

На правах рукописи



АРХИПОВ Александр Викторович

НИЗКОВОЛЬТНАЯ АВТОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ
ИЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИХ
МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ

специальность 01.04.04 – физическая электроника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2017

Работа выполнена на кафедре физической электроники Института физики, нанотехнологий и телекоммуникаций Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Научный консультант: **Гнучев Николай Михайлович**, д.ф.-м.н., профессор кафедры физической электроники Института физики, нанотехнологий и телекоммуникаций Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого».

Официальные оппоненты:

Эйдельман Евгений Давидович, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой физики ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия», г. Санкт-Петербург;

Шешин Евгений Павлович, д.ф.-м.н., профессор кафедры вакуумной электроники ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет)», г. Москва;

Егоров Николай Васильевич, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой моделирования электромеханических и компьютерных систем ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», г. Санкт-Петербург.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена»

Защита состоится «23» ноября 2017 года в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.229.01 созданного на базе ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» по адресу: 195251, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, учебный корпус 4, ауд. 305.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого» и на сайте университета <http://www.spbstu.ru>

Автореферат разослан «___» _____ 2017 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.т.н., профессор

Коротков Александр Станиславович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Несмотря на то, что термоэмиссионные катоды сохраняют доминирующие позиции в вакуумной электронике, холодные полевые эмиттеры имеют перед ними ряд принципиальных преимуществ. К их числу можно отнести более высокую энергоэффективность и малое время включения. Практическое применение холодных катодов ограничивалось сложностью получения больших эмиссионных токов, а также недостаточной долговечностью в условиях технического вакуума.

Ситуация во многом изменилась после открытия углеродных нанотрубок (УНТ) и их способности к низковольтной эмиссии электронов [1, 2]. Эта способность определяется беспрецедентной величиной аспектного отношения нанотрубки, позволяющего получать чрезвычайно высокие значения коэффициента усиления приложенного поля. Ожидалось также, что полевые катоды на основе нанотрубок будут устойчивы к действию факторов технического вакуума: структура нанотрубки однородна по длине, поэтому разрушение ее торцевого участка может не оказывать значительного воздействия на эмиссионные свойства. В некоторой степени эти ожидания оправдались, и до настоящего времени катоды на основе УНТ и углеродных волокон находят наиболее широкое применение из всех видов автокатодов. Тем не менее, деградация эмиссионных свойств таких катодов остается одним из главных препятствий для расширения области их практического использования. Основными причинами деградации принято считать пондеромоторные силы, а также ионное распыление и термическое разрушение материала. Действие всех этих факторов в наибольшей степени концентрируется на эмитирующем участке нанотрубки или углеродного волокна. Один из активно изучаемых путей увеличения долговечности катодов состоит в переходе к лезвийной геометрии эмитирующего участка. В таких эмиттерах используются не нанотрубки, а фрагменты графеновых листов, ориентированные перпендикулярно плоскости катода. Ценой некоторого уменьшения коэффициента усиления электрического поля достигается увеличение тепло- и электропроводности, а также механической устойчивости эмитирующей структуры.

Следующим очевидным шагом в том же направлении видится переход к полностью или почти планарной системе, которая могла бы обладать еще более высокой тепловой и механической стабильностью, а также устойчивостью к ионному распылению за счет увеличения площади эмитирующего участка. Однако это неизбежно сопряжено с уменьшением коэффициента усиления приложенного извне электрического поля, что ставит вопрос о принципиальной возможности низковольтной полевой эмиссии. Тем не менее, уже на протяжении нескольких десятилетий известны многочисленные примеры материалов, демонстрирующих способность к низковольтной эмиссии при относительно гладкой эмитирующей поверхности, не содержащей морфологических элементов с высоким аспектным отношением. Большинство из них обладают двумя общими

признаками – (1) они неоднородны на нанометровом масштабе хотя бы в одном из измерений и (2) содержат в своем составе углерод. Механизм низковольтной эмиссии электронов из таких наноуглеродных материалов неочевиден и окончательно не установлен. Достоверное знание этого механизма необходимо для его практического использования, поскольку позволило бы вести целенаправленную разработку полевых катодов с улучшенными характеристиками. Это соображение и определило выбор темы диссертации.

Целью работы являлось установление механизма низковольтной эмиссии электронов из наноуглеродных структур с относительно гладкой поверхностью, не находящей удовлетворительного объяснения в рамках стандартной модели полевой эмиссии Фаулера-Нордгейма и подготовка элементов технологического задела для практического использования этого явления при создании холодных катодов для практических электронных устройств.

Для достижения цели работы были поставлены следующие **задачи**:

- разработка экспериментальной методики, создание экспериментальной установки и проведение экспериментального исследования эмиссионных свойств нескольких видов наноуглеродных катодов в импульсном электрическом поле – при напряженности до ~ 30 кВ/мм и длительности импульсов поля порядка единиц или десятков микросекунд;
- построение феноменологической численной модели, удовлетворительно описывающей вид временных зависимостей эмиссионных токов в импульсных полях и их видоизменение при варьировании формы и параметров импульса поля;
- разработка экспериментальной методики, создание экспериментальной установки и проведение экспериментального исследования флуктуаций локальных эмиссионных токов с поверхности наноуглеродных эмиттеров в постоянном электрическом поле, включая определение наличия корреляций эмиссионных токов во времени и пространстве на характерном масштабе порядка единиц микросекунд и десятков микрометров соответственно;
- выявление связи между структурой наноуглеродного материала или покрытия и его эмиссионной способностью на основе экспериментов с несколькими принципиально различными видами наноуглеродных катодов;
- построение универсальной модели процесса низковольтной эмиссии, применимой для катодов на основе островковых наноуглеродных структур;
- разработка технологий корректировки, в том числе локальной, фазового состава наноуглеродных покрытий для оптимизации их эмиссионных свойств;
- разработка конструкции практического устройства (ионизационного вакуумного датчика), использующего наноуглеродный автокатод.

Научная новизна

1. Предложена и реализована методика измерения эмиссионного тока распределенного катода в импульсном электрическом поле, позволяющая регистрировать амплитуду (начиная приблизительно от 1 мкА) и форму импульса тока эмиссии с катода площадью порядка долей квадратного сантиметра при амплитуде импульса электрического поля до ~ 30 кВ/мм и длительности импульсов поля порядка единиц или десятков микросекунд.
2. Обнаружена и исследована особая форма гистерезиса эмиссионных характеристик покрытий на основе порошков нанопористого углерода и астраленов, проявляющаяся при эмиссии в импульсных электрических полях микросекундной длительности. Определена зависимость вида эмиссионных характеристик и их гистерезиса от формы, длительности и амплитуды импульсов поля.
3. Предложена упрощенная феноменологическая модель эмиссионного механизма, удовлетворительно объясняющая эмиссионное поведение катодов на базе нанопористого углерода и астраленов в импульсных полях. Модель основана на представлении об эмиссионном процессе как процессе последовательного переноса электронов через туннельные переходы между объемными электронными состояниями, одним или несколькими промежуточными состояниями (локализованными в приповерхностных областях) и состояниями вакуума. На основе данной модели предсказана возможность активирующего действия высокочастотных полей мегагерцового диапазона на эмиссионные свойства катодов данного типа.
4. Получены новые экспериментальные данные о флуктуациях эмиссионных токов с локальных участков поверхности наноуглеродных эмиттеров в постоянном поле: обнаружены особенности временных реализаций, а также функций авто- и взаимной корреляции токовых сигналов, противоречащие представлению о статистическом (дробовом) характере таких флуктуаций; получены значения характерных времен корреляции локальных эмиссионных токов и скорости распространения возмущений по поверхности эмиттера.
5. Получены новые данные о связи морфологии распределенных наноуглеродных эмиттеров нескольких видов (нанопористый углерод, наноалмазный композит, никель-углеродный композит и островковые углеродные покрытия) с их способностью к низковольтной эмиссии в статическом поле.
6. Предложена и обоснована модель механизма низковольтной эмиссии, базирующаяся на учете особенностей электрон-фононного взаимодействия и теплопереноса в наноразмерных доменах и через их границы.
7. Разработана конструкция миниатюрного вакуумного датчика, использующего наноуглеродный автокатод; проведены испытания его прототипов.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Разработанный и реализованный метод измерения эмиссионных характеристик в импульсном электрическом поле, позволяющий регистрировать вольт-амперные зависимости для эмиссионного тока величиной от 1 мкА при амплитудных значениях напряженности поля до ~ 30 кВ/мм и длительности импульсов поля порядка единиц или десятков микросекунд.
2. В импульсном электрическом поле амплитудой порядка 10 В/мкм при длительности импульсов порядка единиц или десятков микросекунд наблюдается гистерезис вольт-амперных характеристик полевой эмиссии электронов из пленок нанопористого углерода и астраленов. Особенности гистерезиса не находят корректного описания в рамках наиболее распространенных физических моделей эмиссии и не могут быть объяснены влиянием факторов, обыкновенно привлекаемых для объяснения гистерезиса эмиссионных свойств в квазистатическом поле (тепловые явления, десорбция загрязнений, морфологическая перестройка поверхности).
3. Частотные спектры, а также функции авто- и взаимной корреляции флуктуаций локальных токов автоэлектронной эмиссии пленок нанопористого углерода обладают рядом особенностей, не согласующихся с моделью случайных флуктуаций токов независимых эмиссионных центров. Флуктуации локальных токов различных участков эмиттера могут быть частично упорядоченными и коррелированными друг с другом. В этом случае характерные времена корреляции имеют порядок 1-10 мкс, а скорости распространения возмущений – 10-100 м/с.
4. Предложенная численная модель эмиссионного механизма удовлетворительно описывает форму гистерезиса эмиссионных характеристик наноуглеродных покрытий в импульсном поле и характер их эволюции при варьировании параметров импульса, а также корреляцию и автоколебания локальных эмиссионных токов. Модель представляет эмиссию как одно из проявлений туннельного переноса электронов между несколькими доменами (пространственными областями эмиттера, квантовыми системами), способными взаимодействовать друг с другом посредством электрических полей. Модель предсказывает возможность управления эмиссионными свойствами катода посредством использования нестационарной составляющей электрического поля с характерными частотами мегагерцового и микроволнового диапазонов.
5. Низковольтная автоэлектронная эмиссия наноуглеродных материалов (нанопористого углерода, наноалмазного композита, никель-углеродного композита) обусловлена изначальным присутствием в их составе или формированием в ходе последующей обработки структурных элементов определенного вида, а именно омически не

- связанных с остальной частью эмиттера электропроводящих доменов, размеры которых лежат в диапазоне приблизительно от 2 до 50 нм.
6. Низковольтная автоэлектронная эмиссия островковых пленок (квантовых точек) углерода на подложках из монокристаллического кремния наблюдается в электрическом поле средней напряженности менее или порядка 1 В/мкм при выполнении следующих условий:
 - углерод присутствует в островках в графитоподобном состоянии с обычным для этого состояния значением работы выхода;
 - островки (или большая их часть) не формируют сплошного покрытия и омически не связаны друг с другом и с подложкой;
 - размеры островков находятся в диапазоне 10-50 нм для латерального размера и 2-5 нм для высоты.
 7. В рамках предложенной качественной модели эмиссионный процесс разделяется на следующие этапы: 1) туннельная инжекция электронов из объема эмиттера в обособленные электропроводящие домены (эмиссионные центры), где энергия таких электронов существенно превышает локальное значение энергии Ферми; 2) перемещение инжектированных в эмиссионный центр «горячих» электронов к его вакуумной границе с малыми энергопотерями и их выход в вакуум. При этом поддержание постоянного положительного потенциала эмиссионного центра по отношению к объему эмиттера может быть обусловлено термоэлектрическими явлениями. Предположения о низкой работе выхода наноструктурированных углеродосодержащих материалов или о значительном локальном усилении внешнего поля в модели не используются.
 8. Разработанная и опробованная конструкция вакуумного датчика позволяет использовать в его составе наноуглеродный автокатод при измерении давлений в диапазоне $10^{-6} - 10^{-5}$ Торр.

Практическая значимость результатов работы. Полученные при выполнении работы экспериментальные данные об эмиссионных свойствах различных видов наноуглеродных материалов могут быть использованы при оценке возможности создания холодных катодов на их основе. Предложенные модели эмиссионного механизма могут быть полезными при разработке новых видов эмитирующих структур. Разработанная методика измерения эмиссионных характеристик в импульсном электрическом поле (выделения малых эмиссионных токов на фоне значительного емкостного тока) может быть использована в научных исследованиях близкой тематики. Опробованная конструкция нового ионизационного вакуумного датчика может послужить основой практического устройства.

Апробация работы. Результаты работы представлялись на следующих конференциях: Int. Conf. “Displays and Vacuum Electronics”, Garmisch-Partenkirchen (Germany), May 3-4, 2004; III конф. “Микротехнологии в авиации и космонавтике”, С.-Петербург, 8–9 июня 2004 г.; 16th Int. Vac.

Congr., Venice (Italy), June 28–July 2, 2004; 49th Int. Field Emission Symp. (IFES04), Seggau Castle (Austria), July 12–15, 2004; 7th Int. Workshop “Fullerenes and Atomic Clusters” (IWFAC'2005), St.Petersburg, June 27–July 1, 2005; 13th Int. Congr. on Thin Films/ 8th Int. Conf. on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ICTF 13/ACSIN 8), Stockholm (Sweden), June 19–23, 2005; 19th Int. Vacuum Nanoelectronics Conf. / 50th Int. Field Emission Symp. (IVNC/IFES-2006), Guilin (China), July 17–20, 2006; Int. Conf. "Nanocarbon&Nanodiamond 2006", St.Petersburg, Sept. 11–15, 2006; 8th Int. Workshop “Fullerenes and Atomic Clusters” (IWFAC'2007), St.Petersburg, July 2–6, 2007; II Конф. мол. уч. "Нанозлектроника, нанофотоника и нелинейная физика", Саратов, 14–17 мая 2007 г.; 17th Int. Vac. Congr., Stockholm (Sweden), July 2–6, 2007; VIII Межд. школа "Хаотические автоколебания и образование структур" (ХАОС-2007), Саратов, 9–14 октября 2007 г.; Int. Conf. "Advanced Carbon Nanostructures" (ACN'2011), St.Petersburg, July 4–8, 2011; 21st Int. Conf. on Ion-Surface Interactions, Yaroslavl, Aug. 22–26, 2013; Int. Conf. “Advanced Carbon NanoStructures” (ACN'2013), St.Petersburg, July 01–05, 2013; XIII Межд. конф. “Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов”, Курск, 24–26 мая 2016 г.

Материалы диссертации изложены в 46 публикациях, в том числе в 21 статье в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК.

Вклад автора. Автор диссертации внес определяющий вклад в выбор тематики исследования, постановку задач конкретных работ, их планирование и осуществление. Основная часть приводимых результатов была получена автором лично либо совместно с соавторами публикаций, в большинстве своем – студентами, аспирантами и сотрудниками Санкт-Петербургского политехнического университета.

Структура и объем диссертации. Диссертация содержит 252 страницы. В текст работы включены 131 рисунок и 7 таблиц. Диссертация состоит из введения, пяти основных глав, описания выводов и одного приложения. Список литературы содержит 335 наименований, включая отдельно выделенный список 46 публикаций автора.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность темы диссертационной работы, формулируются ее цели и задачи, новизна и практическая значимость результатов, а также основные научные положения, выносимые на защиту.

