

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Клещ Виктор Иванович

Эмиссия электронов из углеродных наноструктур

Специальность 1.3.8 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Москва – 2024

Диссертация подготовлена на кафедре физики полимеров и кристаллов физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.

Научный консультант – *Образцов Александр Николаевич, доктор физико-математических наук, доцент*

Официальные оппоненты – *Шешин Евгений Павлович, доктор физико-математических наук, профессор, Московский физико-технический институт, заместитель заведующего кафедрой вакуумной электроники*

Ельцов Константин Николаевич, доктор физико-математических наук, Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, заведующий отделом технологий и измерений атомного масштаба

Попов Михаил Юрьевич, доктор физико-математических наук, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, главный научный сотрудник

Защита диссертации состоится «4» апреля 2024 г. в 15:30 часов на заседании диссертационного совета МГУ.013.3 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: г. Москва, Ленинские горы, д.1 стр. 2, физический факультет, ауд. ____.

E-mail: malyshkinaia@my.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/2824>

Автореферат разослан «__» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

И.А. Малышкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы работы. Получение, исследование и применение углеродных материалов является одним из важнейших направлений современной науки и техники. Одним из существенных факторов, определяющих высокий интерес к углеродным материалам, служит то, что в конденсированном состоянии углерод может образовывать разнообразные аллотропные формы, физико-химические свойства которых изменяются в широких пределах. Исследование этих свойств и выявление их взаимосвязи со структурными характеристиками представляет значительный фундаментальный научный и практический интерес. В частности, большое внимание уделяется изучению электронных свойств углеродных материалов, в особенности углеродных наноструктур, имеющих пониженную размерность [1,2], открытие которых оказало значительное влияние на развитие современной физики конденсированного состояния вещества. Одним из актуальных направлений, связанных с исследованием электронных свойств углеродных наноструктур, является изучение эффектов, заключающихся в испускании (эмиссии) электронов с их поверхности в результате того или иного воздействия. Значительное внимание в последнее время уделяется исследованию явления автоэлектронной эмиссии, наблюдаемого под действием сильного электрического поля, и созданию на его основе автоэмиссионных (холодных) катодов [3]. В отличие от источников свободных электронов других типов холодные катоды не требуют нагрева, освещения или другого способа возбуждения электронной подсистемы. Особенности квантово-механического туннельного механизма эмиссии в таких катодах представляют значительный фундаментальный научный интерес, а также делают их привлекательными и перспективными для применения в различных электронных приборах [4].

Холодные катоды, изготовленные на основе углеродных материалов, демонстрируют ряд отличительных свойств (например, способность стабильной работы при относительно низком уровне вакуума), которые представляют особый интерес с прикладной точки зрения [5]. В то же время многочисленные экспериментальные исследования свидетельствуют о наличии фундаментальных

особенностей в механизме электронного транспорта и эмиссии электронов в системах с углеродными холодными катодами, которые обусловлены уникальными физическими свойствами используемых материалов и структур, изучение которых, в связи с этим, представляет значительный научный интерес [3,6,7].

В диссертационной работе представлены результаты исследования автоэмиссионных свойств и предложены научные принципы практического применения холодных катодов, изготовленных с использованием углеродных материалов, включая разнообразные формы алмаза, графита, углеродных нанотрубок, графена, их композитов и других структурированных и аморфных углеродных образований.

Характерным свойством холодных катодов на основе углеродных материалов, имеющих графитоподобную структуру, атомы которой находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, является относительно низкое значение напряжения, требуемого для получения заметного автоэмиссионного тока. Наиболее ярко данное свойство проявляется для наноразмерных углеродных структур с высоким аспектным отношением, таких как углеродные нанотрубки и графен. Благодаря хорошей электропроводности и механической прочности такие углеродные наноструктуры демонстрируют также высокую стабильность и высокую плотность автоэмиссионного тока. Значительный научный интерес представляют исследования взаимосвязи уникального электронного строения таких наноуглеродных образований и их автоэмиссионных свойств, который, в частности, продиктован возможностью изучения фундаментальных особенностей электронной эмиссии из структур с пониженной размерностью [6,7]. С практической точки зрения наибольший интерес связан с многоэмиттерными холодными катодами большой площади, представляющими собой массивы углеродных наноструктур, распложенных на подложке. Такие катоды позволяют получать высокий ток и однородную эмиссию с большой поверхности и обладают выдающимися эксплуатационными характеристиками, которые делают их привлекательными для создания различных электровакуумных устройств. В

последние годы активное развитие, например, получили исследования, связанные с использованием углеродных холодных катодов большой площади в источниках рентгеновского излучения [8,9] и электронных пушках для космических аппаратов [10,11].

