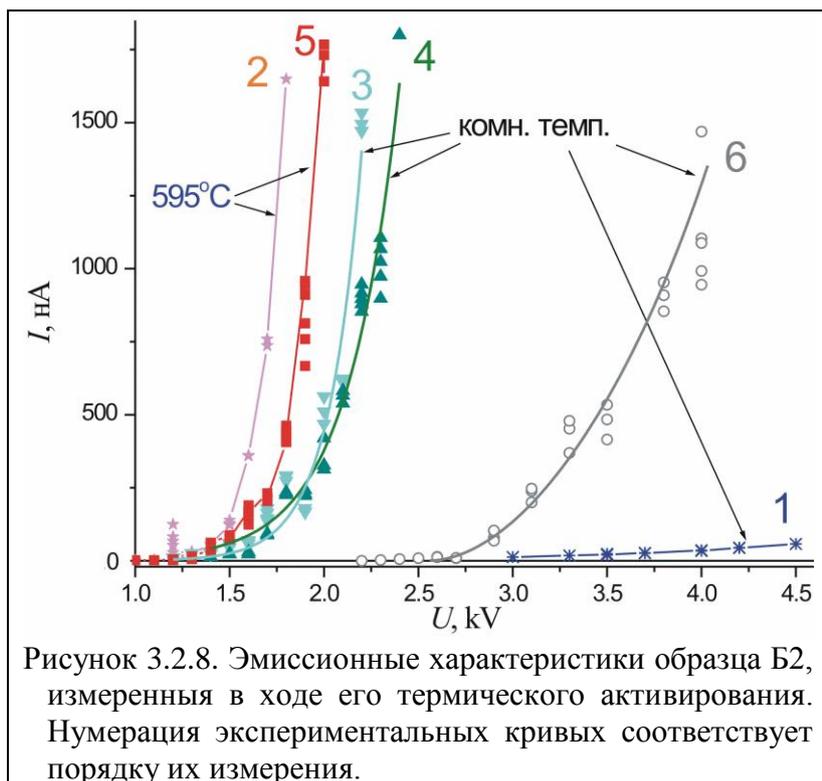
Образец	Температура подложки, °C	Время нанесения, мин.	Низковольтная эмиссия
А4	450	60	–
Б2	530	10	++
А3	570	5	–/+



зависимостей, измеренных при комнатной температуре (3, 4) и при нагреве образца (2, 5), показывает, что нагрев образца до 595°С приблизительно эквивалентен увеличению напряженности приложенного поля на 20%. Эта оценка находится в хорошем соответствии с аналогичной оценкой для образца А2 с несплошным покрытием поверхности подложки никелевыми частицами (рис. 3.2.6).

После проведения экспериментов, связанных с отбором больших токов, эмиссионные свойства образца Б2 несколько ухудшились (кривая 6 рис. 3.2.8), что можно объяснить разрушением нескольких наиболее активных эмиссионных центров.

Активирование эмиссионной способности образца А3 (рис. 3.2.7) также произошло только в результате термической обработки. Следует отметить, что поверхность покрытия данного образца после эмиссионных измерений оказалась существенно повреждена, утратив слой никелевых частиц на значительной части своей площади (рис. 3.2.3). Возможно, образовавшиеся «бреши» в слое проводящих частиц способствовали появлению низковольтной эмиссии, создав возможность



проникновения поля к поверхности подложки.

Улучшение эмиссионных свойств образцов данной группы с ростом температуры процесса нанесения покрытий может объясняться отмеченным ранее увеличением пористости углеродной матрицы, приводящим, среди прочего, к росту электрического сопротивления пленок (рис. 3.2.4).

Прогрев образцов во время эмиссионных тестов также мог

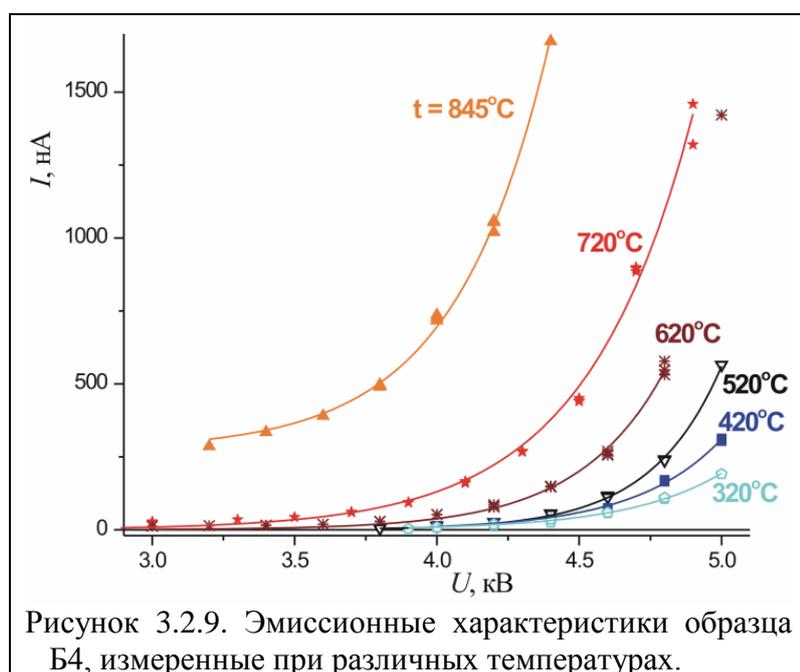
способствовать увеличению пористости и снижению проводимости покрытий, например в результате образования трещин в углеродной матрице в ходе ее неоднородной графитизации (удельный объем графита приблизительно в 1.5 раза превышает удельный объем алмазоподобного углерода). Частичное разрушение покрытия образца А3 могло быть одним из следствий образования таких наноразмерных трещин. Увеличение степени проникновения приложенного электрического поля в покрытие должно было создать источник свободной энергии электронов и способствовать их низковольтной эмиссии.

Образец с толстым покрытием

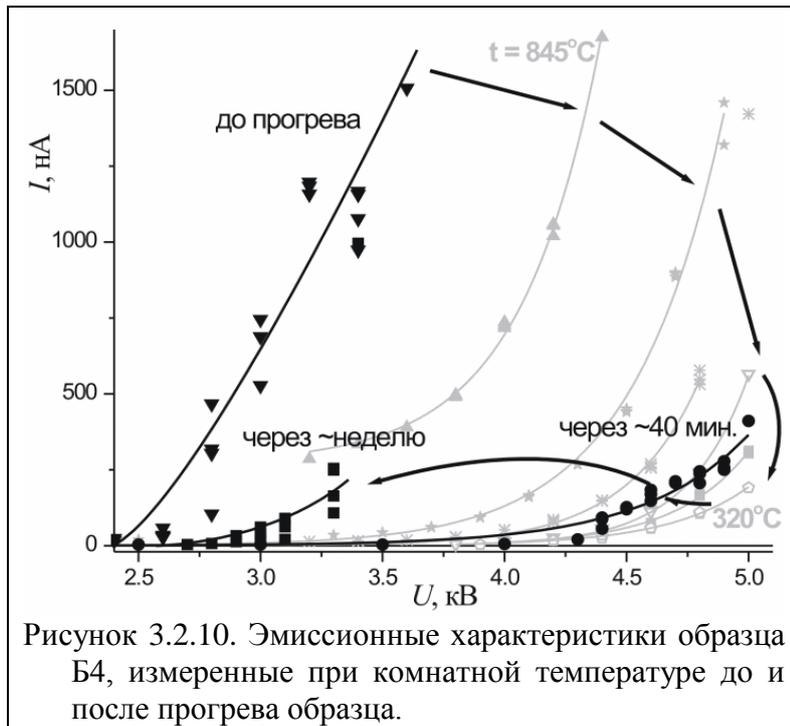
Процесс нанесения покрытия образца Б4 проводился при температуре 570°C в течение 30 минут. Эффективная толщина слоя нанесенного никеля (по амплитуде пика рентгеновской флуоресценции) составила около 200 нм, что соответствует более чем 10 монослоям частиц размером 20 нм. После прогрева до 750°C образец приобрел способность к низковольтной эмиссии, пороговая величина поля при комнатной температуре составила приблизительно 4.5 В/мкм.

Температурные зависимости эмиссионных характеристик приведены на рис. 3.2.9. Регистрация данной серии кривых производилась в направлении уменьшения температуры, чтобы снизить возможное влияние ускоренной эволюции эмиссионных свойств нагретого образца. Согласно представленным данным, температурная зависимость токов для данного образца заметно сильнее, чем для образцов с более тонким покрытием (рис. 3.2.6 и 3.2.8).

В пределах представленной на рис. 3.2.9 серии кривых эмиссионные свойства покрытия улучшаются с ростом температуры. Наилучшую эмиссионную способность образец



продемонстрировал при комнатной температуре, до начала прогрева образца (кривая «до прогрева» на рис. 3.2.10). После завершения серии измерений при повышенных температурах (светлые кривые рис. 3.2.10, воспроизводящие данные рис. 3.2.9) после остывания образца до комнатной температуры вновь было зарегистрировано некоторое улучшение эмиссионных свойств по сравнению с результатами для



320°C. Восстановление эмиссионной активности образца продолжилось и в дальнейшем, при длительной выдержке его в условиях технического вакуума без каких-либо активных воздействий (кривая «через неделю» на рис.3.2.10).

Более сильную температурную зависимость эмиссионных свойств образца толстого Ni-C покрытия Б4 в сравнении однослойными (сплошными и несплошными) покрытиями можно

связать с необходимостью транспорта электронов сквозь толстое неоднородное покрытие к поверхности пленки. Температурная зависимость эффективности этого процесса может быть более резкой, чем температурная зависимость для собственно эмиссионного механизма. В качестве процесса с длительным временем развития (сотни часов), определяющего улучшение эмиссионных характеристик образца при его выдержке при комнатной температуре (рис. 3.2.10), можно предложить диффузию в образец остаточных газов по порам и трещинам. Присутствие газовых молекул на интерфейсных границах внутри покрытия может способствовать транспорту электронов между проводящими никелевыми доменами. Другая возможность может состоять в динамике карбидных оболочек, изолирующих никелевые зерна друг от друга. Карбиды могут относительно быстро формироваться при высоких температурах и медленно разлагаться при нормальных условиях.

Образец на подложке с дырочной проводимостью

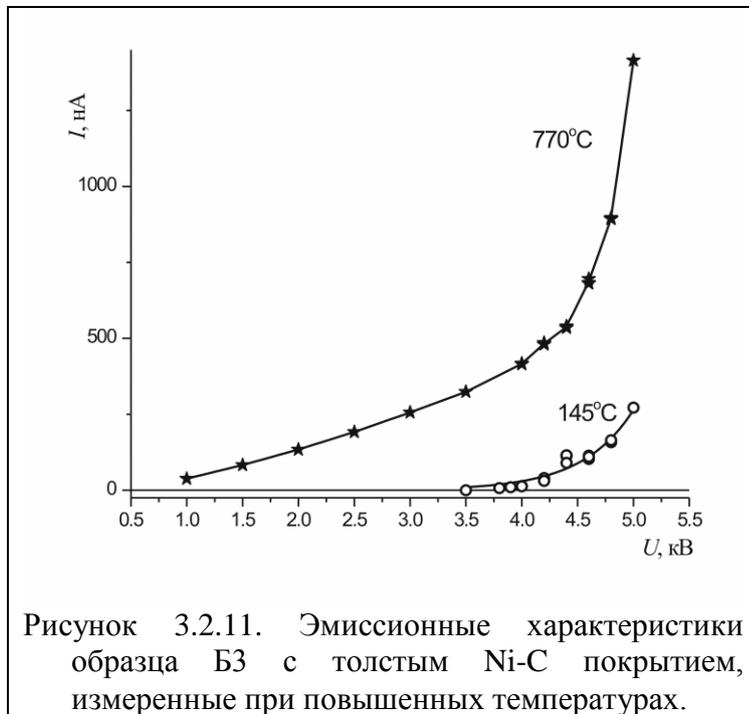
Для определения влияния подложки на эмиссионные свойства Ni-C нанокompозита один из образцов покрытия (Б3) был нанесен на слаболегированную подложку с дырочной проводимостью КДБ-15. Покрытие формировалось при температуре 610°C в течение 10 минут. Эффективная толщина его никелевой составляющей равнялась 28 нм. Как видно из микроскопического изображения, представленного на рис. 3.2.2 в, покрытие содержит никелевые частицы размером от 10 до 20 мкм, и следовательно, его толщина близка к одному монослою, как и в случае образцов Б2, А3 и А4. Однако эмиссионные свойства данного образца имели существенные особенности.

Как и для прочих образцов сплошных покрытий, способность к низковольтной эмиссии у образца БЗ появилась только после прогрева до высокой температуры. Заметный эмиссионный ток появился при температуре 650°C после нескольких циклов прогрева общей длительностью несколько часов с приложением тянущего электрического поля. Прогрев до 800°C позволил дополнительно улучшить эмиссионные свойства.

Одной из особенностей данного образца была резкая зависимость эмиссионных токов от температуры, причем при комнатной температуре эмиссии вообще не наблюдалось в полях напряженностью до 10 В/мкм. В нагретом состоянии эмиссионные зависимости характеризовались чрезвычайно медленным, явно не экспоненциальным, ростом тока с величиной приложенного напряжения (рис. 3.2.11). При этом полевой порог эмиссии при

высокой температуре (770°C) был весьма низким – менее 1 В/мкм.

Отсутствие насыщения токовых зависимостей в сильных полях (до 10 В/мкм) позволяет исключить возможность того, что наблюдаемое явление представляет собой термоэлектронную эмиссию. Наиболее вероятным объяснением представляется следующее. Как и во многих теоретических моделях (для алмазных и алмазоподобных пленок), обсуждавшихся в п. 1.4.4, отбираемый с данного образца ток оказывается



ограниченным не вакуумным барьером на поверхности образца, а обедненным слоем на границе подложки и покрытия. В данном случае обедненный слой должен формироваться в подложке за счет действия внешнего электрического поля эмиссионной полярности. Толщина обедненного слоя может быть значительной из-за низкой степени легирования подложки, а его электрическое сопротивление – высоким. При комнатной температуре обедненный слой эффективно блокирует транспорт электронов в покрытие. При повышенной температуре его изолирующие свойства несколько ухудшаются, но ток каждого отдельного эмиссионного центра оказывается ограничен большим балластным нелинейным сопротивлением. Это обстоятельство снижает скорость нарастания полного эмиссионного тока с ростом поля, но одновременно способствует долговечности наиболее активных эмиссионных центров,

препятствуя их разрушению от перегрева, и таким образом определяет низкие значения порогового поля.

На основании проведенных экспериментов по изучению эмиссионных свойств Ni-C нанокompозитных покрытий можно сделать следующие промежуточные выводы:

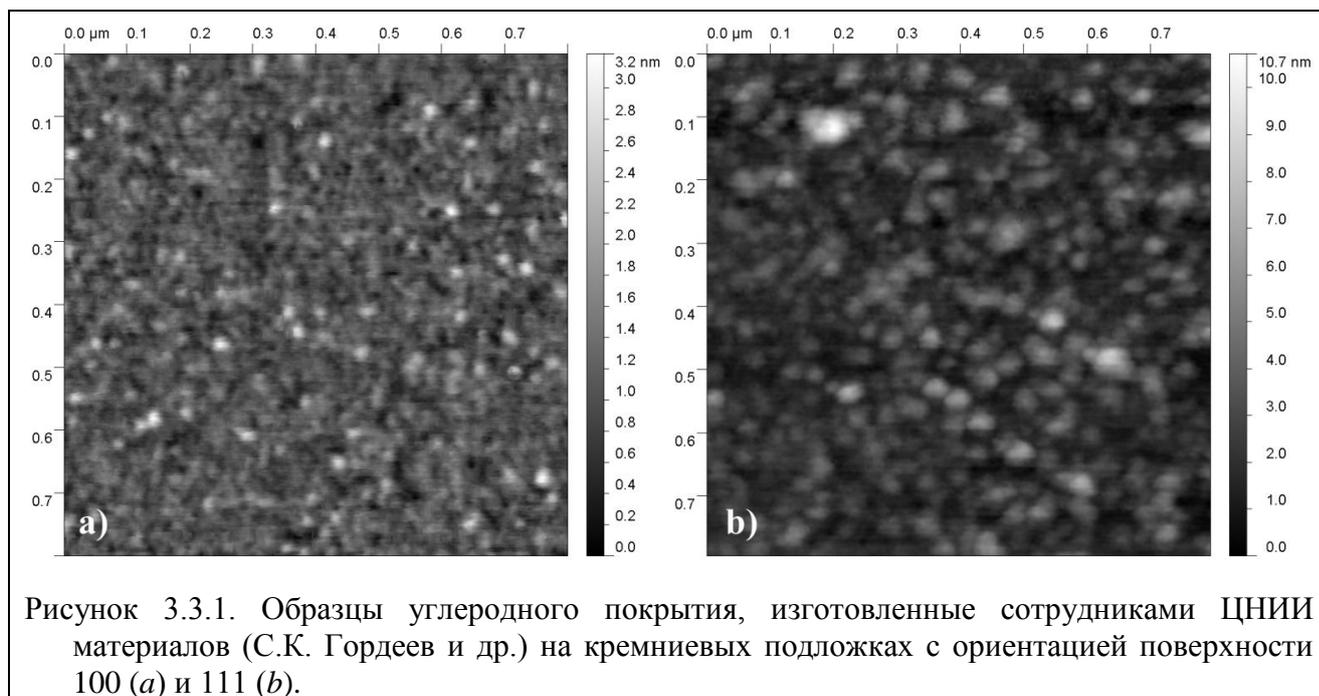
- большинство изученных образцов покрытий с различными морфологическими параметрами (толщина, размер никелевых наночастиц и др.) обладали способностью к низковольтной эмиссии электронов в электрических полях напряженностью от 1-5 В/мкм;
- оптимальный с точки зрения эмиссионных свойств размер наночастиц никеля, входящих в состав композита, составляет около 20 нм;
- покрытия, в которых никелевые наночастицы образуют один или более сплошных слоев, требуют термического активирования эмиссионных свойств, приводящего, вероятно, к изменению структуры углеродной матрицы (возможно, появлению в ней пор и трещин нанометровых размеров);
- наблюдаемые на поверхности некоторых образцов острийные структуры (наноконусы) не определяют эмиссионных свойств покрытий;
- несмотря на бóльшую определенность структуры в сравнении с нанопористым углеродом, никель-углеродный нанокompозит все еще имеет слишком сложную морфологию для того, чтобы сравнительные экспериментальные исследования эмиссионных и морфологических свойств образцов позволили однозначно установить структуру активного центра низковольтной эмиссии электронов и действующий механизм такой эмиссии.

3.3 Островковые углеродные пленки, нанесенные на поверхность кремния методом химического осаждения [5, 7]

Полученные в ходе выполнения данной работы (как и известные из литературы) данные свидетельствуют, что наноуглеродные и нанокомпозитные материалы могут являться перспективными с точки зрения их практического использования в составе холодных катодов. Однако их использование для установления конкретного механизма облегченной автоэлектронной эмиссии на данном этапе уже нельзя считать оптимальным из-за сложности их структуры, присутствия в ней множества разнородных элементов, что не позволяет однозначно отождествить активные эмиссионные центры с определенным видом структурных элементов. Поэтому для последующих экспериментов нами был выбран более простой вид наноуглеродной структуры – наноостровки углерода («квантовые точки»), наносимые на кремниевые подложки методом химического осаждения из потока метана или ацетилена при температуре 400–760°C. Образцы покрытий изготавливались группой исследователей из ЦНИИ материалов (С.К. Гордеев с сотрудниками), а также одной из лабораторий нашего университета (М.В. Мишин и др.). Предполагалось, что состав такой формы наноуглерода будет предельно простым и содержать, помимо кремниевой подложки (объекта с хорошо изученными, стандартизованными свойствами), лишь наноструктуры приблизительно одинаковых размеров и структуры, которые можно изменять как в ходе изготовления, так и последующей тепловой обработкой. В общей сложности, были изучены около 30 образцов. Основной задачей данного этапа исследований было обнаружение корреляции между их морфологическими и эмиссионными свойствами.

3.3.1 Состав и структура пленок

Исследование топографии поверхности образцов углеродных пленок на кремниевых подложках подтвердило, что в большинстве случаев их поверхность была достаточно гладкой, а нанесенное покрытие имело островковый характер. Размеры и концентрация островков определялись параметрами использовавшегося технологического процесса – такими, как его длительность и температура подложки. Однако даже для образцов, приготовленных совместно, в ходе единого технологического процесса, количество осажденного углерода могло существенно различаться в зависимости, например, от вида использовавшейся подложки. Примером могут служить изображения, представленные на рис. 3.3.1, полученные с помощью атомно-силового микроскопа (Pacific Nanotechnology NanoDSTtm). Можно заметить, что высота рельефа поверхности образцов не превышает нескольких нанометров при размере области сканирования $0.8 \times 0.8 \text{ мкм}^2$. Углерод представлен островками с поперечными размерами 10 – 50 нм и толщиной (в основном) до 3 – 5 нм. Для образца, нанесенного на подложку,



поверхность которой представляет собой грань 100 кремния, островки покрывают менее 10 % ее площади (рис. 3.3.1 a). В случае подложки с ориентацией поверхности 111 (рис. 3.3.1 b) островки почти сливаются, и большая часть поверхности покрыта углеродом.

