

**Санкт-Петербургский политехнический университет  
Петра Великого  
Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций**

На правах рукописи

**Бизяев Иван Сергеевич**

**Связь автоэмиссионных свойств тонких металлических пленок  
с их морфологией и составом**

Направление подготовки 03.06.01 – Физика и астрономия

---

*Код и наименование*

Направленность 03.06.01\_04 – Физическая электроника

---

*Код и наименование*

**НАУЧНЫЙ ДОКЛАД**

об основных результатах научно-квалификационной работы (диссертации)

Автор работы: Бизяев Иван Сергеевич

Научный руководитель:  
д.ф.-м.н., Архипов Александр Викторович

Санкт Петербург – 2020

Научно-квалификационная работа выполнена в Высшей инженерно-физической школе Института физики, нанотехнологий и телекоммуникаций федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Директор ВИФШ : *Журихина Валентина Владимировна*  
*доктор физико-математических наук,*  
*доцент*

Научный руководитель: *Архипов Александр Викторович*  
*доктор физико-математических наук*

Рецензент: *Андреева Наталья Владимировна*  
*кандидат физико-математических наук,*  
*ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский*  
*государственный электротехнический*  
*университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова*  
*(Ленина)», доцент кафедры «Микро- и*  
*наноэлектроники»*

С научным докладом можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на сайте Электронной библиотеки СПбПУ по адресу: <http://elib.spbstu.ru>

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Одно из наиболее динамично развивающихся направлений современной прикладной физики связано с изучением свойств наноматериалов и наноструктур, а также поиском возможностей наиболее эффективного их использования в практических устройствах. В отличие от объемных твердых тел, непосредственно состоящих из отдельных атомов или небольших их групп (таких, как элементарные ячейки кристаллов), для наноматериалов можно выделить промежуточный уровень пространственной организации, структурный элемент которой имеет геометрические размеры от единиц до сотен нанометров. Такое структурирование существенно сказывается на физических свойствах и позволяет варьировать их в весьма широком диапазоне посредством изменения размера составляющих материал наноэлементов и связей между ними. Кроме того, размерная зависимость свойств наночастиц может иметь резонансный характер, определяемый явлениями размерного квантования. Все это открывает беспрецедентные возможности для создания материалов с свойствами, оптимизированными для решения многих прикладных задач. Однако использование этих возможностей зачастую затрудняется недостатком фундаментальных знаний о специфике процессов в наноструктурах, а также недостаточным развитием технологий получения наноматериалов и наноструктур с заданной морфологией. Это делает актуальными экспериментальные исследования свойств нанообъектов и особенностей происходящих в них процессов.

Одним из привлекательных приложений наноструктурированных материалов является их использование в составе холодных (ненакаливаемых) катодов в устройствах вакуумной электроники и микроэлектроники [1–3]. Такие катоды имеют очевидные потенциальные преимущества в сравнении с более распространенными ныне термокатадами – по энергоэффективности, долговечности, технологичности и быстродействию. Длительное время на практике широко применялся лишь один тип холодных катодов – на основе острейного металлического эмиттера. После открытия углеродных нанотрубок их также стали использовать в катодах острейной или многоострейной конструкции [4]. Для создания холодных катодов с током эмиссии, равномерно распределенным по большой площади, перспективным считался подход, основанный на использовании т.н. МДП структур, составляемых тонкими (нанометрового масштаба) пленками диэлектрика (Д) и металла (М) на поверхности пластины полупроводника (П) [5–9]. При приложении электрического поля соответствующей полярности между М и П слоями электроны инжектируются из полупроводника в диэлектрик и далее попадают в металл. Если толщина металлической пленки мала (менее или порядка средней длины пробега электрона), некоторые из электронов преодолевают М слой и эмитируются в вакуум. Отмечалось, что доля электронов, выходящих в вакуум, была наибольшей, если металлический слой содержал много дефектов или просто был несплошным [7]. Но и в этом случае она не превышала значений 0.1-1%.

Другой разрабатывавшийся тип холодных эмиттеров использовал наноостровковые металлические пленки на диэлектрических подложках [10–15]. Эмиссия электронов в вакуум наблюдалась при пропускании тока вдоль пленки,

между нанесенными на подложку электродами (см. врезку на рис. 1). Механизм эмиссии не был окончательно установлен. Предлагались две основные модели. Согласно первой, ток в островковой пленке протекал в результате туннельного переноса электронов через разделяющие островки вакуумные зазоры и эмиссионный ток составляли электроны, вышедшие из одного из островков и миновавшие второй (рис. 1а). Согласно другой модели, эмитировались «горячие» электроны. Разогрев электронной подсистемы островка происходил под действием инжектируемого в него тока и вследствие нарушения энергообмена между электронами и решеткой. Такое нарушение представляет собой один из размерных эффектов, характерных для островков нанометровых размеров [10–13]. Справедливость данной модели подтверждалась появлением эмитированных электронов и при использовании иных (помимо пропускания тока вдоль поверхности) способов накачки энергии электронов в островках – в частности, при воздействии инфракрасного излучения.

Еще одна возможность использования наноструктурированных материалов в составе холодных эмиттеров электронов связана со способностью таких материалов эмиттировать электроны в относительно слабых электрических полях (средней напряженностью порядка единиц В/мкм) и без каких-либо иных внешних воздействий. Способность к низкороговой полевой эмиссии проявляли, как правило, наноматериалы на основе углерода – причем даже в тех случаях, когда их поверхность не содержала ни участков с низкой работой выхода, ни элементов топографии с высоким с высоким аспектным отношением, способных обеспечить значительное усиление поля [16–31]. Природа такой способности наноуглеродных материалов остается неясной [32]. Для ее прояснения сотрудниками нашей лаборатории ранее проводились исследования полевой эмиссии для морфологически простейшей наноуглеродной структуры, представляющей собой островковую пленку графитоподобного углерода на кремниевой подложке [33–35]. По итогам исследований была предложена эмиссионная модель [36] (см. рис. 2), использующая (как и ранее упомянутые работы [10–13]) положение о замедленной релаксации горячих электронов в наноразмерных островках. Помимо этого, авторы ссылались на особенности электронной структуры графитоподобного углерода [37–40] способствующие формированию неравновесных электронных популяций.

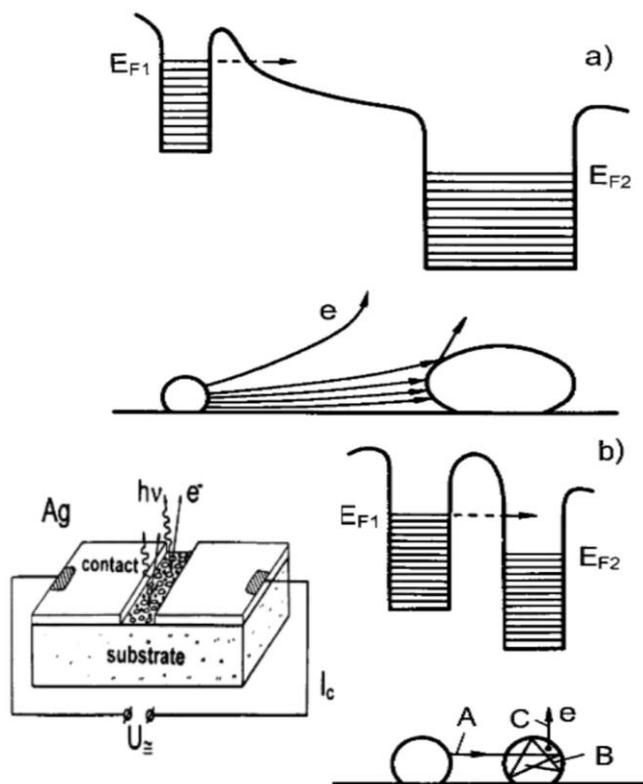


Рисунок 1. К моделям эмиссии электронов из островковой металлической пленки, вызванной протеканием поверхностного тока: (а) модель полевой эмиссии; (б) модель горячих электронов. (Из статьи [10])

В свете сказанного, представлялась актуальной, перспективной и значимой работа по экспериментальному исследованию способности к низковольтной полевой эмиссии для островковых пленок иных, не углеродных материалов, в частности, различных металлов. Такая работа должна была позволить конкретизировать детали предложенной в [36] эмиссионной модели, способствуя, таким образом, улучшению понимания фундаментальных аспектов электронных явлений в нанобъектах. Кроме того, при успехе работы, ее следствием могла бы стать разработка новых видов ненакалываемых катодов для практического использования.

### Цель и задачи исследования

Цель работы состояла в экспериментальном определении условий реализации и закономерностей явления низкопороговой полевой эмиссии электронов из тонких металлических пленок.

Для достижения указанной цели в ходе работы решались следующие задачи:

1. Отработка методов нанесения тонких металлических покрытий с желаемой эффективной толщиной и морфологией на кремниевые подложки, а также отработка методов определения эмиссионных и морфологических параметров созданных покрытий.
2. Изготовление образцов пленок нескольких металлов (молибдена, никеля, вольфрама, титана и циркония) с варьируемой эффективной толщиной, а также температурой и скоростью нанесения, на кремниевых подложках различного типа с различной толщиной оксидного слоя.
3. Определение автоэмиссионных свойств образцов и морфологии полученных покрытий.
4. Установление корреляции между параметрами металлического покрытия, его морфологией и эмиссионными свойствами.
5. Исследование влияния температурной активации в тянущем электрическом поле на морфологию и эмиссионные свойства образцов тонких металлических пленок, оптимизация процедуры термополевого активирования для образцов металлических пленок.
6. Анализ полученных экспериментальных результатов с точки зрения их соответствия имеющимся в литературе моделям.

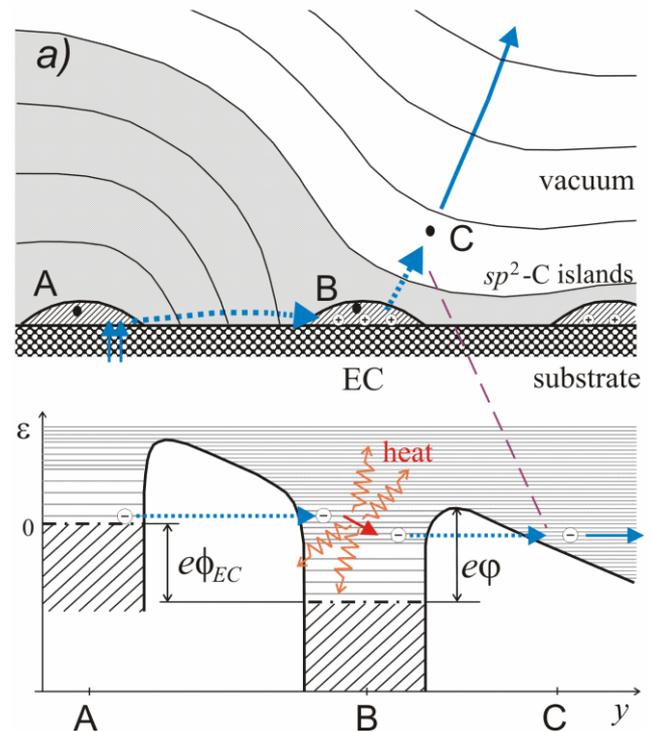


Рисунок 2. К модели низкопороговой полевой эмиссии электронов из островковой углеродной пленки, предложенной в работе [36]: (а) структура эмиссионного центра и путь переноса электронов вакуум; (б) энергетическая диаграмма эмиссии по пути  $A \rightarrow B \rightarrow C$ . (Из статьи [36])

## **Научная новизна, теоретическая и практическая значимость**

Научная новизна представляемой работы заключается в том, что в ней впервые были проведены экспериментальные исследования автоэмиссионной способности тонких пленок молибдена, никеля, вольфрама, титана и циркония на плоских кремниевых подложках и установлена корреляция между способностью пленки к низковольтной эмиссии электронов и ее морфологией. Установлено, что полевая эмиссия электронов из таких пленок может наблюдаться при макроскопической напряженности электрического поля порядка единиц В/мкм. Выявлена корреляция высокой эмиссионной способности покрытий с их островковым характером, определены геометрические параметры островков, присутствие которых коррелирует с высокой эмиссионной способностью. Определены параметры покрытий, влияние которых на эмиссионную способность не является существенным. Предложена и оптимизирована процедура термополевого активирования эмиссионной способности островковых металлических покрытий на кремнии.