Холодные катоды на основе алмазных материалов, атомы в которых связаны sp^3 -гибридизованными связями, привлекают значительное внимание благодаря уникальным свойствам присущим алмазу, таким как высокая теплопроводность, химическая инертность, механическая прочность, а также низкая эффективная работа выхода, связанная с возможностью реализации на его поверхности отрицательного сродства к электрону. Наряду с катодами на основе плоских алмазных и алмазоподобных пленок, которые являлись предметом интенсивных исследований в 1990-х годах [12], в настоящее время активно ведутся исследования алмазных автоэлектронных эмиттеров иглоподобной формы, а также массивов из большого числа таких эмиттеров [13]. Механизм электронной эмиссии для алмазных холодных катодов, в том числе под действием нагрева и освещения, значительно отличается от случая хорошо проводящих материалов, и поэтому его изучение представляет высокий интерес для развития теории автоэлектронной эмиссии из полупроводников. В последнее время особую актуальность приобрели исследования электронной эмиссии, стимулированной ультракороткими (субпикосекундными) лазерными импульсами, в том числе из алмазных материалов [14,15]. Кроме изучения фундаментальных аспектов влияния сильного электромагнитного поля на механизм эмиссии электронов, проводятся исследования, направленные на создание источников электронов для наблюдения электронной дифракции и микроскопии с высоким временным разрешением.

Разнообразие электронных свойств углеродных материалов представляет широкие возможности для изготовления на их основе микроэлектронных [1,16,17] и оптоэлектронных устройств [2,18]. В частности, была продемонстрирована возможность создания полностью углеродных гетероструктур и туннельных переходов с использованием графена на алмазе [19] или слоев аморфного углерода с различным содержанием sp^3 - и sp^2 -гибридизованных связей [20]. В то же время в

последние годы наблюдается рост интереса к исследованиям автоэлектронной и фотостимулированной электронной эмиссии из точечных катодов, представляющих собой острие, на окончании которого сформирована гетероструктура, на основе квантовой точки или другого наноразмерного образования [21,22]. Например, недавно были проведены исследования таких гетероструктурированных катодов на основе углеродных нанотрубок [23] и наноалмаза [15], изготовленных с использованием метода осаждения из газовой фазы. Электронные пучки, создаваемые катодами этого типа, характеризуются высокой яркостью, когерентностью и монохроматичностью, что делает их привлекательными для различных приложений в области эмиссионной электроники и электронной квантовой оптики [21]. Вместе с тем исследование свойств гетероструктурированных катодов также представляет и значительный научный интерес, связанный с возможностью выявления и изучения влияния различных эффектов, возникающих в гетероструктурах (например, эффектов кулоновской блокады и резонансного туннелирования), на процесс автоэлектронной эмиссии и характеристики эмитированных электронов.

Благодаря сильным межатомным связям, углеродные материалы, такие как алмаз, углеродные нанотрубки и графен, демонстрируют выдающиеся прочностные, упругие и другие механические свойства, исследование которых также относится к актуальным задачам [24-27], в том числе в связи с возможностью создания на их основе различных наноэлектромеханических систем [28-30]. Углеродные структуры с высоким аспектным отношением, как правило, являются достаточно гибкими, и при возникновении автоэлектронной эмиссии может наблюдаться их значительный упругий изгиб и растяжение под действием сильного электрического поля, создаваемого на поверхности. В результате в системах с углеродными автокатадами на основе структур, обладающих определенной гибкостью и упругостью, могут наблюдаться различные электромеханические эффекты, которые активно исследуются в настоящее время [7]. Такие системы представляют также значительный практический интерес в связи с возможностью создания на их основе различных

нанoeлектромеханических устройств, таких как сенсоры для измерения массы с атомным разрешением [31], устройства передачи и приема радиосигналов на наноуровне [32,33], генераторы тактовой частоты [7], электронные логические элементы [34] и другие.

Высокая актуальность перечисленных направлений исследований, их научная и прикладная значимость дополняются тем, что отличительные особенности и большое разнообразие структурных, электронных, механических и других физических свойств, присущих углеродным материалам и наноструктурам, позволяют рассматривать холодные катоды на их основе как уникальную платформу для всестороннего изучения фундаментальных основ квантово-механического явления автоэлектронной эмиссии, а также исследования потенциальных возможностей его практического использования. В своей совокупности перечисленные соображения послужили мотивацией при формулировке основной цели данной работы.

Целью диссертационной работы являлось исследование особенностей и выявление закономерностей автоэлектронной эмиссии, фотоиндуцированных и электромеханических эффектов, наблюдаемых для холодных катодов на основе широкого спектра различных углеродных материалов, включая графен, углеродные нанотрубки, нанографитные пленки и алмаз, а также выявление взаимосвязи автоэмиссионных свойств со структурными, электронными, механическими и оптическими характеристиками, и определение возможностей их практического применения в электронных устройствах.

В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие **задачи**:

1) Изготовление холодных катодов на основе различных углеродных материалов и их форм, в том числе графена, графита, одностенных и многостенных углеродных нанотрубок, нанографитных пленок, алмазных микроигл. Определение структурных характеристик использованных материалов и разработка способов создания на их основе источников электронов и методик изучения их свойств.

2) Определение автоэмиссионных характеристик изготовленных холодных катодов и их сравнительный анализ. Выявление закономерных связей

автоэмиссионных характеристик катодов с их конструктивными особенностями и со свойствами использованных материалов, а также с условиями наблюдения эмиссии, и построение соответствующих теоретических и/или эмпирических моделей. Сравнение результатов теоретических расчетов, выполненных в соответствии с построенными моделями, с результатами экспериментальных измерений.

3) Исследование автоэлектронной эмиссии из алмазных катодов при нагреве и освещении. Выявление особенностей эмиссионных явлений, связанных с энергетической зонной структурой алмаза, и влияния на эти явления структурных дефектов и других факторов.