Эти данные подтверждаются и результатами анализа, проведенного методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (А.Л. Шахмин) для тех же образцов. На спектрах, приведенных на рис. 3.3.2, обнаруживаются линии, соответствующие углероду,

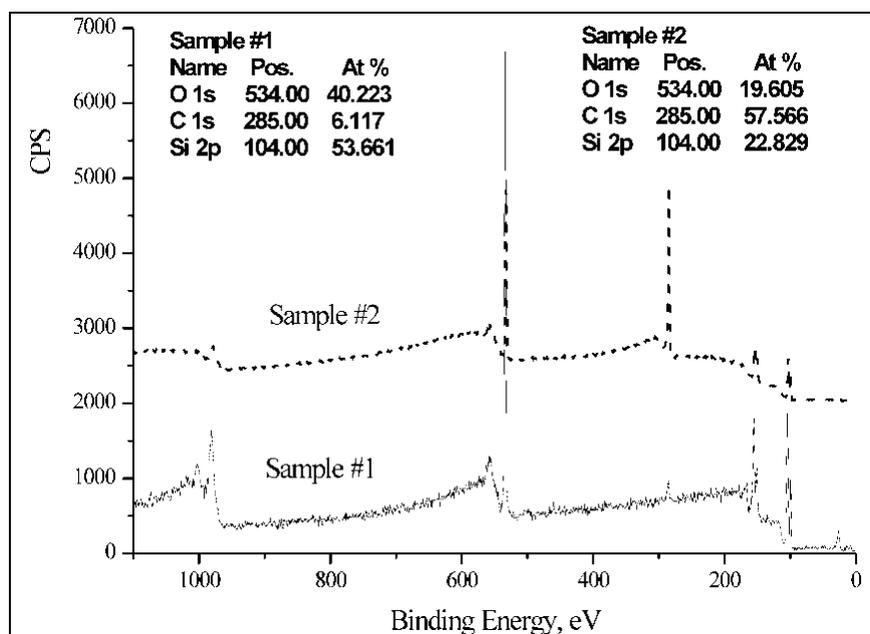


Рисунок 3.3.2. Результаты исследования образцов углеродных пленок на кремниевых подложках с ориентацией поверхности 100 (sample #1) и 111 (sample #2), проведенного методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [5].

кремнию и кислороду (поверхностный слой оксида кремния в данном опыте не удалялся перед нанесением углерода, чтобы уменьшить связь электронных систем островков и подложки). Методика, чувствительная к элементному составу поверхностного слоя образца, в случае подложки с кристаллографической ориентацией 100 («образец #1») показывает присутствие углерода в количестве приблизительно 6 % от полного числа атомов. Для «образца #2»

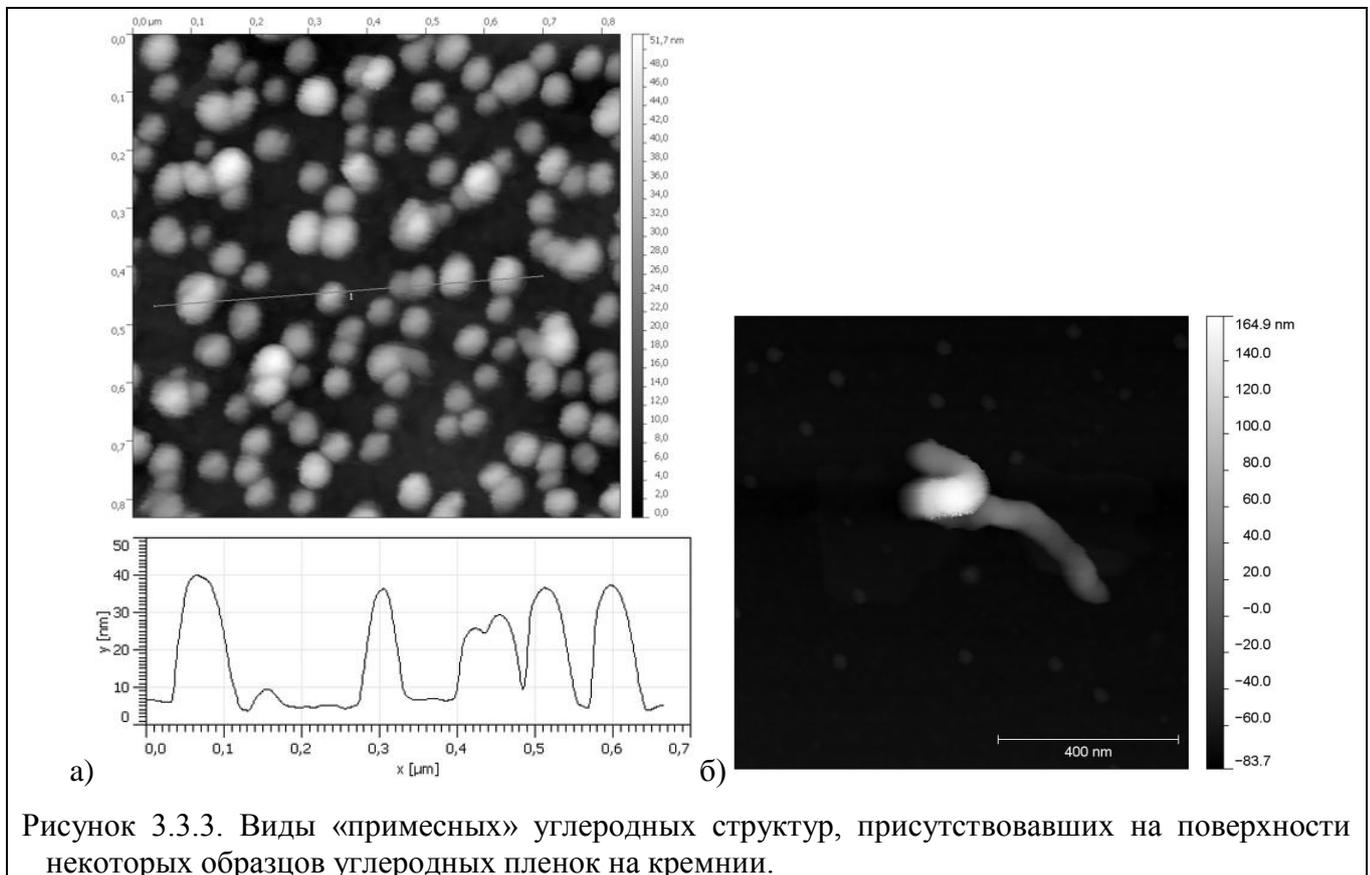
на подложке с ориентацией 111 этот показатель близок к 60 %.

На поверхности некоторых (немногих) из полученных образцов, помимо наноразмерных островков описанного выше типа, присутствовал углерод и в иных формах. Несколько типичных изображений таких «примесных» структур приведены на рис. 3.3.3 и 3.3.4.

На поверхности нескольких образцов обнаруживались относительно крупные частицы, высота которых составляла 30-50 нм, а поперечный размер был приблизительно вдвое большим (рис. 3.3.3 а; они также присутствуют на изображениях рис. 3.3.4. б, г). С учетом влияния формы острия атомно-силового микроскопа на изображение им столь «резкого» рельефа, можно предположить, что частицы имеют сферическую форму. В процессе химического осаждения углерода они могли сформироваться в газовой среде и лишь затем связаться с поверхностью. На одном из полученных изображений (рис. 3.3.3 б) можно наблюдать (предположительно) углеродное волокно.

Более частыми морфологическими элементами на поверхности образцов являлись фрагменты листов графена (или его оксида) различных размеров и формы (рис. 3.3.4). Иногда они формировали почти сплошное покрытие (рис. 3.3.4 в) или многослойные структуры (рис. 3.3.4 г).

Отдельного внимания заслуживает вопрос об изменении морфологии поверхности образцов при их прогреве до температур 400-800°С в ходе некоторых экспериментов с целью



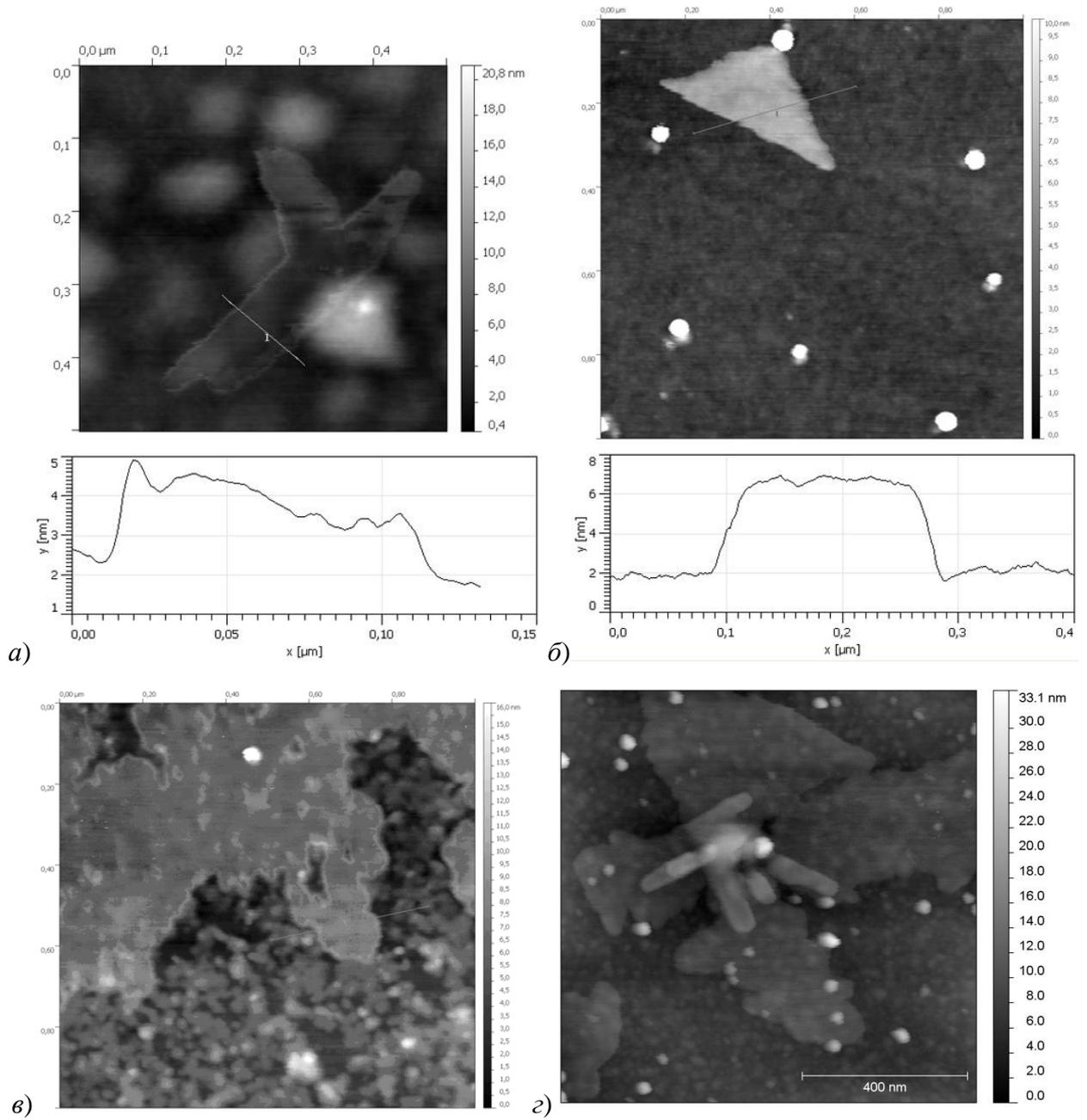
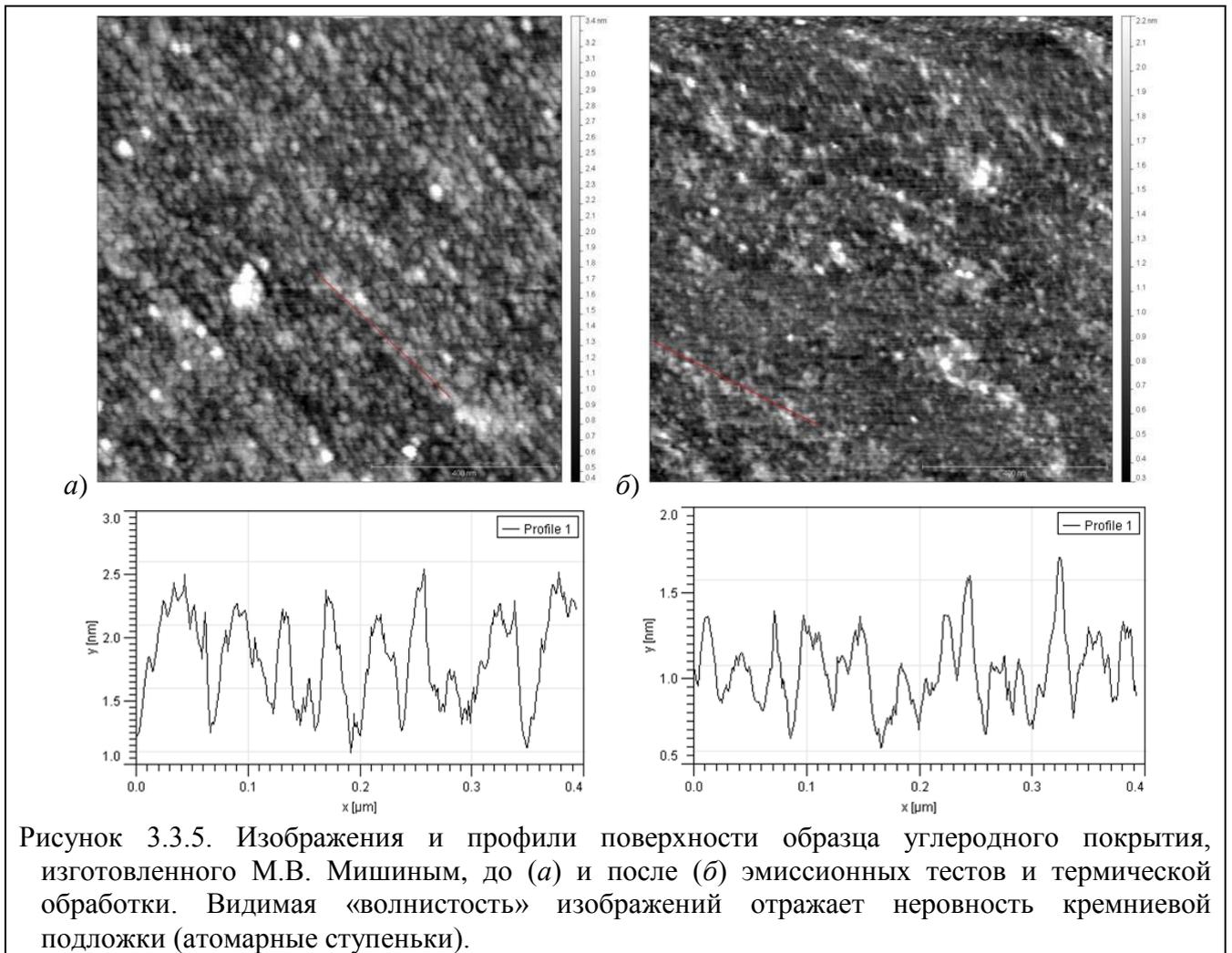


Рисунок 3.3.4. Слои графена (или оксида графена), его «чешуйки» и многослойные структуры на его основе, присутствовавшие на поверхности некоторых образцов.



улучшения их эмиссионных свойств (они обсуждаются в следующем параграфе). Были выбраны образцы с покрытием без «примесных» морфологических элементов, подобных представленным на рис. 3.3.3 и 3.3.4, с островками малой высоты (рис. 3.3.1). Сопоставление изображений поверхности, полученных до и после таких эмиссионных экспериментов, не выявило видимых изменений (рис. 3.3.5). Не было оно обнаружено и при сравнении статистических характеристик рельефа – величин средней «шероховатости», определяемой как среднеквадратичное отклонение высоты точек изображения от ее среднего значения (см. таблицу 3.3.1).

Таблица 3.3.1. Значения средней шероховатости для трех образцов углеродного покрытия на кремнии до и после прогрева в ходе эмиссионных экспериментов. Для каждого образца шероховатость определена для двух пространственных областей. Шероховатость чистой подложки без углеродного покрытия составляет 0.064 нм.

образец	средняя шероховатость, нм	
	до обработки	после обработки
А	0.35	0.21
	0.367	0.194
В	0.29	0.31
	0.185	0.2
С	0.208	0.187
	0.181	0.229

3.3.2 Эмиссионные характеристики островковых углеродных пленок

На основании проведенных в ходе работы исследований эмиссионных свойств углеродных покрытий, созданных методом газофазного химического осаждения, все изученные образцы можно разделить на три группы:

- 1) образцы, обладающие способностью к низковольтной эмиссии в своем исходном состоянии;
- 2) образцы, не демонстрировавшие способности к низковольтной эмиссии;
- 3) образцы, для которых способность к низковольтной эмиссии появилась в результате их термической обработки.

Образцы, обладающие способностью к низковольтной эмиссии

Образцы покрытий большинства серий, изготовленных химическим осаждением из потока метана при высокой температуре ($>700^{\circ}\text{C}$, ЦНИИ материалов, С.К. Гордеев и сотр.), демонстрировали способность к низковольтной эмиссии электронов. Ток эмиссии появлялся (превышал 10 нА) при приложении электрического поля напряженностью приблизительно от 0.4 до 1.5 В/мкм (без учета возможного локального усиления). Эмиссионные характеристики для двух образцов, нанесенных на подложки с различной ориентацией поверхности (см. рис. 3.3.1), приведены на рис. 3.3.6. Приведенные графики демонстрируют близость эмиссионных свойств образцов, а также экспоненциальный характер токовой зависимости в широком диапазоне величин тока эмиссии. Максимальные значения отбираемой плотности тока (без

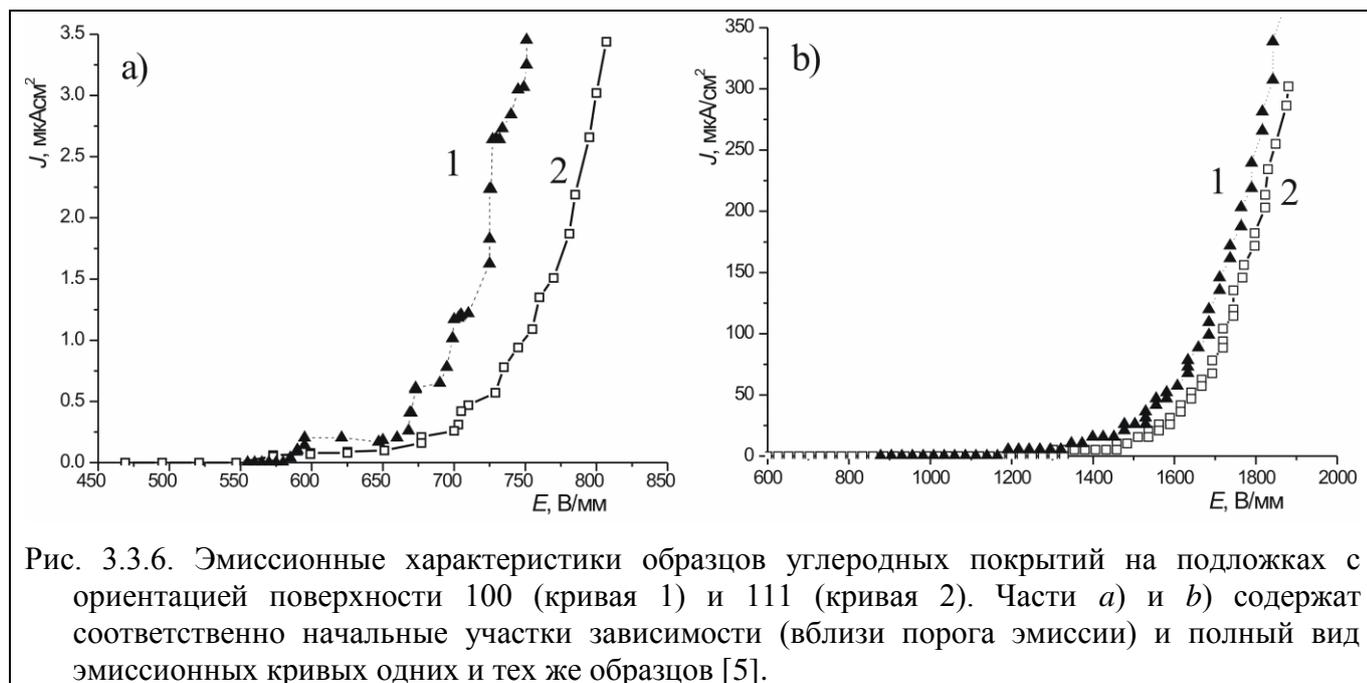


Рис. 3.3.6. Эмиссионные характеристики образцов углеродных покрытий на подложках с ориентацией поверхности 100 (кривая 1) и 111 (кривая 2). Части *a*) и *b*) содержат соответственно начальные участки зависимости (вблизи порога эмиссии) и полный вид эмиссионных кривых одних и тех же образцов [5].

риска развития пробоя) составляли несколько сот $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ и достигались при напряженности поля менее 2 $\text{В}/\text{мм}$.

Для оценки меры стабильности эмиссионных характеристик были проведены две серии тестов (для нескольких образцов) продолжительностью 10 часов. В ходе одной из серий начальное значение плотности тока составляло 30 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, второй серии – 300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. В дальнейшем напряжение на полевом зазоре поддерживалось постоянным. Во всех случаях плотность отбираемого тока оказалась относительно стабильной, относительная величина ее изменения не превышала 20%. Примечательно, что в ходе тестирования при малой величине отбираемого тока прослеживалась тенденция к плавному нарастанию тока со временем (активирования эмиттера), а при большой величине тока – к его спаду (ухудшению эмиссионных свойств).

Необходимо отметить, что описанные эмиссионные свойства наблюдались (среди прочих) для образцов, углеродное покрытие которых (см. рис. 3.3.1) не содержало иных морфологических элементов, кроме островков малой толщины (несколько нанометров) и поперечного размера (от одного до нескольких десятков нанометров). Таким образом, можно с высокой степенью уверенности утверждать, что эти эмиссионные свойства обеспечиваются присутствием именно этой формы углерода (факт отсутствия эмиссии с чистой подложки был также проверен).