Теоретическая значимость результатов проведенной работы определяется более широким контекстом исследований, проводимых в мире и в конкретной научной группе. Исследованиями участников научной группы [33-36] ранее была обнаружена и экспериментально изучена способность к низковольтной эмиссии электронов островковых углеродных пленок и предложена оригинальная эмиссионная модель, описывающая это явление и отчасти основанное на представлении об уникальности свойств графитоподобного углерода в нанодиспергированной форме. Результаты данной работы показали, что металлические пленки аналогичной морфологии обладают эмиссионной способностью, близкой к эмиссионной способности пленок из углерода. Это позволяет изменить предложенную ранее эмиссионную модель, внося в нее элементы модели эмиссии горячих электронов, разработанной для описания явления эмиссии электронов, сопровождающей протекание токов в металлических островковых пленках на диэлектрических подложках [10–13].

Практическая значимость работы связана с возможностью создания ненакаливаемых автоэмиссионных катодов для практических устройств на основе островковых металлических покрытий на кремнии, изготовление которых возможно с использованием существующих технологий кремниевой микроэлектроники.

### **Апробация работы**

Результаты работы представлялись на следующих конференциях:

Международной конференции “2018 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics (EExPolytech)” (22-23 October 2018, St. Petersburg);

Международной конференции "Emerging Trends in Applied and Computational Physics 2019" (ETACP-2019), Санкт-Петербург, 21-22 марта 2019).

### **Публикации**

Основные результаты работы были изложены в двух научных публикациях, библиографическое описание которых дается в конце данного документа.

## **Представление научного доклада: основные положения**

1. Островковые пленки металлов, нанесенные на плоские пластины кристаллического кремния, могут обладать способностью к низковольтной полевой эмиссии электронов при приложении электрического поля, имеющего макроскопическую напряженность порядка единиц В/мкм (в отдельных случаях – долей В/мкм). Максимальная плотность отбираемого тока может достигать значений порядка мА/см<sup>2</sup>.
2. Способность к низковольтной полевой эмиссии при комнатной температуре у островковых металлических пленок изученных разновидностей появляется после проведения процедуры активирования, включающей в себя:
  - нагрев пленки в вакууме при одновременном приложении электрического поля, имеющего макроскопическую напряженность 1.0–7.0 В/мкм, с постепенным увеличением температуры вплоть до появления эмиссионного тока величиной порядка 100 нА;
  - выдержка образца при достигнутой температуре с непрерывным токоотбором в течение 15 минут;
  - понижение температуры образца вплоть до комнатной со скоростью порядка 6°С в минуту при продолжающемся отборе тока величиной 100 нА, при необходимости, поддерживаемом путем увеличения напряженности электрического поля.Существенное отклонение от описанной процедуры активирования приводит к утрате островковой пленкой эмиссионной способности.
3. Эмиссионные свойства тонких металлических пленок на кремниевых пластинах существенно коррелируют с их морфологией – способность к низковольтной полевой эмиссии проявляется лишь пленками островковой структуры, на поверхности которых присутствуют островки с латеральным размером 20–50 нм при высоте порядка единиц нанометров.
4. Способность к низковольтной полевой эмиссии островковых металлических пленок изученных разновидностей, содержащих описанные выше морфологические элементы, не зависит существенным образом от вида металла (молибдена, никеля, вольфрама, титана или циркония), полной эффективной толщине пленки и типа проводимости кремниевой подложки.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **Объекты и методы исследования**

#### *Приготовление образцов металлических пленок*

Образцы тонких металлических пленок, изучавшихся в представляемой работе, изготавливались методом магнетронного напыления на плоских подложках из монокристаллического кремния электронной или дырочной проводимости. Процесс осаждения проводился в ростовой камере установки HEX (производства компании Mantis Deposition). Установка оснащена системой вакуумной откачки, позволяющей добиться давления остаточных газов  $1 \cdot 10^{-6}$  миллибар, магнетронным источником и столиком для крепления образцов с функцией нагрева подложки до 250°С и

возможностью вращения. Такой набор инструментов позволил наносить на кремниевые пластины покрытия из различных металлов с варьируемыми параметрами процесса – скоростью нанесения и температурой подложки.

Непосредственно перед процессом осаждения подложки очищались в ультразвуковой ванне в растворе ацетона. После установки на предметный столик в вакуумной камере и откачки системы до  $10^{-5}$  миллибар подложки подвергались дополнительной термической очистке при температуре около  $150^{\circ}\text{C}$ . Перед напылением покрытия производилось также и очистка мишени магнетрона от нежелательных окислов и адсорбированных газов. Для этого в течение первых пяти минут работы распылителя подложки закрывались специальным экраном, который впоследствии удалялся. Эффективная толщина покрытий и скорость их нанесения определялись методом кварцевых микровесов.

### *Исследование автоэмиссионных свойств образцов*

Экспериментальный прибор для изучения автоэмиссионных свойств образцов тонких плёнок был собран на базе вакуумной установки ТСН-2, оборудованной двумя магниторазрядными насосами; измерения проводились при давлении остаточных газов порядка  $10^{-9}$  Торр.

Схема прибора приведена на рис. 3. Образец пленки на подложке закреплялся на танталовом предметном столике, оснащённом подогревателем прямого накала, благодаря которому температура образца могла варьироваться от комнатной до  $600^{\circ}\text{C}$ . Электрическое поле создавалось между образцом (катодом) и плоским торцом цилиндрического анода, диаметр которого составлял 6 мм. Межэлектродный зазор регулируется в пределах  $0.2 \div 1$  мм. К аноду прикладывался положительной потенциал величиной  $0 \div 4.5$  кВ относительно заземленного катода.

После установки в прибор новых образцов и первичной откачки проводилось их обезгаживание прогревом приблизительно до  $150^{\circ}\text{C}$ . Далее проводилась процедура термополевого активирования эмиссионных свойств, необходимость которой была показана ранее, в экспериментах сотрудников лаборатории с наноуглеродными материалами [41]. Для металлических плёнок параметры процедуры были оптимизированы методом подбора.

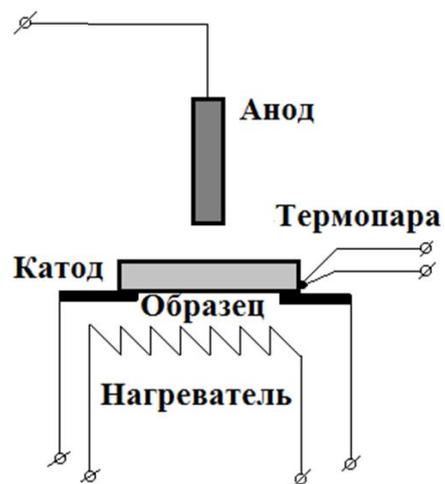


Рисунок 3. Схема экспериментального прибора для измерения эмиссионных характеристик образцов покрытий.

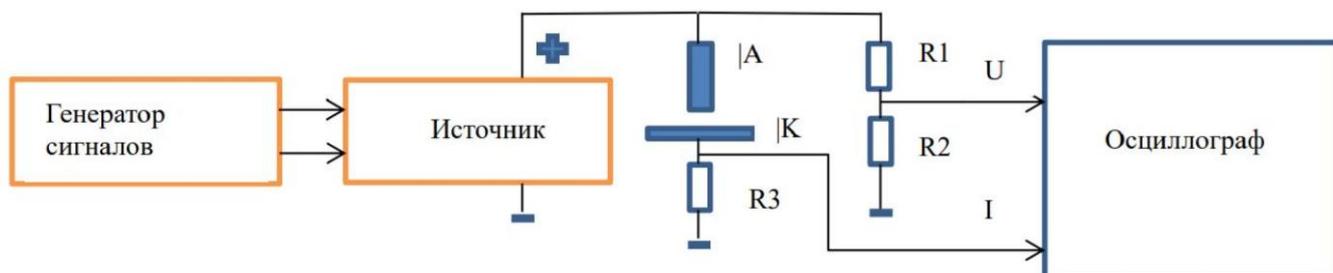


Рисунок 4. Схема измерения эмиссионных характеристик.

Измерение эмиссионных характеристик образцов производилось с использованием измерительной схемы, приведенной на рис. 4. Между катодом и анодом прикладывалось напряжение пилообразной формы от управляемого высоковольтного источника. Времена нарастания и спада напряжения составляли 35 с, что соответствует частоте 12 мГц. Управление источником осуществлялось цифровым генератором сигналов. Напряжения и токи фиксировались цифровым осциллографом производства Velleman Instruments со стандартным пакетом программного обеспечения в режиме Transient Recorder. Записанные в виде текстового файла данные далее обрабатывались с использованием пакета Origin.

### *Исследование морфологии поверхности образцов*

Изучение морфологии поверхности образцов производилось при помощи атомно-силового (АСМ) и сканирующего электронного (СЭМ) микроскопов.

Атомно-силовой микроскоп типа NanoDST производства компании Pacific Nanotechnologies использовался в полуконтактном режиме (CloseContact Mode в терминологии производителя). При работе в данном режиме зонд микроскопа осциллирует, при этом происходит его контакт с поверхностью образца с фиксированной силой в течение каждого периода колебаний. Это позволяет регистрировать истинную топографию поверхности с абсолютными значениями нормальной по отношению к поверхности координаты, причем влияние адсорбированных слоев на результаты измерений минимально. Тем не менее, для удаления избыточно плотного слоя адсорбата большинство образцов перед проведением АСМ измерений были прогреты на воздухе до температуры  $105\div 120^{\circ}\text{C}$  в течение 2 часов. Помимо топографии, полуконтактный режим АСМ позволяет регистрировать так называемые «фазовые» изображения, отражающие механические параметры (упругость, вязкость) различных участков поверхности. Такие изображения могли быть полезными для выделения элементов топографии с отличающимися свойствами.