4) Экспериментальное и теоретическое исследование влияния эффекта кулоновской блокады и квантового размерного эффекта в наноразмерных углеродных структурах на их автоэмиссионные свойства.

5) Экспериментальное и теоретическое исследование электромеханических явлений в системах с гибкими углеродными холодными катодами.

6) Исследование стабильности автоэмиссионных и структурных характеристик углеродных холодных катодов при их эксплуатации.

7) Выявление возможностей практического применения углеродных холодных катодов в различных электронных, электромеханических и оптоэлектронных устройствах. Разработка конструкций, изготовление и тестирование прототипов вакуумных электронных устройств с углеродными холодными катодами.

Объект и предмет исследования. Основным объектом исследования диссертационной работы служила эмиссия электронов из углеродных материалов и наноструктур. Предметом исследования выступали проявления и закономерности автоэлектронной эмиссии, фотоиндуцированных и электромеханических эффектов, наблюдаемых для холодных катодов на основе различных углеродных материалов, включая разнообразные формы алмаза, графита, углеродных нанотрубок, графена, их композитов и других структурированных и аморфных углеродных образований.

Научная новизна работы. В диссертационной работе впервые исследованы автоэмиссионные свойства ряда новых углеродных материалов, обнаружены и изучены новые эффекты, возникающие при автоэлектронной эмиссии из них, выявлены механизмы этих эффектов и предложены новые теоретические модели, описывающие их, а также разработаны новые конструкции электровакуумных устройств с углеродными холодными катодами, в том числе:

1) Впервые исследована автоэлектронная эмиссия из края макроскопически больших пленок графена, расположенных на диэлектрической подложке. Обнаружен эффект гистерезиса в вольтамперных характеристиках. Предложено объяснение экспериментальных наблюдений в рамках предположения об отслаивании края графеновой пленки от подложки под действием пондеромоторных сил, создаваемых электрическим полем, вызывающим эмиссию электронов.

2) Впервые экспериментально выявлены качественные отличия в автоэмиссионных свойствах пленок одностенных углеродных нанотрубок, обладающих металлическим и полупроводниковым типом проводимости. Предложено объяснение наблюдаемых отличий, основанное на зависимости концентрации носителей заряда от типа проводимости таких материалов.

3) Впервые проведено количественное сопоставление автоэмиссионных и структурных характеристик точечного катода в виде углеродной нанопроволоки с субнанометровым радиусом. Показано, что величина автоэмиссионного тока, регистрируемого для наноструктур с высокой кривизной поверхности, соответствует разработанной теоретической модели, которая учитывает эффект размерного квантования, возникающий в теле эмиттера.

4) Впервые проведено исследование зависимости характеристик многоэмиттерных холодных катодов на основе нанографитных пленок от условий эксплуатации. В том числе, впервые определены предельные плотности токов, выявлен механизм деградации их свойств, а также определены пределы их устойчивости к термическому окислению и разработаны методы нанесения защитных покрытий.

5) Разработаны новые типы конструкций электронных пушек с холодными катодами на основе нанографитных пленок и продемонстрирована возможность их практического применения в катодолюминесцентных лампах, рентгеновских трубках и источниках электронов для космических аппаратов.

6) Впервые исследованы особенности автоэмиссионных и электропроводящих свойств точечных холодных катодов на основе микроразмерных монокристаллов алмаза иглоподобной формы. Обнаружен эффект термической графитизации поверхностного слоя алмаза в процессе автоэлектронной эмиссии при высоком уровне эмиссионного тока. Впервые исследована фотостимулированная эмиссия электронов из точечных алмазных катодов под действием непрерывного и импульсного лазерного излучения.

7) Впервые обнаружены эффекты, обусловленные влиянием кулоновской блокады и резонансного туннелирования, наблюдаемые в процессе автоэлектронной эмиссии из наноразмерных углеродных катодов. Разработана математическая модель наблюдаемых эффектов, на основании которой выявлена взаимосвязь обнаруженных особенностей в автоэмиссионных свойствах катодов с их структурными и электронными характеристиками.

8) Впервые экспериментально обнаружен эффект возбуждения электромеханических автоколебаний в системах, содержащих углеродные холодные катоды, обладающие свойствами гибкости и упругости. Разработана математическая модель эффекта и установлена зависимость параметров возбуждаемых автоколебаний от механических и электропроводящих свойств катодов.

Совокупность полученных результатов позволяет утверждать, что в диссертационной работе решена важная научная проблема, связанная с фундаментальными особенностями эмиссии электронов из углеродных материалов, а также изложены новые научно обоснованные технические решения и разработки для внедрения таких катодов в различных областях современной отечественной электронной техники.

Практическая значимость работы. Полученные в диссертационной работе результаты исследования холодных катодов на основе углеродных материалов и разработанные принципы их практического применения могут быть использованы в ходе создания электровакуумных приборов и электронных устройств различного назначения. Кроме этого, обнаруженные новые эффекты в системах с углеродными холодными катодами представляют высокий практический интерес в связи с возможностью создания на их основе устройств на новых физических принципах.