Образцы, не обладавшие способностью к низковольтной эмиссии

Некоторые серии образцов покрытий, полученные для тестирования от коллег из ЦНИИ материалов, не демонстрировали хороших эмиссионных свойств. Пороговое напряжение для

таких образцов превышало 4 кВ/ мкА, а в ряде случаев не наблюдалась и вплоть до полей >10 кВ/мкм. Эмиссионный ток был нестабильным; при попытках отбора больших токов эмиссионная активность образцов могла прекращаться, что обычно свидетельствует о ее связи с малым числом «случайных» эмиссионных центров. Отличие таких образцов от образцов эмитировавших серий могло быть обусловлено неконтролируемыми параметрами в технологии их производства.

Представляется важным отметить присутствие на поверхности многих образцов «плохих» серий, помимо наноразмерных островков «обычного» вида, значительного количества «примесных» морфологических элементов, изображенных на рис. 3.3.3 *a* и 3.3.4. Это позволяет считать, что источником эмиссионного тока «хороших» образцов являются не такие «примесные» элементы. Впрочем, наличие «примесей» не являлось и препятствием для реализации хороших эмиссионных свойств, поскольку они присутствовали и на некоторых из образцов «хороших» серий.

Отдельно можно отметить отсутствие способности к низковольтной эмиссии, обнаруженное у образцов с более толстым, сплошным (не островковым) углеродным покрытием, приготовленным по аналогичной технологии.

Образцы, приобретшие способность к низковольтной эмиссии в результате термообработки

Эмиссионные эксперименты показали, что образцы углеродного покрытия, изготовленные М.В. Мишиным и сотрудниками (Политехнический университет), не проявляли способности к низковольтной эмиссии электронов в полях напряженностью ниже 10 В/мкм даже в тех случаях, когда нанесенный на кремниевую подложку углерод имел форму nanoостровков (рис. 3.3.5). Различие в эмиссионной способности при сходстве морфологии пленки с хорошо эмитировавшими образцами, приготовленными сотрудниками ЦНИИ материалов (С.К. Гордеев и др.), находит объяснение, если принять во внимание различия в параметрах технологического процесса химического газофазного осаждения, использовавшегося обеими группами. Помимо разницы в используемом газе-прекурсор (метан или ацетилен), основная разница в технологиях состояла в величине температуры подложки, поддерживаемой во время осаждения пленок (730-760°C покрытий ЦНИИ материалов и 400°C для образцов Политехнического университета). Известно [103, 184, 185], что преобладающий в осаждаемом углероде вид гибридизации атомов (sp^3/sp^2) в большой степени определяется именно температурой процесса, причем при низкой температуре преобладает алмазоподобная форма углерода. Однако она может быть преобразована в графитоподобную прогревом уже нанесенного покрытия [25, 51-53]. Поэтому было принято решение пронаблюдать за эволюцией

неэмитирующих островковых пленок при их прогреве до температур, соответствующих температурам нанесения покрытий ЦНИИ материалов, то есть приблизительно до 700-850°C.

Эксперимент проводился с пленками на подложках с разным типом проводимости. Для образцов на слаболегированных подложках с дырочной проводимостью он оказался вполне успешным. В ходе эксперимента образцы циклически нагревались и охлаждались с измерением вольт-амперных характеристик эмиссии как в холодном, так и в нагретом состоянии. В каждом последующем цикле нагрев проводился до более высокой температуры. Эмиссионные токи с образцов на нагретом состоянии появлялись уже при выдержке при 400-450°C, однако после охлаждения до комнатной температуры эмиссионная способность на данной стадии исчезала.

Для получения эмиссионных токов при комнатной температуре потребовалась термическая обработка при 720-770°C. Эволюция эмиссионных характеристик одного из образцов иллюстрируется графиками, приведенными на рис. 3.3.7. Кратковременный прогрев этого образца до температуры 720°C в течение приблизительно 10 минут привел к появлению небольшого эмиссионного тока при напряжениях на полевом зазоре (шириной 0.8 мм), близких к максимальному значению 5 кВ (кривая 1). Несколько дополнительных 10-20 минутных периодов прогрева до той же температуры последовательно привели к росту эмиссионной активности (кривые 2 и 3), которая в результате стабилизировалась в состоянии, соответствующем кривой 4. Дальнейший прогрев уже не изменял существенно образом эмиссионные свойства образца. Наименьшее значение порогового поля, при котором появлялся измеримый эмиссионный ток (10 нА), составило приблизительно 0.6 В/мкм. Зависимость эмиссионных свойств от температуры проведения измерений была весьма сильной на

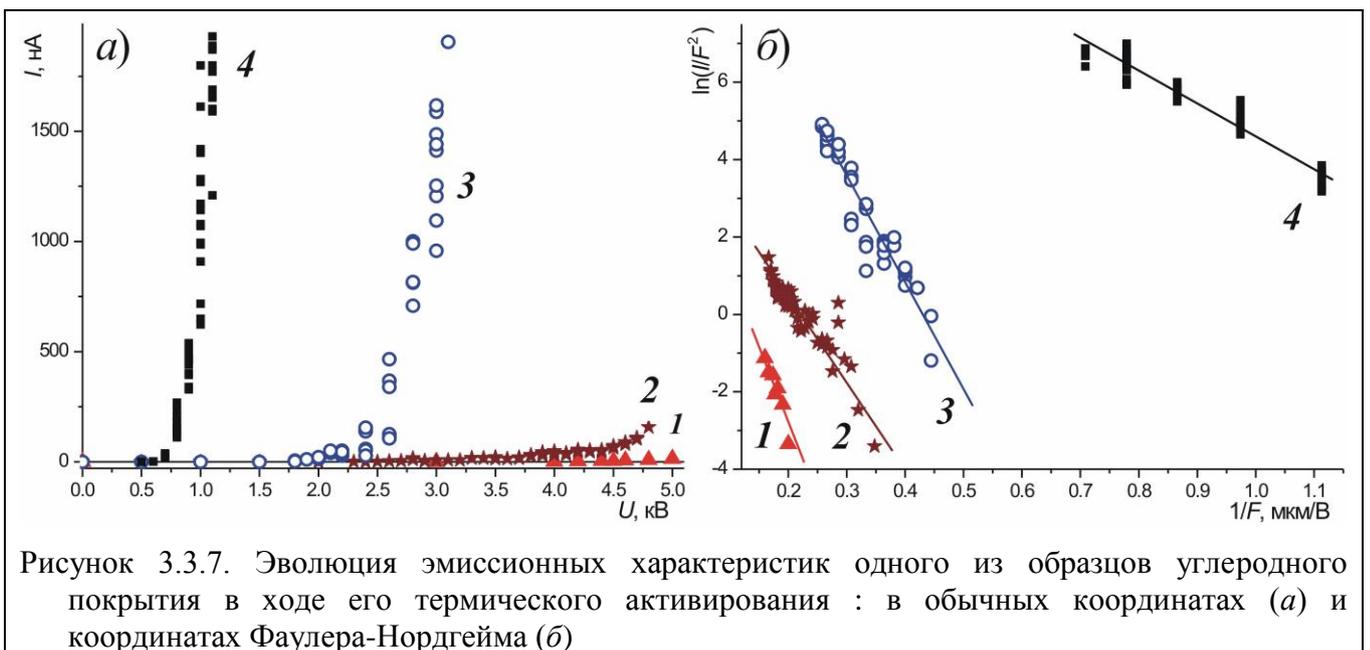
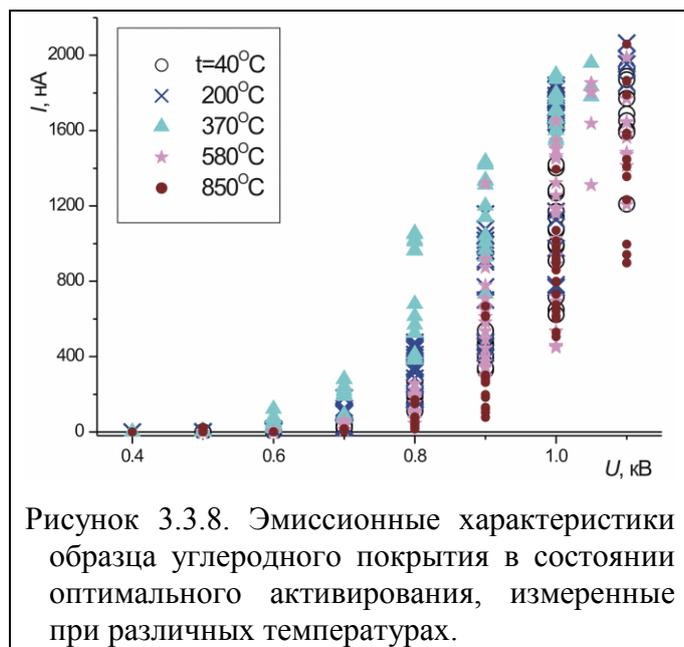


Рисунок 3.3.7. Эволюция эмиссионных характеристик одного из образцов углеродного покрытия в ходе его термического активирования : в обычных координатах (а) и координатах Фаулера-Нордгейма (б)



промежуточных стадиях процесса активирования (ток увеличивался с температурой), но по достижении образцом оптимального состояния практически исчезла (рис. 3.3.8). Еще одной особенностью промежуточной стадии активирования эмиссионных свойств образцов, «преодоленной» при достижении оптимального состояния, являлись нестабильность эмиссионных токов и существенные отклонения вида регистрируемых эмиссионных зависимостей от линейности в координатах

Фаулера-Нордгейма (не нашедшие отражения на зависимостях, выбранных для представления на рис. 3.3.7). Эту особенность можно объяснить небольшим числом эмиссионных центров, действовавших на первоначальном этапе активирования.

Описанная картина явлений наблюдалась для двух образцов на подложках с дырочной проводимостью (КДБ10) с очень небольшим отличием в количественных параметрах наблюдавшихся процессов. Например, значения температуры, при которых происходила оптимизация эмиссионных свойств, составили 770°C и 720°C соответственно. Необходимо еще раз подчеркнуть, что термическое активирование не сопровождалось заметным изменением топографии поверхности (данные рис. 3.3.5 и табл. 3.3.1 относятся именно к этим образцам). Поэтому произошедшее изменение эмиссионной активности, по-видимому, следует связать с графитизацией алмазоподобного углерода, которая должна происходить при повышенных температурах.

Для единственного исследованного образца на подложке с электронным типом проводимости улучшение эмиссионных свойств при термической обработке также происходило (в исходном состоянии эмиссии не наблюдалось), но оказалось не столь эффективным. Прогрев до 700-750°C привел к появлению нестабильного эмиссионного тока при комнатной температуре в поле порядка 3.5 В/мкм, однако в дальнейшем немногие активированные таким образом эмиссионные центры разрушились и порог эмиссии сместился к значениям поля вблизи 10 В/мкм.

Эмиссионные характеристики изучаемых пленок в рамках теории Фаулера-Нордгейма позволяют оценить количественные параметры типичного эмиссионного центра. Наклон токовых характеристик в координатах Фаулера-Нордгейма (а большинство полученных зависимостей в этих координатах приблизительно прямолинейны, рис. 3.3.7 *b*) в рамках этой

теории выражается через значения работы выхода и локального коэффициента усиления поля как $(\varphi^{3/2}/\beta)$. Определив углы наклона экспериментальных кривых (например, кривой 4 на рис. 3.3.7b, соответствующей состоянию наилучшего активирования данного образца), в предположении величин работы выхода $4 \div 4.7$ эВ, типичных для кремния и большинства форм углерода [90, 102, 113, 124, 152], получим значения коэффициента усиления поля $\beta \approx 2200 \div 2500$. Столь высокая оценка значения β плохо коррелирует с морфологией поверхности, наблюдавшейся с помощью атомно-силового микроскопа. Если же предположить, что реальные значения коэффициента усиления поля были невелики, например не превышали 10, экспериментально определенные величины углов наклона токовых зависимостей дадут величину работы выхода порядка 0.1 эВ. Материал со столь низкой работой выхода при температурах порядка 700-800°C должен обладать очень высокой термоэмиссионной способностью. Вольт-амперные характеристики термоэмиссии существенно отличаются по форме от характеристик полевой эмиссии: вместо экспоненциального должен наблюдаться более медленный степенной рост тока в соответствии с законом «3/2», переходящий в насыщение. Более того, как уже указывалось ранее (см. рисунок 3.3.8), для оптимального состояния эмиттера температурной зависимости тока вообще не наблюдалось, что опровергает предположение о низкой величине работы выхода.

Таким образом, можно утверждать, что количественные параметры токовых характеристик эмиссии изученных островковых углеродных покрытий не могут быть объяснены в рамках классической теории Фаулера-Нордгейма, что вполне соответствует данным многих литературных источников (см. пп. 1.3, 1.4) об эмиссионных свойствах безострийных форм наноуглерода.

3.4 Углеродные пленки на кремнии, нанесенные методом магнетронного распыления [11]

Следующим объектом исследования эмиссионных свойств стали углеродные пленки, наносимые на поверхность кремниевых подложек методом магнетронного распыления графита. Этот метод позволяет формировать покрытия, по своей топографии и фазовому составу аналогичные получаемым методом химического осаждения. Результаты исследования, описанного в предыдущем параграфе, позволили предположить, что простая и практичная технология изготовления эффективных эмиссионных покрытий может состоять из двух следующих шагов:

- 1) создание пленки желаемой топографии – состоящей из изолированных наноостровков («квантовых точек»);
- 2) графитизация получившейся пленки термической обработкой в вакууме, независимо от особенностей ее изначально получившегося фазового состава.

Целью этой части исследования была проверка гипотезы о практической осуществимости данной технологии. Эмиссионные свойства пленок изначально желаемой морфологии предполагалось сравнивать со свойствами пленок иной структуры, получаемых при сходных условиях тем же методом магнетронного распыления графита.

Углеродные покрытия формировались с помощью установки МАГ-30, производства компании Протон-МИЭТ, путем распыления мишени из пирографита при токе разряда в 100 мА, нулевом потенциале подложки и длительности процесса порядка 80 секунд. Использовались кремниевые подложки с дырочной проводимостью марки КДБ-10, показавшие себя оптимальными при работе с эмиттерами, созданными методом химического осаждения. Оптимизация топографии наносимых покрытий достигалась за счет варьирования температуры подложки при их изготовлении. Были исследованы 4 образца, получившие условные обозначения «400», «500», «600» и «700». Указанные числа соответствуют температуре подложки (в градусах Цельсия), поддерживавшейся в процессе нанесения покрытия.

3.4.1 Топография поверхности образцов наноуглеродных покрытий

Анализ поверхности образцов с использованием атомно-силового микроскопа подтвердил, что свойства формируемого углеродного покрытия существенно зависят от температуры его нанесения. На поверхности образца «400» (рис.3.4.1 а), помимо естественного рельефа окисленного кремния, обнаруживаются углеродные островки с поперечным размером 10-30 нм и толщиной до 1-2 нм. Их плотность составляет порядка 20-50 мкм⁻². Аналогичные островки на образце «500» (рис.3.4.1 б) имеют несколько больший поперечный размер (до 30-40 нм) и заметно бóльшую толщину (до 3-4 нм). Согласно результатам исследований, изложенным в предыдущем параграфе п. 3.3, именно от покрытия с такой топографией поверхности следовало ожидать наибольшей эмиссионной эффективности. При повышении температуры подложки до 600°С (рис.3.4.1 в) высота островков возрастала до ~30 нм, то есть приближалась по величине к их поперечным размерам. Кроме того, в составе покрытия появлялись отдельные удлиненные структуры, представляющие собой лежащие на поверхности

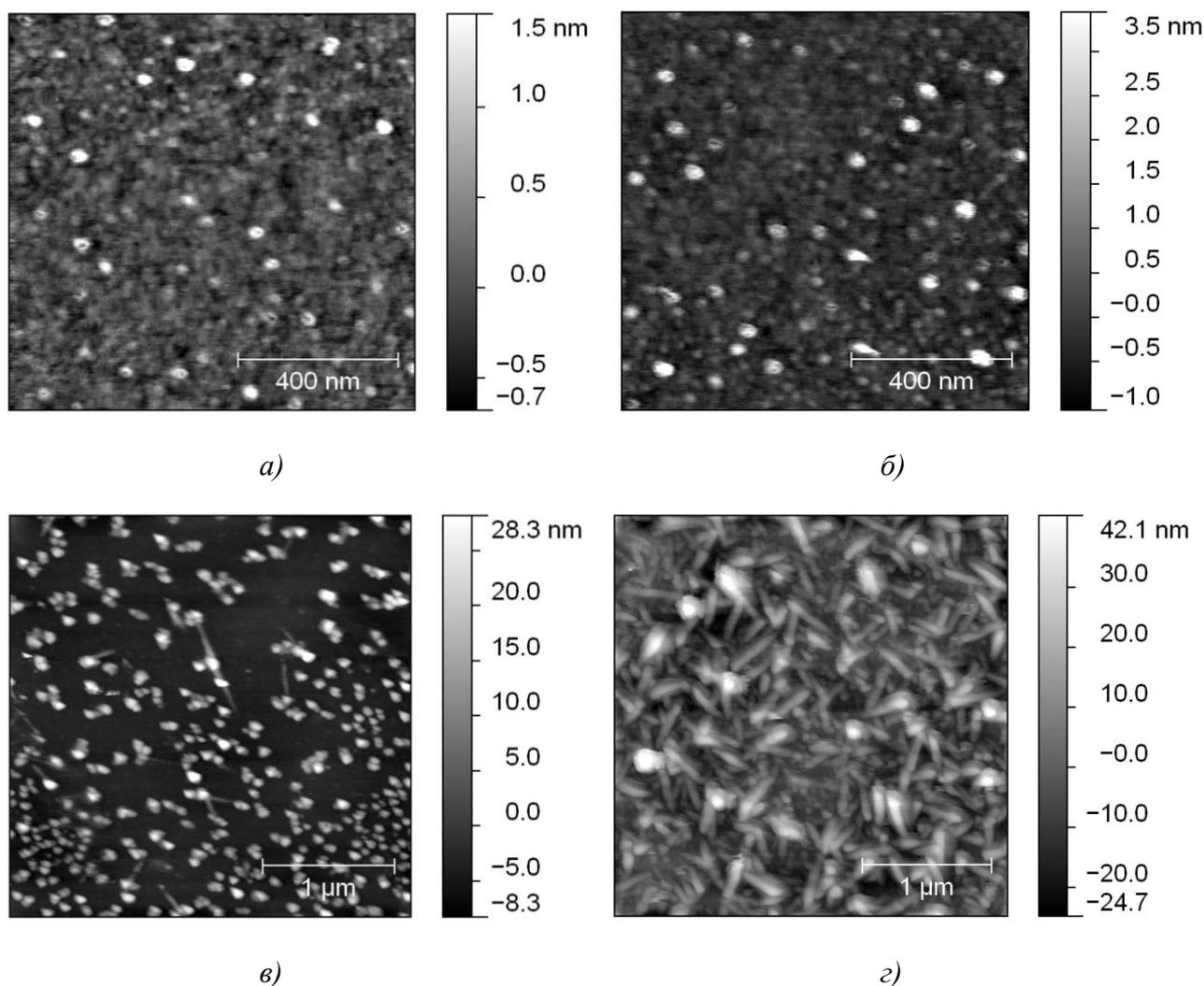


Рисунок 3.4.1. АСМ-изображения поверхности образцов до термического активирования.

а) – образец «400», б) – «500», в) – «600», г) – «700». [11]

«иглы» толщиной порядка десятков нанометров и длиной до 1 мкм. Образец «700» (рис.3.4.1 з) покрыт практически сплошным слоем таких «игл», с примесью крупных островков – более 100 нм в поперечном размере при высоте до 50 нм. АСМ-изображение, полученное в контактном режиме работы микроскопа, демонстрирует высокую стабильность, что свидетельствует о хорошей механической связи морфологических элементов (в том числе, «игл») с поверхностью. Таким образом, можно с высокой степенью уверенности утверждать, что при приложении электрического поля расположение «игл» останется неизменным : они не переориентируются перпендикулярно поверхности вдоль силовых линий.

Следует отметить, что даже для образца «700» (рис.3.4.1 з), характеризуемого наиболее выраженным рельефом поверхности, величина аспектного соотношения (отношение «вертикальных» размеров элементов рельефа к их поперечным размерам) не превышает 1. Острия, выступы или ребра, которые могли бы многократно усиливать приложенное электрическое поле, на поверхности образцов обнаружены не были.

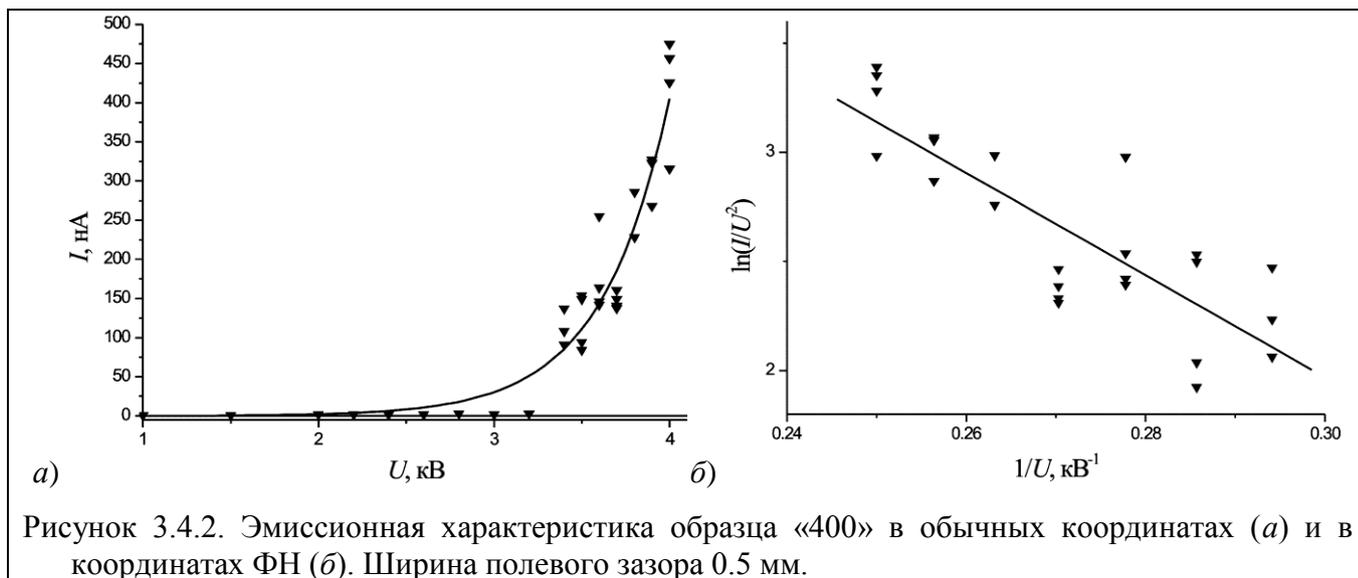
3.4.2 Эмиссионные характеристики, влияние термополевого активирования

Образцы прошли первичное испытание на эмиссионную способность при комнатной температуре в свежеприготовленном состоянии. Измерения показали отсутствие эмиссии при напряженности поля до 10 В/мкм.