Помимо этого, поверхность образцов изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа Lira производства Tescan. Измерения с применением внутрилинзового SE-детектора (In-Beam SE) позволяли определять морфологию образца. Такой детектор регистрирует максимально количество вторичных электронов, которые генерируются непосредственно с поверхности образца и сразу же покидают ее. Рабочее расстояние от полюсного наконечника объективной линзы до изучаемого образца составляло 5 мм, это способствовало получению наиболее полного сигнала вторичных электронов. Ускоряющие напряжения и токи пучка выбирались такими, чтобы получить максимальное разрешение для данного типа микроскопа. Электронный микроскоп использовался для экспресс-анализа поверхности, его возможности позволяли изучать большие площади образцов и делать это в десятки раз быстрее, чем методом атомно-силовой микроскопии.

## **Результаты и их обсуждение**

### *Эмиссионные характеристики и активирование эмиссионных свойств*

Результаты опытов, проведенных с образцами металлических пленок на кремниевых подложках показали, что многие из таких образцов могли эмитировать

электроны в электрическом поле напряженностью порядка единиц В/мкм. Эмиссионные характеристики образцов, демонстрировавших такую способность – зависимости тока эмитированных электронов  $I$  от напряжения между катодом и анодом  $U$ , функция  $I(U)$  – как правило, имели экспоненциальный вид (рис. 5). В координатах Фаулера-Нордгейма ( $\ln(I/U^2)$  как функция ( $1/U$ )) такие характеристики хорошо аппроксимировались линейной зависимостью (см. на врезке рис. 5), что принято рассматривать в качестве подтверждения полевой (туннельной) природы эмиссионного процесса.

Для тестирования эмиссионной способности образцов использовались две альтернативных метода. Упрощенный метод состоял в измерении эмиссионных характеристик изучаемых структур без дополнительного теплового воздействия. К другим образцам предварительно применялась оптимизированная для металлических пленок процедура термополевого активирования (рис. 6). Ее схема описывается ниже.

К образцу прикладывалось тянущее электроны электрическое поле напряженностью  $\sim 1$  В/мкм и производилось увеличение его температуры со скоростью порядка  $5^\circ\text{C}$  в минуту до появления эмиссионного тока величиной 100 нА или, при его отсутствии, до достижения температуры  $600^\circ\text{C}$ . (Это значение определяется появлением тока термоэмиссии, вклад которого в полный эмиссионный ток затруднял контроль величины тока автоэмиссионной природы.) Для образцов с высокой эмиссионной способностью эмиссионный ток появлялся и начинал увеличиваться уже при достижении температуры  $\sim 300^\circ\text{C}$ . При достижении током значения 100 нА напряженность поля постепенно уменьшали, стабилизируя ток эмиссии на указанном значении. Увеличение температуры при этом прекращали и после некоторой паузы начинали ее

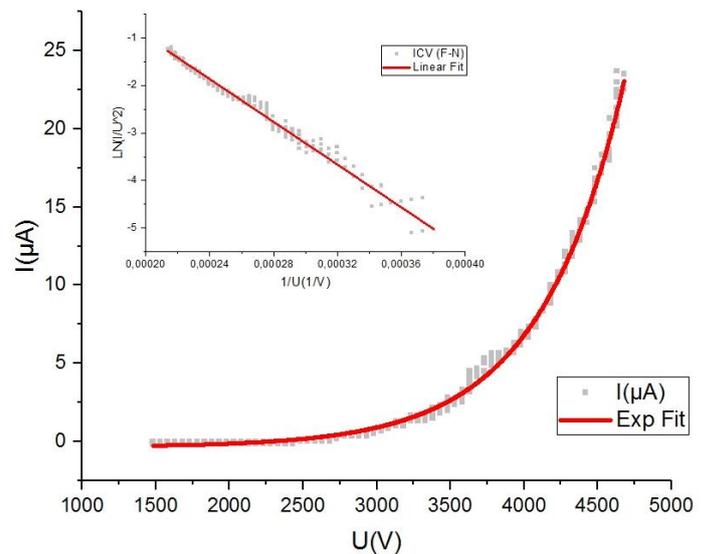


Рисунок 5. Эмиссионная характеристика одного из образцов пленки Мо. На врезке – та же зависимость в координатах Фаулера-Нордгейма.

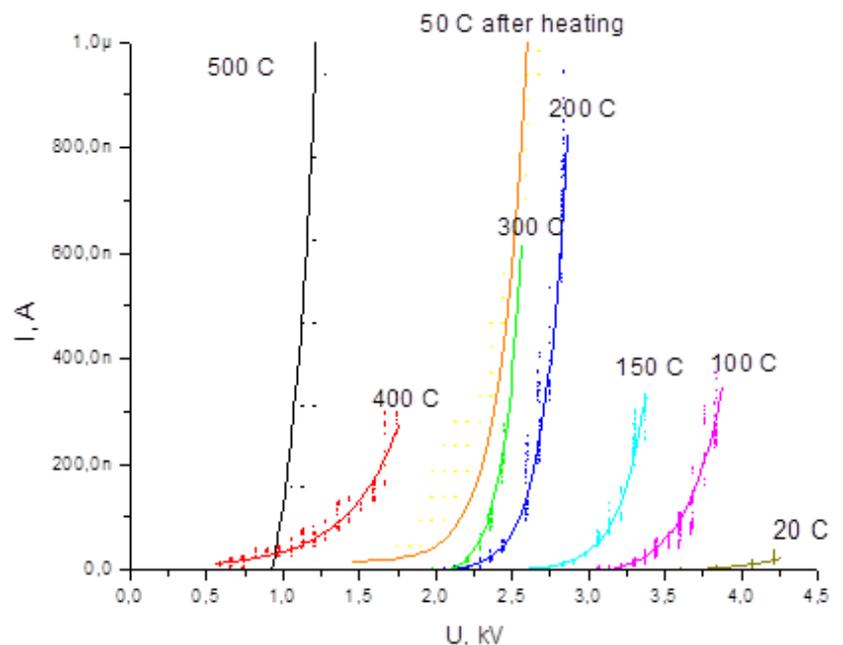


Рисунок 6. Изменение эмиссионной характеристики образца пленки Мо в ходе термополевого активирования.

снижение до комнатной, по-прежнему поддерживая величину эмиссионного тока на уровне 100 нА варьированием напряжения.

Для контроля динамики эмиссионных свойств образца при изменении температуры на каждые 50-100°C измерялись его «промежуточные» эмиссионные характеристики. Пример таких характеристик для плёнки Мо с эффективной толщиной 6 нм приведен на рис. 6. Как видно из графиков, благодаря термополевой обработке удалось понизить величину порогового напряжения (для зазора шириной ~0.5 мм) приблизительно от 4 кВ до 2.2 кВ, при этом максимальный отбираемый ток (ограниченный стабильной эмиссией, без скачков тока) вырос от десятков нА до 1 мкА.

В целом описанная процедура термополевой активации эмиссионных свойств образцов показала наивысшую эффективность: ее применение позволяло понижать величину порогового поля в несколько раз и увеличивать максимальные значения отбираемого тока по меньшей мере на порядок. Попытки упростить процедуру (например, активировать образец без тянущего поля, только температурным воздействием, либо отключать тянущее поле в процессе охлаждения активируемых образцов) оказались неуспешными. Их результатом неизменно становилась утрата эмиссионной способности исследуемыми структурами.

#### *Сравнение эмиссионных свойств тонких плёнок разных металлов*

Первым и наиболее изученным в рамках данной работы материалом тонких металлических пленок был молибден. Было установлено, что островковые плёнки из этого материала с эффективной толщиной 6 нм могут обладать выраженной автоэмиссионной способностью (рис. 7а). В целях изучения влияния материала покрытия на его эмиссионные свойства были изготовлены образцы пленок других металлов – циркония, никеля, вольфрама и титана – той же эффективной толщины. Следует учитывать, что определение эффективной толщины методом кварцевых микровесов не гарантирует равенства реальных средних толщин покрытий образцов из-за отличия коэффициентов адгезии напыляемых металлов к чувствительному элементу измерительного устройства и к использовавшимся подложкам. Тем не

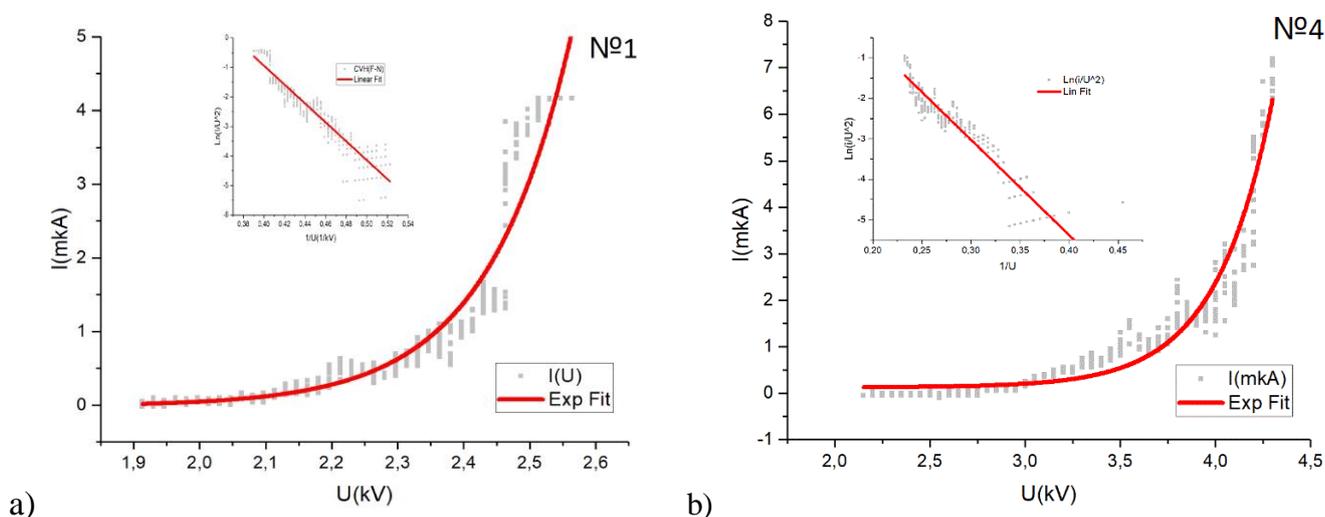


Рисунок 7. Эмиссионные характеристики образцов пленок (а) Мо и (б) Zr эффективной толщины 6 нм. На врезках – те же зависимости в координатах Фаулера-Нордгейма.

Таблица 1. Эмиссионные свойства образцов пленок разных металлов

Металл	Эффективная толщина плёнки, нм	Пороговая напряженность поля, В/мкм	Максимальный ток эмиссии $I(E)$ , мкА ( $T=20^{\circ}\text{C}$ )
Mo	6	3	2.2
Zr	6	4.3	8
Ni	6	5	2.6
W	6	—	—
Ti	6	—	—

менее, итоги проведенного сопоставления представляются интересными. Сводка его результатов приведена в таблице 1. Помимо эмиссионных характеристик, сравнивались АСМ изображения поверхности образцов.

Тонкая плёнка молибдена, изображенная на рис. 8а, при эффективной толщине 6 нм имели островковый характер со средним размером островков порядка 20 нм и их высотой 1–2 нм. Плотность островков оценивается как  $\sim 500 \text{ мкм}^{-2}$ . Эмиссионные свойства образца после термополевого активирования, являющиеся типичными для образцов такой морфологии, отображаются эмиссионной характеристикой рис. 7а.