В **главе 1 (Современное состояние вопроса: эмиссионные модели)** проведена систематизация и критическая оценка моделей механизма низковольтной эмиссии электронов, предлагавшихся для наноструктурированных полевых эмиттеров в качестве альтернативы механизму «геометрического» усиления поля элементами рельефа поверхности. Используются как материалы известных обзоров [2-8], так и результаты более новых оригинальных работ.

Одно из часто встречающихся объяснений способности углеродных материалов к низковольтной эмиссии электронов состоит в присутствии на их поверхности УНТ или иных волокон, способных существенно усилить приложенное электрическое поле – даже если такие волокна не создавались специально. Согласно другому распространенному мнению, усиление поля может достигаться и на элементах внутренней структуры наноуглеродных материалов, включающей в себя домены как с высокой, так и с низкой электропроводностью. Однако авторы многих публикаций отмечают недостаточность степени достигаемого таким образом усиления поля для объяснения наблюдаемых эмиссионных порогов. Делается вывод о существовании (по крайней мере, для некоторых видов наноматериалов) альтернативных или дополнительных механизмов низковольтной эмиссии.

Действие одного из таких альтернативных механизмов может быть охарактеризовано пониженной величиной эффективной работы выхода эмитирующей поверхности или ее участков. Данное предположение подтверждается результатами экспериментов, в ходе которых улучшение эмиссионных свойств образцов наноуглеродных материалов достигалось путем обработки (легирования, нанесения покрытий, воздействия плазмы), направленной на уменьшение работы выхода. В то же время имеются и экспериментальные данные, противоречащие данной гипотезе. Помимо этого, многие исследователи отмечают отсутствие прямых экспериментальных свидетельств о наличии участков с низкой работой выхода в составе хорошо эмитирующих наноуглеродных структур, полученных каким-либо независимым, неавтоэмиссионным методом.

Еще одна из распространенных точек зрения на природу низковольтной эмиссии из наноуглеродных материалов состоит в ее связи с квантоворазмерными эффектами, в том числе резонансным туннелированием электронов через наноразмерные области. По данным теоретического рассмотрения, следствием этого может быть понижение эффективной работы выхода эмиттера, а также искажение формы эмиссионных характеристик, вплоть до появления участков отрицательного дифференциального сопротивления. Вместе с тем, в рассмотренных публикациях резонансное туннелирование происходило лишь при напряженности поля от сотен до тысяч В/мкм. Следовательно, это явление не может служить объяснением низко-

вольтной автоэмиссии в поле средней напряженности менее или порядка 1 В/мкм в отсутствие его значительного локального усиления.

Были предложены несколько вариантов модели, объясняющей способность наноуглеродных материалов к низковольтной эмиссии неоднородностью свойств их поверхности и связанными с ней «полями пятен».

Отдельную большую группу составляют модели, где процесс эмиссии предполагается двух- или многостадийным. Первоначально (если говорить об углеродных материалах) такая модель была предложена для алмазных пленок. Прикладываемое к такой пленке электрическое поле концентрируется вблизи интерфейсной границы, отделяющей пленку от проводящей подложки. Электроны из подложки инжектируются в зону проводимости алмаза. Образовавшиеся таким образом «горячие» электроны дрейфуют к внешней границе эмиттера и благодаря своей высокой энергии с большой вероятностью преодолевают поверхностный потенциальный барьер. Варианты данного механизма были предложены для различных материалов и структур, содержащих плохопроводящие слои или области, где возможно проникновение электрического поля в объем эмиттера. Широко обсуждалась роль ловушек, связанных с поверхностью, объемными дефектами и примесью, в активировании или подавлении эмиссионных свойств.

Относительно новой является идея о связи низковольтной эмиссии из наноуглеродных материалов с особенностями электрон-фононного взаимодействия в наноразмерных областях и структурах, обсуждавшаяся, в частности, в статьях сотрудников ФТИ им. А.Ф. Иоффе [9-11]. Предлагались и иные модели эмиссионного механизма, не укладывающиеся в предложенную в данной главе классификацию.

Подытоживая проведенное рассмотрение литературных данных о механизме низковольтной эмиссии из углеродных структур, не содержащих элементов с высоким аспектным соотношением, можно констатировать отсутствие у исследователей единого мнения по данному вопросу.

Глава 2 (Методика экспериментальных исследований). В работе использовались несколько оригинальных экспериментальных методик, разработанных в ходе ее выполнения. Одна из них предназначалась для исследования эмиссионных свойств наноуглеродных образцов в импульсном электрическом поле. Сложность такого измерения состоит в необходимости выделения тока эмитированных электронов из общего токового сигнала, содержащего также и емкостную составляющую значительной величины. Вклад последней был значительно снижен путем вывода эмитированных электронов из полевого зазора на коллектор, располагавшийся в беспольной области. Дополнительные меры предпринимались при проведении измерений и обработке данных. Амплитуда импульса поля выбиралась ниже эмиссионного порога, что позволяло зарегистрировать импульс емкостного тока «в чистом виде». Затем к импульсной составляющей поля добавлялась постоянная составляющая, достаточная для появления тока эмиссии. Импульс емкостного тока при этом оставался неизменным и вычитался из сигнала при обработке данных. Применение данной методики позво-

лило измерять эмиссионные токи от 1 мкА при полной амплитуде импульса поля до ~ 30 кВ/мм и микросекундной его длительности.

Другая методика предназначалась для выявления корреляций эмиссионных токов с различных участков катода в постоянном поле. Эмиссионное изображение формировалось на торце оптического жгута. После вывода из вакуумной камеры жгут расщеплялся на отдельные волокна. Волокна, переносившие изображение с соседних участков эмиссионного изображения, присоединялись к фотоумножителям, сигналы которых регистрировались. Пространственное и временное разрешение получаемых данных определялись диаметром оптического волокна (50 мкм) и временем послесвечения люминофора (~ 100 нс).

Во многих случаях для анализа эмиссионных свойств и морфологии образцов применялись стандартные методы и аппаратура. В частности, на разных этапах работы использовались данные атомно-силовой и электронной (сканирующей и просвечивающей) микроскопии, рентгенофлуоресцентной спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, инфракрасной спектроскопии, туннельной микроскопии и спектроскопии.

Глава 3 (Экспериментальные исследования) составлена из разделов, представляющих экспериментальные данные об эмиссионных свойствах нанокремниевых материалов и покрытий, полученные различными способами.

Раздел 3.1 посвящен результатам изучения эмиссии нескольких видов нанокремниевых материалов в импульсном электрическом поле. Изначально эксперименты имели целью моделирование условий пушечной области мощных вакуумных устройств, а также достижение максимальной плотности отбираемого тока. Однако для двух видов эмиттеров – на основе нанопористого углерода (НПУ) [12, 13] и астраленов [14] (в отличие, например, от катода на основе НПУ) – была обнаружена особая форма гистерезиса эмиссии, представляющая фундаментальный интерес. На рис. 1 показаны типичные ВАХ, измеренные для НПУ катодов с использованием импульсов поля колоколообразной формы (время нарастания ~ 20 мкс, полная амплитуда 23-28 кВ, полевой зазор 1.5-2 мм). “Прямая” (измеренная в нарастающем поле) и “обратная”

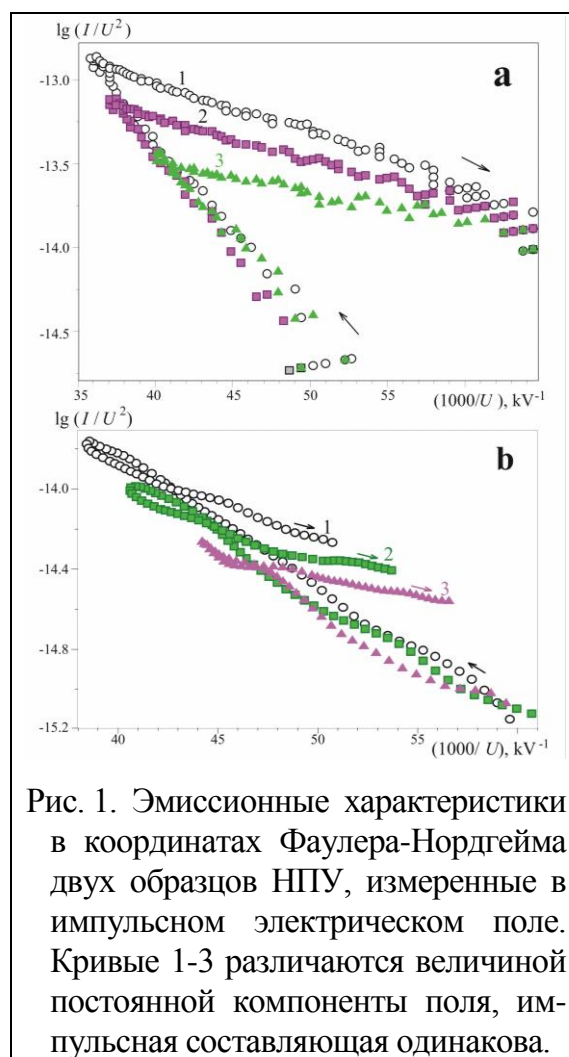


Рис. 1. Эмиссионные характеристики в координатах Фаулера-Нордгейма двух образцов НПУ, измеренные в импульсном электрическом поле. Кривые 1-3 различаются величиной постоянной компоненты поля, импульсная составляющая одинакова.

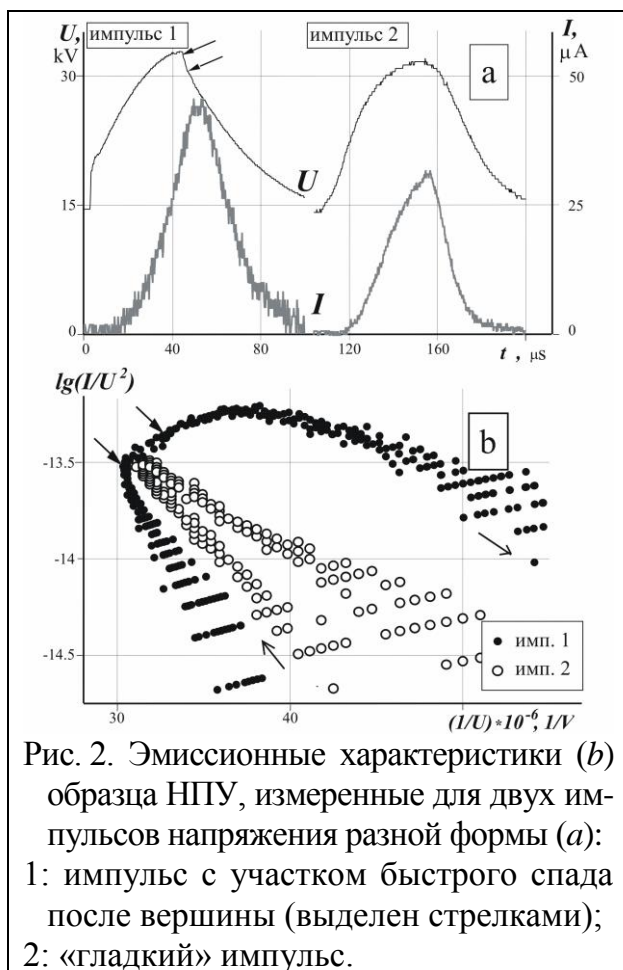


Рис. 2. Эмиссионные характеристики (b) образца НПУ, измеренные для двух импульсов напряжения разной формы (a): 1: импульс с участком быстрого спада после вершины (выделен стрелками); 2: «гладкий» импульс.

ветви ВАХ не совпадают, причем обратная ветвь лежит выше. Обе ветви приблизительно прямолинейны в координатах Фаулера-Нордгейма (ФН).

Была подробно исследована зависимость вида «динамических» токовых характеристик от формы (рис. 2), амплитуды и длительности импульса приложенного поля. Проведены измерения с парными импульсами. Изучена эволюция вида токовых зависимостей от состояния образца – степени активирования его эмиссионной способности. Результаты опытов позволили сделать ряд заключений о механизме низковольтной эмиссии для НПУ и астраленов.

В частности, отмечено, что характер гистерезиса эмиссии (особенно ярко проявившийся в экспериментах с парными импульсами)

не позволяет объяснить его локальным нагревом, удалением адсорбированных молекул и морфологической перестройкой поверхности. В то же время он хорошо описывается простой моделью, рассматривающей эмиссию электронов как двухстадийный процесс. На первой стадии электроны переносятся на промежуточные состояния (в рамках данной модели их природа не конкретизируется). Энергия этих состояний определяется как внешним электрическим полем, так и зарядом уже накопленных на них электронов. На второй стадии процесса электроны эмитируются с промежуточных состояний в вакуум. В ряде случаев для объяснения экспериментальных результатов требовалось предположение о множественности промежуточных областей и возможности переноса электронов между ними.

Полученные в данной части работы опытные данные позволили провести ряд количественных оценок, в частности оценить суммарную электрическую емкость всех промежуточных областей. Полученное значение оказалось весьма большим – приблизительно 10^{-9} Ф для площади эмиттера ~ 0.1 см². Таковую емкость могли бы иметь участки проводящей фазы, суммарно занимающие площадь порядка одного процента общей площади эмиттера и отделенные от него зазором нанометровой ширины.

Раздел 3.2 посвящен результатам исследования статистических свойств и корреляции флуктуаций локальных токов НПУ эмиттеров в статическом поле. Его целью была проверка представления об эмиттере как совокупнос-

ти эмиссионных центров, флуктуации тока каждого из которых случайны и не коррелированы друг с другом. Это представление было экспериментально опровергнуто. Статистические свойства флуктуаций токов скорее соответствовали модели поверхности эмиттера как активной среды, поддерживающей возбуждение и распространение автоколебаний и автоволн эмиссии. К числу наблюдавшихся явлений относились:

- «сдвинутая по времени» корреляция сигналов с различных участков эмиссионного изображения (рис. 3);
- кратковременная синхронизация флуктуаций, в результате которой шумовой сигнал преобразовывался в квазигармонический с одновременным уменьшением мощности шумов;
- скачки тока («шумы типа случайного телеграфного сигнала», рис. 4) с конечным временем перехода между уровнями и временным лагом между каналами (участками эмиссионного изображения).

Характерные значения времен, определенные из осциллограмм и спектров флуктуаций, а также функций их взаимной и автокорреляции, лежали в микросекундном диапазоне, что хорошо согласуется с данными, полученными при изучении эмиссии в импульсном поле. Характерные скорости распространения возмущений по поверхности эмиттера оказались очень низкими и составили 10–100 м/с. Однако такие значения могут быть объяснены, если связать их с распространением электрических волн в цепочках туннельно-связанных доменов размером ~ 10 нм при протекании наноамперных токов.