Далее к каждому образцу была применена процедура термического активирования. Образец выдерживался в течение 30-60 минут при относительно небольшой начальной температуре (например, 200°C), после чего контролировались его эмиссионные свойства. Если ток эмиссии не появлялся при напряженности поля до 10 В/мкм, температура увеличивалась на 50-70°C. После выдержки при этой, новой температуре в течение 30-60 минут вновь проводилось измерение эмиссионного тока, и т.д.

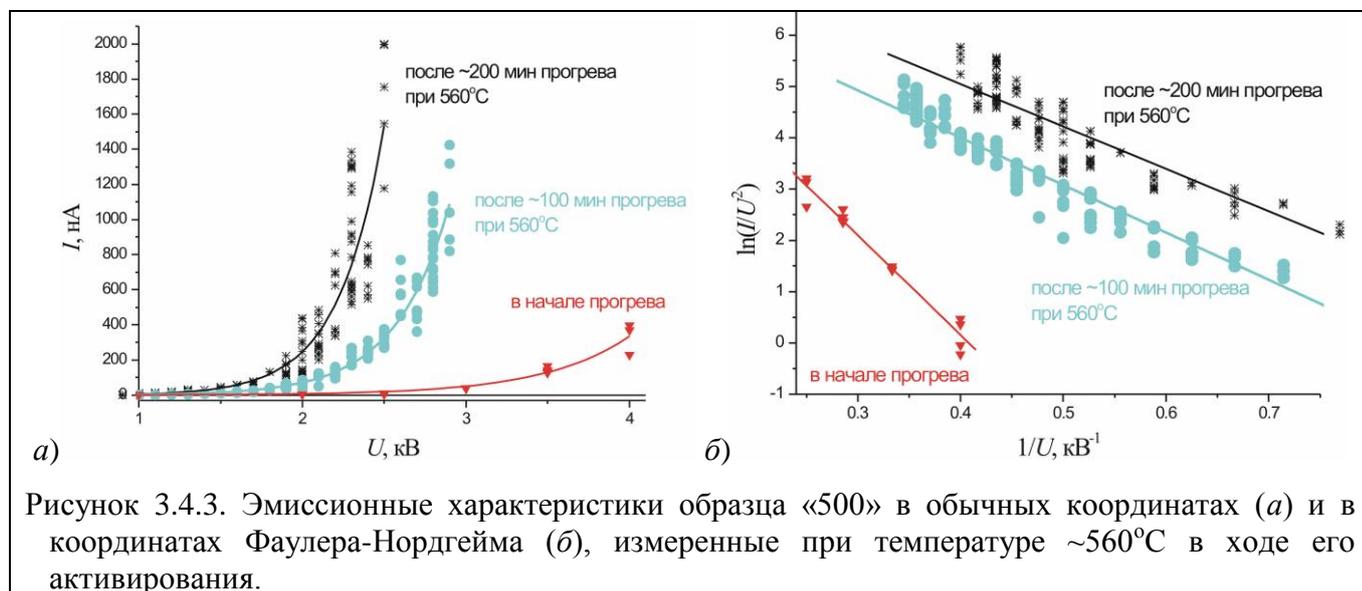
Для образца «400» процедура термического активирования привела лишь к частичному успеху. Эмиссия «включилась» после достижения температуры порядка 600°C и напряженности поля около 8 В/мкм. Состоянию наивысшей эмиссионной активности соответствует токовая характеристика, приведенная на рис.3.4.2. Пороговая величина электрического поля составляет порядка 4 В/мкм. Вид этой характеристики в координатах Фаулера-Нордгейма, насколько можно судить, линеен, что подтверждает автоэмиссионную природу измеряемого тока.

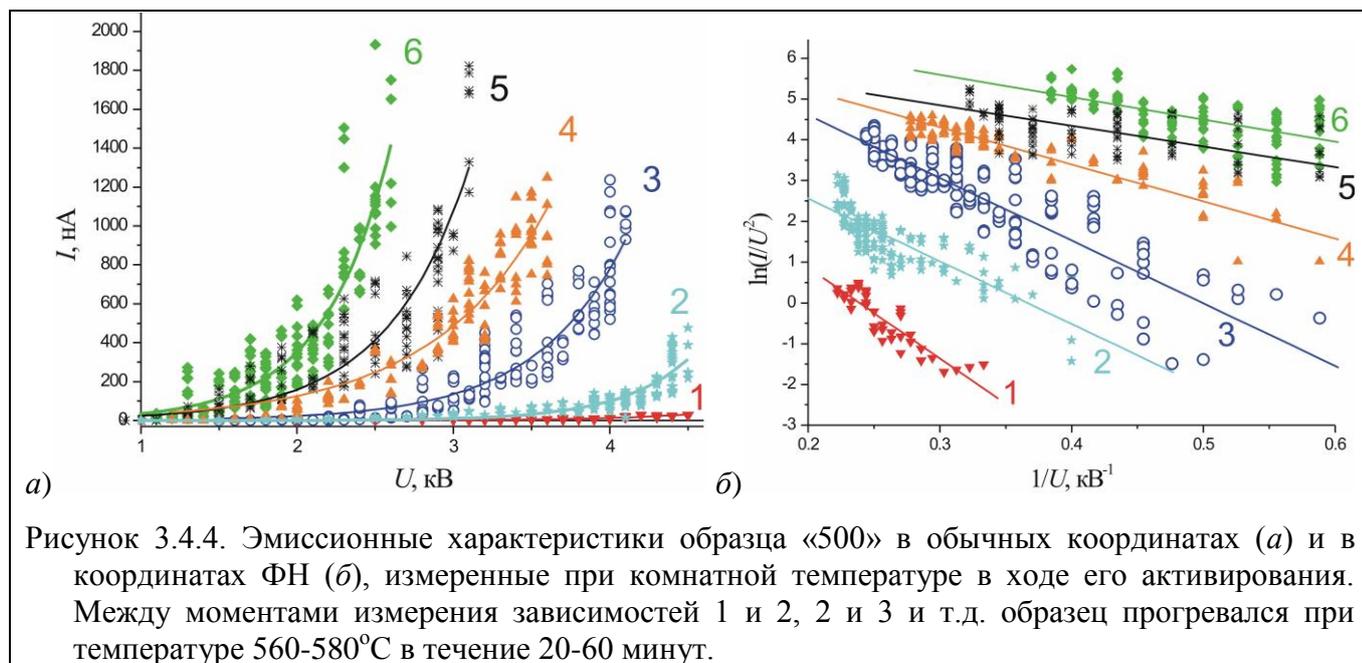
К сожалению, эмиссия из данного образца была нестабильной. Эмиссионное изображение, получаемое отбором тока на металлизированную поверхность люминофорного экрана, представляло собой единственную точку. При попытке получения эмиссионного тока, превышающего несколько микроампер, эмиссия прекратилась в результате необратимого



разрушения единственного активного эмиссионного центра. Дальнейший прогрев до температур $\sim 800^\circ\text{C}$ не привел к активированию образца. Такое его поведение свидетельствует о том, что активировавшиеся центры (или единственный центр) имели случайную природу и не типичны для покрытия с данной структурой – возможно, островки толщиной порядка 1 нм слишком малы для поддержания эффективной эмиссии.

Активирование образца «500» оказалось наиболее успешным. Как и ожидалось, эмиссионный ток появился после прогрева образца до температуры несколько большей, чем температура нанесения покрытия – при 520°C . Активирование при температуре $560\text{--}580^\circ\text{C}$ привело к постепенному (в течение ~ 3 часов) улучшению эмиссионных свойств образца. Эмиссионные характеристики, измеренные при температуре около 560°C на различных этапах активирования образца, приведены на рис. 3.4.3. Из графиков можно определить, что наименьшее значение порогового электрического поля близко к 2 В/мкм. Вид характеристик в координатах Фаулера-Нордгейма приблизительно линеен.





Снижение температуры образца в процессе и после его термического активирования не приводило к утрате им эмиссионной способности, то есть активирование было необратимым процессом. Набор эмиссионных характеристик, измеренных при комнатной температуре во время перерывов в процессе активирования, приведен на рис.3.4.4. Сопоставление графиков рис. 3.4.3 и 3.4.4 показывает, что при комнатной температуре эмиссия несколько менее стабильна (разброс точек шире), при этом зависимость пороговой величины поля от температуры является слабой.

Для более четкого установления зависимости вида эмиссионных характеристик от температуры образца в момент измерения был проведен специальный эксперимент. После

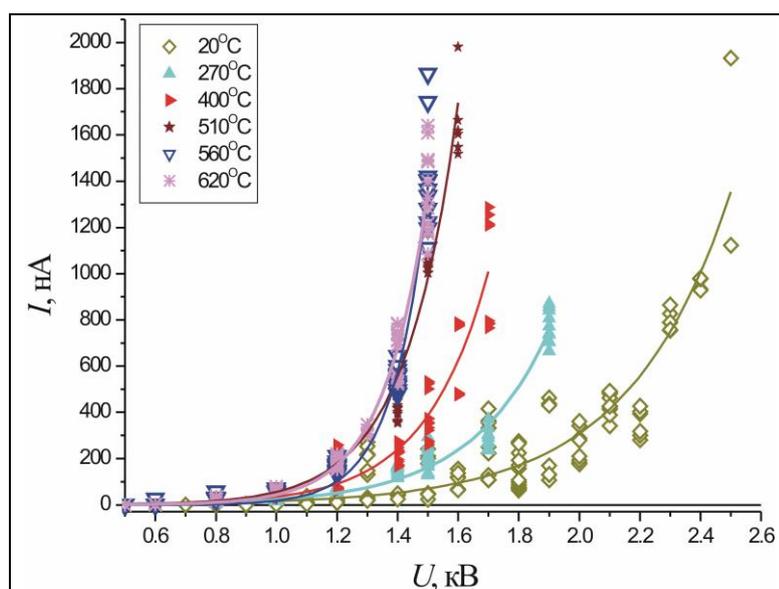


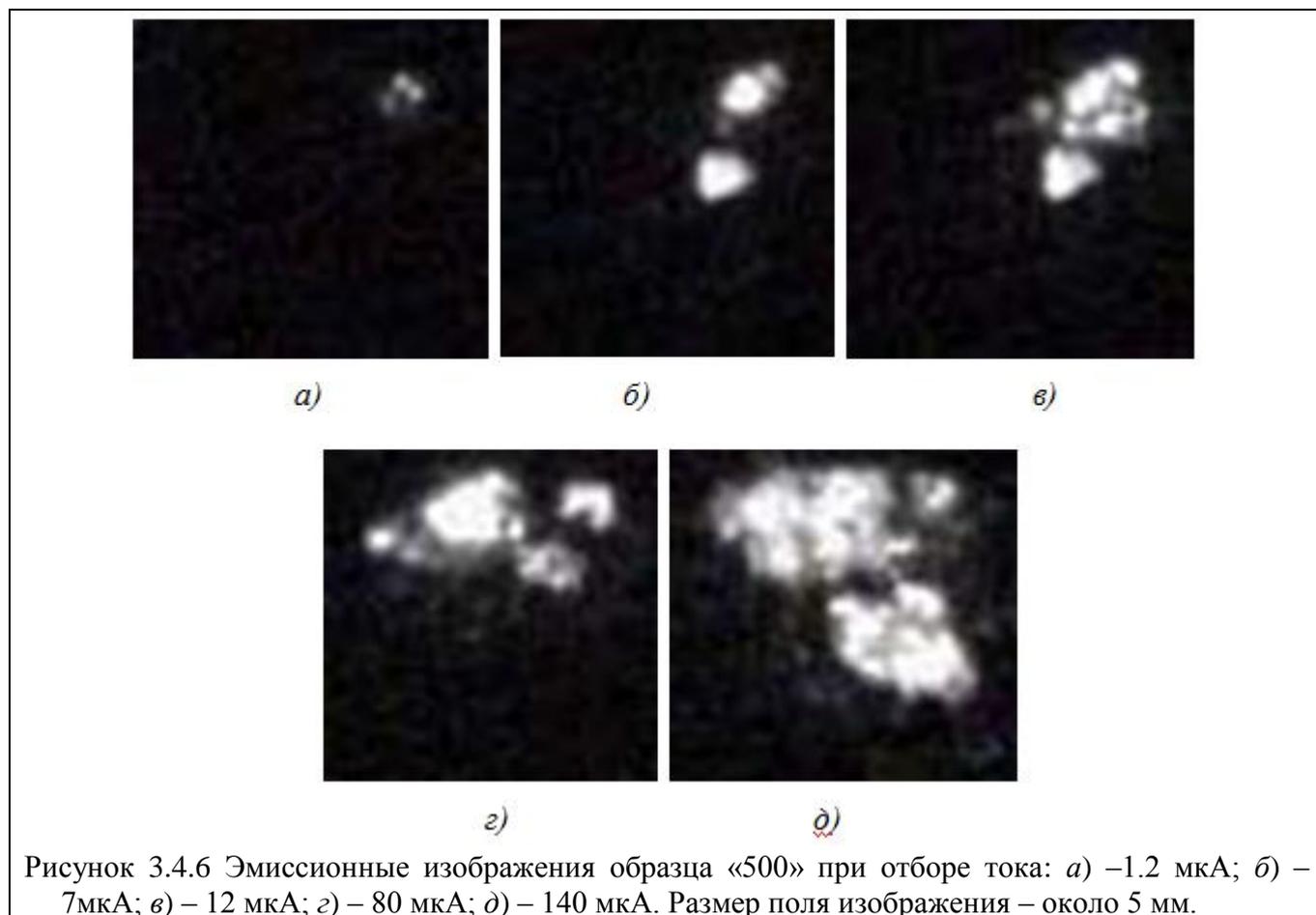
Рисунок 3.4.5. Эволюция вида эмиссионных характеристик образца «500» в состоянии наилучшего активирования при варьировании его температуры.

стабилизации эмиссионного тока (после приблизительно 3 часов суммарного времени активирования) были последовательно сняты несколько эмиссионных характеристик при ступенчато снижающейся температуре. При этом можно рассчитывать на то, что процесс активирования, даже если он не вполне закончен, при уменьшении температуры приостановится, и следовательно, все измеренные зависимости будут соответствовать

одному и тому же состоянию эмиттера. Измеренные таким образом характеристики приведены на рис. 3.4.5. Из них можно заключить, что величины порогового поля для всех значений температуры близки и составляют приблизительно 1.6 В/мкм. Кривые для температур выше 500°C практически совпадают, при уменьшении температуры ниже этой величины эмиссионный ток уменьшается. Данный эффект можно объяснить низкой степенью легирования использованной кремниевой подложки. При низких температурах ее сопротивление ограничивало величину эмиссионного тока. При нагреве образца сопротивление подложки уменьшалось, и его действие на эмиссию становилось менее существенным.

После проведения активирования при температуре 560-580°C эмиссионные свойства покрытия образца «500» стабилизировались и оставались неизменными и после его прогрева до более высоких температур.

Эмиссионные изображения (рис.3.4.6) также были достаточно стабильны и закономерно изменялись с изменением эмиссионного тока. При малых токах число эмиссионных центров было невелико. С ростом тока их количество возрастало, и ток распределялся по поверхности эмиттера более равномерно. Как известно из литературных данных [2, 90, 97, 137, 138, 115, 152, 153], такие закономерности типичны для распределенных углеродных автокатодов. Их связывают с ограничением величины тока, отбираемого с одного эмиссионного центра, не



позволяющим таким центрам (по крайней мере, некоторым из них) разрушаться из-за локального перегрева. Наши опыты показали, что указанное свойство присуще и эмиттерам исследуемого типа. Один из возможных механизмов ограничения тока отдельного центра может быть, как и в случае температурной зависимости, связан с низкой проводимостью подложки.

Переходя к описанию результатов исследований свойств образцов «600» и «700», сформированных при более высоких температурах подложки и характеризующихся большей средней толщиной слоя нанесенного углерода, можно констатировать безуспешность попыток улучшить их эмиссионные свойства путем термообработки при температурах приблизительно до 850°C. Островки и агломерации углерода этих образцов (рис. 3.4.1 *в, з*) имеют существенно большие размеры (толщину более 10 нм при поперечных размерах более 30-50 нм), чем островки на поверхности образца «500». Таким образом, подтвердилось предположение о том, что оптимальный размер углеродных островков с точки зрения их эмиссионных свойств составляет 30-40 нм для поперечного размера при толщине 3-4 нм. Частицы большего и меньшего размера, независимо от их фазового состава, в качестве центров облегченной эмиссии электронов не столь эффективны.

3.5 Обсуждение экспериментальных результатов

По итогам эмиссионных экспериментов, проведенных с безострийными наноуглеродными материалами и структурами нескольких типов, можно сформулировать несколько общих закономерностей.

- 1) Все исследованные, достаточно разнообразные, безострийные формы наноуглерода при определенных условиях обнаруживали способность к низковольтной эмиссии – при пороговых значениях напряженности поля менее 5 В/мкм. Это позволяет предположить единство реализующегося для них эмиссионного механизма.
- 2) Эмиссионная способность каждого из исследованных материалов (количественно характеризуемая, например, пороговым значением напряженности поля) изменялись при варьировании морфологии образцов. Последняя определялась как технологией изготовления материала, так и последующей эволюцией в ходе кондиционирования под действием повышенной температуры и факторов, связанных с приложенным полем и отбором тока.
- 3) Для всех исследованных видов наноуглерода наилучшими эмиссионными свойствами обладали образцы, содержавшие (заведомо или предположительно) в своем составе четко выделенные и, вероятно, электрически изолированные от соседних областей нанодомены малого размера – порядка единиц или нескольких десятков нанометров. В то же время не наблюдалось влияния на эмиссионные свойства со стороны таких морфологических

элементов, как крупные наночастицы (сотни нм), «поскуты» графена или наноконусы. Сплошные углеродные пленки (изученных видов) без выраженной структуры также не демонстрировали способности к низковольтной эмиссии.

- 4) Эмиссионные свойства образцов могли существенно улучшаться при термообработке. Оптимальная температура и время ее воздействия (300-800°C, десятки минут) коррелировали со значениями, требующимся для трансформации наноразмерных углеродных доменов из sp^3 в sp^2 форму [51-54].
- 5) Токовые характеристики исследованных образцов, как правило, демонстрировали экспоненциальное поведение для достаточно широких интервалов значений прикладываемых напряжений, чему соответствовали прямолинейные участки этих характеристик в координатах Фаулера-Нордгейма. Это подтверждает полевой характер наблюдаемой эмиссии, то есть ограничение тока процессами туннелирования электронов через потенциальные барьеры. В то же время в области больших токов на характеристиках ФН зачастую присутствовали изломы, что обычно интерпретируют как свидетельство многоступенчатости процесса эмиссии, то есть необходимости последовательного преодоления электронами нескольких барьеров.
- 6) При напряженности приложенного поля вблизи порога эмиссии число работающих центров эмиссии было мало. Токовые зависимости в припороговой области, как правило, были нестабильны, характеризовались заметным гистерезисом и имели сложный, часто немонотонный, вид. Это может свидетельствовать о переносе электронов в вакуум через пространственно локализованные области (эмиссионные центры), энергетический спектр состояний которых имеет сложную, несплошную структуру [154, 165].

Обнаруженные закономерности позволили предложить обсуждаемую ниже, общую для всех исследованных материалов, модель механизма низковольтной автоэмиссии электронов.

ГЛАВА 4. МОДЕЛЬ ЭМИССИОННОГО МЕХАНИЗМА, РЕАЛИЗУЮЩЕГОСЯ ДЛЯ БЕЗОСТРИЙНЫХ НАНОУГЛЕРОДНЫХ ЭМИССИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

4.1 Общее описание феноменологической модели [7, 9-11]

Отмеченные особенности эмиссионных свойств изученных материалов могут быть объяснены в рамках известной из публикаций двух- или многобарьерной модели (литературные данные обсуждаются в разделе 1.4) при нескольких важных дополнительных предположениях.

Согласно этой модели, облегченная эмиссия становится возможной за счет появления в приповерхностном слое эмиттера «горячих» электронов с энергиями, существенно превышающими значение энергии локального уровня Ферми и близкими к энергии максимума поверхностного потенциального барьера. (При малой плотности электронных состояний вблизи и выше уровня Ферми это же явление иногда можно трактовать и как сдвиг самого уровня Ферми и уменьшение локального значения работы выхода.) Источник свободной энергии для генерации горячих электронов появляется в связи с проникновением внешнего электрического поля в объем эмиттера, а также с существованием в нем внутренних полей, определяемых пространственной неоднородностью электронных свойств (контактными разностями потенциалов). Связь низковольтной эмиссии с проникновением внешнего поля в образец подтверждается наблюдавшимися в проведенных экспериментах худшими эмиссионными свойствами сплошных (полу-)проводящих пленок, способными экранировать объем эмиттера от внешнего электрического воздействия.