Плёнки циркония обладали сходной топографией поверхности (рис. 8б). Они также были составлены наноостровками: их средний поперечный размер на приведенном изображении равен  $\sim 30 \text{ нм}$  при высоте до 2 нм. Плотность островков

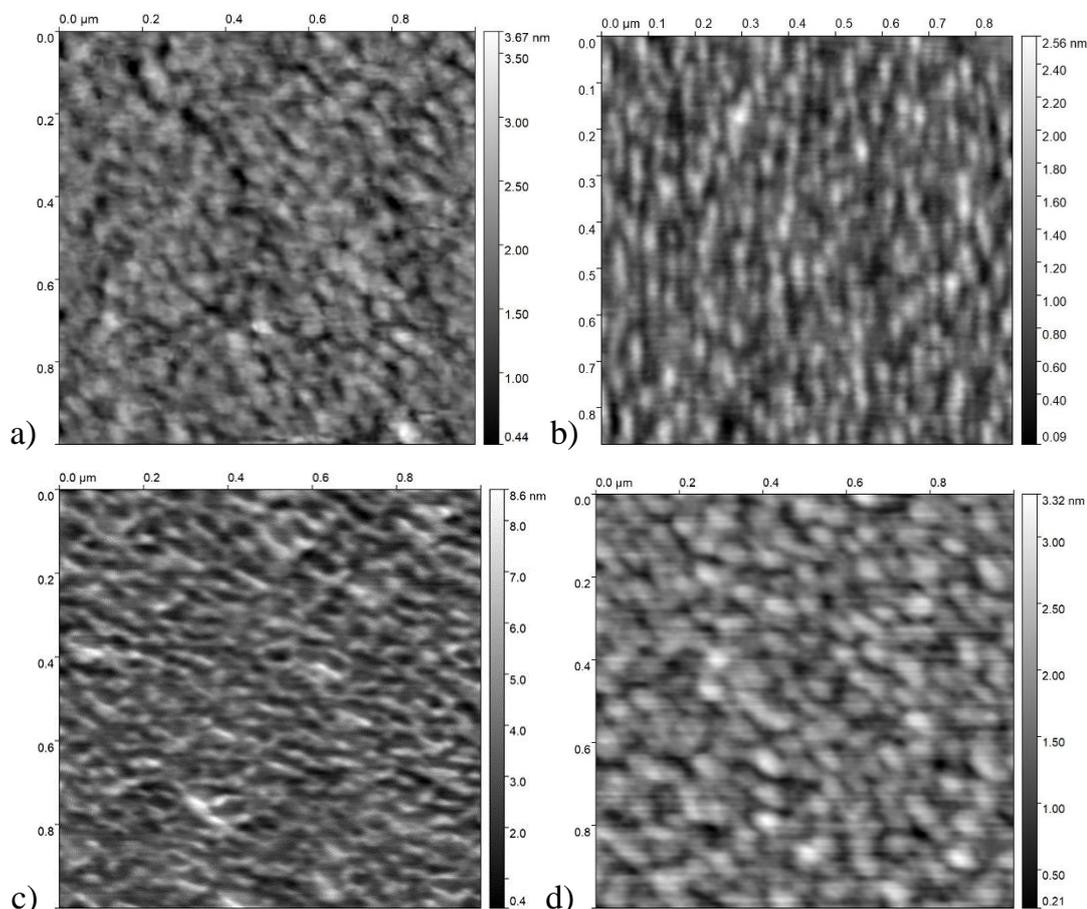


Рисунок 8. АСМ изображения поверхности образцов покрытий с эффективной толщиной 6 нм: (а) Мо; (б) Zr; (с) Ni; (д) W.

здесь  $\sim 400 \text{ мкм}^{-2}$ . Эмиссионные свойства таких пленок проявлялись еще до процедуры активирования, а после нее дополнительно улучшились (рис. 7b).

Топография поверхности плёнки никеля, изображаемая на рис. 8с, заметно отличается от описанных выше. Плёнка все так же выглядит островковой (несплошной), но островки имеют значительно большую высоту (до 5–8 нм) и вытянутую форму, причем их длина достигает 60–100 нм. Насколько можно судить по изображениям, многие островки соединены друг с другом и формируют общую сеть. Пленки Ni после активирования показывали некоторую эмиссионную способность, но ток автоэмиссии был крайне нестабилен. Максимальный ток, который мог быть получен от образцов никелевых покрытий, не превышал 2–4 мкА. По достижении этих значений ток необратимо прекращался – вероятно, происходило разрушение небольшого числа имевшихся на поверхности эмиссионных центров.

Изображение поверхности плёнки вольфрама, представленное на рис. 8d, по структуре схоже с изображениями плёнок молибдена и циркония. Однако сами островки здесь несколько крупнее: поперечный размер в среднем равен 80 нм, высота – 3 нм. Эмиссионная способность пленок вольфрама была худшей, чем у двух указанных металлов. При нагреве до  $500^\circ\text{C}$  в процессе активирования эмиссионный ток 100 нА мог быть получен при напряжении 3.5 кВ на эмиссионном зазоре 0.5 мм. Однако после остывания образца пороговые значения напряжения включения лежали выше 4 кВ, что делало регистрацию эмиссионных зависимостей технически невозможной.

Результаты эксперимента с пленками титана заслуживают отдельного обсуждения. Их отличало полное отсутствие эмиссионной способности; процедура термополевого активирования также не дала результата. Изображение поверхности одной из изготовленных стандартным образом пленок из этого металла приведено на рис. 9. Пленка имеет островковую (несплошную) морфологию, но плотность расположения островков здесь в сотни раз ниже, чем для пленок, изображенных на рис. 8. Сами островки, в сравнении с островками на молибденовом покрытии, имеют значительно больший размер (до 1 мкм) и вид дендритных структур, «растущих» от центрального выступа значительной высоты (порядка 100 нм). Островки нанометровых размеров здесь отсутствуют – этот факт был специально проверен.

На первый взгляд, такая структура пленки представляется весьма необычной, поскольку известно, что для титана характерна высокая адгезия к диоксиду кремния, образующего поверхностный слой естественно окисленных кремниевых пластин.

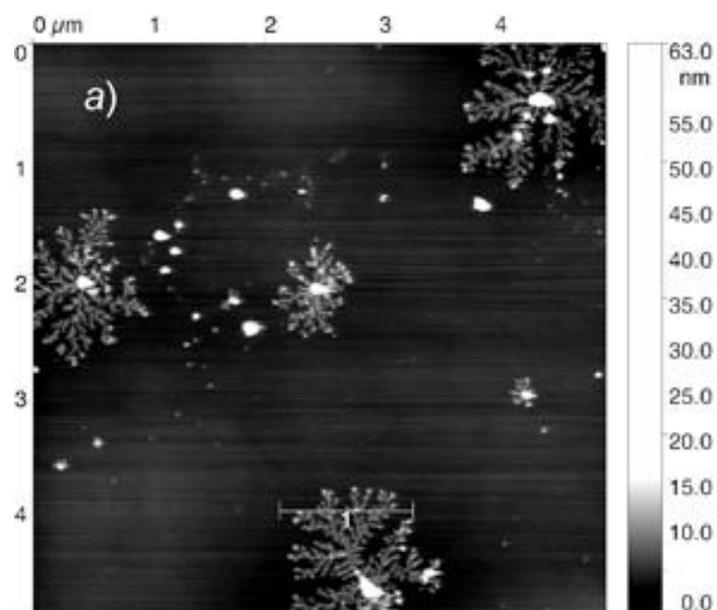


Рисунок 9. АСМ изображение дендритных структур на поверхности образца пленки титана.

Это позволяет использовать слои титана в качестве буферных при нанесении пленок других металлов, таких как золото [9]. Однако дендритная структура покрытия, вероятно, может быть объяснена особенностью технологии магнетронного распыления. Осаждаемый материал приходил на подложку в заряженном состоянии и заряжал диэлектрическую поверхность. Это препятствовало осаждению нового материала во всех областях подложки, кроме окрестностей структурных дефектов, электрически связанных с объемом кремниевой пластины, где избыточный заряд не накапливался. В таких областях создавались точки роста, вокруг которых формировались проводящие дендритные островки, электрически связанные с подложкой через дефекты в оксидном слое.

В работах [33–36], посвященных исследованию низковольтной эмиссии электронов из тонких углеродных пленок, высокую эмиссионную способность покрытий связывали с присутствием в их структуре определенного вида морфологических элементов, а именно, изолированных графитоподобных островков, имеющих поперечный размер от десяти до нескольких десятков нанометров и высоту порядка нескольких нанометров. Представленные выше экспериментальные данные свидетельствуют о применимости того же критерия и для случая металлических пленок. Сформированные нами пленки разных металлов имели различающуюся морфологию. Те из них, морфология которых удовлетворяла указанному критерию, обладали высокой эмиссионной способностью – причем величина порогового электрического поля для них была близка к соответствующему параметру для углеродных покрытий, описанных в [33–36]. Такое совпадение позволяет предположить, что материал островковых пленок (металл или графитоподобный углерод) оказывает меньшее влияние на их способность к низковольтной эмиссии электронов, чем пространственная структура и геометрические размеры кластеров. Это предположение нашло подтверждение и в результатах экспериментов, описываемых далее.

#### *Зависимость эмиссионных свойств образцов от типа подложки*

Инжекция горячих носителей (см. рис. 1 и 2) из подложки в островки металлического покрытия может рассматриваться как один из возможных источников энергии неравновесных электронов, эмитируемых в вакуум. В этом случае можно ожидать существенной зависимости эмиссионной способности покрытий от типа проводимости подложки. Для проверки этой гипотезы в данной работе плёнки молибдена двух значений эффективной толщины выращивались на легированных подложках из кремния  $p$ -типа (КДБ 10) и из кремния  $n$ -типа (КЭФ 7.5) с естественным слоем оксида. Сводные данные об эмиссионной способности таких образцов приведены в таблице 2.

В таблицу включено также и описание параметров покрытий, наносившихся на кремний с собственной проводимостью и искусственно окисленной поверхностью. Толщина слоя оксида составляла 200 нм. Был проведен ряд экспериментов с плёнками толщиной 6 и 8 нм. Такие образцы не проявили эмиссионных свойств ни до, ни в ходе процедуры термополевого активирования эмиссионной способности. Их эмиссионная пассивность могла иметь ту же причину, что наблюдавшееся отсутствие эмиссии электронов из пленок титана: из-за низкой проводимости оксидного слоя структура покрытия, создававшегося методом магнетронного

Таблица 2. Эмиссионные свойства образцов пленок Мо на подложках разного типа

Параметры образца (материал пленки, эфф. толщина, подложка, температура и скорость напыления)	Пороговая напр. поля, В/мкм	Макс. ток эмиссии $I(E)$ , мкА ( $T=20^\circ\text{C}$ )	$E$ , В/мкм ( $T=20^\circ\text{C}$ )
Мо, 4 нм, КДБ 10, $100^\circ\text{C}$ , $0.2 \text{ \AA}/\text{c}$	4.8	0.05	5
Мо, 6 нм, КДБ 10, $100^\circ\text{C}$ , $0.2 \text{ \AA}/\text{c}$	3	2.2	4.8
Мо, 4 нм, КЭФ 7.5, $100^\circ\text{C}$ , $0.2 \text{ \AA}/\text{c}$	4	0.15	6
Мо, 6 нм, КЭФ 7.5, $100^\circ\text{C}$ , $0.2 \text{ \AA}/\text{c}$	6.4	0.03	6.7
Мо, 6 нм, Si, 200 нм оксида, $100^\circ\text{C}$ , $1 \text{ \AA}/\text{c}$	—	—	—
Мо, 8 нм, Si, 200 нм оксида, $100^\circ\text{C}$ , $1 \text{ \AA}/\text{c}$	—	—	—

распыления, могла оказаться неоптимальной для реализации механизма низкопороговой эмиссии. К сожалению, структура этих покрытий не была определена.