Таким образом, эксперименты, описанные в двух первых разделах главы, позволили определить некоторые обобщенные свойст-

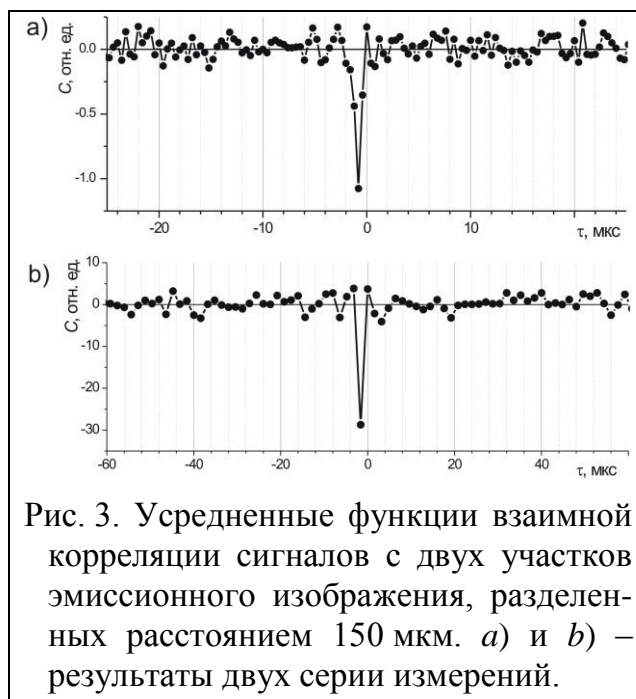


Рис. 3. Усредненные функции взаимной корреляции сигналов с двух участков эмиссионного изображения, разделенных расстоянием 150 мкм. *a)* и *b)* – результаты двух серии измерений.

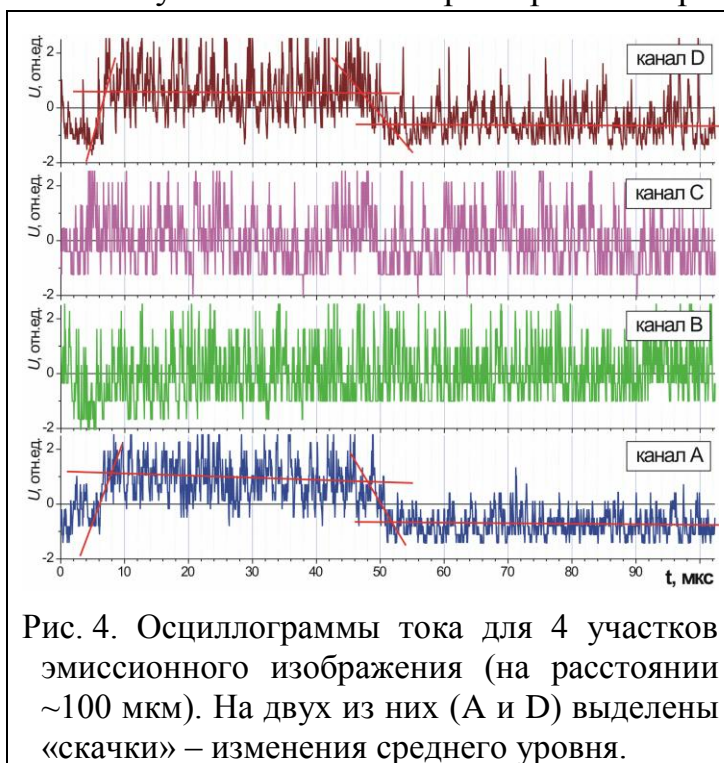


Рис. 4. Осциллограммы тока для 4 участков эмиссионного изображения (на расстоянии ~ 100 мкм). На двух из них (A и D) выделены «скачки» – изменения среднего уровня.

ва эмиссионного механизма для двух видов наноуглеродных материалов.

Раздел 3.3 представляет результаты сравнительного исследования морфологии и эмиссионных свойств углеродосодержащих материалов и покрытий. Общей задачей этих опытов была конкретизация разрабатываемой эмиссионной модели, а именно выявление морфологического элемента, присутствие которого коррелировало бы со способностью к низковольтной эмиссии. Оценка эмиссионных свойств образцов производилась в статическом электрическом поле, создававшемся в плоском зазоре (шириной, как правило, 0.5-0.7 мм). В ряде случаев изучалась температурная зависимость тока эмиссии – для подтверждения его полевой природы.

Первым объектом сравнительных исследований стал НПУ, поскольку именно с ним была проведена большая часть предшествовавших экспериментов. Изучались образцы, изготовленные путем хлорирования порошков разных карбидов: SiC, V₄C, Mo₂C, ZrC и TiC. Хлорирование порошков SiC осуществлялось при различных температурах – от 700 до 2000°C. Оба эти обстоятельства влияли на морфологию НПУ (А.Е. Кравчик). Средний размер пор в образцах, полученных из V₄C и Mo₂C, приблизительно в 5 раз превышал значение этого параметра для производных ZrC и TiC. Величины удельной поверхности для образцов, изготовленных из ZrC и Mo₂C, различались почти на 80%. При этом пикнометрическая плотность (плотность вещества вне пор) во всех случаях была близка к плотности графита.

Морфология образцов оценивались также по их микроскопическим изображениям, полученным с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Они показали наличие как аморфных участков, так и областей (обычно размером 20-100 нм) с выраженной кристаллическостью. Некоторые из таких доменов имели «луковичную» структуру.

Несмотря на морфологические различия, эмиссионные свойства почти всех видов НПУ оказались сходными. Для лучших образцов каждого вида эмиссионный ток регистрировался начиная с напряженности поля 2-3 В/мкм. Единственное исключение составляли образцы, изготовленные хлорированием SiC при наивысшей температуре 2000°C. Для данной формы наноуглерода эмиссионные токи не были получены в полях напряженностью до 10 В/мкм. Ее выделяли также значительно меньшая величина удельной поверхности (46 м²/г; для прочих видов НПУ диапазон значений составлял 866-1740 м²/г) и отсутствие пор размером менее 20 нм (для прочих видов характерны были поры 0.52-4.0 нм). Таким образом, можно констатировать лишь корреляцию способности к низковольтной эмиссии с наличием наноразмерной структуры.

Токовые характеристики, измеренные вдали от эмиссионного порога, как правило, имели экспоненциальную форму и были приблизительно прямолинейны в координатах ФН. В соответствии с классической теорией, угол наклона таких прямых равен $W^{3/2}/\beta$, где W – работа выхода материала, β – коэффициент усиления поля на эмитирующем участке. При использовании типичного для углеродных материалов значения $W = 4.5$ эВ экспериментальные зависимости давали оценку β в диапазоне 1500-4500, что

явно противоречило микроскопическим данным о топографии поверхности. Более реалистичному значению $\beta = 10$ соответствовала работа выхода $W = 0.07-0.16$ эВ. Нагрев материала со столь низкой работой выхода до 400°C должен был бы приводить к появлению значительного тока термоэмиссии, чего на практике не наблюдалось.

В целом, эксперименты с НПУ не позволили однозначно определить структуру активных центров низковольтной эмиссии, хотя предположительно (в соответствии с обсуждавшейся моделью) их можно было бы отождествить с выходящими на вакуумную границу «крупными» (20-100 нм) доменами sp^2 углерода. Морфология НПУ оказалась чрезмерно сложной, а возможности ее варьирования – недостаточными для подтверждения корреляции между структурными и эмиссионными параметрами. Поэтому для дальнейших исследований выбирались объекты с более определенной и легче варьированной структурой – композиты и островковые пленки.

Следующим объектом исследований стал наноалмазный композит, который, согласно некоторым из обсуждавшихся в литературе эмиссионных моделей, мог оказаться перспективным материалом для холодных катодов [15]. Он изготавливался (С.К. Гордеев) на основе порошка детонационных алмазов (4-6 нм). В результате реакции осаждения углерода из потока метана частицы связывались сплошной пироуглеродной матрицей, придававшей материалу механическую связность и электропроводность. Изучавшийся композит марки NDC30 содержал 30 % пироуглерода.

Для получения эмиссионного тока со свежеприготовленного образца потребовалось его активирование при температуре $\sim 800^\circ\text{C}$. Наименьшее значение порогового поля составило приблизительно 2.5 В/мкм. Точковые зависимости в координатах Фаулера-Нордгейма были линейными (рис. 5), но угол их наклона изменялся в ходе активирования. Его конечная величина соответствовала $\beta \approx 2700$ при $W = 4.5$ эВ. «Компромиссному» значению $\beta = 100$ отвечало $W \approx 0.5$ эВ. Способность к низковольтной эмиссии была необратимо утрачена после прогрева образца до $\sim 1000^\circ\text{C}$, осуществленного с намерением его дополнительного активирования.

Эмиссионное поведение NDC30 может быть объяснено связью эмиссии с проникновением электрического поля в поверхностный слой эмиттера. В исходном состоянии композит не показал способности к низковольтной эмиссии из-за своей высокой электропроводности. Следствием отжига при 800°C (что выше температуры процесса изготовления материала) могло стать появление

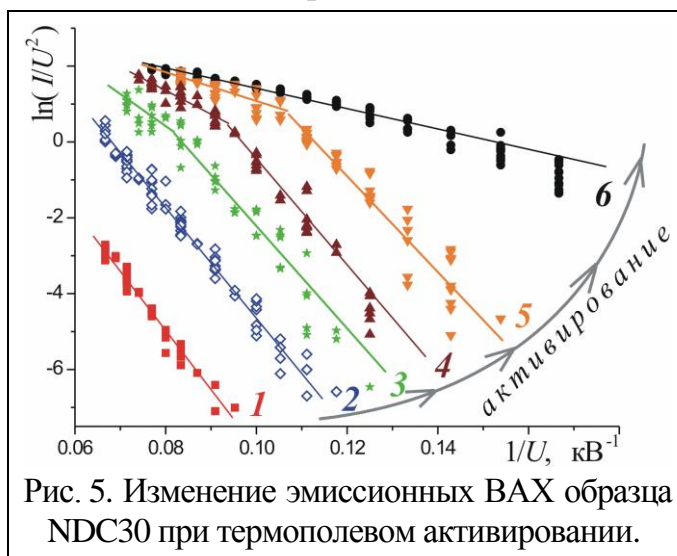


Рис. 5. Изменение эмиссионных ВАХ образца NDC30 при термополевоом активировании.

трещин в пироуглеродной матрице, уменьшение ее проводимости, фрагментирование и проникновение поля в композит. Утрату эмиссионной способности при прогреве до более высокой температуры можно связать с началом процесса графитизации наноалмазов, приведшего к восстановлению высокой электропроводности.

Нужно признать, что предложенное объяснение является лишь гипотетическим, а морфология композита и возможности ее трансформации при отжиге вновь слишком сложны, чтобы помочь в построении модели эмиссионного механизма. Кроме того, общее построение данного композита (диэлектрические частицы в проводящей матрице) не соответствует эмиссионной модели, основанной на возможности проникновения внешнего поля в объем эмиттера. Поэтому в качестве следующего объекта исследования был выбран композит с иной структурой – с металлическими (Ni) наночастицами в слабопроводящей матрице (аморфный углерод).

Образцы Ni-C композитных покрытий на кремниевых подложках были изготовлены в СПбПУ методом химического осаждения из паров металлоорганического прекурсора [16]. Микроскопические исследования показали присутствие никеля в виде наночастиц округлой формы. На ранних стадиях осаждения композита они покрывали лишь небольшую часть поверхности подложки (рис. 6а). Затем размеры и/или количество частиц увеличивались, и они формировали сплошной слой (рис. 6б). Далее топография поверхности покрытия оставалась неизменной, но его толщина продолжала увеличиваться – покрытие становилось многослойным. Эмиссионное поведение субмонослойных, монослойных и более толстых покрытий было различным.

Все образцы субмонослойных покрытий обладали способностью к низковольтной эмиссии электронов. Наилучшими были эмиссионные свойства образца с размером Ni зерен ~20 нм – образцы с зернами большего (30 нм) и меньшего (11 нм) размера эмитировали несколько хуже. Эмиссионный ток был получен

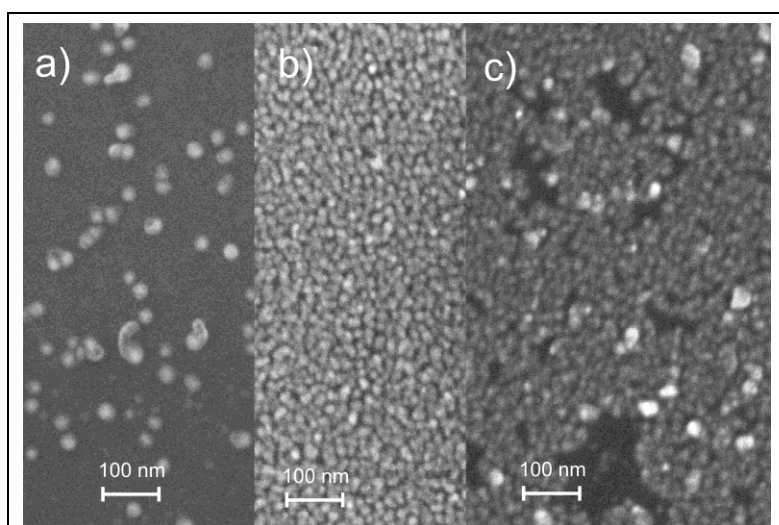


Рис. 6. СЭМ изображения двух образцов Ni-C покрытий: а) субмонослойного; б) монослойного; в) тот же образец после эмиссионных тестов.

без применения активационных процедур в полях напряженностью от ~2 В/мкм. Токовая характеристика имела экспоненциальный вид и слабо зависела от температуры, что свидетельствует о туннельной природе тока.

Образцы покрытий, где частицы никеля образовывали на подложке сплошной монослой (рис. 6б), приобрели спо-

способность к эмиссии в поле напряженностью 2.5-3.5 В/мкм после термополевого активирования при $\sim 600^\circ\text{C}$. Улучшение эмиссионных свойств в результате прогрева можно объяснить снижением проводимости покрытий, препятствующей проникновению поля к интерфейсной границе между подложкой и никелевыми зернами. Его, в свою очередь, можно связать с образованием карбидных оболочек вокруг зерен. Связь между зернами никеля могла ухудшиться также и из-за растрескивания углеродной матрицы, вызванного ее неоднородной графитизацией. Признаки разрушения матрицы можно было наблюдать на изображениях поверхности, полученных после проведения эмиссионных измерений (рис. 6с).

Один из исследованных образцов Ni-C композитного покрытия имел толщину ~ 200 нм и содержал около 10 слоев металлических зерен. Для появления эмиссионного тока в полях напряженностью от 4.5 В/мкм в данном случае потребовался прогрев образца до 750°C . Отличительная особенность данного образца состояла в весьма резкой температурной зависимости эмиссионного тока. На основании анализа полученных данных она была объяснена температурной зависимостью сопротивления самого композита, ограничивающего ток к эмиссионным центрам.

Хотя результаты экспериментов с Ni-C композитными покрытиями вновь не позволили однозначно установить структуру активного центра низковольтной эмиссии, они дали дополнительные основания для отождествления его с электрически изолированным проводящим нанодоменом. Оптимальный размер такого домена, по-видимому, близок к 20 нм. Кроме того, было показано, что большая толщина покрытия (которая могла бы способствовать локальному усилению поля на отдельных участках внешней либо интерфейсной границы) не является условием низковольтной эмиссии. Напротив, наилучшие эмиссионные свойства были показаны пленками наименьшей эффективной толщины.