Результаты проведенных экспериментов позволяют предположить, что эмиссионные центры связаны с (полу-)проводящими наноразмерными доменами sp^2 углерода (в случае Ni-C композита – частицами никеля), электрически изолированными от окружающего их материала (или подложки). При приложении внешнего поля рассматриваемый домен поляризуется (рис. 4.1.1), что приводит к появлению разности потенциалов на зазоре, отделяющем его от

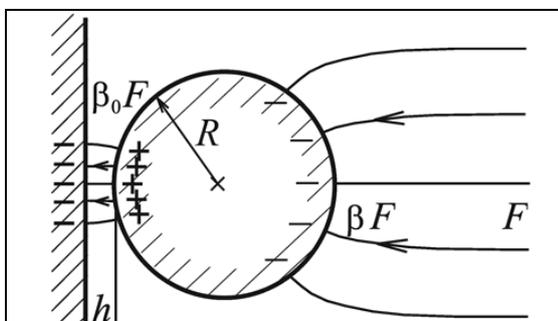
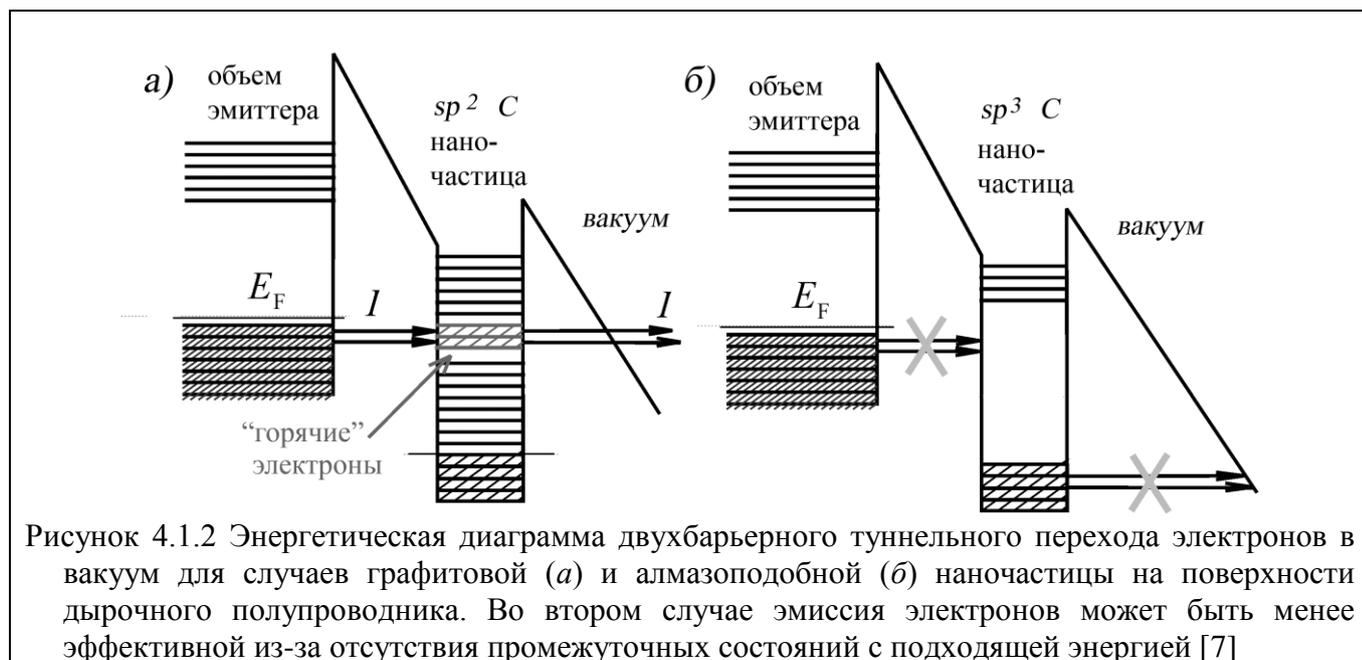


Рисунок 4.4.1 Упрощенная геометрическая модель эмиссионного центра в виде сферического домена у поверхности плоской подложки [10].

остальной части эмиттера (возможно, в дополнение к изначально имеющейся контактной разности потенциалов). Энергетические уровни электронов такого домена, включая уровень Ферми и максимум поверхностного потенциального барьера, смещаются вниз, что при определенных условиях делает возможной инжекцию в рассматриваемый домен электронов из подложки на состояния с энергией



существенно выше локального уровня Ферми (рис. 4.1.2).

Условия для такой инжекции могут быть более благоприятными в случае, когда спектр энергетических состояний электронов в эмиссионном центре является сплошным или почти сплошным (рис. 4.4.2 а), то есть для домена из углерода в sp^2 состоянии или металла. В случае домена из sp^3 углерода (не легированного в достаточной степени донорной примесью), число состояний с энергией, соответствующей уровню Ферми подложки (объема образца), будет низкой (рис. 4.4.2 б). Эти состояния будут соответствовать дефектам кристаллической структуры и поверхностям, то есть будут локальными (медленно освобождающимися от инжектированных электронов). Все это определит более низкую эффективность инжекции электронов в алмазоподобные домены, что может объяснить экспериментально наблюдавшееся улучшение эмиссионных свойств образцов в результате их термообработки, предположительно приводившей к увеличению относительной доли sp^2 углерода.

Для обеспечения низковольтной эмиссии инжектированные в эмиссионный центр электроны должны транспортироваться сквозь домен к его внешней, вакуумной, границе без существенных энергопотерь. Вопрос о возможности эффективного баллистического транспорта сквозь такие домены недостаточно изучен. В случае диэлектриков возможность транспорта горячих электронов по зоне проводимости сквозь пленки значительной толщины однозначно установлена и хорошо исследована – на ней основаны, к примеру, модели электронного транспорта и эмиссии, предлагаемые в работах [1, 96, 100, 186]. Для электронов, имеющих энергию дна зоны проводимости, вероятность энергопотерь оказывается малой из-за низкой плотности свободных состояний с меньшими энергиями. Для электронов с энергией выше дна зоны проводимости энергопотери могут компенсироваться действием электрического поля, свободно проникающего в диэлектрик. В случае проводящих пленок, для которых указанные

условия не выполняются, возможность эффективного баллистического транспорта электронов является более спорной. В частности, в эксперименте [187] баллистический транспорт горячих электронов сквозь пленку золота толщиной 20 нм хотя и наблюдался, но его эффективность не превышала 10^{-5} (при предварительной теоретической оценке $10^{-1}-10^{-3}$). Однако есть основания считать, что для наноразмерных (во всех измерениях) доменов эффективность баллистического транспорта окажется значительно выше. Согласно результатам исследований [188, 189], такая возможность может реализоваться для среды, составленной из изолированных частиц размером порядка 30 нм или менее. Время релаксации электронов в таких наночастицах очень велико (в сравнении с монокристаллом или частицами большего размера) благодаря так называемому «эффекту бутылочного горла» (“phonon bottleneck effect” [190-193]). Суть этого явления в том, что с уменьшением размера частицы уменьшается и плотность состояний в ее зоне проводимости, что приводит к появлению там энергетических зазоров, превышающих максимально возможную энергию фонона. Результатом становится многократное снижение эффективности электрон-фононного взаимодействия как основного механизма энергетических потерь электронов. Экспериментально подтверждено [194, 195], что среднее время жизни горячих носителей в нанодоменах может составлять 0.1-1 нс и более. Это более чем достаточно для их дрейфа через нанодомен к вакуумному барьеру и эмиссии.

Таким образом, предложенная модель эмиссионного механизма и структуры эмиссионного центра позволяет на качественном уровне объяснить многие из наблюдавшихся экспериментальных закономерностей низковольтной эмиссии. Однако для оценки состоятельности данной модели требуется провести и некоторые количественные оценки.

Упрощенная геометрическая модель, приведенная на рис. 4.1.1, может быть использована для оценки степени усиления электрического поля на границе эмиссионного центра, отделяющего его от остальной части эмиттера (подложки). Для проводящего незаряженного шара с радиусом R , помещенного на малом расстоянии h от проводящей плоскости, коэффициент усиления поля составит приблизительно $\beta_0 \approx R/2h$. Задавшись значениями $R = 40$ нм и $h = 0.4$ нм (типичная ширина туннельного зазора), получим $\beta_0 \approx 50$, что может оказаться достаточным для туннелирования электронов через такой зазор при приложении внешнего поля <10 В/мкм. Однако полное значение перепада потенциала между подложкой и изолированным доменом (а значит, и превышение энергии инжектированных электронов над уровнем Ферми эмиссионного центра) в такой модели не превысит десятых долей вольта, чего явно недостаточно для достижения существенного выигрыша в проницаемости потенциального барьера на вакуумной границе. Таким образом, для объяснения наблюдаемой низковольтной эмиссии требуется предложить механизм дополнительного усиления приложенного поля приблизительно на порядок величины.

В случае «объемных» наноматериалов, таких как нанопористый углерод, для объяснения природы дополнительного усиления поля можно предложить механизм, описанный ранее в [21, 101, 103, 106, 110, 113, 122, 148, 158, 173] и состоящий в формировании «каналов проводимости» из цепочек доменов, перенос электронов между которыми облегчен в силу случайности либо в результате «кондиционирования» протекающим током. (Экспериментальные данные подтверждают необходимость кондиционирования НПУ эмиттеров для достижения хороших эмиссионных свойств.) Вместе с тем для большинства исследованных в работе эмиттеров, представлявших собой тонкие пленки на кремниевых подложках, такое объяснение неприменимо. Однако в этом случае дополнительное усиление поля может быть связано с формированием в поверхностном слое подложки обедненного носителями слоя и неоднородным проникновением поля в этот слой. Данный механизм можно проиллюстрировать результатом решения электростатической задачи, представленным на рис. 4.1.3. Электрическое поле приложено вертикально к системе, содержащей полупроводниковую подложку (нижняя половина рисунка) и незаряженный проводящий островок (черная область в центре). Черными кружками изображены ионы акцепторной примеси, среднее расстояние между которыми составляет несколько десятков нанометров, что соответствует средней концентрации бора в использовавшихся нами подложках КДБ-10. Приложение внешнего поля приводит к формированию непроводящего обедненного слоя с криволинейной границей, форма которой определяется расположением ионов примеси. (При моделировании этого процесса проводимость полупроводника в каждой точке считалась функцией электрического потенциала,

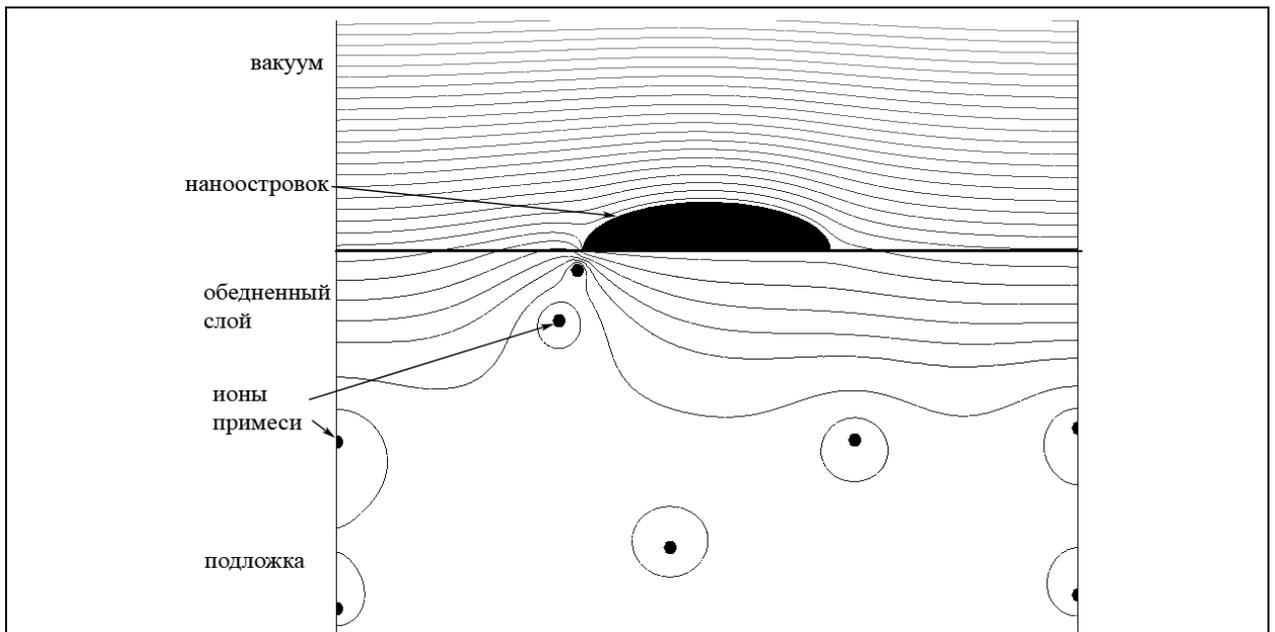


Рисунок 4.1.3 Расчетное распределение электрического поля в системе, содержащей углеродный островок на подложке с дырочной проводимостью. Тонкими линиями показаны эквипотенциальные поверхности.

таким образом, задача расчета распределения потенциала становилась самосогласованной.) В выбранной геометрии электрическое поле оказывается существенно усиленным в промежутке между островком и расположенным рядом с ним ионом. Показанное на рисунке взаимное расположение островка и ионов примеси максимально благоприятно для наблюдения искомого эффекта. Однако в реальных эмиттерах полное число углеродных островков очень велико (могло составлять несколько сотен на мкм^2), поэтому можно ожидать, что для некоторых из них реализуется именно такое, благоприятное расположение соседствующих примесных ионов, и именно такие островки станут играть роль эмиссионных центров. Кроме того, следует учитывать возможность влияния имеющихся в подложке линейных дефектов (дислокаций), выход которых на поверхность вблизи углеродных островков также может приводить к аналогичному локальному усилению поля.

Полная разность потенциалов между проводящей частью подложки и эмиссионным центром, определяющая энергию инжектируемых в последний горячих электронов, в рамках представленной на рис. 4.1.3 модели, будет равна перепаду потенциала на обедненном слое. Его средняя толщина для КДБ-10 в поле напряженностью 10 В/мкм, согласно простым оценкам (например, [35]) может существенно превышать 100 нм, а значит, и энергия горячих электронов относительно локального уровня Ферми может измеряться вольтами и быть сопоставимой с величиной работы выхода. Следует также учитывать возможность влияния локальных полей, определяемых контактной разностью потенциалов между разнородными областями, а также зарядкой островков и отдельных участков поверхности.

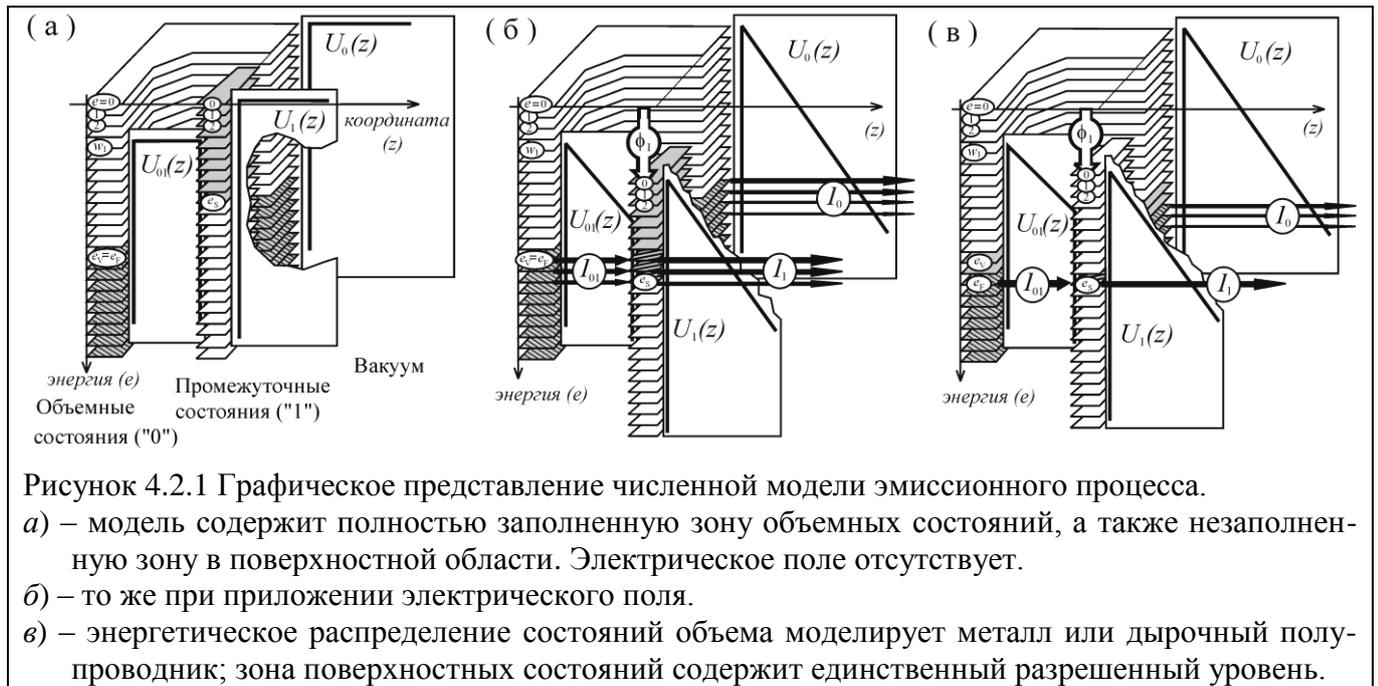
4.2 Упрощенная численная динамическая модель эмиссионного процесса [6]

Обсуждавшаяся выше качественная модель эмиссионного механизма для безострийных наноуглеродных эмиттеров послужила основой для создания предельно упрощенной численной модели, реализованной в виде компьютерной программы. Численная модель и программа использовались при интерпретации результатов исследования динамических характеристик эмиссионных процессов, исследовавшихся ранее в нашей лаборатории [4, 128]. В ходе тех экспериментов эмиссионные характеристики образцов измерялись при приложении импульсного электрического поля. Длительности фронтов импульсов поля варьировались в микросекундном и субмикросекундном диапазонах. Для многих (но не всех) из исследованных образцов наноуглерода различной природы были обнаружены сильный гистерезис эмиссионных характеристик и их существенная зависимость от скорости нарастания и спада поля. Описываемая ниже численная модель была создана для количественной интерпретации этих данных. Ее подробное описание содержится в работе [6].

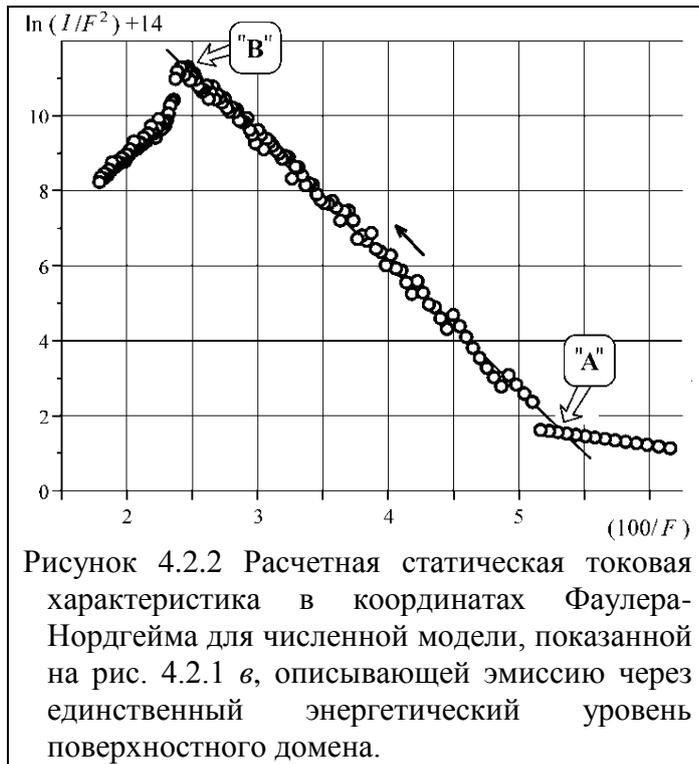
Используются основные положения качественной модели:

- 1) электроны переносятся в вакуум через промежуточные электронные состояния, связанные, например, с наноразмерным проводящим доменом, расположенным вблизи поверхности эмиттера;
- 2) размер домена достаточно велик, чтобы явления переноса электронов можно было описывать в рамках квазиклассического подхода, оперируя понятиями энергетической плотности электронных состояний и степени их заполнения;
- 3) энергия промежуточных состояний изменяется при приложении внешнего поля (учитывается проникновение поля в эмиттер), а также при изменении их заселенности (учет экранированного поля собственным зарядом поверхностного домена);
- 4) состояния объема эмиттера, поверхностного домена и вакуума отделены друг от друга потенциальными барьерами, проницаемость которых для электронов заданной энергии рассчитывается по простейшим формулам, учитывающим изменение формы барьера под действием электрического поля (например, барьер, отделяющий объем эмиттера от поверхностного домена, имеет прямоугольную форму в отсутствие полей, а при их появлении становится трапецеидальным);
- 5) значения энергии электронов, отсчитываемые от уровня Ферми объема эмиттера, остаются неизменными (исключена из рассмотрения возможность релаксации горячих электронов);
- 6) изменение заселенности состояний на каждом шаге расчета определяется туннельными токами, пропорциональными прозрачностям барьеров, а также числом свободных и заполненных состояний по обе стороны рассматриваемого барьера.

Перечисленные положения можно проиллюстрировать рисунком 4.2.1, дающим графическое представление численной модели для нескольких практически интересных случаев. Электронные энергетические уровни изображены здесь в виде "листов". Разрешенным значениям энергии соответствуют «листы» серого цвета, запрещенным – белого. Штриховкой выделены (частично) заполненные состояния. Объемная ("0") и поверхностная ("1") пространственные области разделены потенциальным барьером $U_{01}(z)$ и отделены от вакуума барьерами $U_0(z)$ и $U_1(z)$ соответственно. Вид этих потенциальных функций также приведен на рисунке. Подбирая особым образом распределения плотности разрешенных и изначально заполненных состояний для каждого значения энергии, можно моделировать электронные свойства объема и поверхностного домена в соответствии с характеристиками конкретного вида нанотрубчатого эмиттера.