Результаты сравнительного исследования автоэлектронной эмиссии из материалов на основе различных наноструктур с высоким аспектным отношением (углеродные нанотрубки, наностенки и др.), а также разработанные математические модели, описывающие их автоэмиссионные свойства, могут быть использованы для оценки потенциальных возможностей, предельных характеристик и границ применимости многоэмиттерных углеродных холодных катодов при их практическом использовании. Проведенные комплексные исследования параметров холодных катодов на основе нанографитных пленок в зависимости от условий эксплуатации показали, что такие пленки обладают рядом преимуществ перед другими углеродными наноматериалами и представляют высокий практический интерес.

Предложенные новые конструкции электронных пушек с многоэмиттерными холодными катодами на основе нанографитных пленок могут быть использованы в составе различных электровакуумных устройств. В качестве демонстраторов потенциальных применений были разработаны и изготовлены прототипы катодолюминесцентных ламп, источников рентгеновского излучения, катодно-сеточных узлов клистронов и электронных пушек для космических аппаратов. Полученные в ходе испытаний характеристики изготовленных прототипов продемонстрировали перспективность использования нанографитных катодов в вакуумной электронике.

Высокая чувствительность автоэмиссионного тока к нагреву и освещению, обнаруженная для катодов на основе алмазных микроигл, свидетельствует о возможности их практического применения для создания различных термо- и фото-

сенсоров, фотокатодов и других электронных приборов. Алмазные микроиглы с графитизированной поверхностью продемонстрировали возможность получения значительных эмиссионных токов, и поэтому могут представлять интерес в качестве точечных катодов, например, для электронных микроскопов и литографов.

Обнаруженный эффект возникновения кулоновской блокады в системах с наноразмерными автоэлектронными эмиттерами может служить основой для практической реализации точечных одноэлектронных холодных катодов, которые могут быть востребованы в электронной микроскопии с временным разрешением, низкоэнергетической электронной голографии, при проведении экспериментов по квантовой оптике на свободных электронах и в других областях. Кроме этого, такие одноэлектронные эмиттеры, в виде наноструктур, сформированных на острие микроиглы, могут быть использованы в качестве зондов для сканирующей зондовой микроскопии.

Обнаруженное явление возникновения автоколебаний в системах с холодными катодами, обладающими свойствами механической гибкости и упругости, может использоваться для создания новых типов микроэлектромеханических устройств, таких как преобразователи постоянного напряжения в переменное, генераторы тактовых импульсов и передающие антенны. Другой исследованный в работе электромеханический эффект, заключающийся в возникновении гистерезиса в вольтамперной характеристике гибкого автокатода в результате его деформации под действием электрического поля, может использоваться для создания различных электрических элементов, например, мемристоров или реле.

Положения, выносимые на защиту:

1) Величина автоэмиссионного тока, определяемая прямыми экспериментальными измерениями, для углеродных структур, имеющих радиус кривизны окончания менее одного нанометра, на несколько порядков ниже расчетных значений, получаемых с помощью теории Фаулера-Нордгейма. Согласие с экспериментом по порядку величины достигается в рамках теории,

учитывающей квантовый размерный эффект в эмиттере, который приводит к значительному снижению плотности потока электронов, падающих изнутри объема эмиттера на потенциальный барьер на его поверхности.

2) Предложенная модель многоэмиттерного автокатода в виде массива наноструктур с высоким аспектным отношением позволяет объяснить получаемые экспериментально значения пороговых полей и максимальных плотностей тока для холодных катодов на основе различных наноструктурированных материалов, в том числе нанографитных пленок, жгутов из многостенных углеродных нанотрубок, тонких пленок одностенных углеродных нанотрубок, изготовленных аэрозольным и электродуговым методами, а также пленок, состоящих из нановолокон различных оксидов металлов.

3) Технические решения в виде конструкций и изготовленных на их основе прототипов катодолюминесцентных ламп, источников рентгеновского излучения, катодно-сеточных узлов и электронных пушек для космических аппаратов с холодными катодами на основе нанографитных пленок. Закономерные связи автоэмиссионных характеристик нанографитных холодных катодов с условиями их эксплуатации, в том числе с уровнем давления остаточных газов, температурой, режимом работы (постоянный или импульсный), длительностью эксплуатации, степенью термического окисления и толщиной нанесенного защитного покрытия.

4) Отклонение вольтамперных характеристик алмазных иглоподобных холодных катодов от теории Фаулера-Нордгейма связано с падением напряжения внутри тела иглы, которое приводит к снижению коэффициента усиления поля на его окончании по сравнению со случаем идеального проводника, рассматриваемого в данной теории. Резистивный нагрев, происходящий в процессе автоэлектронной эмиссии, может приводить к преобразованию приповерхностного слоя алмаза в аморфный углерод и графит, увеличению электропроводности алмазной иглы и изменению характера эмиссии от свойственного для полупроводников к наблюдаемому для металлов.

5) Увеличение эмиссионного тока из алмазного иглоподобного холодного катода, возникающее под действием лазерного излучения, в зависимости от

условий освещения и приложенного напряжения происходит вследствие процессов фотостимулированной автоэлектронной эмиссии или многофотонной фотоэлектронной эмиссии, а также вследствие увеличения электропроводности алмазной иглы за счет фотопроводимости и нагрева, происходящих в результате процессов однофотонного и многофотонного поглощения в объеме иглы.