Эти наблюдения объясняют выбор следующего объекта экспериментов. Изучались островковые углеродные пленки на кремниевых подложках, создававшиеся разными методами. Группа С.К. Гордеева (ЦНИИ материалов) изготавливала такие покрытия методом химического осаждения из смеси газов, содержавшей ацетилен, при температуре подложки $730-760^\circ\text{C}$. Сотрудники СПбПУ (М.В. Мишин и др.) использовали метод химического осаждения, активированного разрядом атмосферного давления. В качестве прекурсора использовался метан, а температура подложки была существенно ниже ($\sim 400^\circ\text{C}$). Типичная морфология покрытия представлена на рис. 7. Углерод образует островки с поперечными размерами 10-50 нм и высотой 3-5 нм. Исследования образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии подтвердили присутствие на поверхности лишь атомов углерода, кремния и кислорода. Помимо намеренно наносившегося островкового покрытия, на поверхности некоторых образцов обнаруживался углерод и в других формах, например относительно крупные (30-50 нм) сферические частицы или фрагменты листов графена. Последние иногда образовывали протяженные покрытия или многослойные структуры.

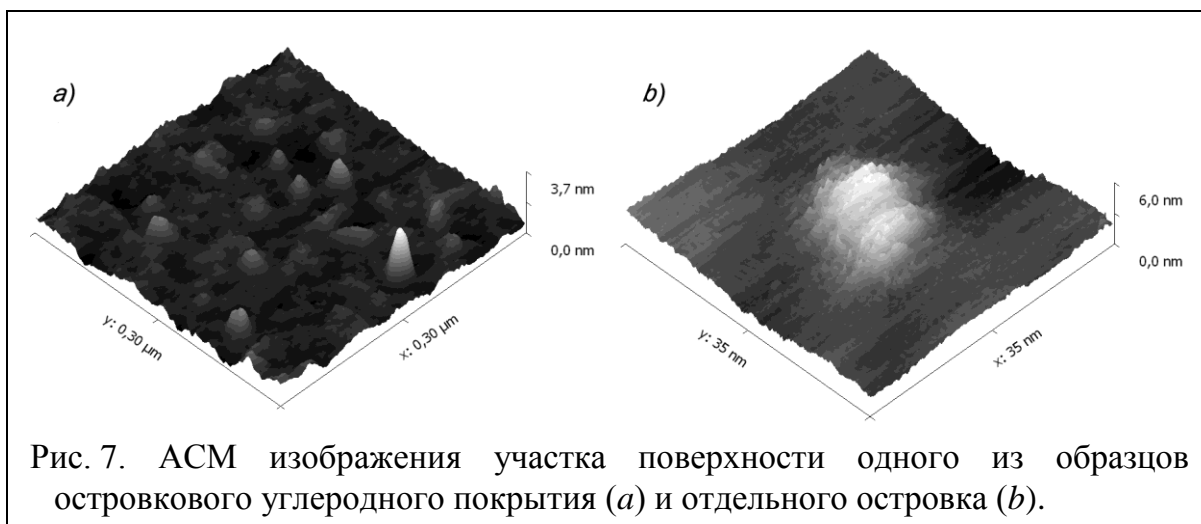


Рис. 7. АСМ изображения участка поверхности одного из образцов островкового углеродного покрытия (а) и отдельного островка (б).

Эмиссионные тесты в статическом поле были проведены для нескольких десятков образцов, различавшихся типом использованной подложки, количеством присутствовавшего углерода и условиями его нанесения. Способность к низковольтной эмиссии могла быть присуща образцу в исходном состоянии либо появиться в результате термополевого активирования. В то же время некоторые из образцов не показывали такой способности ни при каких условиях. В ряде случаев обнаружилась корреляция между эмиссионными свойствами и морфологическими особенностями покрытий.

Образцы большинства серий, изготовленных химическим осаждением при высокой температуре подложки ($\sim 760^\circ\text{C}$), уже в своем исходном состоянии обладали способностью к эмиссии электронов в поле напряженностью от 0.4-1.5 В/мкм. Токвые зависимости имели экспоненциальный вид в широком диапазоне величин тока эмиссии. Способностью к низковольтной эмиссии обладали, среди прочих, и образцы, углеродное покрытие которых, по данным АСМ, не содержало иных морфологических элементов, кроме наностроек. Поскольку факт отсутствия эмиссии с чистой подложки был также проверен, можно утверждать, что их эмиссионная способность определялась именно наностройками.

Образцы нескольких серий не проявили способности к низковольтной эмиссии ни в исходном состоянии, ни после термообработки. Наблюдавшиеся различия в эмиссионной способности покрытий сходной морфологии (содержавших наностройки) можно связать с неконтролируемыми изменениями в технологии их изготовления, например удалением оксидного слоя. Среди обнаруженных закономерностей важно отметить отсутствие способности к низковольтной эмиссии у образцов с наибольшей эффективной толщиной покрытия и малым удельным сопротивлением поверхности. Помимо этого, на поверхности многих образцов плохо эмитировавших серий было обнаружено повышенное количество «примесных» морфологических элементов – таких, как крупные частицы и графен. Это позволяет утверждать, что эмиссионные центры активных образцов не связаны с такими «примесными» формами.

Образцы углеродного покрытия, приготовленные в СПбПУ методом химического осаждения при низкой температуре подложки (400°C), в исходном состоянии не эмитировали электронов в полях напряженностью до 10 В/мкм даже в тех случаях, когда нанесенный на кремниевую подложку углерод имел форму наностроек. Было высказано предположение, что неспособность к низковольтной эмиссии связана с преобладанием алмазоподобной формы углерода, и проведено исследование изменения их эмиссионных свойств при отжиге в вакууме, который обычно имеет следствием трансформацию углерода в sp^2 форму. Максимальная температура отжига составляла 700-850°C, что близко к температуре нанесения хорошо эмитирующих покрытий, изготовленных ЦНИИ материалов (760°C). Результаты эксперимента соответствовали ожиданиям. Графики рис. 8 представляют эволюцию эмиссионных характеристик одного из образцов в результате нескольких циклов прогрева при 720°C в течение 10-20 минут. Была проверена и отвергнута возможность существенного изменения топографии поверхности образцов при термообработке, для чего АСМ изображения регистрировались до и после отжига и эмиссионных тестов.

Как и в рассмотренных ранее случаях, прямолинейность токовых характеристик в координатах ФН позволяет оценить величины работы выхода W или коэффициента усиления поля β . При $W = 4.0-4.7$ эВ наклон для кривой 4 рис. 8b соответствует $\beta \approx 2200-2500$, что противоречит результатам исследования топографии поверхности. Более реалистичная оценка $\beta = 10$ дает значения $W < 0.1$ эВ. Однако такие участки поверхности при температурах 700-800°C должны были бы быть источником тока термоэмиссии, не регистрировавшегося на практике.

Таким образом, результаты исследования эмиссионных свойств островковых углеродных пленок, нанесенных методом химического осаждения, подтвердили связь способности покрытия к низковольтной эмиссии с присутствием в его составе наноразмерных изолированных проводящих доменов. Кроме того, они позволили предложить следующий алгоритм изготовления эффективных эмиссионных покрытий. На первом шаге создается

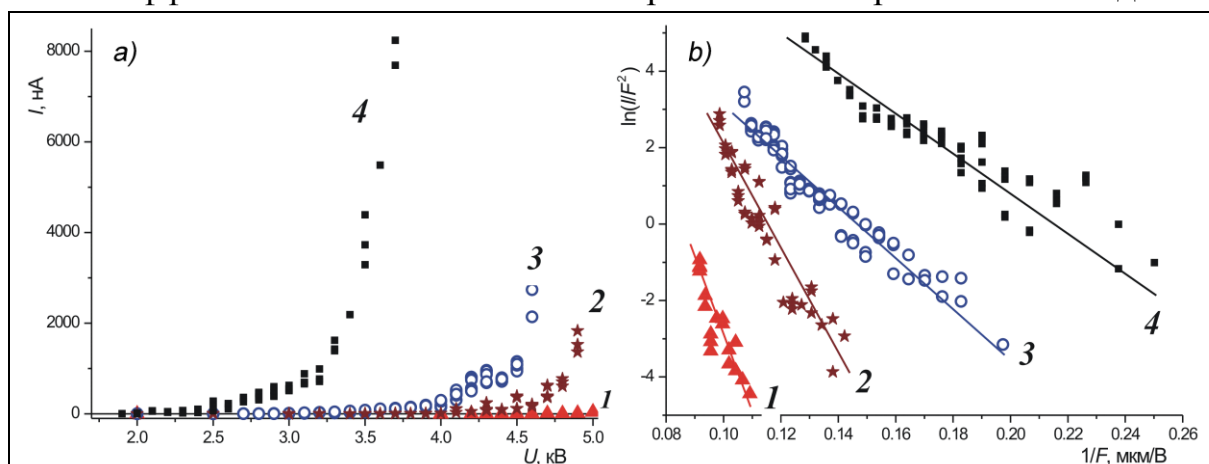


Рис. 8. Эволюция эмиссионных характеристик одного из образцов углеродного покрытия в ходе его отжига – в прямых координатах (a) и в координатах Фаулера-Нордгейма (b). Ширина полевого зазора – 0.8 мм.

углеродная пленка желаемой топографии – состоящая из изолированных наностроек («квантовых точек») произвольного фазового состава. Далее проводится ее графитизация путем отжига в вакууме до достижения оптимальных эмиссионных свойств. Данные выводы позволили уточнить программу дальнейших работ. Гипотеза о практической работоспособности предложенной технологии подлежала экспериментальной проверке. Кроме того, очевидной стала необходимость определения фазового состава (sp^2/sp^3) эффективно эмитирующих покрытий, а также свойств интерфейсной области, отделяющей углеродные островки от кремниевой подложки.

Для проверки предложенной двухстадийной технологии создания эффективно эмитирующих покрытий были проведены эксперименты с покрытиями, созданными методом магнетронного распыления графита. Были приготовлены образцы таких покрытий различной эффективной толщины. Тестирование показало отсутствие у них способности к низковольтной эмиссии электронов в свежеприготовленном состоянии, что можно объяснить неоптимальностью их фазового состава. В результате отжига эту способность приобрел лишь тот образец, покрытие которого оценивалось как морфологически оптимальное. Оно имело вид островков со средним размером 30-40 нм при высоте 3-4 нм. Для получения эмиссии потребовался его отжиг при температуре 560-580°C в течение ~3 часов. Наименьшее значение порогового поля составило 1.6-2 В/мкм.

Раздел 3.4 посвящен результатам дополнительного исследования фазового состояния и электронных свойств островковых покрытий на кремнии, созданных методом химического осаждения. Для определения фазового состояния материала углеродных островков был применен метод туннельной спектроскопии, дающий информацию о спектрах плотности состояний образца вблизи уровня Ферми. Полученные туннельные изображения (рис. 9а, на врезке) подтвердили данные АСМ об островковой структуре

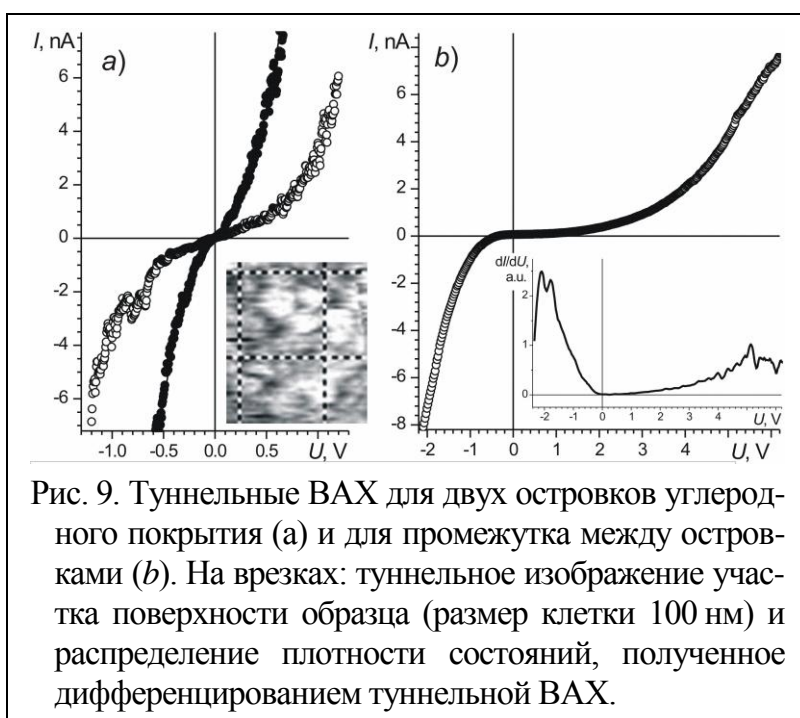


Рис. 9. Туннельные ВАХ для двух островков углеродного покрытия (а) и для промежутка между островками (б). На врезках: туннельное изображение участка поверхности образца (размер клетки 100 нм) и распределение плотности состояний, полученное дифференцированием туннельной ВАХ.

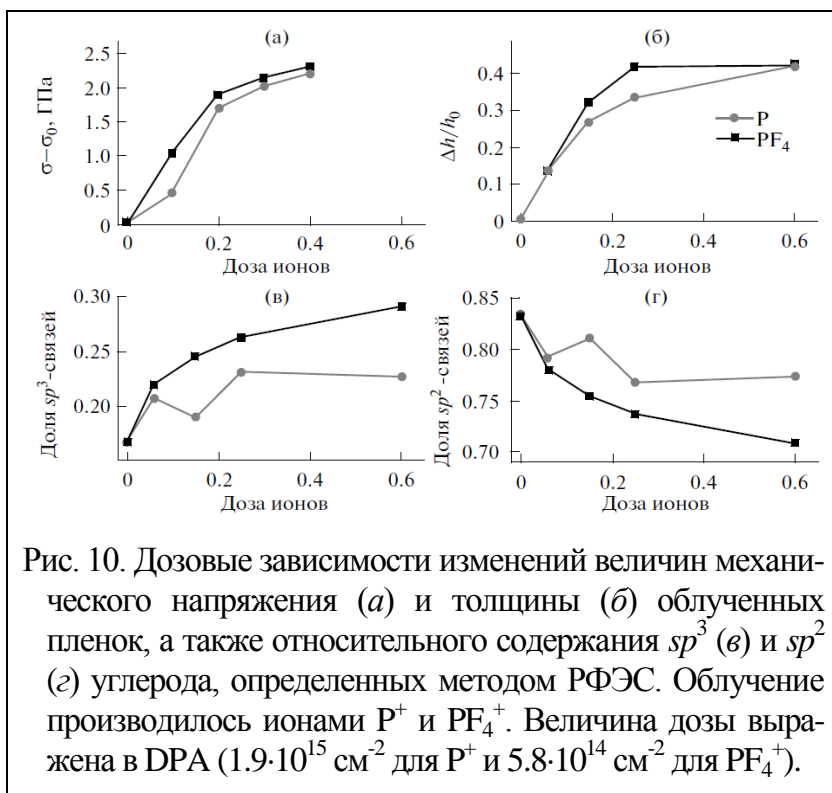
покрытия, типичных размерах островков и плотности их расположения (рис. 7). Туннельные спектры, измеренные для участков между островками (рис. 9b), были идентичны спектрам для чистой подложки. Они отражали наличие запрещенной зоны шириной около 1 эВ и асимметричное расположение в ней уровня Ферми. Аналогичные кривые, измеренные

для островков (рис. 9а), свидетельствовали о сплошном спектре делокализованных состояний в окрестности уровня Ферми. Таким образом, можно утверждать, что островки составлены углеродом в проводящем sp^2 состоянии и разделены участками чистой подложки – а не, к примеру, участками покрытия меньшей толщины.