Плѐнка молибдена эффективной толщины 4 нм, выращенная на естественно окисленной подложке из *p*-кремния КДБ 10, уже в свежеприготовленном состоянии показала достаточно высокую эмиссионную способность: при комнатной температуре и напряжении 2.9 кВ, приложенном к зазору 0.6 мм, ток составил 50 нА. Однако после проведения процедуры термополевого активирования образец утратил свои эмиссионные свойства. Образец покрытия с большей эффективной толщиной 6 нм на такой же подложке КДБ 10 также эмитировал электроны при комнатной температуре в свежеприготовленном состоянии: при напряжении в 4 кВ ток составил 20 нА. После активирования пороговая величина напряжения уменьшилась до 1.9 кВ, а отбираемый ток вырос до 2.2 мкА.

Образец покрытия с эффективной толщиной молибдена 4 нм, выращенный на подложке с электронной проводимостью КЭФ 7.5, в свежеприготовленном состоянии не эмитировал. Процедура термополевого активирования позволила регистрировать эмиссионный ток при комнатной температуре при напряжениях от 2.4 кВ, однако токи более 150 нА отбирать с этого образца не удавалось. Покрытие на такой же подложке с эффективной толщиной 6 нм проявило эмиссионные свойства при комнатной температуре без активирования: при напряжении 3.84 кВ ток эмиссии составил 32 нА.

Таким образом, эмиссионная способность пленок, выращенных на *p*-кремнии, оказалась более высокой, чем для аналогичных покрытий на подложках *n*-типа. Кроме того, образцы покрытий на кремнии с электронной проводимостью спустя непродолжительное время (14 дней) после процедуры активации потеряли свои эмиссионные свойства. Наилучшими параметрами обладал образец Мо покрытия на подложке КДБ 10 с дырочной проводимостью, имевший эффективную толщину 6 нм: этот образец не только показал высокую эмиссионную способность, но и хорошо откликнулся на процедуру термополевого активирования. Исходя из этого, именно подложки с дырочной проводимостью использовались в большинстве экспериментов данной работы.

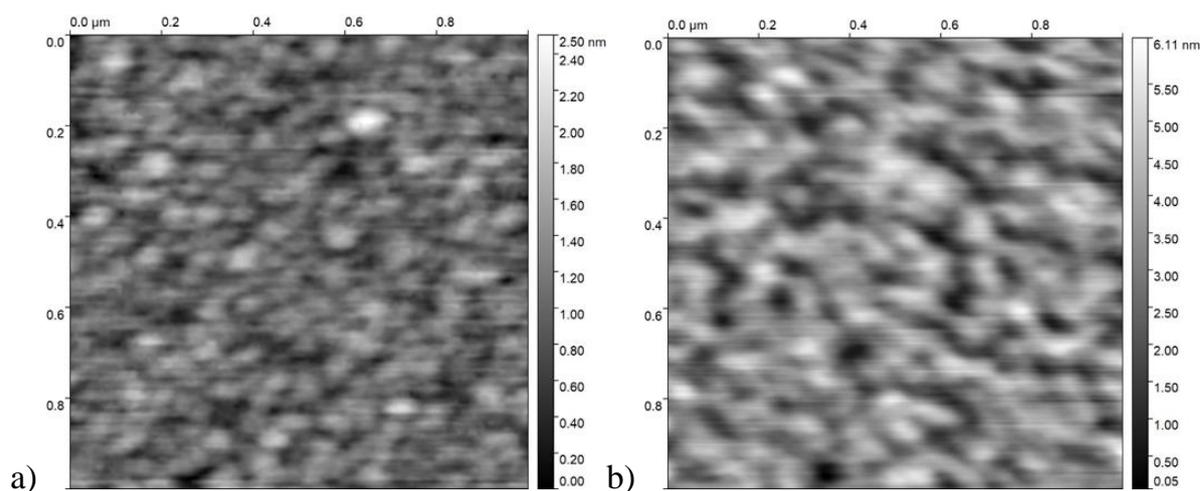


Рисунок 10. АСМ изображения поверхности пленок молибдена эффективной толщины 6 нм на подложках КДБ 10 (а) и КЭФ 7.5 (b).

Вместе с тем, различие в эмиссионной способности образцов покрытий на разных подложках могло определяться не непосредственно типом проводимости подложек, а морфологией создававшихся пленок. АСМ изображения поверхности образцов Мо покрытий одинаковой эффективной толщины 6 нм на подложках разного типа представлены на рис. 10; различия в топографии плёнок достаточно заметны. Пленка на подложке кремния *p*-типа (рис. 10а) имеет четко выраженную островковую структуру. Типичный размер островков не превышает 30–50 нм, а высота – 2–3 нм. Именно такая структура пленки, согласно результатам работ [33–36], является оптимальной для углеродных эмиссионных покрытий. Покрытие на подложке из кремния *n*-типа (рис. 10b) также характеризуется островковой топографией, но островки имеют больший размер, высоту и, возможно, сливаются в большие группы. Такая морфология может быть менее оптимальной с точки зрения эмиссионных свойств покрытия.

#### *Зависимость эмиссионных свойств от эффективной толщины покрытий*

Для прояснения связи эмиссионных свойств покрытий с их эффективной толщиной были изготовлены образцы пленок Мо эффективной толщины от 2 до 20 нм на кремниевых подложках КДБ 10 с дырочной проводимостью. Сводка полученных для них наилучших эмиссионных параметров дается в таблице 3.

Для покрытий толщиной 2 и 4 нм устойчивой низкопороговой эмиссии получить не удалось. В отличие от них, покрытия с эффективной толщиной 6 нм демонстрировали низкий порог включения и стабильный эмиссионный ток. Однако максимальные значения отбираемого тока для них были невелики, что может говорить о небольшом числе активировавшихся эмиссионных центров. Для пленок 8 нм были характерны несколько более высокие пороговые значения поля, но максимальные величины отбираемого тока для них выросли более чем в 5 раз в сравнении с пленками эффективной толщины 6 нм. Плёнки с эффективной толщиной 10 нм имели еще более высокий порог включения, но и максимальные значения отбираемых токов для них оказались рекордными для изученных такого типа структур. Образец с эффективной толщиной плёнки 20 нм эмиссионными свойствами не обладал, и процедура его термополевого активирования результатов также не принесла.

Таблица 3. Эмиссионные свойства образцов пленок Мо разной эффективной толщины

Параметры образца (материал пленки, эфф. толщина, подложка, температура и скорость напыления)	Пороговая напр. поля, В/мкм	Максимальный ток эмиссии $I(E)$ , мкА ( $T=20^\circ\text{C}$ )	$E$ , В/мкм ( $T=20^\circ\text{C}$ )
Мо, 2нм, КДБ 10, $100^\circ\text{C}$ , $0.2 \text{ \AA}/\text{c}$	—	—	—
Мо, 4нм, КДБ 10, $100^\circ\text{C}$ , $0.2 \text{ \AA}/\text{c}$	—	—	—
Мо, 6нм, КДБ 10, $100^\circ\text{C}$ , $0,2 \text{ \AA}/\text{c}$	3	2.2	4.8
Мо, 8нм, КДБ 10, $100^\circ\text{C}$ , $1 \text{ \AA}/\text{c}$	3.2	12	6
Мо, 10нм, КДБ 10, $100^\circ\text{C}$ , $1 \text{ \AA}/\text{c}$	4	25	5.1
Мо, 20нм, КДБ 10, $100^\circ\text{C}$ , $1 \text{ \AA}/\text{c}$	—	—	—

АСМ изображения Мо покрытий разной эффективной толщины на подложках данного типа сопоставляются на рисунках 10а и 11. Закономерный характер изменения топографии поверхности образцов с увеличением количества нанесенного вещества иллюстрируется также рисунком 12, где представлена зависимость «нормированной шероховатости» изображений от эффективной

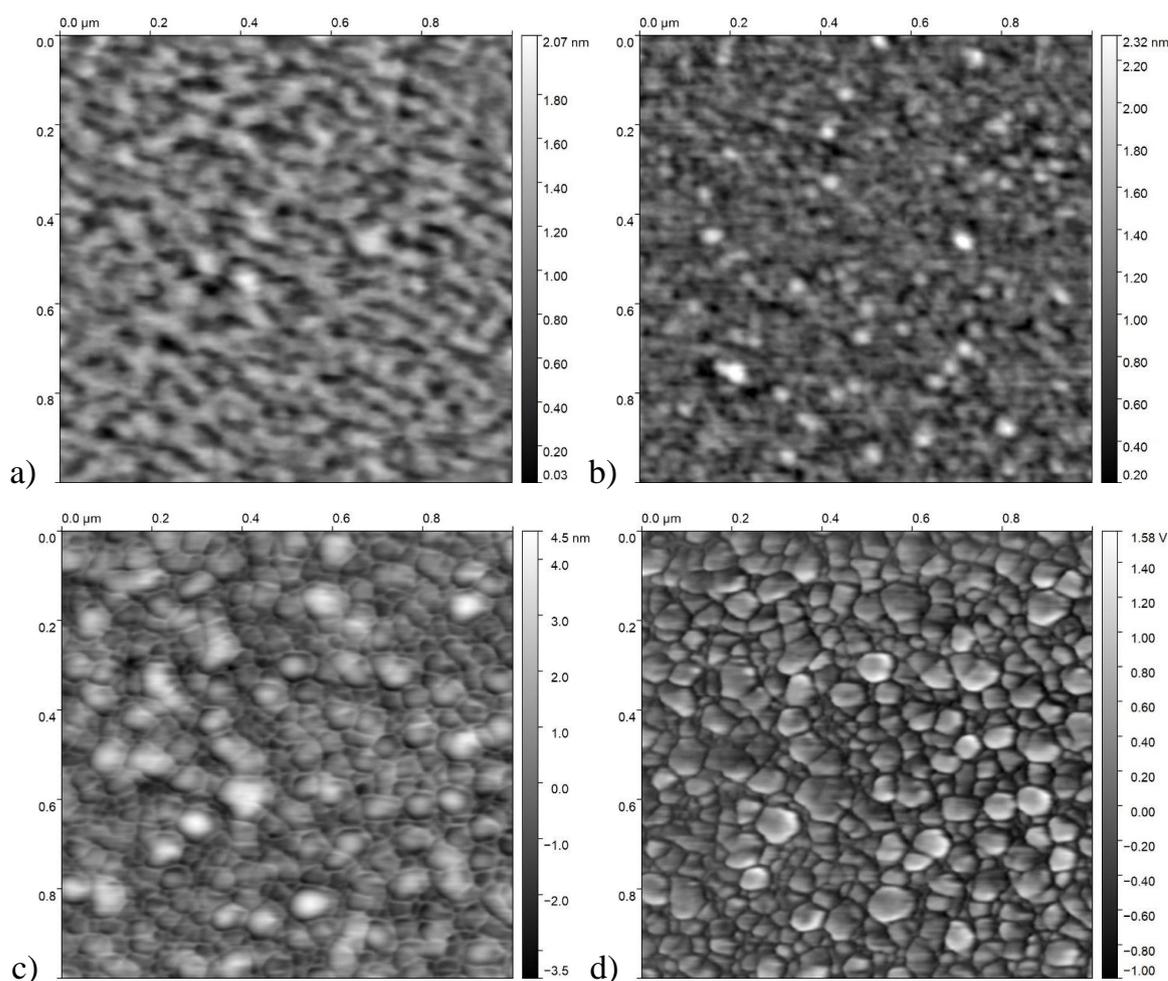


Рисунок 11. АСМ изображения топографии поверхности пленок Мо на подложках КДБ 10, имеющих эффективную толщину (а) 2 нм; (б) 8 нм; (с) 10 нм. На части (d) приведено «фазовое» изображение участка поверхности, топография которого показана на части (с).