б) В процессе автоэлектронной эмиссии в системе, содержащей наноразмерный эмиттер, отделенный от тела катода туннельным переходом, при определенных условиях возникают эффекты, обусловленные явлением кулоновской блокады, которые проявляются в виде периодических изменений в зависимости энергетического спектра эмитированных электронов от напряжения и соответствующей ей волнообразной форме вольтамперной характеристики. Разработанная модель автоэлектронной эмиссии в режиме кулоновской блокады и проведенное на ее основе численное моделирование объясняют особенности в экспериментально наблюдаемых характеристиках катодов на основе алмазных микроигл и углеродных нанотрубок, полученных в результате структурной модификации их поверхности, происходящей при эмиссии электронов.

7) В системе, представляющей собой вакуумный диод с холодным катодом, обладающим свойствами механической гибкости и упругости, возможно возбуждение электромеханических автоколебаний. Разработанная модель процессов, происходящих в такой системе, и проведенное численное моделирование позволяют определить условия, необходимые для возникновения автоколебательного режима. Результаты расчетов, выполненные в соответствии с разработанной моделью, находятся в согласии с характеристиками автоколебаний, зарегистрированных экспериментально для катодов на основе углеродных нанотрубок и алмазных микроигл.

Методы исследований, достоверность и апробация результатов.

Результаты, представленные в диссертационной работе, получены с использованием апробированных подходов, которые традиционно используются при исследовании явления автоэлектронной эмиссии. Структурные, электрофизические, механические, оптические и другие характеристики

изучаемых в работе материалов были получены с применением стандартных аналитических методов. Достоверность представленных результатов определяется применением комплекса различных взаимодополняющих методик, высокой повторяемостью и согласованностью с результатами теоретических расчетов, а также с результатами исследований, полученными другими авторами. Предложенные в работе физические модели основаны на традиционных и апробированных подходах, используемых в физике твердого тела при описании соответствующих процессов в исследуемых системах. Численные расчеты методом конечных элементов, результаты которых используются в работе, проводились с помощью пакета программного обеспечения COMSOL Multiphysics.

Представленные в диссертации результаты прошли апробацию в ходе выступлений автора на российских и международных научных конференциях, среди них международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Москва, Россия, 2005), международный семинар "Фуллерены и атомные кластеры" IWFAC (Санкт-Петербург, Россия, 2007), международная конференция по электронным свойствам новых материалов IWEPNM (Кирхберг, Австрия, 2008, 2009, 2010, 2011, 2013, 2016, 2020 гг.), международный форум по нанотехнологиям (Москва, Россия, 2008, 2009), международная конференция «Фотоника и оптоэлектроника наноуглерода» (Полвиярви, Финляндия, 2008, 2010, 2012, 2014, 2016, 2017), двусторонний российско-французский семинар по нанонауке и нанотехнологиям (Москва, Россия, 2008), российско-японская конференция для молодых ученых по наноматериалам и нанотехнологиям (Токио, Япония, 2010), российская конференция «Графен: молекула и 2D-кристалл» (Новосибирск, Россия, 2015), научная школа для молодых ученых «Углеродные нанотрубки и графен – новые горизонты» (Москва, Россия, 2015), международная конференция по вакуумной наноэлектронике IVNC (Гуанджоу, Китай, 2015; Регенсбург, Германия, 2017; Киото, Япония, 2018; Лион, Франция, 2021).

Публикации. По теме диссертации в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных RSCI, Web of Science, Scopus, опубликовано 40 статей и получено 2 патента РФ на изобретения. Из общего числа статей 18 опубликовано в высокорейтинговых журналах, относящихся к квантилю Q1 по версии Scopus.

Личный вклад автора. Вклад автора в постановку задач исследований, определение методов их решения и интерпретацию результатов является определяющим. Все экспериментальные и теоретические исследования автоэмиссионных свойств углеродных материалов, представленные в диссертационной работе, выполнены автором лично, либо при его непосредственном участии. Получение изучаемых материалов и аналитические исследования их структурных, оптических, механических и других физических свойств выполнены совместно с соавторами опубликованных работ.

Экспериментальное исследование влияния импульсного лазерного излучения на автоэмиссионные свойства алмазных микроигл выполнены в сотрудничестве с проф. А. Веллой (A. Vella) в Руанском университете (Франция). Теоретические расчеты автоэмиссионного тока для эмиттеров субнанометрового радиуса выполнены в сотрудничестве с проф. Дж. Ксантакисом (J. Xanthakis) в Афинском национальном техническом университете (Греция). Изготовление прототипов катодолюминесцентных ламп и рентгеновских трубок проводилось совместно с НИИ «Платан» (г. Фрязино, Московская область).

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы, включающего 399 наименований. Работа изложена на 323 страницах и содержит 175 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дается обоснование актуальности темы диссертационной работы, формулируется цель и задачи исследований, а также отмечается новизна и практическая значимость полученных результатов.

В главе 1 проведено обобщение литературных сведений, касающихся основных научно-методических подходов, используемых при теоретическом и экспериментальном исследовании явления автоэлектронной эмиссии.