В процессе измерений было обнаружено, что изучаемые покрытия обладают свойством фотопроводимости, которое можно использовать для получения информации об особенностях его электронной структуры. Были изучены характеристики фотопроводимости вдоль покрытия и сквозь подложку, а также их спектральные зависимости. Результаты измерений позволили определить, что проводящие углеродные островки не имеют омического контакта друг с другом и отделены от подложки барьером Шоттки. Высота этого барьера для покрытия на подложке n -типа была измерена двумя способами: по величине фотоЭДС и по спектральной зависимости фототока. В обоих случаях она составила 0.2-0.3 В. Это позволило оценить работу выхода материала островков как близкую к табличному значению для графита ~ 4.7 эВ (работа выхода n -кремния ~ 4.4 эВ).

Были предприняты также попытки обнаружить изменение эмиссионных токов образцов при их освещении светом различной интенсивности и длины волны – в частности, с использованием УФ лампы, излучающей в диапазоне 350-400 нм (энергия кванта до ~ 3.5 эВ). Эти попытки не дали положительного результата. Лишь при освещении светом ртутной лампы с энергией квантов до ~ 10 эВ наблюдался фотоэмиссионный ток (практически не зависевший от приложенного напряжения). Отсутствие фотостимуляции эмиссии в условиях, когда свет оказывал сильное воздействие на проводимость образцов, также позволяет сделать некоторые выводы о механизме низковольтной эмиссии для исследованных покрытий. Можно утверждать, что транспорт электронов к поверхности эмиттера не является ограничивающим эмиссию фактором. Отсутствие токов фотоэмиссии под действием излучения ИК, видимого и ближнего УФ диапазонов вплоть до энергии квантов ~ 3.5 эВ противоречит моделям, объясняющим низковольтную эмиссию локальным уменьшением работы выхода до значений ниже 1 эВ. В то же время его можно интерпретировать в пользу модели горячих электронов – ведь если эмиссия определяется электронами ЭЦ, имеющими значительную избыточную энергию, сравнимую с работой выхода углерода (~ 4.7 эВ), появление в ЭЦ дополнительной популяции фотоэлектронов с меньшей избыточной энергией может не сказаться на эмиссионных токах.

Последний раздел экспериментальной главы (*раздел 5.5*) представляет результаты работ, которые могут быть использованы при создании технологии изготовления холодных катодов на основе углеродных покрытий. Эмиссионные свойства наноуглеродных материалов существенно зависят от вида гибридизации (sp^2/sp^3) углеродных атомов. Метод термического отжига, использовавшийся в описанных ранее экспериментах, обладает рядом недостатков. В частности, затруднено его применение к ограничен-



ной части поверхности (паттернинг). Поэтому результаты исследования закономерностей изменения фазового состава алмазоподобных углеродных пленок под действием ионной бомбардировки имеют непосредственное отношение к теме диссертации.

Для нескольких видов ионов были определены дозовые зависимости ряда параметров (рис. 10), отражающих фазо-

вую трансформацию сплошных углеродных покрытий на кремнии. Важным с практической точки зрения результатом данной части работы можно считать демонстрацию возможности локального изменения фазового состава углеродной пленки без сопутствующих механических повреждений – к примеру, образования трещин или пор, несмотря на значительный свеллинг (увеличение толщины) покрытия.

Глава 4 (Модели эмиссионного механизма) составлена из разделов, где представлены теоретические оценки и результаты численного моделирования, относящиеся к моделям эмиссионного механизма для экспериментально изучавшихся наноуглеродных материалов и покрытий.

Раздел 4.1 посвящен численному моделированию токовых характеристик эмиссии в импульсном поле, а также эмиссии в статическом поле, рассматриваемом как предельный случай импульсного. Модель, реализованная в виде скрипта Origin, создавалась для облегчения интерпретации экспериментальных данных раздела 3.1. Ее использование позволило наглядно показать, что наблюдавшаяся динамика эмиссионных токов находит объяснение в предположении о двухступенчатом механизме эмиссии с возможностью накопления электронов в промежуточных состояниях. Помимо этого, модель описывает явления активирования эмиссии при быстром кратковременном уменьшении приложенного поля и автоколебаний эмиссионного тока, также наблюдавшиеся экспериментально.

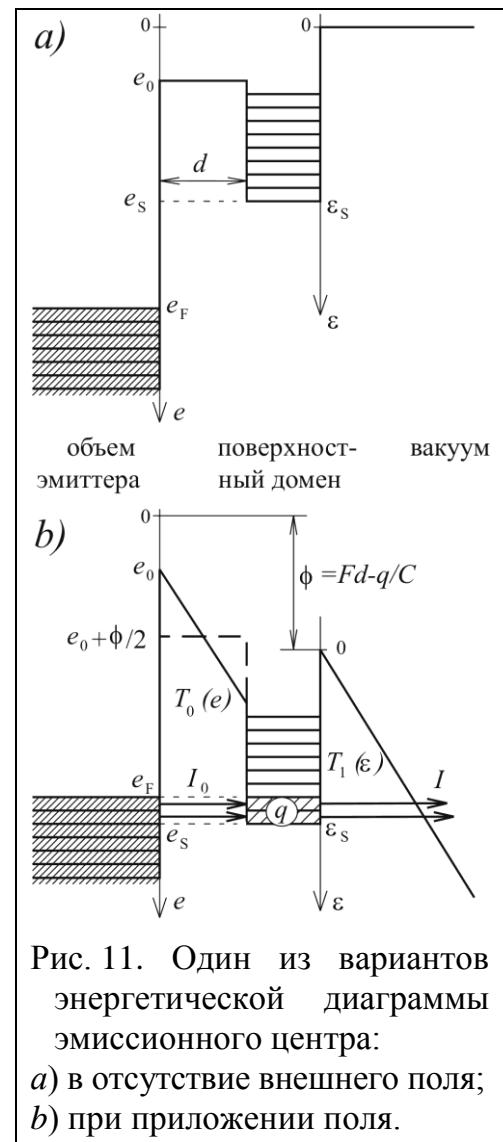
При построении наиболее упрощенной версии численной модели использовались следующие идеализирующие предположения:

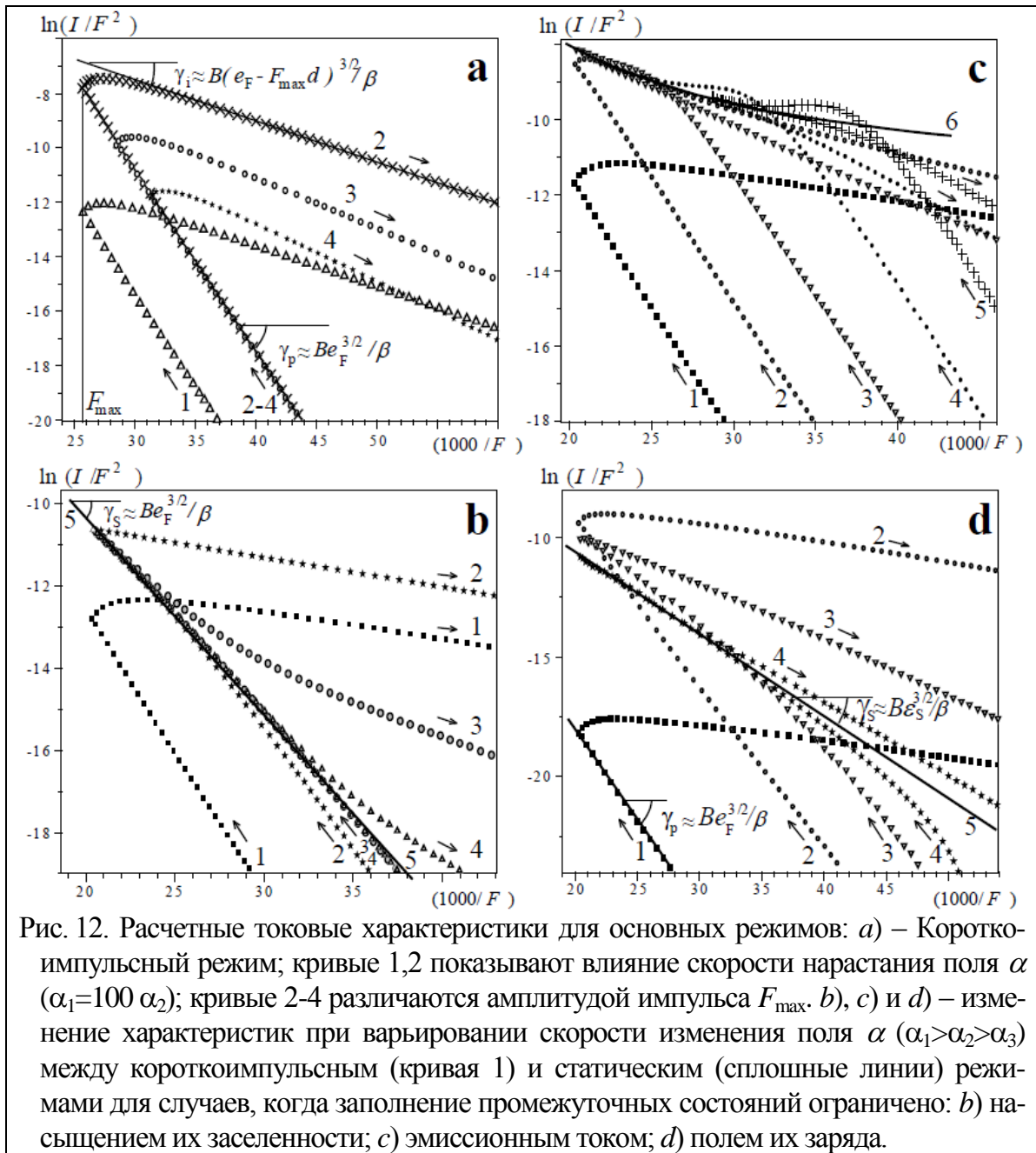
- электроны переносятся в вакуум через промежуточные состояния, связанные с доменом (локальной областью) вблизи поверхности эмиттера;
- размеры этого домена достаточны, чтобы можно было использовать по-

- нятия энергетической плотности состояний и степени их заполнения;
- энергия промежуточных состояний изменяется при приложении внешнего поля (учитывается проникновение поля в эмиттер), а также при изменении их заселенности (учет поля собственного заряда);
- состояния объема эмиттера, поверхностного домена и вакуума разделены потенциальными барьерами простой (прямоугольной, треугольной) формы, туннельная прозрачность которых определяется известными формулами;
- рассматривается возможность переходов между состояниями одной области (релаксация горячих электронов);
- туннельные токи между состояниями различных областей с одинаковой энергией пропорциональны прозрачностям барьеров, а также числу свободных и заполненных состояний с данной энергией по обе стороны барьера.

Численное моделирование гистерезиса эмиссионных характеристик в импульсном поле проводилось для эмиссионного процесса с участием заполненной зоны объема эмиттера и свободной зоны поверхностного домена с «прямоугольным» распределением плотности состояний (рис. 11). Временная зависимость электрического поля задавалась в виде симметричного треугольного импульса: в первой его половине поле нарастало ($F(t) = \alpha t$), а во второй – снижалось с той же скоростью. Скорость нарастания/спада поля α варьировалась. Вычисляемые для этих условий импульсные эмиссионные характеристики сложным образом зависели от α и параметров модели. Однако все разнообразие их форм и сценариев видоизменения оказалось возможно классифицировать, выделив несколько качественно различающихся режимов эмиссии (рис. 12).

Один из таких режимов соответствует малой длительности импульса поля (рис. 12a). Он реализуется, если число электронов на состояниях поверхностного домена остается малым (из-за ограниченного времени их заполнения) по сравнению с другими значимыми параметрами модели. Нетрудно видеть, что вид расчетных эмиссионных характеристик и сценарий их изменения при варьировании параметров импульса поля хорошо согласуется с экспериментальными зависимостями рис. 1a. Приводимые в диссертации расчеты показывают, что наклон прямых ветвей характеристик в





координатах ФН определяется работой выхода и коэффициентом усиления поля: $W^{3/2}/\beta$ – как и в классической теории для статической эмиссии. В то же время наклон обратной ветви близок к значению $\chi_s^{3/2}/\beta$, где χ_s – энергия верхних заполняемых промежуточных состояний относительно уровня вакуума (на рис. 12 использованы другие обозначения).

При уменьшении скорости нарастания поля вид характеристик изменялся. Характер этого изменения, а также вид расчетной ВАХ для статического поля зависел от параметров модели – а именно от того, какой фактор в наибольшей степени препятствовал неограниченному росту заселенности промежуточных электронных состояний. Численные эксперименты позволили обнаружить и исследовать три возможных сценария перехода к статическому режиму при уменьшении скорости изменения поля.

Высокая прозрачность внутреннего барьера и малая плотность состояний поверхностного домена определяют режим эмиссии, в котором состо-

яния поверхности, опускающиеся ниже уровня Ферми, немедленно заполняются электронами – их заселенность насыщается. При медленном изменении поля уровень Ферми для объема и поверхностного домена остается единым. Угол наклона статической ВАХ в этом случае будет равен $W^{3/2}/\beta$, как и в модели ФН. Сценарий перехода к ней от характеристики короткоимпульсного режима при уменьшении скорости изменения поля, состоящий в постепенном росте угла наклона обратной ветви, представлен на рис. 12*b*.

Графики рис. 12*c* представляют, в некотором смысле, противоположный случай. Параметры задачи здесь подобраны таким образом, что прозрачность поверхностного барьера (начиная от некоторого значения напряженности внешнего поля) превышает прозрачность барьера, отделяющего поверхностный домен от объема. При превышении этого значения степень заполнения поверхностных состояний уменьшается, а ток эмиссии равен току инжекции и ограничивается прозрачностью интерфейсного барьера. Именно его зависимость от величины приложенного поля в данном случае определяет эмиссионную характеристику статического режима токоотбора. Ее наклон оказывается меньшим, чем наклон прямой ветви короткоимпульсной характеристики $W^{3/2}/\beta$. Сценарий перехода от короткоимпульсного к статическому режиму иллюстрируется графиками рис. 12*c*. Данный режим соответствует известным из литературы моделям эмиссии через зону проводимости алмазных или алмазоподобных пленок.

Третий из возможных сценариев перехода от короткоимпульсной к статической эмиссии (рис. 12*d*) реализуется, если поле накопленного в поверхностном домене заряда способно эффективно препятствовать проникновению внешнего поля к интерфейсному барьеру. Условием статического режима является равенство токов через барьеры, отделяющие поверхностный домен от объема и от вакуума. В данном случае баланс токов достигается при фиксации (пиннинге) энергетического положения разрешенных состояний поверхностного домена вблизи объемного уровня Ферми. Наклон статической зависимости оказывается равным $\chi_s^{3/2}/\beta$ и определяется не объемной работой выхода, а энергетической структурой поверхностного домена. Этот наклон может быть существенно меньшим, чем аналогичная величина при эмиссии через один барьер и чем наклон прямой ветви импульсной характеристики ($W^{3/2}/\beta$).