толщины покрытий. (Расчеты производились средствами пакета Gwyddion; для анализа отбирались изображения, где отсутствовали «крупные элементы рельефа», обсуждаемые в одном из последующих разделов.)

На рис. 11а, представляющем покрытие наименьшей эффективной толщины 2 нм, на 1 мкм<sup>2</sup> площади обнаруживается лишь несколько островков с характерным поперечным размером до 30–50 нм и высотой до 1–2 нм («волны» меньшей высоты представляют обычную картину поверхности окисленного кремния). Именно такие островки (немногие из них), согласно обсуждаемой выше гипотезе, могли бы быть связаны с центрами низкопороговой полевой эмиссии, однако их число здесь, по-видимому, слишком мало, чтобы эмиссия была стабильной и эффективной. На поверхности покрытий 6 нм (рис. 10а) и 8 нм (рис. 11б) островки тех же размеров присутствуют в значительно большем количестве, что может определять высокую эмиссионную способность таких пленок.

Изображения пленки с эффективной толщиной 10 нм (рис. 11с и d) показывают практически сплошное покрытие, составленное соприкасающимися или почти соприкасающимися кристаллитами несколько большего поперечного размера и высоты. Впрочем, островки размера, определенного нами в качестве «оптимального», здесь также присутствуют. Меньшее их число может объяснить более высокий полевой порог эмиссии для таких покрытий. А большая стабильность и устойчивость эмиссии может определяться, например, лучшими условиями транспорта электронов к эмиссионным центрам. При дальнейшем росте толщины покрытия (образец 20 нм) пленка молибдена, по-видимому, окончательно утрачивает островковый характер, а с ним – и эмиссионную способность.

#### *Зависимость эмиссионных свойств от параметров процесса нанесения пленок*

Изложенные выше экспериментальные результаты свидетельствуют о связи эмиссионных свойств покрытий с их морфологией. Известно, что морфология покрытий может изменяться при изменении условий их нанесения. Поэтому в ходе данной работы сопоставлялись покрытия, отличавшиеся лишь особенностями технологии их выращивания. Для сравнения были выбраны пленки молибдена эффективной толщины 6 нм на кремниевых подложках с дырочным легированием. Параметры процесса изготовления трех таких образцов приведены в таблице 4. Топография поверхности полученных пленок показана на СЭМ изображениях рисунка 13.

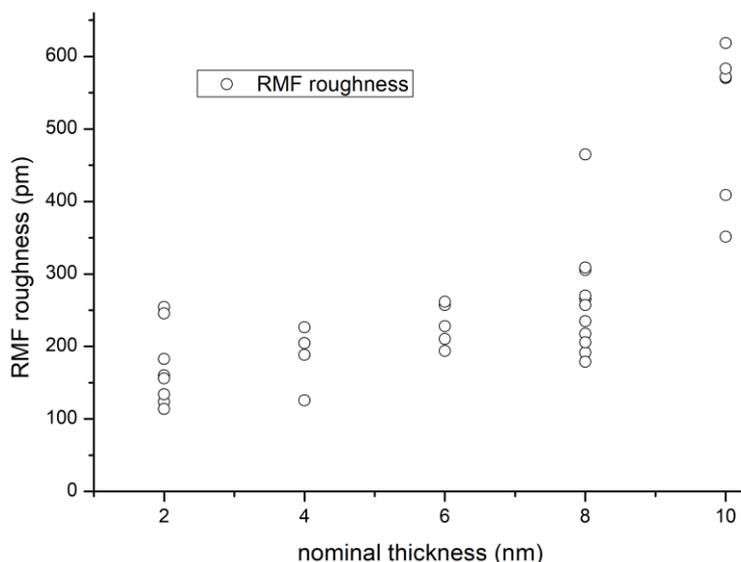


Рисунок 12. Среднеквадратичный параметр шероховатости для АСМ изображений пленок Мо разной эффективной толщины.

Таблица 4. Условия нанесения сопоставляемых образцов покрытий

№	Металл	Толщина плёнки	Скорость распыления	Температура подложки	Тип подложки
1	Mo	6 nm	0.13 Å/с	100°C	КДБ 10
2	Mo	6 nm	1 Å/с	100°C	КДБ 10
3	Mo	6 nm	1 Å/с	150°C	КДБ 10

На поверхности образца покрытия №1 (см. рис. 13), сформированного при температуре 100°C и наименьшей скорости роста 0.13 Å/с, присутствовали островки молибдена с типичным поперечным размером 20 нм. Их плотность можно оценить как ~500 мкм<sup>-2</sup>. Островки образца покрытия №2, сформированного при той же температуре, но большей скорости распыления, имели в среднем больший поперечный размер 30–40 нм. Плотность островков на данном образце составила ~300 мкм<sup>-2</sup>. Образец №3 был произведен при увеличенной температуре подложки

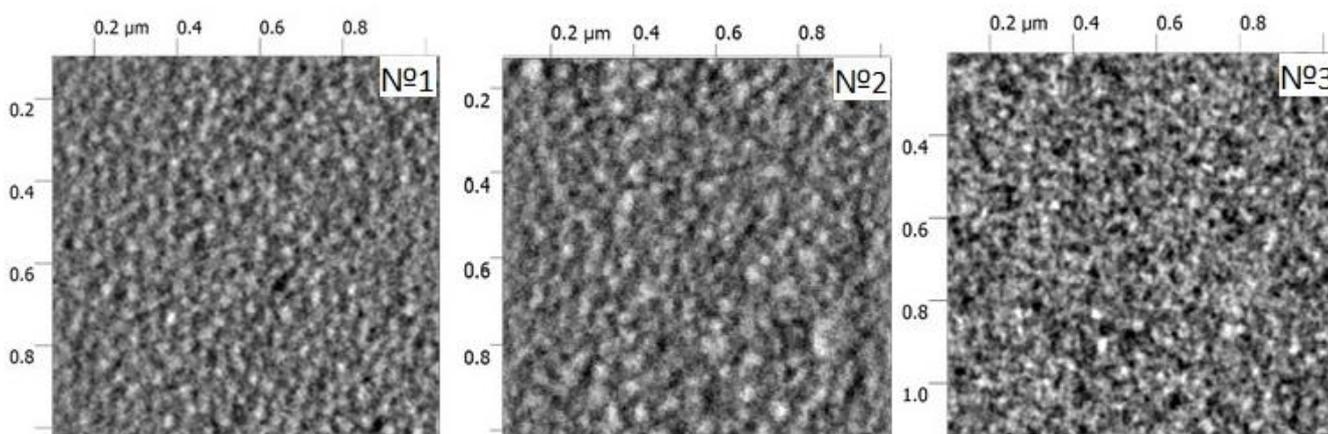


Рисунок 13. СЭМ изображения образцов, сформированных в различных условиях (табл. 4).

150°C и высокой скорости роста пленки 1 Å/с. Средний размер островков здесь оказался наименьшим (порядка 15–20 нм) при широком распределении по размерам. Плотность их на поверхности составляла приблизительно 700 мкм<sup>-2</sup>.

Таким образом, налицо различие морфологии поверхности образцов, притом что разновидность островков, предположительно ассоциируемая нами с центрами низкопороговой эмиссии, во всех случаях присутствует. В соответствии с этим, все рассматриваемые здесь образцы обладали способностью к низковольтной эмиссии электронов при заметном количественном различии эмиссионных свойств (табл. 5).

Таблица 5. Эмиссионные параметры образцов

№	Металл	Пороговое напряжение, В.	Максимальный ток, мкА.
1	Mo	1930	4.16
2	Mo	2500	23.7
3	Mo	2200	1.53

Явно прослеживается зависимость эмиссионных характеристик от параметров роста тонких плёнок молибдена. Образец №1 обладал самым низким пороговым порогом включения. Пороговое поле для второго образца (с самыми крупными островками) было самым высоким, но наивысшей оказалась и максимальная величина отбираемого тока. Образец №3 продемонстрировал самые низкие значения максимального тока эмиссии и промежуточные значения порогового поля.

*«Крупноразмерные» элементы топографии покрытий и непосредственное наблюдение предполагаемого положения эмиссионных центров*

Известно [7–11, 16–21], что токи низкопороговой холодной эмиссией из нанодипергированных материалов сосредоточены в дискретных эмиссионных центрах, суммарная площадь которых на много порядков меньше полной площади вакуумной границы. Непосредственное обнаружение таких центров и определение их структуры могло бы считаться одной из возможных задач работы, связанной с изучением морфологии поверхности эмитирующих пленок. Однако при отсутствии априорных данных о морфологии таких центров, при малых (нанометровых) размерах и низкой поверхностной концентрации, процесс такого поиска может быть во многом схож с поиском иглы в стоге сена.

В отличие от сохранившихся эмиссионных центров, положения центров, разрушенных электрическими пробоями полевого зазора, легко обнаруживались. В этом помогают значительные изменения топография таких областей, в ряде случаев заметные невооруженным глазом. Обычно место пробоя представляло собой кратер с оплавленными краями размером более 1 мкм (рис. 14а). Такие кратеры чаще всего располагались группами на небольшом удалении друг от друга. На рисунке 14б показана группа из девяти х-образных кратеров, расположенная на площади порядка 3 мм<sup>2</sup>. Однако значимость изучения таких кратеров очевидно невелика, поскольку изначальная структура эмиссионных центров в таких областях не сохранялась.