В первом параграфе проведено краткое рассмотрение основных положений теории Фаулера-Нордгейма для автоэлектронной эмиссии из металлов, в рамках которой рассматривается задача о туннелировании электронов сквозь потенциальный барьер, формируемый при создании на поверхности металла сильного электрического поля. Решение данной задачи приводит к относительно простым аналитическим выражениям для плотности автоэмиссионного тока и распределения эмитированных электронов по энергиям, которые могут быть использованы при анализе экспериментальных данных. Многочисленные исследования свидетельствуют о том, что теория Фаулера-Нордгейма достаточно адекватно описывает экспериментальные зависимости, получаемые для металлических эмиттеров в виде острия, при условии, что его радиус кривизны составляет более 100 нм [35]. При значениях радиуса эмиттера менее 10 нм ряд предположений, на которых строится теория, нарушается, и для описания свойств таких наноразмерных эмиттеров требуется использование других теоретических подходов. В литературных источниках показано, что при размерах эмиттера сравнимых с шириной потенциального барьера, а также с длиной волны де Бройля в объеме эмиттера, значения плотности тока, получаемые в рамках теории Фаулера-Нордгейма, оказываются существенно завышены по сравнению с более точными аналитическими и численными расчетами, которые учитывают конкретный трехмерный вид потенциального барьера и эффект размерного квантования. Кроме этого, для наноразмерных эмиттеров существенную роль могут играть и другие эффекты, включая появление особенностей в плотности состояний, изменение характера резистивного нагрева эмиттера, снижение влияния пространственного заряда, а также возникновение различных «низковольтных» механизмов эмиссии электронов, связываемых с эффектом размерного квантования и термоэлектрическими эффектами.

Во *втором параграфе* рассматриваются общие подходы, традиционно используемые при экспериментальном исследовании автоэлектронной эмиссии. Основными величинами, измеряемыми в эксперименте, являются автоэмиссионный ток, эмиссионная картина, а также распределение эмитированных электронов по энергиям. Для создания электрического поля на поверхности исследуемого образца используются аноды различной формы и другими конструктивными особенностями. Для измерения автоэмиссионного тока со всей поверхности образца используются аноды соответствующих макроскопически больших размеров. При использовании анода, покрытого слоем катодлюминофора, также может быть проведено измерение эмиссионной картины, характеризующей пространственное распределение электронов в электронном пучке. Для исследования локальных автоэмиссионных свойств используется методика сканирующей анодной автоэмиссионной микроскопии, в которой анод представляет собой металлическую иглу, перемещающуюся в непосредственной близости от поверхности образца катода. Для измерения распределения электронов по энергиям используются анализаторы энергий того или иного типа, например, анализаторы на базе системы управляющих сеток, реализующие метод задерживающего потенциала, а также полусферические анализаторы. Все перечисленные экспериментальные методики дополняют друг друга и используются в комплексе в данной работе для исследования холодных катодов на основе различных углеродных материалов.

В **главе 2** рассмотрены характерные особенности автоэмиссионных свойств холодных катодов на основе графена, углеродных нанотрубок и родственных им структур.

В *первом параграфе* представлены результаты исследования автоэлектронной эмиссии из холодных катодов на основе графена. Анализ литературных данных показывает, что в соответствии с теоретическими расчетами можно ожидать проявления ряда особенностей в автоэлектронной эмиссии из края графеновой пленки, которые связаны с уникальной атомной и электронной структурой графена. Однако в настоящее время эти особенности практически не

исследованы экспериментально, что связано, в частности, со сложностью изготовления достаточно совершенных образцов графеновых эмиттеров с заданной структурой. В то же время графен особенно интересен с практической точки зрения для создания планарных эмиссионных структур и их использования в вакуумной наноэлектронике.

В данной работе была исследована автоэлектронная эмиссия из края пленок графена макроскопических размеров, расположенных на диэлектрической подложке (Рис. 1а). Было обнаружено, что такие холодные катоды демонстрируют относительно низкие значения пороговой напряженности поля, связанные с высоким значением коэффициента усиления поля на краю графеновой пленки. Максимальная линейная плотность тока из края графена достигает 0,5 мА/см. Линейная плотность эмиссионных центров находится в диапазоне 10 – 20 см⁻¹, при этом максимальный ток через один центр составляет около 50 мкА. Было установлено, что наиболее вероятной причиной деградации автоэмиссионных свойств графеновой пленки при высоком токе является разрушение границ монокристаллических зерен пленки вследствие их интенсивного джоулевого нагрева.