Результаты проведенного рассмотрения были сопоставлены с экспериментальными данными, полученными для эмиттеров на основе НПУ и астраленов. Было отмечено, что характер эволюции V-образных характеристик, измеренных при варьировании параметров импульсов малой длительности, согласуется с результатами расчетов для короткоимпульсного режима (ср. рис. 1*a* и 12*a*). Эволюция экспериментальных Y-образных характеристик (рис. 1*b*) наилучшим образом соответствовала расчетам для режима ограничения тока полем заряда поверхностного домена (рис. 12*d*). В подтверждение этому на рис. 13 сопоставляются расчетные кривые для двух режимов. Можно заметить, что для режима ограничения тока интерфейсным барьером при варьировании амплитуды поля смещения точки «сопря-

жения» ветвей Y-образной характеристики не происходит, тогда как в случае ограничения тока зарядом поверхностного домена смещение наблюдается – как и на экспериментальных ВАХ рис. 1*b*.

Идентификация реализующихся режимов позволила использовать экспериментальные данные для оценки параметров эмиссионных центров. Для НПУ и астраленов они оказались различными. Для астраленов оценки величины сродства для эмитирующих состояний поверхностного домена, коэффициента усиления поля и эффективной ширины туннельного зазора на интерфейсной границе составили: $\chi_s = 2.0-2.5$ эВ, $\beta = 350-630$ и $d = 0.8-1.4$ нм. Для НПУ получены значения: $\chi_s = 0.3-0.6$ эВ, $\beta \approx 15$ и $d = 20-40$ нм. Последняя из приведенных оценок неправдоподобно велика, поскольку при такой ширине барьера его туннельная прозрачность оказалась бы чрезвычайно низкой. Это несоответствие может быть следствием несовершенства модели, а именно ложности использованного предположения о равенстве коэффициентов усиления поля на вакуумной и интерфейсной границах. Отказ от этого предположения усложняет расчеты, однако в данном случае он, очевидно, является необходимым. Возможная природа дополнительного усиления поля на интерфейсной границе рассмотрена далее в разделе 4.2.

Помимо прямого анализа экспериментальных данных, касавшихся гистерезиса эмиссии в импульсном поле, упрощенная модель эмиссионного механизма была использована и для проверки возможности объяснения иных наблюдавшихся особенностей эмиссионных свойств нанотуглеродных эмиттеров многоступенчатым характером переноса электронов в вакуум. В число таких особенностей вошли:

- активирование эмиссии быстрым спадом поля;
- нелинейность статических токовых характеристик (в координатах ФН) вблизи порога эмиссии вплоть до наличия участков отрицательного дифференциального сопротивления;
- гистерезис статических эмиссионных характеристик;
- взаимное влияние эмиссионных центров;

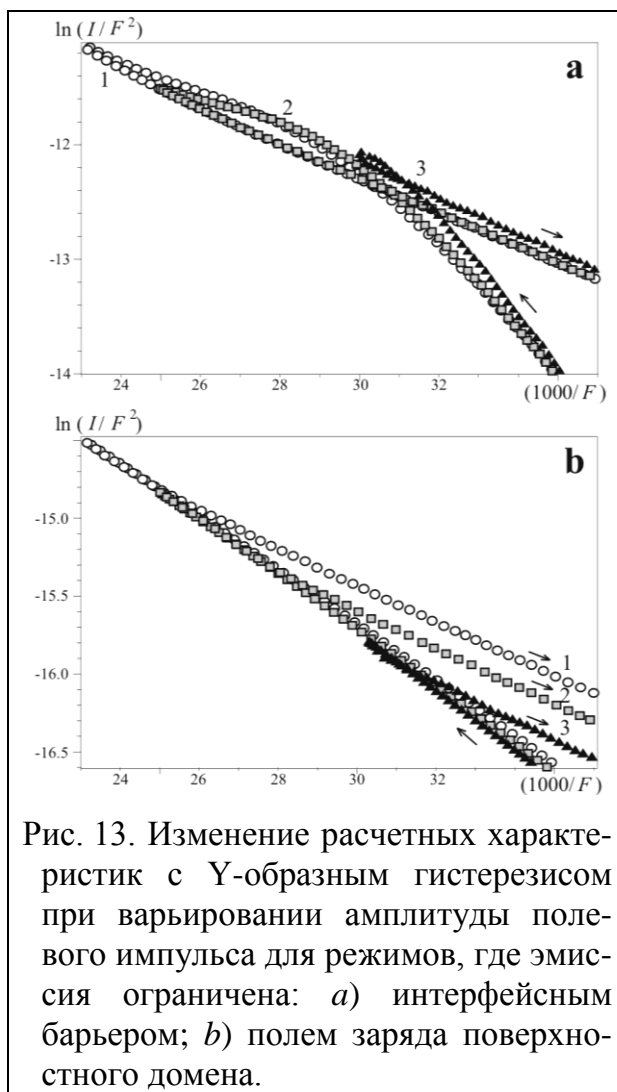


Рис. 13. Изменение расчетных характеристик с Y-образным гистерезисом при варьировании амплитуды полевого импульса для режимов, где эмиссия ограничена: а) интерфейсным барьером; б) полем заряда поверхностного домена.

– автоколебания эмиссионного тока.

Были обозначены условия и возможные механизмы развития указанных явлений.

Раздел 4.2 посвящен анализу распределения электрического поля в изучавшихся наноуглеродных структурах и оценке возможных величин коэффициента его локального усиления. Для проводящей незаряженной сферической частицы радиуса R усиление поля на зазоре d , отделяющем ее от проводящей подложки, оценивается соотношением $\beta_0 \approx 0.5 \cdot R / d$. Например, для частицы радиуса 80 нм при ширине зазора 0.4 нм коэффициент усиления поля на интерфейсной границе достигнет 100, тогда как на вакуумной границе он не превысит 5. Такого различия может быть достаточно для разрешения несоответствия, обсуждавшегося при анализе экспериментальных данных, касающихся эмиссии образцов НПУ в импульсном поле: учет дополнительного усиления поля на интерфейсном зазоре уменьшает оценку его ширины d до приемлемого значения ~ 1 нм. Для эмиттеров на основе астраленов полученная там же оценка $\beta = 350-630$ может также в действительности относиться не к вакуумной, а к интерфейсной границе эмитирующей частицы – в случае, если ток эмиссии в основном ограничен транспортом электронов через «внутренний» зазор.

Обсуждаемые выше оценки коэффициентов усиления поля базировались на данных, полученных в ходе импульсных измерений, в которых порог эмиссии имел порядок десятков В/мкм. В ходе измерений в статическом режиме для образцов НПУ и других наноструктурированных материалов за счет более эффективной процедуры активирования удавалось понизить его до значений ~ 1 В/мкм. Данное достижение оказывается труднообъяснимым в рамках модели усиления поля на интерфейсной границе за счет поляризации поверхностного проводящего домена. Для поля средней напряженностью 1 В/мкм даже наиболее оптимистичные оценки перепада потенциала на интерфейсном барьере дают значения порядка долей эВ, что явно недостаточно для генерации горячих электронов с избыточной энергией, сопоставимой с работой выхода. Для объемных материалов, порошков и «толстых» покрытий (в том числе, НПУ) дополнительное усиление поля возможно при появлении ориентированных вдоль силовых линий «каналов проводимости» из цепочек доменов. Однако такие цепочки не могут формироваться в эффективно эмитировавших структурах малой толщины – островковых углеродных пленках и несплошных покрытиях Ni-C композита. Это случай требует отдельного рассмотрения.

Дополнительное усиление поля возможно из-за неоднородного его проникновения в объем подложки островкового углеродного покрытия. Исследование этой возможности проводилось следующим образом. Конечно-разностным методом решалась самосогласованная электростатическая задача для среды, проводимость которой зависит от локального значения потенциала. Это позволяло моделировать формирование обедненного слоя в слаболегированной подложке с дырочной проводимостью при приложении поля эмиссионной полярности. В использовавшихся подложках среднее расстоя-

ние между ионами примеси было сопоставимо с размером островка. Ионы моделировались в виде заряженных сфер, располагавшихся квазислучайным образом. При задании граничных условий в виде фиксированных потенциалов на верхней и нижней границах моделируемой области рассчитывалось решение – распределение потенциала в ее пределах.

На рис. 14а одно из таких решений представлено набором эквипотенциальных поверхностей. Рисунок иллюстрирует формирование непроводящего обедненного слоя с криволинейной границей, форма которой определяется расположением ионов примеси. В реальном образце среди островков найдутся соседствующие с областями концентрации примеси или дефектами подложки. На участке между проводящим островком и расположенным рядом с ним ионом внешнее электрическое поле оказывается существенно усиленным. Величину избыточной энергии инжектируемых в наноструктуру «горячих» электронов при условии его электронейтральности можно оценить исходя из значений средней напряженности внешнего поля F и средней глубины его проникновения l_d – поскольку весь перепад потенциала на обедненном слое приходится на формируемый под островком туннельный зазор. Толщину обедненного слоя можно оценить по формуле: $l_d = 2\varepsilon_0 F / eN$, где $N = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ – концентрация примеси для использованных подложек. При $F = 1 \text{ В/мкм}$ толщина обедненного слоя составит $\sim 100 \text{ нм}$, а перепад потенциала на нем – $\sim 0.1 \text{ В}$. Этого недостаточно для существенного влияния «горячих» электронов на эмиссию. Однако уже при 7 В/мкм перепад потенциала достигнет 5 В , и предложенный эмиссионный механизм окажется работоспособным. (Отметим, что результат оценок не зависит от деталей формы островка, расположения ионов примеси и т.д.)

Рисунок 14б иллюстрирует другой возможный случай усиления электрического поля на структурных элементах островкового покрытия. Здесь поле усиливается в зазоре между двумя островками, один из которых омически связан с объемом подложки. Полученная ранее оценка максимальной разности потенциалов может быть использована и в этом случае.

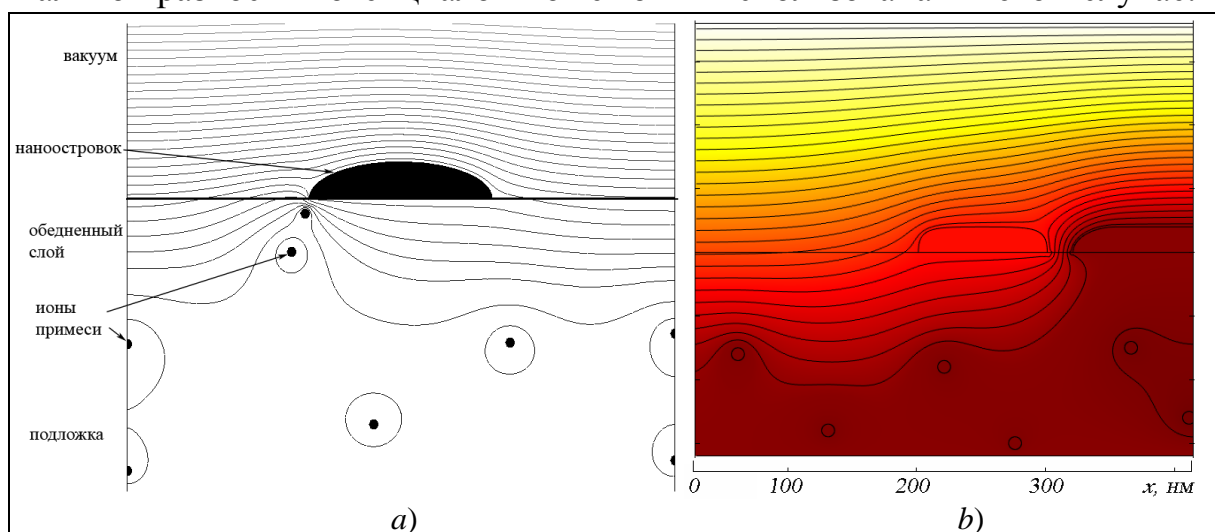
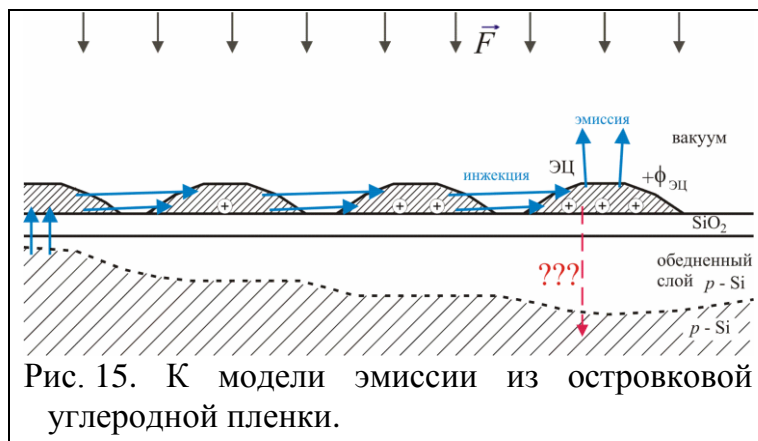


Рис. 14. Решение электростатической задачи для островковой пленки на подложке с дырочной проводимостью. Случаи усиления электрического поля: а) между островком и границей обедненного слоя подложки; б) между двумя островками.

Таким образом, проведенное моделирование показало, что возможные значения порогового поля для островкового углеродного покрытия близки к величинам, полученным ранее для НПУ и подобных материалов (~ 10 В/мкм), а эмиссия в полях порядка 1 В/мкм не находит объяснения в рамках использованного подхода. Его корректировка может состоять в отказе от предположения об электронейтральности эмиссионного центра.

В разделе 4.3 обсуждается модель эмиссии из островковой пленки в слабых полях, усиленной действием собственного заряда островков. В соответствии с ней, электроны «нагреваются» при последовательном туннельном переносе через цепочку из нескольких ($n \geq 2$) островков (рис. 15),

первый из которых омически связан с подложкой. Остальные островки не имеют с подложкой омического контакта. Последний островок, играющий роль эмиссионного центра (ЭЦ), несет избыточный положительный заряд, вследствие чего его потенциал $+\phi_{\text{ЭЦ}}$ близок к



работе выхода W/e либо превышает ее. Если в островках не происходит релаксации энергии электронов, в ЭЦ она окажется близкой к $e\phi_{\text{ЭЦ}}$. При приложении внешнего поля, достаточного для преодоления собственного поля островка, будет наблюдаться эмиссия горячих электронов в вакуум.

Для работоспособности предложенного механизма требуется выполнение по крайней мере двух нетривиальных условий. Первое из них состоит в большой величине времени релаксации энергии электронов, что позволяет переносить их вдоль цепочки островков и далее в вакуум с малыми энергопотерями. Вторым ключевым моментом является сохранение положительного заряда островков при протекании через них эмиссионного тока. Анализ возможности выполнения этих условий посвящено дальнейшее рассмотрение.

Причиной роста времени релаксации энергии электронов может быть известное из литературы (например [17]) явление, называемое «эффектом бутылочного горла». В сравнении с объемными материалами, нанодомены (квантовые точки) характеризуются пониженной плотностью электронных состояний в зоне проводимости, и эти состояния отделены друг от друга энергетическими зазорами. Если ширина хотя бы некоторых зазоров превосходит максимальную энергию оптического фона, эффективность электрон-фононного взаимодействия понижается. Согласно литературным данным, в этих условиях время релаксации горячих носителей может достигать 0.1-1 нс. Проведенные оценки показывают, что зазоры в спектре энергий электронов островка sp^2 углерода с типичными для изучавшихся покрытий размерами ($d = 10$ нм, $h = 3$ нм) могут достигать величины

~ 0.2 эВ. Максимальную энергию фонона можно оценить, выразив температуру Дебая для графита в энергетических единицах: $k_B \theta_{\text{гр}} \approx 0.035$ эВ. Таким образом, основное условие «эффекта бутылочного горла» будет выполняться не только для островков с $d = 10$ нм, но и для островков большего размера. Еще одним необходимым условием обсуждаемого эффекта является достаточная плотность инжектированных горячих электронов. В качестве таковой литературные источники указывают значение порядка 10^{18} см^{-3} . Нетрудно показать, что в рассматриваемой геометрии она достигается уже при токе инжекции 1 нА и времени релаксации ~ 50 пс.