В ходе работы исследование топографии образцов проводилось как до, так и после эмиссионных испытаний. Был замечено, что на поверхности образцов после эмиссионных испытаний зачастую присутствуют округлые «капли» с поперечным размером более 50 нм и высотой более 10 нм. «Массивы» таких «капель» сходного вида обнаруживались на отдельных участках образцов покрытий разного состава (рис. 15), причем количество вещества в них по оценкам могло превышать

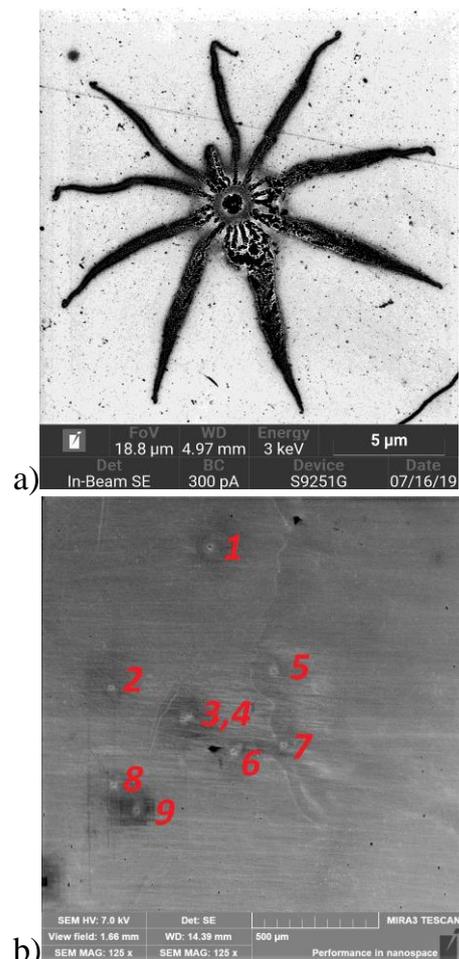


Рисунок 14. СЭМ изображения разрушенных пробоями при эмиссионных тестах участков циркониевого покрытия. (а) одиночный кратер; (б) группа из 9 кратеров.

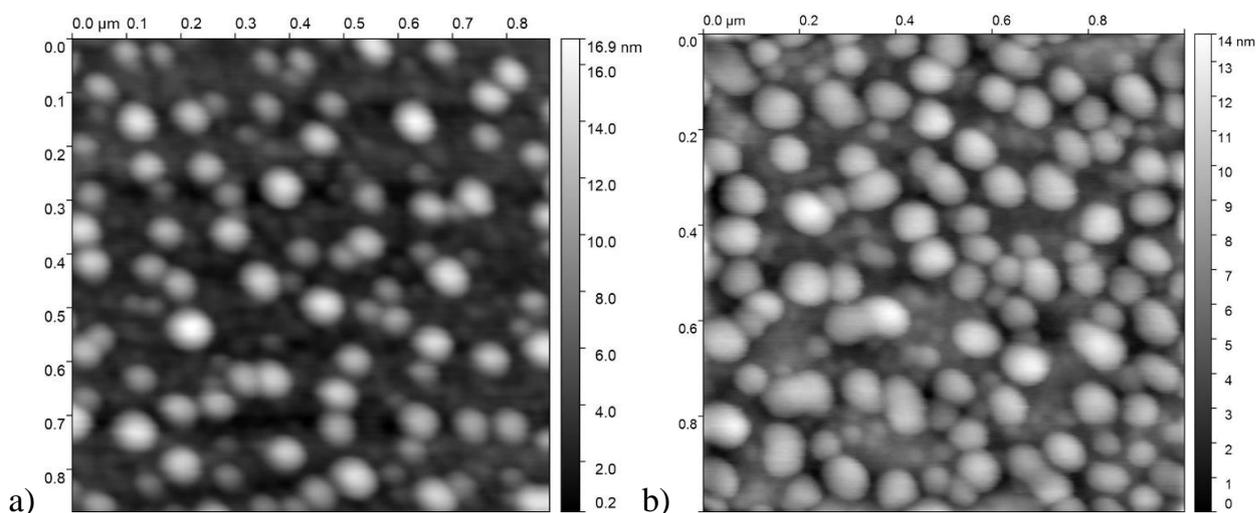


Рисунок 15. АСМ изображения крупных «капель» на поверхности образцов после эмиссионных тестов: (а) на W покрытии с эффективной толщиной 6 нм; (б) На Мо покрытии 10 нм.

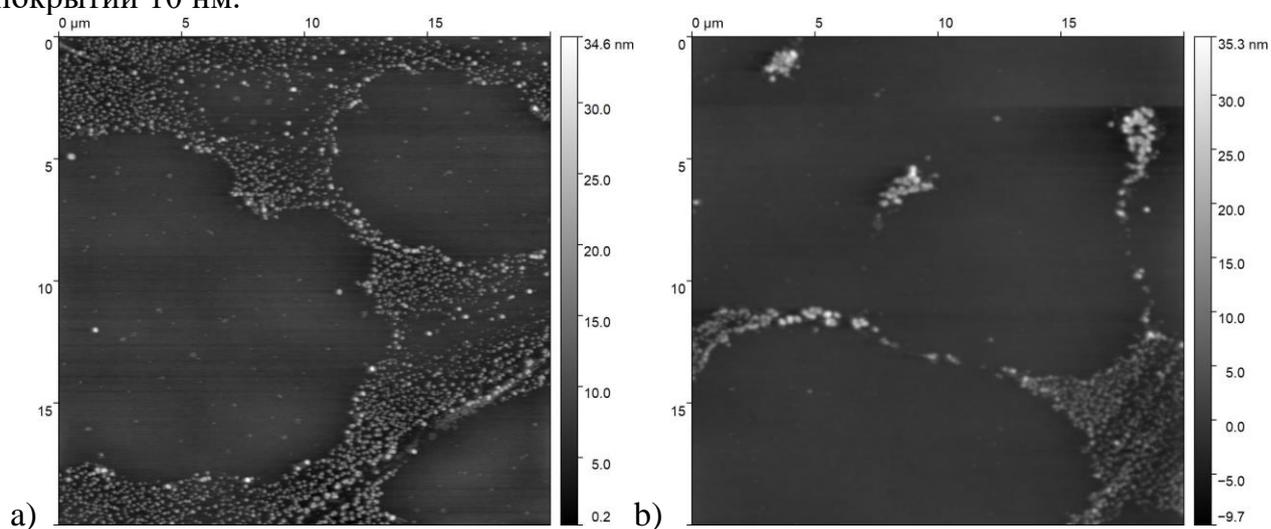


Рисунок 16. Обзорные АСМ изображения двух участков покрытия Мо 6 нм на подложке КДБ 10

количество вещества в самих покрытиях. Предположения о природе этих морфологических элементов появились после обнаружения на одном из образцов (на служившем одним из «стандартов» образце Мо покрытия с эффективной толщиной 6 нм на подложке КДБ 10, см. рис. 10а) участков, вид которых иллюстрируется АСМ изображениями рис. 16. Здесь мы видим пересекающиеся области круглой формы размером 5-20 мкм, свободные от «капель», причем на периферии таких областей плотность расположения «капель» увеличена. Очевидным предположением о происхождении таких образований представляется следующее. «Капли» представляют собой продукт распыления анода при большой величине эмиссионного тока и образуются на участках вблизи эмиссионных центров. При этом ближайшая окрестность каждого такого источника эмиссии остается свободной от «капель» из-за высокой концентрации энерговыделения в этой области.

Из такого объяснения следует, что эмитирующие электроны структуры должны быть расположены в центрах свободных от капель круглых областей. Однако

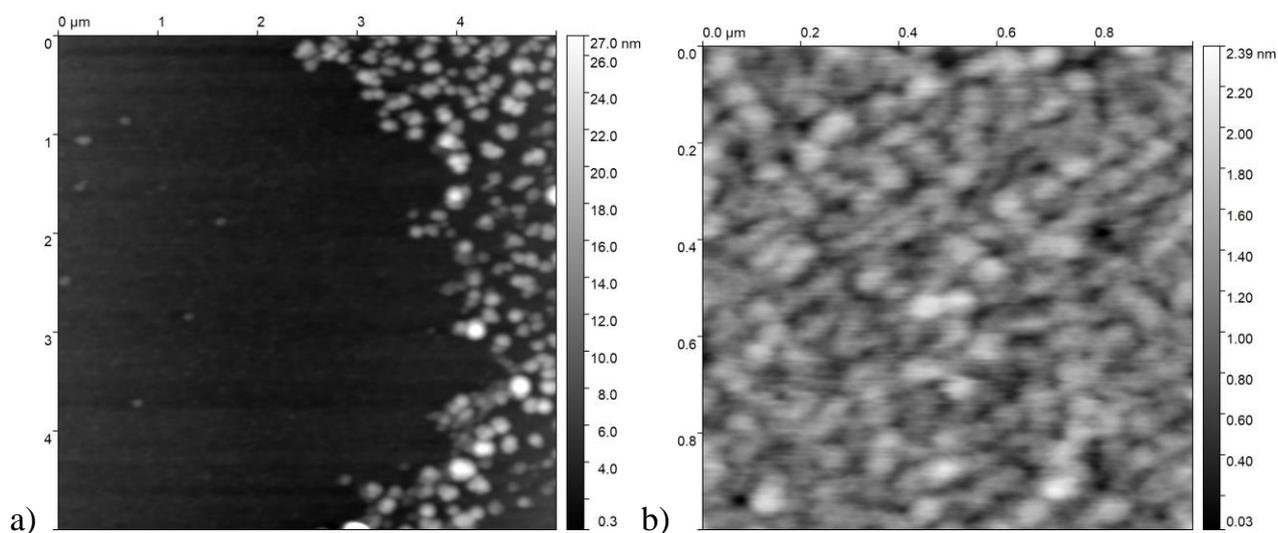


Рисунок 17. (а) Более подробное АСМ изображение части области покрытия Мо 6 нм, представленной в нижней части рис. 16b; (b) подробное АСМ изображение топографии участка поверхности рис. 17а, окружающего геометрический центр дуги – границы области с крупными островками.

произведенный там поиск (рис. 17) показал отсутствие здесь каких-либо выделяющихся особенностей топографии металлического покрытия. Более того, очевидно сходство островковой структуры (размера и концентрации островков) в центре свободной от капель круглой области (рис. 17b) и на других участках этого же или аналогичного образца покрытия (рис. 10а).

Описанное наблюдение свидетельствует в пользу того, что источниками низкопороговой эмиссии из островковых металлических покрытий, изучавшихся в данной работе, могут служить локальные эмиссионные центры, составленные из обычных для таких покрытий морфологических элементов – металлических островков с поперечными размерами порядка десятков и высотой порядка единиц нанометров.

### Заключение

В работе проведено экспериментальное исследование явления низкопороговой полевой эмиссии электронов из тонких пленок нескольких металлов: молибдена, никеля, вольфрама, титана и циркония. Пленки различной эффективной толщины наносились на кремниевые подложки нескольких типов в технологическом процессе (магнетронное распыление) с варьируемыми параметрами. Подтверждена способность островковых металлических пленок эмитировать электроны при комнатной температуре в поле с макроскопической напряженностью порядка единиц В/мкм. Подобрана и оптимизирована процедура термополевого активирования эмиссионных свойств металлических островковых пленок. Обнаружена корреляция эмиссионных свойств пленок с их морфологией, а именно, с присутствием на поверхности изолированных металлических островков с латеральным размером в диапазоне 20–50 нм при высоте порядка единиц нанометров. При этом установлено, что влияние прочих параметров покрытий на их эмиссионную способность не является значительной. Полученные

экспериментальные результаты свидетельствуют в пользу двухтемпературной («горячезлектронной») модели эмиссионного механизма для изученных покрытий.