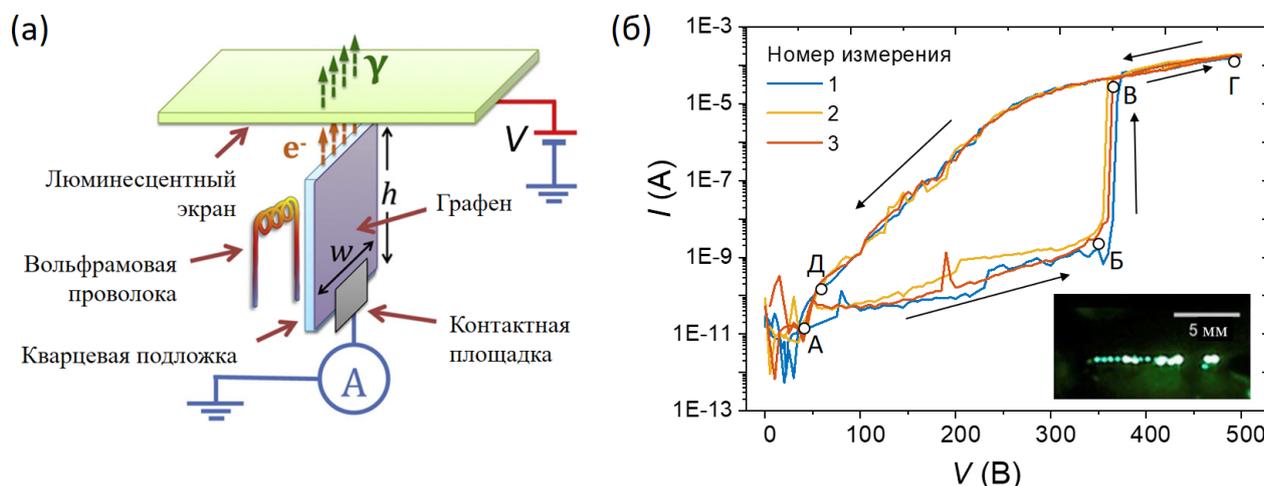


Рис. 1. (а) Схема эксперимента по исследованию автоэлектронной эмиссии из края графена. Ширина образцов графена (w) варьировалась в диапазоне от 0,5 до 2,5 см, высота образцов (h) составляла около 1,5 см. (б) Вольтамперные характеристики автоэлектронной эмиссии из края графеновой пленки. Стрелки показывают направление изменения напряжения при измерении вольтамперных кривых. На вставке показана типичная картина эмиссии, наблюдаемая на люминофорном экране.

Наиболее яркой отличительной особенностью, обнаруженной для исследованных графеновых эмиттеров, являлось наличие выраженного гистерезиса в вольтамперных характеристиках (Рис. 1б), который был объяснен в рамках предположения о механическом отслаивании края графеновой пленки от подложки под действием пондеромоторных сил со стороны электрического поля. Такое предположение находится в согласии с результатами исследования автоэлектронных эмиттеров на основе графита, которые, как правило, также демонстрируют низкие значения порогового поля автоэлектронной эмиссии. В случае графитовых автокатодов эмиссионными центрами являются графитовые микрочешуйки, которые могут формироваться, например, в результате отделения моно- или многослойных фрагментов графена от поверхности катода под действием приложенного поля. В данной работе указанные особенности графитовых автокатодов были наглядно продемонстрированы на примере автоэлектронной эмиссии из окончания графитового стержня обыкновенного карандаша.

Во *втором параграфе* рассматриваются особенности автоэлектронной эмиссии из углеродных нанотрубок и других одномерных структур на основе углерода. Как показал анализ литературных данных, автоэмиссионные свойства многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), которые имеют относительно большой диаметр, могут быть достаточно хорошо описаны в рамках модели Фаулера-Нордгейма, разработанной для металлических эмиттеров. В случае эмиттеров на основе одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) сравнение теории и эксперимента по автоэлектронной эмиссии до настоящего времени проводилось только на качественном уровне, что связано как со сложностью создания образцов автокатодов на основе отдельных ОУНТ с заданной структурой, так и со сложностью теоретического описания автоэлектронной эмиссии из них. В данной работе представлены результаты двух исследований, которые были направлены на преодоление указанных проблем, возникающих при изучении автоэлектронной эмиссии из углеродных нанотрубок и родственных им наноразмерных структур.

В одном из исследований были экспериментально измерены вольтамперные характеристики автоэлектронной эмиссии из ОУНТ, разделенных по типу проводимости (Рис. 2). Было установлено, что вольтамперные характеристики металлических нанотрубок имеют линейный вид в координатах Фаулера-Нордгейма. В случае полупроводниковых нанотрубок наблюдается отклонение от линейной зависимости в сторону меньших значений тока. Наблюдаемое отклонение было объяснено относительно низкой концентрацией носителей заряда в полупроводниковых ОУНТ, которое приводит к более высокому падению напряжения на нанотрубке при протекании тока и более сильному проникновению электрического поля в ее окончание. Таким образом, было показано, что различия в электронной структуре металлических и полупроводниковых нанотрубок приводят к качественно отличным автоэмиссионным характеристикам катодов на их основе.

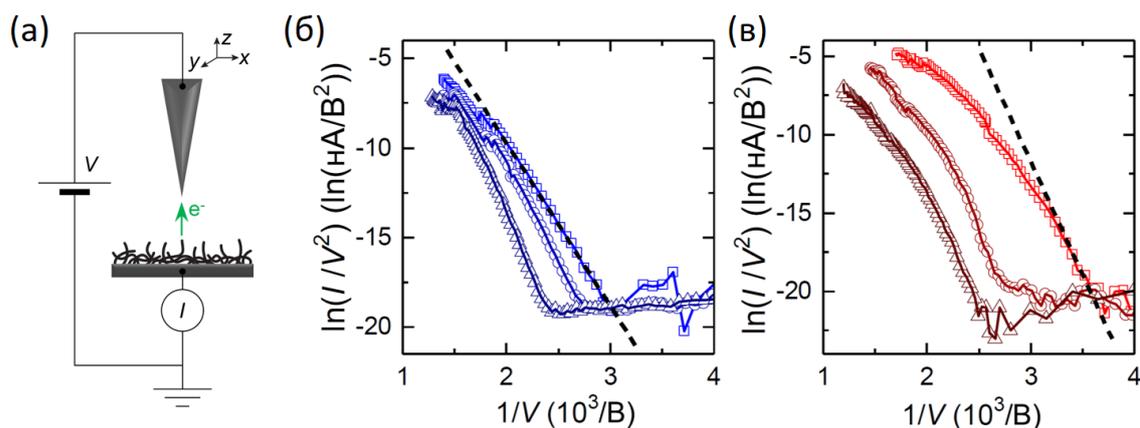


Рис. 2. (а) Схема эксперимента. (б) Вольтамперные характеристики в координатах Фаулера-Нордгейма для трех различных эмиссионных центров на поверхности пленок, состоящих из (б) металлических и (в) полупроводниковых ОУНТ. Линейные аппроксимации экспериментальных кривых при низких напряжениях показаны штриховыми линиями.