Проведенное тестирование численной модели (компьютерной программы) показало, что даже при простейших предположениях о спектре энергетических состояний поверхностного домена модель позволяет правдоподобно описывать многократно наблюдавшиеся в экспериментах отклонения статических эмиссионных характеристик от линейности в координатах Фаулера-Нордгейма. В частности, на рис. 4.2.2 представлена расчетная эмиссионная характеристика для случая с единственным разрешенным энергетическим состоянием для поверхностного домена; ее графическое представление дается рисунком 4.2.1 в. Такое распределение плотности электронных состояний имитирует разреженный спектр двумерных атомных слоев, «квантовых колодцев», адсорбированных молекул или иных структурных элементов с пониженной размерностью, обсуждавшихся в моделях [92, 97, 118, 119, 145, 147, 154, 164, 165]. Представленная расчетная эмиссионная характеристика в координатах ФН составлена прямолинейными участками, разделенными двумя изломами (на графике обозначены символами «А» и «В»). Точке "А" здесь соответствует переход от преимущественной эмиссии электронов с объемных состояний (ток I_0 на рис. 4.2.1 в) к преобладанию эмиссии через поверхностный домен (I_1), происходящий при увеличении приложенного поля F сверх некоторого значения. Меньшая скорость нарастания тока I_0 с ростом F в рассмотренном случае связана с заданием большего коэффициента усиления поля для участков эмиттера, где возможен прямой переход электронов с объемных состояний в вакуум – ведь угол наклона характеристики обратно пропорционален коэффициенту усиления поля. На практике такое соотношение параметров может реализоваться, например, при наличии на поверхности эмиттера небольшого количества выступающих волокон, нанотрубок и т.п., наблюдавшихся авторами [36, 97, 118, 120, 126, 153, 159] и других работ. Более высокий

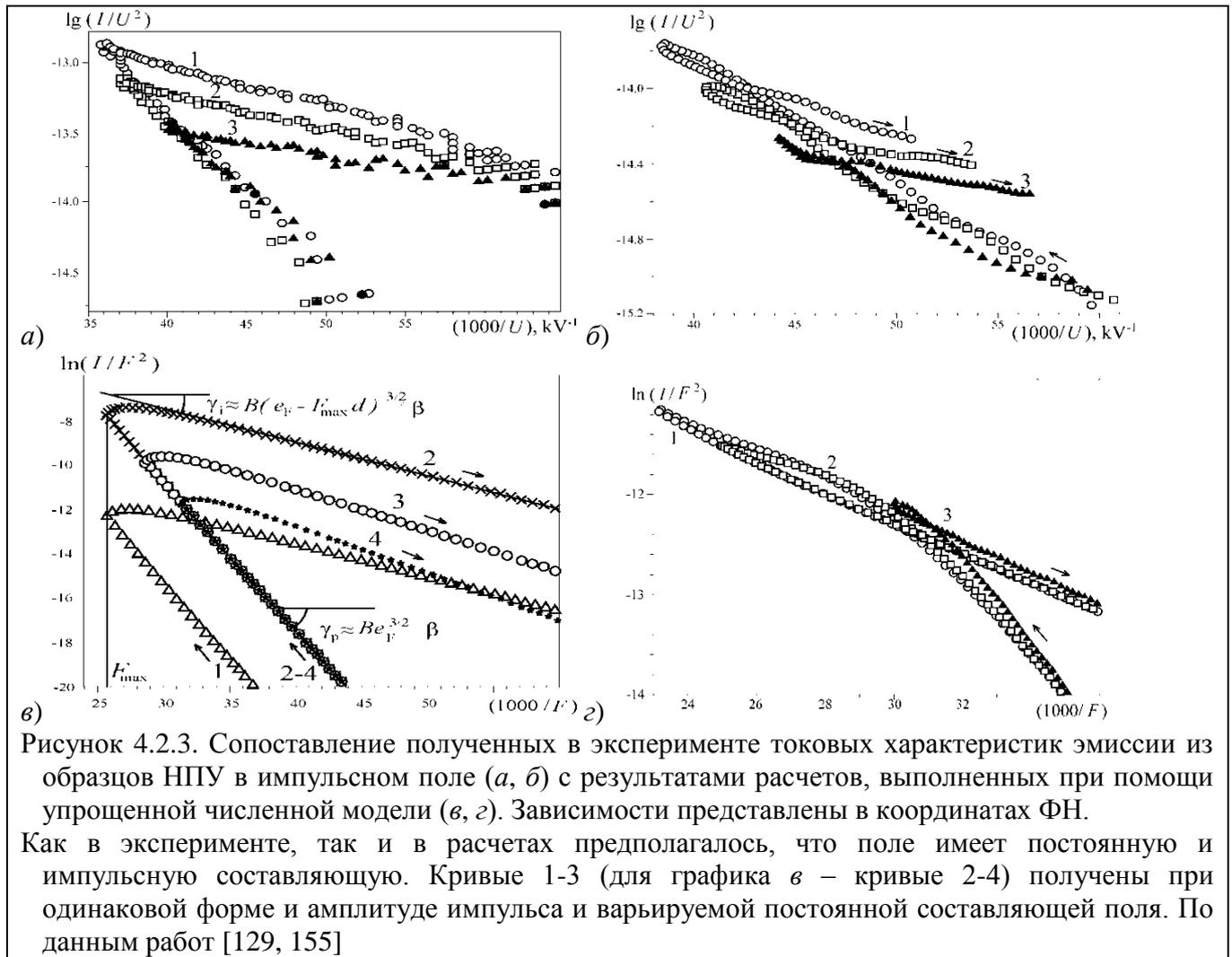


коэффициент усиления поля обуславливает более слабую зависимость тока из таких острых элементов от приложенного поля, и, начиная с некоторого момента, ток с более «плоских» участков начинает преобладать.

Второй излом представленной на рис.4.2.2 расчетной токовой характеристики (точка "В") в данной модели соответствует переходу от ограничения тока эмиссии внешним, вакуумным, барьером к его ограничению интерфейсным барьером, отделяющим поверхностный домен от объема. При достижении определенной

напряженности приложенного поля энергия единственного разрешенного (в модели рис. 4.2.2) уровня поверхностного домена оказывается ниже энергии самого высшего из заполненных объемных состояний («уровня Ферми», если считать проводимость объема металлической). Инжекция электронов в домен становится возможной только с объемных состояний с более низкой энергией. Однако для таких электронов прозрачность интерфейсного барьера понижена, что приводит к уменьшению тока инжекции. В результате, после точки излома «В» на эмиссионной характеристике наблюдается участок с «отрицательным дифференциальным сопротивлением», подобный описанным в литературных источниках [154, 165] и зарегистрированным в наших собственных экспериментах.

Таким образом, тестирование численной модели, проведенное для статического режима эмиссии электронов, продемонстрировало, что, несмотря на всю упрощенность, она способна описывать весьма сложное поведение эмиссионных характеристик, по степени и характеру отклонения от предсказаний классической теории ФН соответствующее поведению экспериментально измерявшихся токовых зависимостей для нанокремниевых эмиттеров. Поэтому данная численная модель была использована для решения более сложной задачи – моделирования эмиссии в импульсных полях и для интерпретации экспериментальных данных нашей научной группы, опубликованных в работах [4, 128]. Эти исследования, связанные с практическим применением описанной модели и реализующей ее компьютерной программы, проводились другими членами группы и выходит за рамки данной диссертационной работы. Хочется лишь отметить, что применение данной модели дало позитивные результаты. Были получены описанные в статье [155] расчетные импульсные токовые характеристики эмиссии,



вид и глубина гистерезиса которых соответствуют наблюдавшимся в эксперименте (рис. 4.2.3). Характер изменения токовых характеристик при варьировании параметров импульса поля (амплитуда, время нарастания и спада и т.д.) также соответствовал экспериментальным данным. Таким образом, можно утверждать, что представленная здесь упрощенная численная модель эмиссионного процесса продемонстрировала свою работоспособность. Это может служить подтверждением релевантности и для предложенной выше качественной феноменологической модели эмиссионного механизма.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- 1) Низковольтная полевая эмиссия наблюдалась для всех исследованных безострийных форм наноуглерода при пороговых значениях напряженности электрического поля менее 5 В/мкм, что позволяет предположить единство реализующегося для них эмиссионного механизма.
- 2) Эмиссионные свойства образцов существенно улучшаются при термополевой обработке: выдержке при повышенной температуре с отбором или без отбора тока полевой эмиссии. Оптимальная температура и время ее воздействия (300-800°C, десятки минут) коррелировали со значениями, которые требуются для трансформации наноразмерных углеродных доменов из sp^3 - в sp^2 -форму.
- 3) Эмиссионная способность каждого из исследованных материалов (количественно характеризуемая, например, пороговым значением напряженности поля), определяется морфологией образцов. Последняя зависит как от технологии изготовления материала, так и от последующей эволюции в ходе термополевого активирования.
- 4) Подтвержден туннельный характер наблюдаемой эмиссии: токовые характеристики демонстрировали экспоненциальное поведение, чему соответствовали прямолинейные участки этих характеристик в координатах Фаулера-Нордгейма (ФН). В то же время, в области больших токов на характеристиках ФН зачастую присутствовали изломы, что обычно интерпретируют как свидетельство многоступенчатости процесса эмиссии, то есть необходимости последовательного преодоления электронами нескольких барьеров.
- 5) Из всех исследованных видов наноуглерода наилучшими эмиссионными свойствами обладали образцы, содержавшие (заведомо или предположительно) в своем составе четко выделенные и, вероятно, электрически изолированные от соседних областей нанодомены малого размера – порядка единиц или нескольких десятков нанометров. В то же время не наблюдалось влияния на эмиссионные свойства со стороны таких морфологических элементов, как крупные наночастицы (сотни нм), «лоскуты» графена или наноконусы. Сплошные углеродные пленки без выраженной структуры также не обнаруживали способности к низковольтной эмиссии.
- 6) Выявленные в ходе работы экспериментальные закономерности находят единое объяснение в рамках разработанной феноменологической модели механизма низковольтной полевой эмиссии из безострийных наноуглеродных структур.
- 7) Созданная на основании феноменологической модели упрощенная численная модель низковольтной полевой эмиссии позволяет адекватно описывать и количественно интерпретировать известные из литературы закономерности гистерезиса токовых эмиссионных характеристик наноуглеродных материалов в импульсных полях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xu, N.S. Novel cold cathode materials and applications [Text] / N.S. Xu, S. Ejaz Huq // *Materials Science and Engineering R: Reports*. – 2005. – Vol. 48, No 2-5. – P. 47-189.
2. Obraztsov, A.N. Vacuum electronic applications of nano-carbon materials [Text] / A.N. Obraztsov // In: *Nanoengineered Nanofibrous Materials*, ed. By S. Guceri et al. – 2004, Kluwer Acad. Publ., the Netherlands. – P. 327-338.
3. Елецкий, А.В. Холодные полевые эмиттеры на основе углеродных нанотрубок [Текст] / А.В. Елецкий, // *УФН*. – 2010. – Т. 180, Вып.9. – С. 897-930.
4. Архипов, А.В. Гистерезис импульсных характеристик автоэлектронной эмиссии с наноуглеродных пленок [Текст] / А.В. Архипов, М.В. Мишин, Г.Г. Соминский, И.В. Парыгин // *ЖТФ*. – 2005. – Т. 75, Вып. 10. – С. 104-110.
5. Krel, S.I. Field-induced electron emission from graphitic nano-island films at silicon substrates [Text] / S.I. Krel, A.V. Arkhipov, P.G. Gabdullin, M.V. Mishin, A.L. Shakhmin, S.K. Gordeev, S.B. Korchagina // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. – 2012. – Vol. 20, No 4-7. – P. 468-472.
6. Крель, С.И. Простая модель облегченной полевой эмиссии электронов из наноматериалов [Текст] / С.И. Крель, А.В. Архипов // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки*. – 2012. – Вып. 1. – С. 74-81.
7. Крель, С.И. Роль наночастиц в полевой эмиссии электронов из углеродных материалов [Текст] / С.И. Крель, А.В. Архипов, Н. М. Гнучев // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки*. – 2012. – Вып. 4 (158). – С. 98–103.
8. Krel, S.I. Correlations in field electron emission current from local spots at nano-porous carbon films [Text] / S.I. Krel, A.V. Arkhipov, M.V. Mishin, A.A. Uvarov // *St. Petersburg State Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics*. – 2013. – No 4-2 (182). – P. 123-128.
9. Krel, S.I. Field electron emission from a nickel-carbon nanocomposite [Text] / S.I. Krel, V.S. Protopopova, M.V. Mishin, A.V. Arkhipov, P.G. Gabdullin // *Nanosystems: physics, chemistry mathematics*. – 2014. – Vol. 5, No 1. P. 178-185.
10. Krel, S. Field-induced electron emission from nanoporous carbons [Text] / S. Krel, A. Arkhipov, S. Davydov, P. Gabdullin, N. Gnuchev, A. Kravchik // *Journal of Nanomaterials*. – 2014. – Vol. 2014. – 190232.
11. Крель, С.И. Низковольтная автоэлектронная эмиссия из углеродных пленок, полученных методом магнетронного распыления [Текст] / С.И. Крель, А.В. Архипов, П.Г. Габдуллин, Н.М. Гнучев, А.Ю. Емельянов // *Письма в ЖТФ*. – 2014. – Т. 40, Вып. 23. – С. 58–66.

12. Крель, С.И. Полевая эмиссия различных видов нанопористого углерода / С.И. Крель, А.В. Архипов, П.Г. Габдуллин, Н.М. Гнучев, С.Н. Давыдов, Б.А. Логинов // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. – 2015. – Вып. 1(213). – С. 77-92.
13. Крель, С.И. Исследование образцов автоэммиттеров с помощью атомно-силового микроскопа [Текст] / С.И. Крель, А.В. Архипов // Материалы международной научно-практической конференции, часть IX. – Санкт-Петербург, 2009. – С. 117-118.
14. Крель, С.И. Исследование облегченной полевой эмиссии электронов из тонких пленок на кремнии [Текст] / С.И. Крель, А.В. Архипов // Сборник тезисов докладов всероссийского конгресса молодых ученых. – Санкт-Петербург, 2012. Вып. 2. – С. 391-392.
15. Krel, S.I. Preparation and characterization of Ni carbon nanocomposite thin films [Text] / S.I. Krel, O.A. Podsvirov, A.I. Titov, A.Ya. Vinogradov, M.V. Mishin, V.S. Protopopova, V.S. Belyakov, A.V. Arkhipov, P.G. Gabdullin, N.N. Karasev, P.A. Karaseov // International Conference on Ion-Surface Interactions – Yaroslavl, 2013.
16. Krel, S.I. Investigation of low-aspect-ratio carbonic field-emission nanostructures [Text] / S.I. Krel // Conference-School for Young Scientists “Advanced Carbon Nanostructures and methods of Their Diagnostics” CSYS’213. – Saint-Petersburg, July 01–05, 2013. – P. 37.
17. Крель, С.И. Автоэлектронная эмиссия из безострийных наноструктур [Текст] / С.И. Крель, А.В. Архипов, Н.М. Гнучев // Материалы работ молодежной научной конференции – Санкт-Петербург, СПбГПУ, 23-24 мая 2013. – С. 164.
18. Krel, S.I. Field electron emission from a nickel-carbon nanocomposite [Text] / S.I. Krel, V.S. Protopopova, M.V. Mishin, A.V. Arkhipov, P.G. Gabdullin // International Conference “Advanced Carbon NanoStructures” – Saint-Petersburg, July 01–05, 2013. – P. 37.
19. Хайманн, Р.Б. Аллотропия углерода [Текст] / Р.Б.Хайманн, С.Е.Евсюков // Природа. – 2003. – Вып. 8. – С. 66–72.
20. Robertson, J. Amorphous carbon cathodes for field emission display [Текст] / J. Robertson // Thin Solid Films. – 1997. – Vol. 296, No 1-2. – P. 61–65.
21. Carey, J.D. Engineering the next generation of large-area displays: prospects and pitfalls [Text] / J.D. Carey // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. – 2003. –Vol. 361. – P. 2891-2907.
22. Singh, V. Graphene based materials: Past, present and future [Text] / V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, S. Seal // Progress in Materials Science. – 2011. – Vol. 56. – P. 1178-1271.
23. Usachov, D.Yu. Carbon phases on nickel surfaces [Text] / D.Yu. Usachov, V.K. Adamchuk, A.M. Dobrotvorskii, A.M. Shikin, A.Yu. Varykhalov, O. Rader // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2010. – Vol. 74, No 1. – P. 24-27.

24. Kopylov, P.G. Hopping conductivity in polycrystalline diamond films [Text] / P.G. Kopylov, A.M. Lotonov, I.A. Apolonskaya, A.N. Obraztsov // Moscow University Physics Bulletin. – 2009. – Vol. 64, No 2. – P. 161-165.
25. Okotrub, A.V. Electronic state of nanodiamond/graphite interfaces [Text] / A.V. Okotrub, L.G. Bulusheva, V.L. Kuznetsov, A.V. Gusel'nikov, A.L. Chuvilin // Applied Physics A: Materials Science & Processing. – 2005. – N 2. – P. 393-398.
26. Дементьев, А.П. Химическое состояние атомов углерода на поверхности наноалмазных частиц [Текст] / А.П. Дементьев, К.И. Маслаков // ФТТ. – 2004. – Т. 46, Вып. 4. – С. 662-664.
27. Кулакова, И.И. Химия поверхности наноалмазов [Текст] / И.И. Кулакова // ФТТ. – 2004. – Т. 46, Вып. 4. – С. 621-628.
28. Davidson, J.L. Diamond as an active sensor material [Text] / J.L. Davidson, W.P. Kang, Y. Gurbuz, K.C. Holmes, L.G. Davis, A. Wisitsora-at, D.V. Kerns, R.L. Eidson, T. Henderson // Diam. Relat. Mater. – 1999. – Vol. 8. – P. 1741-1747.
29. Robertson, J. Hard amorphous (diamond-like) carbons [Text] / J. Robertson // Prog. Solid St. Chem. – 1991. – Vol. 21. – P. 199-333.
30. Долматов, В.Ю. Детонационные наноалмазы. Получение, свойства, применение [Текст] / В.Ю. Долматов – СПб.: НПО «Профессионал», 2011. – 536 с.
31. Фурсей, Г.Н. Низкопороговая автоэлектронная эмиссия из углеродных нанокластеров, полученных методом холодной деструкции графита [Текст] / Г.Н. Фурсей, В.И. Петрик, Д.В. Новиков // ЖТФ. – 2009. – Т. 79, Вып. 7. – С. 122-126.
32. Hernandez, Y. Graphene and its synthesis [Text] / Y. Hernandez, S. Pang, X. Feng, K. Mullen // In: Polymer Science: A Comprehensive Reference, Vol. 8: Polymers for Advanced Functional Materials. – 2012. – P. 415-438.
33. Семенов, А.П. Тонкие пленки углерода. II Стоение и свойства. [Текст] / А.П. Семенов, А.Ф. Белянин, И.А. Семенова, П.В. Пащенко, Ю.А. Барнаков // ЖТФ. – 2004. – Т. 74, Вып.5. – С.101-104.
34. Railkar, T.A. A critical review of chemical vapor-deposited (CVD) diamond for electronic applications [Text] / T.A. Railkar, W.P. Kenq, H. Windischmann, A.P. Malshe, H.A. Neseem, J.L. Devidson, W.D. Brown // Crit. Rev. Solid State Mat. Sci. – 2000. – Vol. 25, No 3. – P. 163-277.
35. Яфаров, Р.К. Получение наноалмазных композиционных материалов в плазме микроволнового газового разряда низкого давления [Текст] / Р.К. Яфаров // ЖТФ. – 2006. – Т.76, Вып.1. – С. 42–48.

36. Evlashin, S.A. Emission properties of carbon nanowalls on porous silicon [Text] / S.A. Evlashin, Y.A. Mankelevich, V.V. Borisov, A.A. Pilevskii, A.S. Stepanov, V.A. Krivchenko, N.V. Suetin, A.T. Rakhimov // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 2012. – Vol. 30. – 021801.
37. Gulyaev, Yu.V. Fundamental and applied directions of field emission electronics using nanocluster carbon materials [Text] / Yu.V. Gulyaev, N.I. Sinitsyn, G.V. Torgashov, S.G. Saveliev // *Appl. Surf. Sci.* – 2003. – Vol. 215, No 1-4. – P.141-148.
38. Hoffman, E.N. Synthesis of carbide-derived carbon by chlorination of Ti_2AlC [Text] / E.N. Hoffman, G. Yushin, M.W. Barsoum, Y. Gogotsi // *Chem. Mater.* – 2005. – Vol. 17. – P. 2317-2322.
39. Вейнгер, А.И. Электрофизические исследования нанопористых углеродных материалов, приготовленных из порошков карбида кремния [Текст] / А.И. Вейнгер, Б.Д. Шанина, А.М. Данишевский, В.В. Попов, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская // *ФТТ.* – 2003. – Т. 45, Вып. 6. – С. 1141-1150.
40. Smorgonskaya, E. X-ray and HRTEM structural studies of bulk nanoporous carbon materials produced from carbides [Text] / E. Smorgonskaya, R. Kyutt, A. Danishevskii, C. Jardin, R. Meaudre, O. Marty, S. Gordeev, A. Grechinskaya // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2002. – Vol. 299-302, Pt. 2. – P. 810-814.
41. Kravchik, A.E. Structure of nanoporous carbon produced from boron carbide [Text] / A.E. Kravchik, Ju.A. Kukushkina, V.V. Sokolov, G.F. Tereshchenko // *Carbon.* – 2006. – Vol. 44. – P. 3263-3268.
42. Кравчик, А.Е. Структура нанопористого углерода, полученного из карбида и карбонитрида титана [Текст] / А.Е. Кравчик, Ю.А. Кукушкина, В.В. Соколов, Г.Ф. Терещенко, Е.А. Устинов // *Журнал прикладной химии.* – 2008. – Т. 81, Вып. 10. – С. 1605-1612.
43. Лейченко, А. Наноструктурные углеродные материалы в катодолюминисцентных источниках света [Текст] / А. Лейченко, Е. Шешин, А. Щука // *Электроника: Наука, технология, бизнес.* – 2007. – Вып. 6. – С. 94-101.
44. Bonard, J.-M. Carbon nanotube films as electron field emitters [Text] / J.-M. Bonard, M. Croci, C. Klinke, R. Kurt, O. Noury, N. Weiss // *Carbon.* – 2002. – Vol. 40, No 10. – P. 1715-1728.
45. Baylor, L.R. Field emission from isolated individual vertically aligned carbon nanocones [Text] / L.R. Baylor, V.I. Merkulov, E.D. Ellis, M.A. Guillorn, D.H. Lowndes, A.V. Melechko, M.L. Simpson, J.H. Whealton // *J. Appl. Phys.* – 2002. – Vol. 91, No 7. – P. 4602-4606.
46. Nose, K. Electron field emission from undoped polycrystalline diamond particles synthesized by microwave-plasma chemical vapor deposition [Text] / K. Nose, R. Fujita, M. Kamiko, Y. Mitsuda // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 2012. – Vol. 30. – 011204.