Проведенные в рамках диссертационной работы эксперименты не позволили пока получить прямых данных о величине времени релаксации энергии в ЭЦ островковых углеродных пленок. (Для НПУ признаки «размерного» ослабления электрон-фононного взаимодействия были зафиксированы другими исследователями [12, 13]) Тем не менее, сопоставление с литературными данными показывает, что предположение о достижении значений времени релаксации порядка наносекунд может быть физически обоснованным. Поэтому была проведена оценка возможного влияния затрудненной релаксации на эмиссионные явления.

Для тока инжекции $I = 1$ мкА, энергии инжектируемых электронов $e\phi_{\text{ЭЦ}} = 5$ эВ и времени их релаксации (передачи энергии решетке) $\tau = 1$ нс, существенно превосходящего время термализации (формирования единой электронной температуры) можно оценить электронную температуру ЭЦ как $T_e \sim I \cdot \phi_{\text{ЭЦ}} \cdot \tau / (3/2 \times k_B \cdot N)$, где N – число участвующих в энергообмене электронов. Задавшись значением $N = 3 \cdot 10^4$ (число атомов в островке), получим $T_e \approx 8000$ К. Для столь высоких значений температуры эмиссию электронов в вакуум можно рассматривать как термическую. Формула Ричардсона-Дешмана дает для нее (при $W = 4.5$ эВ и площади d^2) величину эмиссионного тока $I_{\text{ТЭ}} \approx 10^{-5}$ А, на порядок превышающую заданный ток инжекции I . К сожалению, такое соотношение токов физически нереализуемо из-за эффекта Ноттингама. Поэтому следует считать эмиссионный ток меньшим, чем ток инжекции, но сопоставимым с ним по величине.

При меньших величинах тока инжекции предположение о невырожденном характере электронного газа в ЭЦ становится неверным. В этом случае при оценке электронной температуры следует учитывать конкретный вид спектра разрешенных состояний ЭЦ. Поскольку детали распределения вблизи уровня Ферми едва ли являются значимыми, можно воспользоваться известным спектром плотности состояний для графена. Приведенные в диссертации расчеты предсказывают слабую зависимость электронной температуры от тока инжекции ($T_e \sim I^{1/3}$). Таким образом, данный эмиссионный механизм может описывать эмиссию в широком диапазоне значений отбираемых токов. Следует учитывать также, что уменьшение электронной температуры приведет и к уменьшению скорости термализации инжектированных электронов, определяемой числом электронов ЭЦ с энергиями вблизи уровня Ферми ($\pm k_B T_e$), где плотность состояний для графена низка. В результате, установления квазиравновесного распределе-

ния энергий внутри электронной подсистемы ЭЦ вообще может не происходить. Это увеличит эмиссионный ток в сравнении со значением, предсказываемым формулой Ричардсона, для малых токов инжекции.

Таким образом, если предположить, что электрон-фононное взаимодействие в наноразмерных доменах sp^2 углерода действительно оказывается подавленным благодаря «эффекту бутылочного горла», находит объяснение явление низковольтной эмиссии из материалов, содержащих такие домены. В рамках предложенной модели, она представляет собой эмиссию горячих электронов, причем роль ЭЦ состоит в обеспечении условий для увеличения характерного времени релаксации энергии таких электронов до значений, превосходящих время их выхода в вакуум. Единственным необъясненным аспектом модели остается возможный механизм поддержания положительного заряда ЭЦ при протекании через него тока эмиссии. Он должен обеспечивать удаление из ЭЦ части его термодинамически равновесной электронной популяции против действия электрического поля. Предполагается, что природа такого механизма может быть термоэлектрической.

Рассмотрение проводилось для островка графитоподобного углерода, отделенного от кремниевой подложки оксидным слоем (рис. 16a). Поперечный размер островка был принят равным $d = 10$ нм, толщина оксидного слоя – 1 нм. Считалось, что островок заряжен положительно и имеет относительно объема подложки потенциал $+\phi_{ЭЦ} = 5$ В. В прилегающей к островку области подложки образуется избыток электронов с зарядом, близким к заряду ЭЦ (рис. 16b). Между заряженными областями ЭЦ и подложки действует электрическое поле большой напряженности $F_{внутр} \sim \phi_{ЭЦ}/l$, где l – расстояние между заряженными областями. Поток тепла (фононов) из ЭЦ также должен воздействовать на электроны в заряженной области подложки, передавая им механический импульс (рис. 16c). Определялись

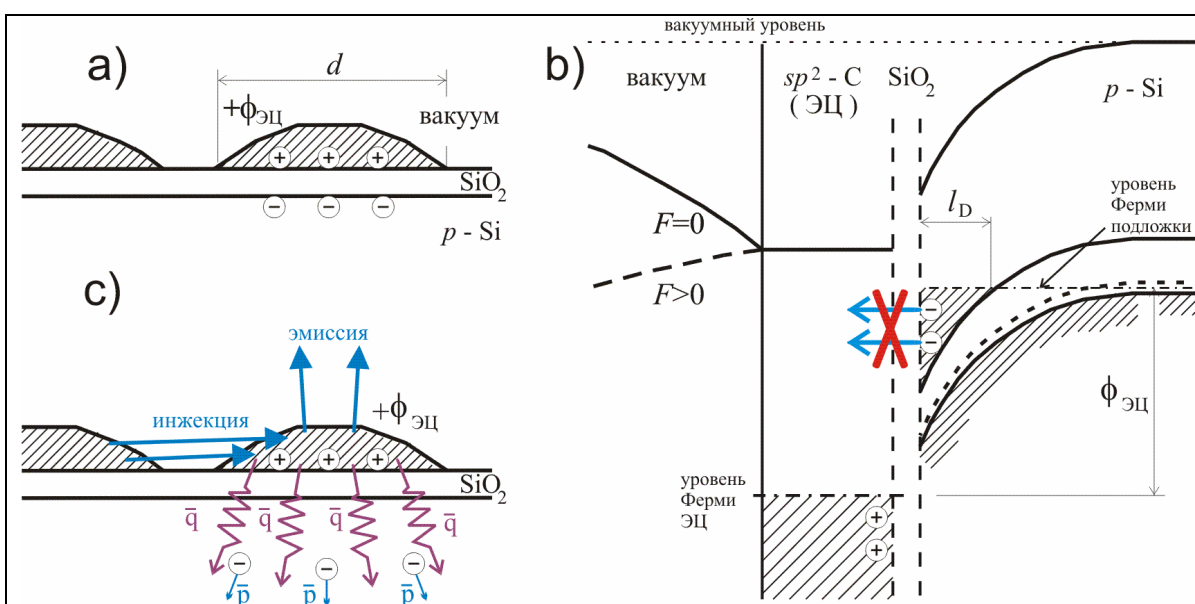


Рис. 16. Упрощенное представление геометрии (a) и энергетической диаграммы (b) модели ЭЦ без учета действия электронных токов и потока фононов, а также изменения, связанные с учетом действия указанных факторов (c).

условия, при которых сила этого воздействия могла бы превзойти действие электрической силы. Мощность источника тепла задавалась равной $P = 10^{-6}$ Вт, что соответствует току инжекции в ЭЦ $I = 1$ мкА и средним энергопотерям 1 эВ на инжектированный электрон.

Параметры электронного заряда в потенциальной яме вблизи ЭЦ могут быть оценены исходя из известных свойств материала подложки (*p*-Si). Протяженность области имеет порядок дебаевской длины l_D или постоянной экранирования Томаса-Ферми l_{TF} ; в обоих случаях получается значение $l \sim 40$ -50 нм. Электронный газ в этой области (без учета влияния потока фононов из ЭЦ) будет вырожденным. Электрическая емкость между нею и ЭЦ: $C \approx 0.5 \cdot 10^{-18}$ Ф. Полный электронный заряд составит приблизительно $Q \approx 2.5 \cdot 10^{-18}$ Кл $\approx 15e$. Эти оценки позволяют определить силу ($Q \cdot F_{\text{внутр}}$) и энергию электрического взаимодействия заряженного эмиссионного центра с локализованной в его окрестности группой электронов. Их следует сопоставить с действием на эту же группу со стороны распространяющегося от ЭЦ потока тепла (фононов).

Классическое рассмотрение поставленной тепловой задачи с использованием «объемных» значений коэффициента теплопроводности и термоэлектрического коэффициента дает весьма низкие значения температуры эмиссионного центра (разность температур между ЭЦ и объемом подложки $\Delta T = 0.1$ К) и термоЭДС ($V < 10^{-4}$ В). Однако из литературы известны несколько причин, определяющих отличие параметров теплопроводности на наномасштабе в сравнении с объемными свойствам аналогичных материалов. По результатам проведенного анализа наибольший вклад в изменение оценки температуры ЭЦ в рассматриваемых условиях вносит отражение фононов от границы раздела сред, которое принято описывать введением дополнительного теплового сопротивления R_K , называемого сопротивлением Капицы. Оно связывает скачок температуры на границе с величиной теплового потока: $\Delta T = R_K \cdot q_{\text{тепл}}$. Относительный вклад R_K в полное тепловое сопротивление растет при уменьшении размеров системы. Согласно результатам экспериментального исследования тепловых потоков через интерфейсные границы для различных пар материалов [18], значения сопротивления Капицы в большинстве случаев лежат в диапазоне $R_K = (0.6 - 3) \times 10^{-8}$ м²·К / Вт. Плотность теплового потока можно оценить как $q_{\text{тепл}} \approx P / d^2 = 10^{10}$ Вт / м². Это дает перепад температуры на границе $\Delta T = 60$ -300 К. При этом существуют несколько очевидных причин (наличие дополнительного оксидного слоя, высокая степень дефектности) для дальнейшего пересмотра этой оценки в большую сторону.

Учет особенностей распространения тепла на наномасштабе значительно увеличивает оценку не только температурных градиентов, но и термоэлектрического коэффициента. При анализе воздействия потока тепла из ЭЦ на электроны подложки (рис. 16*b*) нужно принять во внимание, что длина пробега фононов в слаболегированном кремнии ($L_{\text{фон}} = 210$ нм – по литературным данным) значительно превышает как размеры ЭЦ, так и размеры прилегающей к нему потенциальной ямы l . Следовательно, этот поток является

баллистическим (однонаправленным), и термоэлектрические явления могут в значительной степени определяться явлением фононного увлечения носителей. В публикациях петербургских исследователей [9, 10] был предложен механизм низковольтной эмиссии, основанный на действии «термоэлектрического» поля, связанного с фононным увлечением электронов эмиссионного центра, имевшего структуру, сходную с рассматриваемой в данной диссертации. Локальная напряженность этого поля, согласно приведенным там оценкам, может превышать 10^8 В/м, что на два порядка превосходит типичные значения порога низковольтной эмиссии (~ 1 В/мкм) и соответствует напряженности поля между ЭЦ и подложкой $F_{\text{внутр}} \sim \phi_{\text{ЭЦ}}/l$ в модели рис. 16. Формальное использование полученных в [9, 10] значений температуры эмиссионного центра (до $\Delta T = 10^2$ - 10^3 К [9]) и термоэлектрического коэффициента [10] дает оценку величины термоЭДС до $V_{\text{max}} \approx 10$ В $> \phi_{\text{ЭЦ}}$.

В целом, эмиссионная модель [9, 10] представляется небесспорной, поскольку направление «термоэлектрического» поля на вакуумной границе ЭЦ в ней оказывается противоположным направлению внешнего поля эмиссионной полярности. Кроме того, фононный поток оценивался по формулам для излучения «черного тела» с определенной температурой, что также может быть не вполне корректным. Среди особенностей, которые необходимо учитывать при рассмотрении задач о распространении тепла от наноразмерных источников, в обзоре [18] обращается внимание на возможность значительного отклонения энергетических распределений фононов от термодинамически равновесных. При этом в рассматриваемой ситуации в пределах ЭЦ, вероятнее всего, превалируют оптические фононы, а в покидающем его излучении – акустические. В этих условиях практическая полезность понятия температуры ЭЦ сомнительна, поскольку она не отражает ни спектр, ни полную мощность распространяющегося от ЭЦ фононного потока. В дальнейших приводимых в диссертации расчетах использовалась лишь величина полной мощности тепловыделения P в предположении ее переноса преимущественно акустическими фононами.

Если баллистический поток фононов полностью поглощается областью электронного газа, переносимый им импульс передается электронам. Импульс, передаваемый в единицу времени, может быть интерпретирован как термоэлектрическая сила $f_{\text{терм}}$. Число излучаемых фононов можно оценить как $P / \hbar \omega_q$ (в знаменателе – энергия фонона). Считая, что все фононы принадлежат акустической ветви с линейной дисперсией $\omega_q = v_a q$ (v_a – скорость звука, q – импульс фонона), получим для термоэлектрической силы выражение: $f_{\text{терм}} = P/v_a$. Данный результат не зависит от вида энергетического распределения фононов и потому остается справедливым при любых отклонениях от закона излучения черного тела. Термоэлектрическая сила приложена к электронам, число которых равно Q/e . После ряда преобразований и подстановки численных величин получим оценки напряженности термоэлектрического поля и термоЭДС ($F_{\text{терм}} \approx 0.6 \cdot 10^8$ В/м, $V \approx 12$ В), близкие к значениям $F_{\text{внутр}}$ и $\phi_{\text{ЭЦ}}$. Таким образом, показана возможность силового равновесия, при котором

электрическое поле в окрестности ЭЦ скомпенсировано термоэлектрической силой.

Проведенное рассмотрение основывалось на неочевидном предположении о полном поглощении баллистического фононного потока областью электронного газа в подложке. Для проверки его истинности можно воспользоваться приведенной в [10] формулой для оценки вероятности поглощения фонона вырожденным электронным газом в единицу времени. Для кремния при комнатной температуре получим значение характерной длины поглощения фононов $\sim 10^{-10}$ м, что значительно меньше размера области локализации электронов. Результат более корректных вычислений характерных времен поглощения фононов (для графита) приведен в [19]. Для фононов продольной акустической ветви при комнатной температуре они также соответствуют длинам пробега порядка единиц нанометров.