### **Список работ, опубликованных по теме НКР (диссертации) в изданиях, рецензируемых ВАК**

- [Scopus1] P.G. Gabdullin, I.S. Bizyaev, V.Ye. Babyuk, V.A. Filatov, N.M. Gnuchev, V.S. Osipov, O.E. Kvashenkina, A.V. Arkhipov, Low-Field Electron Emission from Metallic Nanodots on Oxidized Silicon // Proc. 2018 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics (EExPolytech) (22-23 October 2018, St. Petersburg), P. 176-178.
- [Scopus2] Bizyaev I.S., Study of surface topography and emission properties of thin Mo and Zr films / I.S. Bizyaev, P.G. Gabdullin, A.V. Arkhipov, V.Ye. Babyuk. // J. Phys. Conf. Ser. – 2019. – Vol. 1236. – 012019.

### **Использованная литература:**

- [1] Трубецков Д.И., Рожнев А.Г., Соколов Д.В. Лекции по сверхвысокочастотной вакуумной микроэлектронике. Саратов: ГосУНЦ "Колледж", 1996, 238 с.
- [2] Fursey G.N. Field emission in vacuum microelectronics. NY: Kluwer Academic–Plenum Publishers, 2005, 205 p.
- [3] Egorov N.V., Sheshin E.P. Field emission electronics, Springer, 2017, 568 p.
- [4] Елецкий А.В., Холодные полевые эмиттеры на основе углеродных нанотрубок / А.В. Елецкий // УФН. – 2010. – Т. 180, №9. – С. 897–930.
- [5] Brorson S.D., Direct measurement of the energy distribution of hot electrons in silicon dioxide / S.D. Brorson, D.J. DiMaria, M.V. Fischetti, F.L. Pesavento, P.M. Solomon, D. W.Dong // J. Appl. Phys. – 1985. – Vol. 58. – P. 1302-1313.
- [6] DiMaria D.J., Direct observation of ballistic electrons in silicon dioxide / D.J. DiMaria, M.V. Fischetti, J.Batey, L. Dori, E. Tierney, J. Stasiak // Phys. Rev. Lett. – 1986. – Vol. 57. – P. 3213-3216.
- [7] Fitting H.-J., Breakdown and high-energy electron vacuum emission of MIS-structures / H.-J. Fitting, Th. Hingst, E. Schreiber // J. Phys. D. – 1999. – Vol. 32. – P. 1963-1970.
- [8] Thurstans R.E., The electroformed metal-insulator-metal structure: a comprehensive model / R.E. Thurstans, D.P. Oxley // J. Phys. D. – 2002. – Vol. 35(8). – P. 802-809.
- [9] Thomsen L.B., Electron emission from ultralarge area metal-oxide-semiconductor electron emitters / L.B. Thomsen, G. Nielsen, S.B. Vendelbo, M. Johansson, O. Hansen, I. Chorkendorff // J. Vac. Sci. Technol. B. – 2009. – Vol. 27. – P. 562-567.
- [10] Fedorovich R.D., Electronic phenomena in nanodispersed thin films / R.D. Fedorovich, A.G. Naumovets, P.M. Tomchuk // J. Phys.: Condens. Matter. – 1999. – Vol. 11. – P. 9955-9967.
- [11] Fedorovich R.D., Electron and light emission from island metal films and generation of hot electrons in nanoparticles / R.D. Fedorovich, A.G. Naumovets, P.M. Tomchuk // Phys. Rep. – 2000. – Vol. 328. – P. 73-179.

- [12] Bilotsky Y., Peculiarity of electron–phonon energy exchange in metal nanoparticles and thin films / Y. Bilotsky, P.M. Tomchuk // *Surf. Sci.* – 2008. – Vol. 602. – P. 383-390.
- [13] Tomchuk P., New peculiarity in the temperature and size dependence of electron-lattice energy exchange in metal nanoparticles / P. Tomchuk, Y. Bilotsky // *Int. J. Mod. Phys. B.* – 2014. – Vol. 28. – 1450220.
- [14] Fesenko I.P., Structure and current-voltage characteristics of islet gold films on high-heat conducting pressureless sintered AlN ceramics / I.P. Fesenko, L.B. Viduta, V.I. Chasnyk, V.B. Nechytailo, D.V. Butenko, V.M. Tkach, V.Z. Turkevich, O.A. Marchenko, I.I. Zelenska, O.M. Kaidash, T.B. Serbenyuk, T.M. Belyaeva, E.F. Kuz'menko, P.M. Tomchuk // *J. Superhard Mater.* – 2018. – Vol. 40. – P. 432-434.
- [15] Shen Z., Numerical analysis of the surface-conduction electron-emitter with a new configuration / Z. Shen, X. Wang, S. Wu, J. Tian // *Mod. Phys. Lett. B.* – 2016. – Vol. 30. – 1650137.
- [16] Robertson J., Amorphous carbon cathodes for field emission display / J. Robertson // *Thin Solid Films.* – 1997. – Vol. 296. – P. 61-65.
- [17] 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(2). – P. 659-665.
- [18] 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(6). – P.779-808.
- [19] Karabutov A.V., Diamond/sp<sup>2</sup>-bonded carbon structures: quantum well field electron emission? / A.V. Karabutov, V.D. Frolov, V.I. Konov // *Diam. Relat. Mater.* – 2001. – Vol. 10. – P. 840-846.
- [20] Xu N.S., Novel cold cathode materials and applications / N.S. Xu, S. Ejaz Huq // *Mater. Sci. Eng. R Rep.* – 2005. – Vol. 48(2–5) . – P. 47-189.
- [21] Образцов А.В., Автоэлектронная эмиссия в графитоподобных пленках / А.Н. Образцов, И.Ю. Павловский, А.П. Волков // *ЖТФ.* – 2001. – Т. 71, Вып. 11. – С. 89-95.
- [22] Okotrub A.V, Field emission from products of nanodiamond annealing / A.V. Okotrub, L.G. Bulusheva, A.V. Gusel'nikov, V.L. Kuznetsov, Yu.V. Butenko // *Carbon.* – 2004. – Vol. 42(5-6). – P. 1099-1102.
- [23] Kleshch V.I., Surface structure and field emission properties of few-layer graphene flakes / V.I. Kleshch, E.A. Vasilieva, S.A. Lyashenko, I.V. Obronov, A.V. Turnina, A.N. Obraztsov // *Phys. Status Solidi B.* – 2011. – Vol. 248. – P. 2623-2626.
- [24] Bandurin D.A., Field emission spectroscopy evidence for dual-barrier electron tunnelling in nanographite / D.A. Bandurin, S. Mingels, V.I. Kleshch, D. Luetzenkirchen-Hecht, G. Mueller, A.N. Obraztsov // *Appl. Phys. Lett.* – 2015. – Vol. 106. – 233112.
- [25] Федоров И.А., Исследование зависимости термо- и автоэмиссионных свойств катодов из интеркалированного пирографита от условий прессования и состава порошка / И.А. Федоров, С.В. Лобанов, Е.П. Шешин // *Вакуумная техника и технология.* – 2015. – Т. 25, № 2. – С. 143-144.

- [26] Haque A., Electron field emission from Q-carbon / A. Haque, J. Narayan // *Diam. Relat. Mater.* – 2018. – Vol. 86. – P. 71-78.
- [27] Narayan J., Progress in Q-carbon and related materials with extraordinary properties/ J. Narayan, A. Bhaumik, S. Gupta, A. Haque, R. Sachan // *Mater. Res. Lett.* – 2018. – Vol.6(7). – P. 353-364.
- [28] Возняковский А.П., Низкопороговая полевая электронная эмиссия из двумерных углеродных структур / А.П. Возняковский, Г.Н. Фурсей, А.А. Возняковский, М.А. Поляков, А.Ю. Неверовская, И.И. Закиров // *Письма в ЖТФ.* – 2019. – Т. 45, Вып. 9. – С. 46-49.
- [29] Фурсей Г.Н., Низкопороговая полевая эмиссия из углеродных структур / Г.Н. Фурсей, М.А. Поляков, Н.Т. Баграев, И.И. Закиров, А.В. Нащекин, В.Н. Бочаров // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* – 2019. – Вып. 9. – С. 28-39.
- [30] Давидович М.В., Автоэмиссионная шахматная структура на основе алмазографитовых кластеров / М.В. Давидович, Р.К. Яфаров // *ЖТФ.* – 2018. – Т. 88, Вып. 2. – С. 283-293.
- [31] Давидович М.В., Импульсные и статические автоэмиссионные ВАХ-углеродных нанокластерных структур: эксперимент и его интерпретация / М.В. Давидович, Р.К. Яфаров // *ЖТФ.* – 2019. - Т.89, Вып. 8. – С. 1282-1293.
- [32] Эйдельман Е.Д., Полевая эмиссия из углеродных наноструктур: модели и эксперимент / Е.Д. Эйдельман, А.В. Архипов // *УФН.* – 2020. – Т. 190. – С. 693-714.
- [33] 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.
- [34] Andronov A., Characterization of thin carbon films capable of low-field electron emission / A. Andronov, E. Budylna, P. Shkitun, P. Gabdullin, N. Gnuchev, O. Kvashenkina, A. Arkhipov // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 2018. – Vol. 36. – 02C108.
- [35] Gabdullin P., Thin carbon films: Correlation between morphology and field-emission capability / P. Gabdullin, A. Zhurkin, V. Osipov, N. Besedina, O. Kvashenkina, A. Arkhipov // *Diamond and Related Materials.* – 2020. – Vol.105. – 107805.
- [36] Arkhipov A.V., Low-field electron emission from carbon cluster films: combined thermoelectric/hot-electron model of the phenomenon / A.V. Arkhipov, E.D. Eidelman, A.M. Zhurkin, V.S. Osipov, P.G. Gabdullin // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures.* – 2020. – Vol. 28(4). – P. 286-294.
- [37] Mañes J.L., Symmetry-based approach to electron-phonon interactions in graphene / J.L. Mañes // *Phys. Rev. B.* – 2007. – Vol. 76. – 045430.
- [38] Dubois S.M.-M., Electronic properties and quantum transport in graphene-based nanostructures / S.M.-M. Dubois, Z.Zanolli, X. Declerck, J.-C. Charlier // *Eur. Phys. J. B.* – 2009. – Vol. 72. – P. 1-24.
- [39] Варламов А.А., Аномальные термоэлектрические и термомагнитные свойства графена / А.А. Варламов, А.В. Кавокин, И.А. Лукьянчук, С.Г. Шарапов // *УФН.* – 2012. – Т. 182. – С. 1229-1234.

- [40] Алисултанов З.З., Транспортные свойства эпитаксиального графена, сформированного на поверхности металла / З.З. Алисултанов, И.К. Камилов // ФТТ. – 2014. – Т. 56. – С. 821-830.
- [41] Бондаренко В.Б. Эмиссионные характеристики порошков из нанопористого углерода / В.Б. Бондаренко, П.Г. Габдуллин, Н.М. Гнучев, С.Н. Давыдов, В.В. Кораблёв, А.Е. Кравчик, В.В. Соколов // ЖТФ. – 2004. – Т. 74, Вып.10. – С.113-116.

Аспирант \_\_\_\_\_ **Бизяев Иван Сергеевич**