47. Cheng, H. Modification on the microstructure of ultrananocrystalline diamond films for enhancing their electron field emission properties via a two-step microwave plasma enhanced chemical vapor deposition process [Text] / H. Cheng, C. Horng, H. Chiang, H. Chen, I. Lin // J. Phys. Chem. – 2011. – Vol. 115. – P. 13894-13900.
48. Matsubara, E.Y. Composite electrode of carbon nanotubes and vitreous carbon for electron field emission [Text] / E.Y. Matsubara, J.M. Rosolen, S.R.P. Silva // J. Appl. Phys. – 2008. – Vol. 104, No 5. – 054303.
49. Varshney, D. Free standing graphene-diamond hybrid films and their electron emission properties [Text] / D. Varshney, C.V. Rao, M.J.-F. Guinel, Y. Ishikawa, B.R. Weiner, G. Morell // J. Appl. Phys. – 2011. – Vol. 110, No 4. – 044324.
50. Arkhipov, A.V. Nanodiamond composite as a material for cold electron emitters [Text] / A.V. Arkhipov, S.K. Gordeev, S.B. Korchagina, G.G. Sominski, A.A Uvarov // J. Phys.: Conf. Ser. – 2008. – Vol. 100. – 072047.
51. Enoki, T. Diamond-to-graphite conversion in nanodiamond and electronic properties of nanodiamond-derived carbon system [Text] / T. Enoki // ФТТ. – 2004. – Т. 46, Вып. 4. – С. 635-640.
52. Okotrub, A.V. Field emission from products of nanodiamond annealing [Text] / A.V. Okotrub, L.G. Bulusheva, A.V. Gusel'nikov, V.L. Kuznetsov, Yu.V. Butenko // Carbon. – 2004. – Vol. 42, No 5-6. – P. 1099-1102.
53. Huang, P.-C. The induction of a graphite-like phase on diamond films by a Fe-coating/post-annealing process to improve their electron field emission properties [Text] / P.C. Huang, W.-C. Shih, H.-C. Chen, I-N. Lin // J. Appl. Phys. – 2011. – Vol. 109, No 8. – 084309.
54. Bogdanov, K. Annealing-induced structural changes of carbon onions: High-resolution transmission electron microscopy and Raman studies [Text] / K. Bogdanov, A. Fedorov, V. Osipov, T. Enoki, K. Takai, T. Hayashi, V. Ermakov, S. Moshkalev, A. Baranov // Carbon. – 2014. – Vol. 73. – P. 78-86.
55. Joseph, P.T. Field emission enhancement in nitrogen-ion-implanted ultrananocrystalline diamond films [Text] / P.T. Joseph, N.H. Tai, C.Y. Lee, H. Niu, W.F. Pong, I.N. Lin // J. Appl. Phys. – 2008. – Vol. 103, No 4. – 043720.
56. Teng, K.-Y. Microstructure evolution and the modification of the electron field emission properties of diamond films by gigaelectron volt Au-ion irradiation [Text] / K.-Y. Teng, H.-C. Chen, C.-Y. Tang, B. Sundaravel, S. Amirthapandian, I-N. Lin // AIP Advances. – 2011. – Vol. 1, No 4. – 042108.
57. Карасёв, П.А. Влияние ионной бомбардировки на фазовый состав и механические свойства алмазоподобных пленок [Текст] / П.А. Карасёв, О.А. Подсвиров, А.И. Титов,

- К.В. Карабешкин, А.Я. Виноградов, В.С. Беляков, А.В. Архипов, Л.М. Никулина, А.Л. Шахмин, Е.Н. Шубина, Н.Н. Карасёв // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2014. – Вып. 1. – С. 49-53.
58. Naramoto, H. Allotropic conversion of carbon-related films by using energy beams [Text] / H. Naramoto, X. Zhu, Y. Xu, K. Narumi, J. Vacik, S. Yamamoto, K. Miyashita // ФТТ. – 2002. – Т. 44, Вып. 4. – С. 643-648.
59. Gordeev, S.K. On the stability of small-sized nanodiamonds [Text] / S.K. Gordeev, S.B. Korchagina // Journal of Superhard Materials. – 2007. – Vol. 29, No 2. – P. 124-125.
60. Zhang, Y.B. Microstructure effect on field emission from tetrahedral amorphous carbon films annealed in nitrogen and acetylene ambient [Text] / Y.B. Zhang, S.P. Lau, L. Huang, Z. Sun, B.K. Tay // Diam. Relat. Mater. – 2004. – Vol. 13. – P. 133-138.
61. Ganesh, P. Formation, characterization, and dynamics of onion-like carbon structures for electrical energy storage from nanodiamonds using reactive force fields [Text] / P. Ganesh, P.R.C. Kent, V. Mochalin // J. Appl. Phys. – 2011. – Vol. 110, No 7. – 073506.
62. Беляев, С.П. Электрофизические свойства углеродных нанокompозитов на основе наноалмазов, облученных быстрыми нейтронами [Текст] / С.П. Беляев, С.К. Гордеев, В.А. Чеканов, Р.Ф. Коноплева, И.В. Голосовский, С.Б. Корчагина, И.А. Денисов, П.И. Белобров // ФТТ. – 2014. – Т. 56, Вып. 1. – С. 1-14.
63. Filip, L.D. Ring-shaped images as a result of nonuniform field emission from capped carbon nanotubes / L.D. Filip, D. Nicolaescu, M. Tanemura, S. Kanemaru, J. Itoh // J. Vac. Sci. Technol. B. – 2005. – Vol. 23, N 2. – P. 649-656.
64. Liang, S.D. Intrinsic energy spectrum in field emission of carbon nanotubes [Text] / S.D. Liang, N.Y. Huang, L. Chen, S.Z. Deng, N.S. Xu // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 73, No 24. – 245301.
65. Fursey, G.N., The field emission from carbon nanotubes [Text] / G.N. Fursey, D.V. Novikov, G.A. Dyuzhev, A.V. Kocheryzhenkov, P.O. Vassiliev // Appl. Surf. Sci. – 2003. – Vol. 215, No 1-4. – P.135-140.
66. Lee, K. Origin of enhanced field emission characteristics postplasma treatment of multiwalled carbon nanotube array [Text] / K. Lee, S.C. Lim, Y.C. Choi, Y.H. Lee // Appl. Phys. Lett. – 2008. – Vol. 93, No 6. – 063101.
67. Che, R.C. Electron side-emission from corrugated CN_x nanotubes [Text] / R.C. Che, L.M. Peng, M.S. Wang // Appl. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 85, No 20. – P. 4753-4755.
68. Jarvis, D.J. Resonant tunneling and extreme brightness from diamond field emitters and carbon nanotubes [Text] / J.D. Jarvis, H.L. Andrews, B. Ivanov, C.L. Stewart, N. de Jonge, E.C. Heeres, W.-P. Kang, Y.-M. Wong, J.L. Davidson, C.A. Brau // J. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 108, No 9. – 094322.

69. Окотруб, А.В. Влияние очистки на электронную структуру и автоэмиссионные свойства углеродного материала, содержащего однослойные нанотрубки [Текст] / А.В. Окотруб, Л.Г. Булушева, А.В. Гусельников // ЖЭТФ. – 2004. – Т. 126, Вып. 6. – С. 1425–1434.
70. Li Tolt, Z. Carbon nanotube cold cathodes for application in low current x-ray tubes [Text] / Z. Li Tolt, C. McKenzie, R. Espinosa, S. Snyder, M. Munson // J. Vac. Sci. Technol. B. – 2008. – Vol. 26, No 2. – P. 706-710.
71. Дюбуа, Б.Ч. Современные эффективные катоды (К истории их создания на ФГУП "НПП "Исток") [Текст] / Б.Ч. Дюбуа, А.Н. Королёв // Электронная техника. Серия 1: СВЧ-техника. – 2011. – Вып. 1. – С. 5-24.
72. Wei, Y. Stability of carbon nanotubes under electric field studied by scanning electron microscopy [Text] / Y. Wei, C. Xie, K.A. Dean, B.F. Coll // Appl. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 79, No 27. – P. 4527-4529.
73. Bonard, J.-M. Degradation and failure of carbon nanotube field emitters [Text] / J.-M. Bonard, C. Klinke, K.A. Dean, B.F. Coll // Phys. Rev. B. – 2003. – Vol. 67, No 11. – 115406.
74. Bocharov, G.S. Degradation of a CNT-based field emission cathode due to ion sputtering [Text] / G.S. Bocharov, A.V. Eletsii // Fuller. Nanotub. Car. N. – 2012. – Vol. 20. – P. 444-450.
75. Huang, Y. Correlation between carbon–oxygen atomic ratio and field emission performance of few-layer reduced graphite oxide [Text] / Y. Huang, W. Wang, J. She, Z. Li, S. Deng, // Carbon. – 2012. – Vol. 50. – P. 2657–2665.
76. Wu, Z.-S. Field emission of single-layer graphene films prepared by electrophoretic deposition [Text] / Z.-S. Wu, S. Pei, W. Ren, D. Tang, L. Gao, B. Liu, F. Li, C. Liu, H.-M. Cheng // Adv. Mater. – 2009. – Vol. 21, No 17. – P. 1756–1760.
77. Liu, J. Improved field emission property of graphene paper by plasma treatment [Text] / J. Liu, B. Zeng, Z. Wu, J. Zhu, X. Liu // Appl. Phys. Lett. – 2010. – Vol. 97, No 3. – 033109.
78. Qi, J.L. Ar plasma treatment on few layer graphene sheets for enhancing their field emission properties [Text] / J.L. Qi, X. Wang, W.T. Zheng, H.W. Tian, C.Q. Hu, Y.S. Peng, // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2010. – Vol. 43, No 5. – 055302.
79. Pandey, S. Improved electron field emission from morphologically disordered monolayer grapheme [Text] / S. Pandey, P. Rai, S. Patole, F. Gunes, G.-D. Kwon, J.-B. Yoo, P. Nikolaev, S. Arepalli // Appl. Phys. Lett. – 2012. – Vol. 100, No 4. – 043104.
80. Malesevic, A. Field emission from vertically aligned few-layer graphene [Text] / A. Malesevic, R. Kemps, A. Vanhulsel, M.P. Chowdhury, A. Volodin, C. Van Haesendonck // J. Appl. Phys. – 2008. – Vol. 104, No 8. – 084301.

81. Palnitkar, U.A. Remarkably low turn-on field emission in undoped, nitrogen-doped, and boron-doped graphene [Text] / U.A. Palnitkar, R.V. Kashid, M.A. More, D.S. Joag, L.S. Panchakarla, C.N.R. Rao // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 97, N 6. – 063102.
82. Liu, J. Ultra low field electron emission of graphene exfoliated from carbon cloth [Text] / J. Liu, B. Zeng, X. Wang, J. Zhu, Y. Fan // *Appl. Phys. Lett.* – 2012 – Vol. 101, No 15. – 153104.
83. Wei, X. Electron emission from individual graphene nanoribbons driven by internal electric field [Text] / X. Wei, Y. Bando, D. Golberg // *ACS Nano.* – 2012. – Vol. 6, No 1. – P. 705-711.
84. Takeuchi, W. Electron field emission enhancement of carbon nanowalls by plasma surface nitridation [Text] / W. Takeuchi, H. Kondo, T. Obayashi, M. Hiramatsu, M. Hori // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – Vol. 98, No 12. – 123107.
85. Baskin, L.M. General features of field emission from semiconductors [Text] / L.M. Baskin, O.I. Lvov, G.N. Fursey // *Phys. Status Solidi B.* – 1971. – Vol. 47, No 1. – P. 49-62.
86. Суздальцев, С.Ю. Исследования автоэмиссионного диода с тангенциальным токоотбором из тонкопленочного наноалмазграфитового эмиттера [Текст] / С.Ю. Суздальцев, В.Я. Шаныгин, Р.К. Яфаров // *Письма в ЖТФ.* – 2011. – Т. 37, Вып. 11. – С. 91-98.
87. Xu, N.S. A diagnostic study of the field emission characteristics of individual micro-emitters in CVD diamond films [Text] / N.S. Xu, Y. Tzeng, R.V. Latham // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1994. – Vol. 27, No 9. – P. 1988-1991.
88. Yamaguchi, H. Electron emission from conduction band of diamond with negative electron affinity [Text] / H. Yamaguchi, T. Masuzawa, S. Nozue, Y. Kudo, I. Saito, J. Koe, M. Kudo, T. Yamada, Y. Takakuwa, K. Okano // *Phys. Rev. B.* – 2009. – Vol. 80, No 16. – 16532.
89. Frolov, V.D. Application of scanning tunneling-field emission microscopy for investigations of field electron emission from nanoscale diamond films [Text] / V.D. Frolov, A.V. Karabutov, S.M. Pimenov, E.D. Obraztsova, V.I. Konov // *Ultramicroscopy.* – 1999. – Vol. 79. – P. 209-215.
90. Gröning, O. Properties and characterization of chemical vapor deposition diamond field emitters [Text] / O. Gröning, L.-O. Nilsson, P. Gröning, L. Schlapbach // *Sol. St. Electron.* – 2001. – Vol. 45. – P. 929-944.
91. Chen, C. Field emission characteristic studies of chemical vapor deposited diamond films [Text] / C. Chen, C. Chen, J. Lue // *Sol. St. Electron.* – 2000. – Vol. 44. – P. 1733-1741.
92. Karabutov, A.V. Diamond/ sp^2 -bonded carbon structures: quantum well field electron emission [Text] / A.V. Karabutov, V.D. Frolov, V.I. Konov // *Diam. Relat. Mater.* – 2001. – Vol. 10. – P. 840-846.
93. Zhu, W. Field emission properties of diamond and carbon nanotubes [Text] / W. Zhu, C. Bower, G.P. Kochanski, S. Jin // *Diam. Relat. Mater.* – 2001. – Vol. 10. – P. 1709-1713.

94. Tzeng, Y. Effects of oxygen and hydrogen on electron field emission from microwave plasma chemically vapor deposited microcrystalline diamond, nanocrystalline diamond, and glassy carbon coatings [Text] / Y. Tzeng, C. Liu, A. Hirata // *Diam. Relat. Mater.* – 2003. – Vol. 12. – P. 456-463.
95. Koenigsfeld, N. Field emission controlled by the substrate/CVD diamond interface [Text] / N. Koenigsfeld, B. Philosoph, R. Kalish // *Diam. Relat. Mater.* – 2000. – Vol. 9. – P. 1218-1221.
96. Robertson, J. Mechanisms of electron field emission from diamond, diamond-like carbon, and nanostructured carbon [Text] / J. Robertson // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 1999. – Vol. 17, No 2. – P. 659–665.
97. Образцов, А.Н. Автоэлектронная эмиссия в графитовых пленках [Текст] / А.Н. Образцов, И.Ю. Павловский, А.В. Волков // *ЖТФ.* – 2001. – Т. 71, Вып. 4. – С. 89-95.
98. Song, K.M. Field emission property of chemical vapor deposited diamond overlayer films [Text] / K.M. Song, J.Y. Shim, H.K. Baik // *Diam. Relat. Mater.* – 2002. – Vol. 11. – P. 185-190.
99. Zhirnov, V.V. Electron emission properties of detonation nanodiamonds [Text] / V.V. Zhirnov, O.A. Shenderova, D.L. Jaeger, T. Tyler, D.A. Areshkin, D.W. Brenner, J.J. Hren // *ФТТ.* – 2004. – Т. 46, Вып. 4. – С. 641-645.
100. Carey, J.D. Field emission from amorphous semiconductors [Text] / J.D. Carey, S.R.P. Silva // *Sol. St. Electron.* – 2001. – Vol. 45, No 6. – P. 1017-1024.
101. Ilie, A. Effect of sp^2 -phase nanostructure on field emission from amorphous carbons [Text] / A. Ilie, A. C. Ferrari, T. Yagi, J. Robertson // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 76, No 18. – P. 2627-2629.
102. Gröning, O. Field emitted electron energy distribution from nitrogen-containing diamondlike carbon [Text] / O. Gröning, O.M. Küttel, P. Gröning, L. Schlapbach // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – Vol. 71, No 16. – P. 2253-2255.
103. Koh, A.T.T. Understanding tube-like electron emission from nanographite clustered films [Text] / A.T.T. Koh, Y.M. Foong, J. Yu, D.H.C. Chua, A.T.S. Wee, Y. Kudo, K. Okano // *J. Appl. Phys.* – 2011. – Vol. 110, No 3. – 034903.
104. Whiteside, T. Properties of diamond nanomaterials / T. Whiteside, C. Padgett, A. McGuire // In: B. Bhushan et al. (eds.), *Handbook of Nanomaterials Properties*. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag. – 2014. – P. 555-574.
105. Zhao, J.P. Electron field emission from tetrahedral amorphous carbon films with multilayer structure [Text] / J.P. Zhao, Z.Y. Chen, X. Wang, T.S. Shi // *J. Appl. Phys.* – 2000. – Vol. 87, No 11. – P. 8098-8102.

106. Carey, J.D. Role of nanostructure on electron field emission from amorphous carbon thin films [Text] / J.D. Carey, R.D. Forrest, C.H. Poa, S.R.P. Silva // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 2003. – Vol. 21, No 4. – P. 1633-1639.
107. Li, Y.J. Field emission from tetrahedral amorphous carbon films with various surface morphologies [Text] / Y.J. Li, S.P. Lau, B.K. Tay, Z. Sun, J.R. Shi, L.K. Cheah, X. Shi // *Diam. Relat. Mater.* – 2001. – Vol. 10. – P. 1515-1522.
108. Panwar, O.S. Field emission from as grown and nitrogen incorporated tetrahedral amorphous carbon/silicon heterojunctions grown using a pulsed filtered cathodic vacuum arc technique [Text] / O.S. Panwar, N. Rupesinghe, G.A.J. Amaratunga // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 2008. – Vol. 26, No 2. – P. 566-575.
109. Zhang, X.W. Field electron emission characteristics of nitrogenated tetrahedral amorphous carbon films [Text] / X.W. Zhang, W.Y. Cheung, S.P. Wong // *Thin Solid Films.* – 2003. – Vol. 429. – P. 261-266.
110. Ahmed, Sk.F. Enhancement of electron field emission property with silver incorporation into diamondlike carbon matrix [Text] / Sk.F. Ahmed, M.-W. Moon, K.-R. Lee // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – Vol. 92, No 19. – P. 193502.
111. Evtukh, A.A. Silicon doped diamond-like carbon films as a coating for improvement of electron field emission [Text] / A.A. Evtukh, V.G. Litovchenko, Y.M. Litvin, D.V. Fedin, O.S. Dzyan, Yu.N. Pedchenko, A.G. Chakhovskoi, T.E. Felter // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 2003. – Vol. 21, No 1. – P. 627-630.
112. Shi, X. Electron field emission from surface treated tetrahedral amorphous carbon films [Text] / X. Shi, L.K. Cheah, B.K. Tay, S.R.P. Silva // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – Vol. 74, No 6. – P. 833-835.
113. Ilie, A. Effect of work function and surface microstructure on field emission of tetrahedral amorphous carbon [Text] / A. Ilie, A. Hart, A.J. Flewitt, J. Robertson, W.I. Milne // *J. Appl. Phys.* – 2000. – Vol. 88, No 10. – P. 6002-6010.
114. Hart, A. Field emission from tetrahedral amorphous carbon as a function of surface treatment and substrate material [Text] / A. Hart, B.S. Satyanarayana, W.I. Milne, J. Robertson // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – Vol. 74, No 11. – P. 1594-1596.
115. Mao, D.S. Electron field emission from a patterned diamond-like carbon flat thin film using a Ti interfacial layer [Text] / D.S. Mao, X. Wang, W. Li, X.H. Liu, Q. Li, J.F. Xu, K. Okano // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 2000. – Vol. 18, No 5. – P. 2420-2424.
116. Chakhovskoi, A.G. Effect of carbon coating on electron field emission from polysilicon [Text] / A.G. Chakhovskoi, K. Vossough, C.E. Hunt, A.I. Kosarev, A.J. Vinogradov, M.V. Shutov,

- A.N. Andronov, S.V. Robozarov // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 2000. – Vol. 18, No 2. – P. 980-983.
117. Xu, L. Effects of bonding structure from niobium carbide buffer layer on the field electric emission properties of a-C films [Text] / L. Xu, C. Wang, C.Q. Hu, Z.D. Zhao, W.X. Yu, W.T. Zheng // *J. Appl. Phys.* – 2009. – Vol. 105, No 7. – 074318.
118. Образцов, А.Н. Регибридизация атомных орбиталей и полевая эмиссия электронов из наноструктурированного углерода [Текст] / А.Н. Образцов, А.П. Волков, А.И. Боронин, С.В. Кошечев // *ЖЭТФ.* – 2001. – Т. 120, Вып. 4(10). – С. 970-978.
119. Obratsov, A.N. CVD growth and field emission properties of nanostructured carbon films [Text] / A.N. Obratsov, A.P. Volkov, K.S. Nagovitsyn, K. Nishimura, K. Morisawa, Y. Nakano, A. Hiraki // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2002. – Vol. 35, No 4. – P. 357-362.
120. Krivchenko, V.A. Nanocrystalline graphite: Promising material for high current field emission cathodes [Text] / V.A. Krivchenko, A.A. Pilevsky, A.T. Rakhimov, B.V. Seleznev, N.V. Suetin, M.A. Timofeyev, A.V. Bessalov, O.L. Golikova // *J. Appl. Phys.* – 2010. – Vol. 107, No 1. – 014315.
121. Суздальцев, С.Ю. Микротопография и автоэмиссионные свойства углеродных пленок, полученных в плазме микроволнового газового разряда [Текст] / С.Ю. Суздальцев, Р.К. Яфаров // *ФТТ.* – 2004. – Т. 46, Вып. 2. – С. 367–371.
122. Shpilman, Z. Enhanced electron field emission from preferentially oriented graphitic films [Text] / Z. Shpilman, B. Philosoph, R. Kalish, Sh. Michaelson, A. Hoffman // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 89, No 25. – 252114.
123. Zhai, C.X. Effect of annealing on field emission properties of nanodiamond coating [Text] / C.X. Zhai, J.N. Yun, L.L. Zhao, Z.Y. Zhang, X.W. Wang, Y.Y. Chen // *Physica B.* – 2011. – Vol. 406. – P. 1124-1128.
124. Busta, H.H. Performance of nanocrystalline graphite field emitters [Text] / H.H. Busta, R.J. Espinosa, A.T. Rakhimov, N.V. Suetin, M.A. Timofeyev, P. Bressler, M. Schramme, J.R. Fields, M.E. Kordesch, A. Silzars // *Sol. St. Electron.* – 2001. – Vol. 45. – P. 1039-1047.
125. Компан, М.Е. Комбинационное рассеяние света в самоформирующемся нанопористом углероде на основе карбида кремния [Текст] / М.Е. Компан, Д.С. Крылов, В.В. Соколов // *ФТП.* – 2011. – Т. 45, Вып. 3. – С. 316-321.
126. Ojima, M. Pore size dependence of field emission from nanoscale porous carbon [Text] / M. Ojima, S. Hiwatashi, H. Araki, A. Fujii, M. Ozaki, K. Yoshino // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 88, No 5. – 053103.