Рассмотрим далее энергетический баланс для электронов, локализованных в потенциальной яме вблизи ЭЦ, поглощающих большую часть выделяющейся в ЭЦ тепловой мощности P . Взаимодействие с электростатическим полем и электрон-электронные соударения не меняют полную энергию электронного газа и поэтому могут быть исключены из рассмотрения. Единственным значимым каналом энергопотерь остается рассеяние на колебаниях решетки, приводящее к излучению фононов электронами. Вероятность такого процесса определяется решеточной температурой рассматриваемой области, которая (насколько она может быть корректно определена) остается низкой, несмотря на присутствие потока баллистических фононов. Эта область не отделена от остальной части подложки никакими границами, и потому, как было показано ранее, ее решеточная температура будет отличаться от температуры объема подложки лишь на доли Кельвина. Следовательно, и время свободного пробега электронов между актами рассеяния на колебаниях решетки (излучения фононов) можно оценить по табличному значению времени между столкновениями, определяющими электронную подвижность при комнатной температуре в кремнии: $t_{\text{п}} \approx 10^{-12}$ с. В каждом таком акте электрон теряет энергию не более максимальной энергии оптического фонона, соответствующей температуре Дебая θ . Подстановка численных значений даст оценку мощности энергопотерь электронного газа $\sim 10^8$ Вт, что существенно меньше получаемой электронным газом мощности $P = 10^6$ Вт. Следовательно, его температура будет расти и достигнет значения $e\phi_{\text{ЭЦ}} / k_{\text{Б}}$ за время порядка 10^{-11} с. При этом у электронов появляется возможность ухода в объем подложки под действием термоэлектрической силы (фононного увлечения). Их освободившиеся состояния будут заполняться электронами из ЭЦ, которые также будут получать энергию от фононов, и т.д. Таким образом, электроны будут выводиться из ЭЦ в объем подложки против действия электростатической силы, что и требуется для поддержания положительного потенциала ЭЦ.

В выводах по итогам раздела отмечается, что в целом предложенный к рассмотрению эмиссионный механизм сходен с хорошо известным из литературы механизмом эмиссии горячих электронов из пленочных и МДП

структур. Его особенностью является обозначение особой роли эмиссионного центра, представляющего собой нанодомен графитоподобного углерода. Выделены три основных фактора, определяющих вклад ЭЦ в эмиссионный механизм: локальное усиление поля на интерфейсной границе, увеличенное время релаксации энергии горячих электронов и поддержание неэквипотенциального состояния поверхности эмиттера в результате усиленного действия термоэлектрических механизмов на наномасштабе.

Глава 5 (Вакуумный датчик с холодным наноуглеродным катодом) представляет результаты работ по созданию практического устройства, использующего холодный наноуглеродный катод. Предложена конструкция вакуумного датчика, оптимизированная для использования распределенного автокатада. Основой его оригинальной электронно-оптической схемы (ЭОС) является электростатическая ловушка орбитронного типа с анодом в виде пары параллельных нитей. Катод имеет большую площадь и помещен в область сильного электрического поля. Проведенное численное моделирование позволило оптимизировать ЭОС, увеличив долю электронов, захватываемых на инфинитные траектории. Проведено тестирование двух прототипов датчика различных конструкций, подтвердившее их пригодность для измерений давлений в диапазоне 10^{-6} - 10^{-5} Торр.

Общее заключение и выводы

1. Разработана методика измерения эмиссионного тока распределенного катода величиной от 1 мкА в импульсном электрическом поле амплитудой до ~30 кВ/мм при длительности импульсов масштаба единиц или десятков микросекунд.
2. Обнаружена и подробно изучена особая форма гистерезиса эмиссионных свойств нанопористого углерода и астраленов в импульсном поле.
3. Предложена простая количественная модель эмиссионного процесса, удовлетворительно описывающая наблюдавшиеся закономерности поведения катодов в импульсных полях. На ее базе получены количественные оценки параметров эмиссионных центров нанопористого углерода и астраленов.
4. Разработана и реализована методика изучения флуктуаций локальных токов в статическом электрическом поле. С ее помощью обнаружена взаимная корреляция эмиссионных токов с различных участков НПУ катода и определены ее количественные параметры.
5. Для нескольких типов наноуглеродных эмиттеров изучена связь эмиссионных свойств с морфологическими параметрами. Сделан вывод об обусловленности способности к низковольтной эмиссии присутствием в составе материала электропроводящих доменов размером от 2 до 50 нм.
6. Подробно исследованы эмиссионные свойства островковых пленок (квантовых точек) углерода на подложках из монокристаллического кремния. Обнаружено, что такие пленки обладают способностью к низковольтной эмиссии, если островки омически не связаны друг с другом и с подложкой и имеют размеры 10-50 нм при высоте 2-5 нм.

7. Проведены численные оценки усиления электрического поля в изучавшихся структурах. Показано, что для «объемных» структур (НПУ, композиты) оно может быть достаточным для реализации эмиссионного механизма с участием «горячих» электронов. В случае островковых пленок усиление поля оказывается недостаточным.
8. Предложена и обоснована модель механизма низковольтной эмиссии, в рамках которой эмиссионный процесс разделяется на следующие этапы: туннельная инжекция электронов из объема эмиттера в электропроводящие домены (эмиссионные центры); перемещение инжектированных электронов с малыми энергопотерями к вакуумной границе и их выход в вакуум. При этом поддержание постоянного положительного потенциала эмиссионного центра по отношению к объему эмиттера может быть обусловлено термоэлектрическими явлениями.
9. Проведено исследование явления фазовой трансформации алмазоподобных углеродных пленок под действием ионной бомбардировки, результаты которого могут быть использованы при создании холодных катодов.
10. Разработана и опробована конструкция вакуумного датчика, использующего наноуглеродный автокатод и пригодного для измерения давлений в диапазоне 10^{-6} - 10^{-5} Торр.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Архипов, А.В. Гистерезис импульсных характеристик автоэлектронной эмиссии с наноуглеродных пленок / А.В. Архипов, М.В. Мишин, Г.Г. Соминский, И.В. Парыгин // ЖТФ. – 2005. – Т. 75, Вып. 10. – С. 104–110.
2. Arkhipov, A.V. Hysteresis of pulsed characteristics of field emission from nanocarbon materials / A.V. Arkhipov, M.V. Mishin, I.V. Parygin // Surface and Interface Analysis. – 2007. – Vol.39, No 2–3. – P. 149–154.
3. Alexandrov, S.Ye. Carbon-film field-emission cathodes in a compact orbitron-type ionization vacuum sensor / S.Ye. Alexandrov, A.V. Arkhipov, M.V. Mishin, G.G. Sominski, // Surface and Interface Analysis. – 2007. – Vol.39, No 2–3. – P. 146–148.
4. Arkhipov, A.V. Nanodiamond composite as a material for cold electron emitters / A.V. Arkhipov, S.K. Gordeev, S.B. Korchagina, G.G. Sominski, A.A Uvarov // J. Phys.: Conf. Ser. – 2008. – Vol. 100. – 072047.
5. Arkhipov, A.V. Interpretation of dynamic and dc field-emission characteristics of nanocarbons in terms of two-stage emission model / A.V. Arkhipov, M.V. Mishin // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2011. – Vol. 19, No 1–2. – P. 75–80.
6. Arkhipov, A.V. On possible structure of field-induced electron emission centers of nanoporous carbon / A.V. Arkhipov, P.G. Gabdullin, M.V. Mishin // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2011. – Vol. 19, No 1–2. – P. 86–91.
7. Arkhipov, A.V. “Fine structure” of emission *I-V* characteristics of nanodispersed films / A.V. Arkhipov; P.G. Gabdullin // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2011. – Vol. 19, No 1–2. – P. 81 – 85
8. Arkhipov, A.V. Field-induced electron emission from graphitic nano-island films at silicon substrates / A.V. Arkhipov, P.G. Gabdullin, S.I. Krel, 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.

9. Архипов, А.В. Простая модель облегченной полевой эмиссии электронов из наноматериалов / А.В. Архипов, С.И. Крель // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физ.-мат. науки. – 2012. – Вып. 1. – С. 74–81.
10. Архипов, А.В. Роль наночастиц в полевой эмиссии электронов из углеродных материалов / А.В. Архипов, Н.М. Гнучев, С.И. Крель // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физ.-мат. науки. – 2012. – Вып. 4 (158). – С. 98–103.
11. Емельянов, А.Ю. Морфология поверхности и полевая эмиссия углеродных пленок, полученных методом магнетронного напыления / А.Ю. Емельянов, П.Г. Габдуллин, А.В. Архипов, Н.М. Гнучев // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физ.-мат. науки. – 2013. – №3(177). – С. 144–150.
12. Arkhipov, A.V. Correlations in field electron emission current from local spots at nanoporous carbon films / A.V. Arkhipov, S.I. Krel, M.V. Mishin, A.A. Uvarov // St. Petersburg State Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics. – 2013. – No 4–2 (182). – P. 123–128.
13. Shubina, E.N. Effect of temperature on properties of DLC films and DLC-Ni:C sandwich growth / E.N. Shubina, P.A. Karaseov, M.V. Mishin, V.S. Protopopova, A.Ya. Vinogradov, N.N. Karaseov, A.V. Arkhipov, A.L. Shakhmin, O.A. Podsvirov, A.I. Titov // St. Petersburg State Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics. – 2013. – No 4–2 (182). – P. 115–122.
14. Карасёв, П.А. Влияние ионной бомбардировки на фазовый состав и механические свойства алмазоподобных пленок / П.А. Карасёв, О.А. Подсвилов, 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.
15. Архипов, А.В. Низковольтная автоэлектронная эмиссия из углеродных пленок, полученных методом магнетронного распыления / А.В. Архипов, П.Г. Габдуллин, Н.М. Гнучев, А.Ю. Емельянов, С.И. Крель // Письма в ЖТФ. – 2014. – Т. 40, Вып. 23. – С. 58–66.
16. Arkhipov, A. Field-induced electron emission from nanoporous carbons / A. Arkhipov, S. Davydov, P. Gabdullin, N. Gnuchev, A. Kravchik, S. Krel // Journal of Nanomaterials. – 2014. – Vol. 2014. – 190232.
17. Архипов, А.В. Полевая эмиссия различных видов нанопористого углерода / А.В. Архипов, П.Г. Габдуллин, Н.М. Гнучев, С.Н. Давыдов, С.И. Крель, Б.А. Логинов // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физ.-мат. науки. – 2015. – Вып. 1(213). – С. 77–92.
18. Архипов, А.В. Вакуумметрический датчик орбитронного типа с наноуглеродным автокатодом / А.В. Архипов, П.Г. Габдуллин, М.В. Мишин // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физ.-мат. науки. – 2015. – Вып. 1(213). – С. 102–108.
19. Protopopova, V.S. Field electron emission from a nickel-carbon nanocomposite / V.S. Protopopova, M.V. Mishin, A.V. Arkhipov, S.I. Krel, P.G. Gabdullin // Nanosystems: physics, chemistry mathematics. – 2014. – Vol. 5, No 1. P. 178–185.
20. Arkhipov, A.V. Field-emission properties of Ni-C nanocomposite films / A.V. Arkhipov, P.G. Gabdullin, M.V. Mishin, V.S. Protopopova, S.I. Krel, D.E. Drobinin, N.M. Gnuchev // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2016. – Vol. 8, No 2. – 02058.
21. Архипов, А.В. Фотостимуляция проводимости и электронные свойства автоэмиссионных наноуглеродных покрытий на кремнии / А.В. Архипов, П.Г. Габдуллин, С.К. Гордеев, А.М. Журкин, О.Е. Квашенкина // ЖТФ. – 2016. – Т. 86, Вып. 12. – С. 135–144.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Елецкий, А.В. Холодные полевые эмиттеры на основе углеродных нанотрубок / А.В. Елецкий // УФН. – 2010. – Т. 180, Вып. 9. – С. 897–930.
2. Шешин, Е.П. Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов / Е.П. Шешин. – М.: Изд-во МФТИ, 2001. – 287 с.

3. Robertson, J. Mechanisms of electron field emission from diamond, diamond-like carbon, and nanostructured carbon / J. Robertson // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 1999. – Vol. 17, No 2. – P. 659–665.
4. Silva, S.R.P. Modeling of the electron field emission process in polycrystalline diamond and diamond-like carbon thin films / S.R.P. Silva, G.A.J. Amaratunga, K. Okano // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 1999. – Vol. 17, No 2. – P. 557–561.
5. Railkar, T.A. A critical review of chemical vapor-deposited (CVD) diamond for electronic applications / T.A. Railkar, W.P. Kenq, H. Windischmann, A.P. Malshe, H.A. Neseem, J.L. Davidson, W.D. Brown // *Crit. Rev. Solid State Mat. Sci.* – 2000. – Vol. 25, No 3. – P. 163–277.
6. Forbes, R.G. Low-macroscopic-field electron emission from carbon films and other electrically nanostructured heterogeneous materials: hypotheses about emission mechanism/ R.G. Forbes // *Sol. St. Electron.* – 2001. – Vol. 45, No 6. – P. 779–808.
7. Gupta, S. Electron field-emission mechanism in nanostructured carbon films: A quest / S. Gupta, G. Morell, B.R. Weiner // *J. Appl. Phys.* – 2004. – Vol. 95, No 12. – P. 8314–8320.
8. Xu, N.S. Novel cold cathode materials and applications/ N.S. Xu, S.Ejaz Huq // *Materials Science and Engineering R: Reports.* – 2005. – Vol. 48, No 2-5. – P. 47–189.
9. Dideykin, A.T. The mechanism of autoelectron emission in carbon nanostructures / A.T. Dideykin, E.D. Eidelman, A.Ya. Vul // *Solid State Commun.* – 2003. – Vol. 126, No 9. – P. 495–498.
10. Eydelman, E.D. The strong thermoelectric effect in nanocarbon generated by ballistic phonon drag of electrons / E.D. Eydelman, A.Ya. Vul // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2007. – Vol. 19, No 7. – P.266210–266223.
11. Рейх, К.В. Электрон-фононное взаимодействие в локальной области / К.В. Рейх, Е.Д. Эйдельман // *ФТТ.* – 2011. – Т. 53, Вып. 8. – С. 1618–1620.
12. Вейнгер, А.И. Электрофизические исследования нанопористых углеродных материалов, приготовленных из порошков карбида кремния / 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.
13. Попов, В.В. Электрические и термоэлектрические свойства нанопористого углерода / В.В. Попов, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский // *ФТТ.* – 2002. – Т. 44, Вып. 4. – С. 758–761.
14. Пономарев, А.Н. Исследования многослойных полиэдрических наночастиц фуллероидного типа – астраленов / А.Н. Пономарев, В.А. Никитин, В.В. Рыбалко // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* – 2006. – Вып. 5. – С. 44-47.
15. Ralchenko, V. Diamond–carbon nanocomposites: applications for diamond film deposition and field electron emission / V. Ralchenko, A. Karabutov, I. Vlasov, V. Frolov, V. Konov, S. Gordeev, S. Zhukov, A. Dementjev // *Diam. Relat. Mater.* – 1999. – Vol. 8. – P. 1496–1501.
16. Alexandrov, S.E. Chemical vapor deposition of Ni-C films from bis-(ethylcyclopentadienyl) nickel / S.E. Alexandrov, V.S. Protopopova // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2011. – Vol. 11, No 9. – P. 8259–8263.
17. Nozik, A.J. Spectroscopy and hot electron relaxation dynamics in semiconductor quantum wells and quantum dots / A. J. Nozik // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 2001. – Vol. 52. – P. 193–231.
18. Cahill, D.G. Nanoscale thermal transport / D.G. Cahill, W.K. Ford, K.E. Goodson, G.D. Mahan, A. Majumdar, H.J. Maris, R. Merlin, S.R. Phillpot // *J. Appl. Phys.* – 2003. – Vol. 93, No2. – P. 793–818.
19. Jiang, J. Electron–phonon interaction and relaxation time in graphite / J. Jiang, R. Saito, A. Greuneis, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 392, No 4–6. – P. 383–389.