127. Бондаренко, В.Б. Эмиссионные характеристики порошков из нанопористого углерода [Текст] / В.Б. Бондаренко, П.Г. Габдуллин, Н.М. Гнучев, С.Н. Давыдов, В.В. Кораблев, А.Е. Кравчик, В.В. Соколов // ЖТФ. – 2004. – Т. 74, Вып. 10. – С. 113–116.
128. Arkhipov, A.V. Hysteresis of pulsed characteristics of field emission from nano-carbon materials [Text] / A.V. Arkhipov, M.V. Mishin, I.V. Parygin // Surf. Interface Anal. – 2007. – Vol.39. – P. 149-154.
129. Arkhipov, A.V. On possible structure of field-induced electron emission centers of nanoporous carbon [Text] / A.V. Arkhipov, P.G. Gabdullin, M.V. Mishin // Fuller. Nanotub. Car. N. – 2011. – Vol. 19, No 1-2. – P. 86-91.
130. Wisitsoraat, A. Electron field emission from ZnO_x nanoparticles decorated on vertically aligned carbon nanotubes prepared by vapor-phase transport [Text] / A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, V. Patthanasettakul, S. Mongpraneet // J. Vac. Sci. Technol. B. – 2008. – Vol. 26, No 5. – P. 1757-1760.
131. Vul', A. A model of field emission from carbon nanotubes decorated by nanodiamonds [Text] / A. Vul', K. Reich, E. Eidelman, M.-L. Terranova, A. Ciorba, S. Orlanducci, V. Sessa, M. Rossi // Adv. Sci. Lett. – 2010. – Vol. 3, No 2. – P. 110-116.
132. Lee, S.Y. The roles of ruthenium nanoparticles decorated on thin multi-walled carbon nanotubes in the enhancement of field emission properties [Text] / S.Y. Lee, C. Jeon, Y. Kim, W.C. Choi, K. Ihm, T.-H. Kang, Y.-H. Kim, C. K. Kim, C.-Y. Park // Appl. Phys. Lett. – 2012. – Vol. 100, No 2. – 023102.
133. Jin, F. Barium strontium oxide coated carbon nanotubes as field emitters [Text] / F. Jin, Y. Liu, C.M. Day // Appl. Phys. Lett. – 2007. – Vol. 90, No 14. – 143114.
134. Song, Y.I. Atomic layer coating of hafnium oxide on carbon nanotubes for high-performance field emitters [Text] / Y.I. Song, C.M. Yang, L.K. Kwac, H.G. Kim, Y.A. Kim // Appl. Phys. Lett. – 2011. – Vol. 99, No 15. – 153115.
135. Lyth, S.M. Efficient field emission from Li-salt functionalized multiwall carbon nanotubes on flexible substrates [Text] / S.M. Lyth, R.A. Hatton, S.R.P. Silva // Appl. Phys. Lett. – 2007. – Vol. 90, No 1. – 013120.
136. Kishi, N. Field-emission properties of carbon nanotube composite in side-electron emission configuration [Text] / N. Kishi, T. Kita, A. Magario, T. Noguchi // J. Appl. Phys. – 2011. – Vol. 109, No 7. – 074307.
137. Колосько, А.Г. Эволюция характеристик полевого эмиттера на основе композита нитроцеллюлоза-углеродные нанотрубки [Текст] / А.Г. Колосько, М.В. Ершов, С.В. Филиппов, Е.О. Попов // Письма в ЖТФ. – 2013. – Т. 39, Вып. 10. – С. 72-80.

138. Колосько, А.Г. Исследование статистического разброса автоэмиссионных параметров многоострийных катодов на основе композита полимер-углеродные нанотрубки [Текст] / А.Г. Колосько, Е.О. Попов, С.В. Филиппов, П.А. Романов // Письма в ЖТФ. – 2014. – Т. 40, Вып. 10. – С. 65-72.
139. Varshney, D. Growth and field emission study of a monolithic carbon nanotube/diamond composite [Text] / D. Varshney, B.R. Weiner, G. Morell // Carbon. – 2010. – Vol. 48, No 12. – P. 3353-3358.
140. Karabutov, A.V. Low-field electron emission of self-organized laser-produced micro-tip arrays with incorporated carbon nanotubes [Text] / A.V. Karabutov, G.A. Shafeev, A.V. Simakin, S.V. Terekhov // Diam. Relat. Mater. – 2003. – Vol. 12. – P. 1705-1709.
141. Hojati-Talemi, P. High performance bulk metallic glass/carbon nanotube composite cathodes for electron field emission [Text] / P. Hojati-Talemi, M.A. Gibson, D. East, G.P. Simon // Appl. Phys. Lett. – 2011. – Vol. 99, No 19. – 194104.
142. Пшеничнюк, С.А. Влияние тонкого алмазоподобного покрытия на эмиссионные характеристики вольфрамовых острий [Текст] / С.А. Пшеничнюк, Ю.М. Юмагузин // Письма в ЖТФ. – 2000. – Т. 26, Вып. 2. – С. 72-76.
143. Тумарева, Т.А. Работа полевых эмиттеров с активированными фуллереновыми покрытиями в техническом вакууме [Текст] / Т.А. Тумарева, Г.Г. Соминский // ЖТФ. – 2013. – Т. 83, Вып. 7. – С. 121-124.
144. Соминский, Г.Г. Разработка в СПбГПУ полевых эмиттеров для электронных устройств, работающих в техническом вакууме [Текст] / Г.Г. Соминский, В.Е. Сезонов, И.А. Светлов, Т.А. Тумарева, Е.П. Тарадаев // Изв. Вузов, Прикладная нелинейная динамика. – 2012. – Т. 20, Вып. 3. – С. 94-107.
145. Karabutov, A.V. Low-field electron emission of diamond/pyrocarbon composites [Text] / A.V. Karabutov, V.D. Frolov, V.I. Konov, V.G. Ralchenko, S.K. Gordeev, P.I. Belobrov // J. Vac. Sci. Technol. B. – 2001. – Vol. 19. – P. 965-970.
146. Tay, B.K. On the properties of nanocomposite amorphous carbon films prepared by off-plane double bend filtered cathodic vacuum arc [Text] / B.K. Tay, P. Zhang // Thin Solid Films. – 2002. – Vol. 420-421. – P. 177-184.
147. Karabutov, A.V. BN-carbon and SiO₂-carbon nanocomposites as low-field electron emitters [Text] / A.V. Karabutov, S.K. Gordeev, V.G. Ralchenko, S.B. Korchagina, S.V. Lavrishev, I.I. Vlasov // Diam. Relat. Mater. – 2003. – Vol. 12. – P. 1698-1704.
148. Forbes, R.G. Low-macroscopic-field electron emission from carbon films and other electrically nanostructured heterogeneous materials: hypotheses about emission mechanism [Text] / R.G. Forbes // Sol. St. Electron. – 2001. – Vol. 45, No 6. – P. 779-808.

149. Zhao, Y. Improved field emission properties from metal-coated diamond films [Text] / Y. Zhao, B. Zhang, N. Yao, G. Sun, J. Li // *Diam. Relat. Mater.* – 2007. – Vol. 16. – P. 650-653.
150. Cui, J.B. The role of dc current limitations in Fowler–Nordheim electron emission from carbon films [Text] / J.B. Cui, K.B.K. Teo, J.T.H. Tsai, J. Robertson, W.I. Milne // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 77, No 12. – P. 1831-1833.
151. Соминский, Г.Г. Влияние полей пятен на полевую эмиссию композитов [Текст] / Г.Г. Соминский, В.Е. Сезонов, Д.А. Саксеев, Т.А. Тумарева // *ЖТФ.* – 2011. – Т. 81, Вып. 6. – С. 104-108.
152. Cui, J.B. Field emission site densities of nanostructured carbon films deposited by a cathodic arc [Text] / J.B. Cui, J. Robertson, W.I. Milne // *J. Appl. Phys.* – 2001. – Vol. 89, No 10. – P. 5707-5711.
153. Захидов, Ал.А. Статистический анализ низковольтной автоэлектронной эмиссии из нанougлерода [Текст] / Ал.А. Захидов, А.Н. Образцов, А.П. Волков, Д.А. Ляшенко // *ЖЭТФ.* – 2003. – Т. 124, Вып. 6(12). – С. 1391-1397.
154. Tordjman, M. Temperature dependence of reversible switch-memory in electron field emission from ultrananocrystalline diamond [Text] / M. Tordjman, A. Bolker, C. Saguy, R. Kalish // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – Vol. 101, No 17. – P. 173116.
155. Arkhipov, A.V. Interpretation of dynamic and dc field-emission characteristics of nanocarbons in terms of two-stage emission model [Text] / A.V. Arkhipov, M.V. Mishin // *Fuller. Nanotub. Car. N.* – 2011. – Vol. 19, No 1-2. – P. 75-80.
156. Dean, K.A. Field emission microscopy of carbon nanotube caps [Text] / K.A. Dean, B.R. Chalamala // *J. Appl. Phys.* – 1999. – Vol. 85, No 7. – P. 3832–3836.
157. Latham, R.V. A new perspective on the origin of prebreakdown electron emission processes [Text] / R.V. Latham // *IEEE Trans. Electr. Insul.* – 1988. – Vol. 23, No 1. – P. 9-16.
158. Liu, D. Nanoscale electron field emissions from the bare, hydrogenated, and graphitelike-layer-covered tetrahedral amorphous carbon films [Text] / D. Liu, G. Benstetter, W. Frammelsberger // *J. Appl. Phys.* – 2006. – Vol. 99, No 4. – P. 044303.
159. Koenigsfeld, N. Improved field emission at electric-discharge-conditioned sites on diamond surfaces due to the formation of carbon nanotubes [Text] / N. Koenigsfeld, R. Kalish, A. Hoffman // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – Vol. 82, No 26. – P. 4687-4689.
160. Kokkorakis, G.C. Local electric field and enhancement factor around nanographitic structures embedded in amorphous carbon [Text] / G.C. Kokkorakis, J.P. Xanthakis // *Surf. Interface Anal.* – 2007. – Vol. 39. – P. 135-138.

161. Drummond, N.D. Electron emission from diamondoids: a diffusion quantum Monte Carlo study [Text] / N.D. Drummond, A.J. Williamson, R.J. Needs, G. Galli // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – Vol. 95, No 9. – 096801.
162. Батурин, А.С. Внедрение щелочноземельного металла в структуру графита с целью снижения работы выхода [Текст] / А.С. Батурин, К.Н. Никольский, А.И. Князев, Р.Г. Чесов, Е.П. Шешин // *ЖТФ.* – 2004. – Т. 74, Вып. 3. – С. 62-64.
163. Рейх, К.В. Определение оптимального вакуума при полевой эмиссии из алмазоподобной пленки [Текст] / К.В. Рейх, Е.Д. Эйдельман, А.Т. Дидейкин, А.Я. Вуль // *ЖТФ.* – 2008. – Т. 78, Вып. 2. – С. 119-122.
164. Frolov, V.D. The low-dimensional effect in single carbon-based nanoemitters of electrons [Text] / V.D. Frolov, V.I. Konov, S.M. Pimenov, V.I. Kuzkin // *Appl. Phys. A.* – 2004. – Vol. 78. – P. 21-23.
165. Tsang, W.M. Negative differential conductance observed in electron field emission from band gap modulated amorphous-carbon nanolayers [Text] / W.M. Tsang, S.J. Henley, V. Stolojan, S.R.P. Silva // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 89, No 19. – 193103.
166. Geis, M.W. A new surface electron-emission mechanism in diamond cathodes [Text] / M.W. Geis, N.N. Efremow, K.E. Krohn, J.C. Twichell, T.M. Lyszczarz, R. Kalish, J.A. Greer, M.D. Tabat // *Nature.* – 1998. – Vol. 393. – P. 431-435.
167. Cui, J.B. Low-threshold electron emission from diamond [Text] / J.B. Cui, J. Ristein, L. Ley // *Phys. Rev. B.* – 1999. – Vol. 60, No 23. – P. 16135-16142.
168. Баскин, Л.М. Влияние глубоких центров захвата на эмиссионную способность широкозонных полупроводниковых автокатодов [Текст] / Л.М. Баскин, Н.В. Егоров, В.Э. Птицын, Г.Н. Фурсей // *Письма в ЖТФ.* – 1979. – Т. 5, Вып. 22. – С. 1345-1348.
169. Баскин, Л.М. Влияние дипольных структур на полевую эмиссию широкозонных полупроводниковых катодов [Текст] / Л.М. Баскин, П. Нейттаанмяки, Б.А. Пламеневский // *ЖТФ.* – 2010. – Т. 80, Вып. 12. – С. 86-89.
170. Geis, M.W. Diamond emitters fabrication and theory [Text] / M.W. Geis, J.C. Twichell, T.M. Lyszczarz // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 1996. – Vol. 14. – P. 2060-2067.
171. Jou, S. Electron emission characterization of diamond thin films grown from a solid carbon source [Text] / S. Jou, H.J. Doerr, R.F. Bunshah // *Thin Solid Films.* – 1996. – Vol. 280. – P. 256-261.
172. Silva, S.R.P. Modeling of the electron field emission process in polycrystalline diamond and diamond-like carbon thin films [Text] / S.R.P. Silva, G.A.J. Amaratunga, K. Okano // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 1999. – Vol. 17, No 2. – P. 557-561.

173. Gupta, S. Electron field-emission mechanism in nanostructured carbon films: A quest [Text] / S. Gupta, G. Morell, B.R. Weiner // J. Appl. Phys. – 2004. – Vol. 95, No 12. – P. 8314–8320.
174. Wei, X.L. Phonon-assisted electron emission from individual carbon nanotubes / X. L. Wei, D. Golberg, Q. Chen, Y. Bando, L.M. Peng [Text] // Nano Lett. – 2011. – Vol. 11, No 2. – P. 734-739.
175. Рейх, К.В. Определение разности температур в углеродных наноструктурах при полевой эмиссии [Текст] / К.В. Рейх, Е.Д. Эйдельман, А.Я. Вуль // ЖТФ. – 2007. – Т. 77, Вып. 7. – С. 123-126.
176. Eydelman, E.D. The strong thermoelectric effect in nanocarbon generated by ballistic phonon drag of electrons [Text] / E.D. Eydelman, A.Ya. Vul // J. Phys.: Condens. Matter. – 2007. – Vol. 19, No 7. – P.266210-266223.
177. Мейлахс, А.П. Перегрев или переохлаждение электронов в металле из-за влияния границы с диэлектриком [Текст] / А.П. Мейлахс, Е.Д. Эйдельман // Письма в ЖЭТФ. – 2014. – Т. 100, Вып. 2. – С. 89-93.
178. Dideykin, A.T. The mechanism of autoelectron emission in carbon nanostructures [Text] / A.T. Dideykin, E.D. Eidelman, A.Ya. Vul // Solid State Commun. – 2003. – Т. 126. – No 9. – С. 495-498.
179. Reich, K.V. Effect of electron-phonon interaction on field emission from carbon nanostructures [Text] / K.V. Reich, E.D. Eidelman// EPL. – 2009. – Vol. 85, No 4. – 47007.
180. Рейх, К.В. Электрон-фононное взаимодействие в локальной области [Текст] / К.В. Рейх, Е.Д. Эйдельман // ФТТ. – 2011. – Т. 53, Вып. 8. – С. 1618-1620.
181. Архипов, А.В. Методика исследования флуктуаций тока полевой эмиссии электронов с наноуглеродной пленки [Текст] / А.В. Архипов, М.В. Мишин, Г.Г. Соминский, Б.А. Кригель, И.В. Парыгин, А.А. Уваров // Труды СПбГТУ. – 2006. – Вып. 500, – С. 108-122.
182. Alexandrov, S.E. Chemical vapor deposition of Ni-C films from bis-(ethylcyclopentadienyl) nickel [Text] / S.E. Alexandrov, V.S. Protopopova // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2011. – Vol. 11. – P. 8259-8263.
183. Orlanducci, S. A viable and scalable route for the homogrowth of Si nanocones and Si/C nanostructures [Text] / S. Orlanducci, F. Toschi, V. Guglielmotti, I. Cianchetta, C. Magni, E. Tamburri, M.L. Terranova // Cryst. Growth Des. – 2012. – Vol. 12. – P. 4473-4478.
184. Chhowalla, M. Evolution of sp^2 bonding with deposition temperature in tetrahedral amorphous carbon studied by Raman spectroscopy [Text] / M. Chhowalla, A.C. Ferrari, J. Robertson, G.A.J. Amaratunga // Appl. Phys. Lett. – 2000. – Vol. 76, No 11. – P.1419-1421.

185. Yu, J. Electron field emission from carbon nanoparticles prepared by microwave-plasma chemical-vapor deposition [Text] / J. Yu, E.G. Wang, X.D. Bai // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 78, No 15. – P. 2226-2228.
186. Птицын, В.Э. Аномальная термополевая эмиссия [Текст] / В.Э. Птицын // *ЖТФ.* – 2007. – Т. 77, Вып. 4. – С. 113-118.
187. van Aken, R.H. A simple fabrication method for tunnel junction emitters [Text] / R.H. van Aken, M.A.P.M. Janssen, C.W. Hagen, P. Kruit // *Sol. St. Electron.* – 2001. – Vol. 45, No 6. – P. 1033-1038.
188. Pandey, A. Slow electron cooling in colloidal quantum dots [Text] / A. Pandey, P. Guyot-Sionnest // *Science.* – 2008. – Vol. 322. – P. 929-932.
189. Tisdale, W.A. Hot-electron transfer from semiconductor nanocrystals [Text] / W.A. Tisdale, K.J. Williams, B.A. Timp, D.J. Norris, E.S. Aydil, X.-Y. Zhu // *Science.* – 2010. – Vol. 328. – P. 1543-1547.
190. Benisty, H. Intrinsic mechanism for the poor luminescence properties of quantum-box systems [Text] / H. Benisty, C.M. Sotomayor-Torrès, C. Weisbuch // *Phys. Rev. B.* – 1991. – Vol. 44, No 19. – P. 10945-10948.
191. Benisty, H. Reduced electron-phonon relaxation rates in quantum-box systems: Theoretical analysis [Text] / H. Benisty // *Phys. Rev. B.* – 1995. – Vol. 51, No 19. – P. 13281-13293.
192. Inoshita, T. Electron-phonon interaction and the so-called phonon bottleneck effect in semiconductor quantum dots [Text] / T. Inoshita, H. Sakaki // *Physica B: Condensed Matter.* – 1996. – Vol. 227, No 1-4. – P. 373-377.
193. Nozik, A.J. Spectroscopy and hot electron relaxation dynamics in semiconductor quantum wells and quantum dots [Text] / A. J. Nozik // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 2001. – Vol. 52. – P. 193-231.
194. Mukai, K. Phonon bottleneck effect in quantum dots [Text] / K. Mukai, M. Sugawara // In: *Self-Assembled InGaAs/GaAs Quantum Dots.* Academic Press: San Diego. – 1999. – V. 60. – P. 209.
195. Pandey, A. Hot electron extraction from colloidal quantum dots [Text] / A. Pandey, P. Guyot-Sionnest // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2010. – Vol. 1, No 1. – P. 45–47.