В другом исследовании, представленном в данной работе, было проведено сопоставление экспериментальных результатов и теоретических расчетов для эмиттера в виде алмазной микроиглы, на острие которой была сформирована углеродная нанопроволока с малым радиусом R , составляющим менее одного нанометра (Рис. 3). Было обнаружено, что экспериментально получаемые значения тока эмиссии для данного катода оказываются на шесть порядков ниже расчетных

значений, получаемых в рамках теории Фаулера-Нордгейма (Рис. 3в). Также было показано, что согласие с экспериментом по порядку величины может быть достигнуто с использованием теории, учитывающей квантовый размерный эффект в эмиттере [36], который приводит к значительному снижению плотности потока электронов, падающих изнутри объема эмиттера на потенциальный барьер на его поверхности.

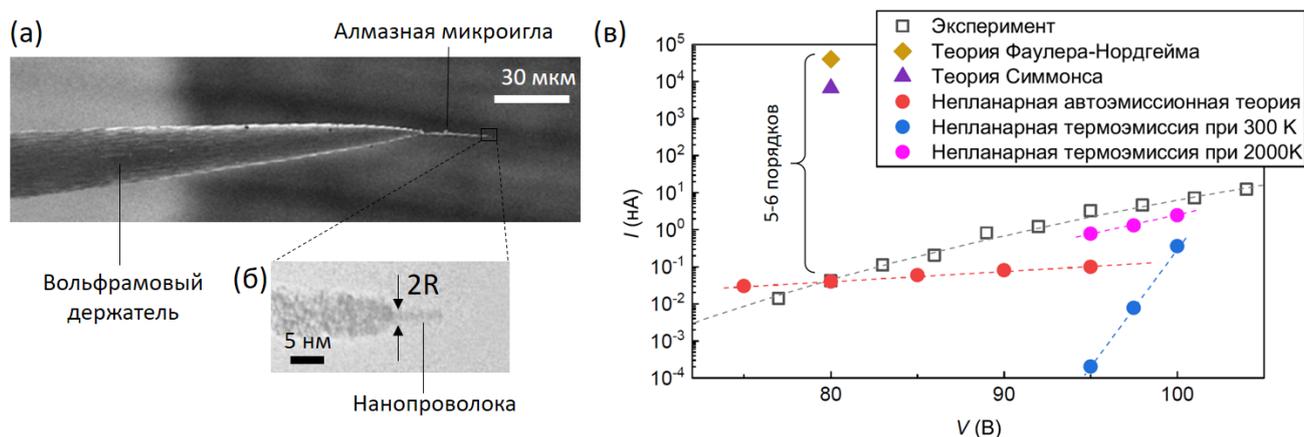


Рис. 3. (а) Изображение эмиттера в виде алмазной микроиглы, закрепленной на вольфрамовом держателе, полученное с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ). (б) Изображение окончания эмиттера, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ). (в) Сравнение экспериментальной вольтамперной характеристики углеродной нанопроволоки с результатами, полученными с использованием теории Фаулера-Нордгейма, теории Симмонса и «непланарной» теории, учитывающей квантовый размерный эффект в эмиттере [36]. Пунктирные линии представлены для наглядности.

Важно отметить, что традиционно при теоретическом описании автоэмиссионных свойств наноразмерных структур в основном рассматриваются эффекты, связанные с изменением вероятности туннелирования электронов за счет высокой кривизны поверхности эмиттеров. Представленные здесь исследования продемонстрировали, что в случае, когда радиус эмиттера достаточно мал и составляет менее одного нанометра, кроме изменения вероятности туннелирования необходимо также учитывать изменения в величине потока электронов в объеме эмиттера, которые связаны с квантовым размерным эффектом.

В главе 3 представлены результаты исследования многоэмиттерных холодных катодов, представляющих собой массивы большого числа

наноразмерных эмиттеров, расположенных на подложке, имеющей макроскопические размеры. Были исследованы особенности автоэмиссионных свойств многоэмиттерных катодов большой площади на основе различных наноматериалов, а также проанализированы потенциальные возможности их практического использования.

Представленный в *первом параграфе* анализ литературных данных показал, что многоэмиттерные тонкопленочные холодные катоды на основе углеродных наноматериалов активно исследуются в настоящее время в связи с перспективами их использования в электровакуумных устройствах различного назначения [3]. При этом для оптимизации параметров таких катодов и их применения на практике требуется изучение фундаментальных закономерностей, лежащих в основе их работы, которые определяются как свойствами отдельных наноразмерных эмиттеров, так и их взаимным влиянием.

В данной работе с целью выявления характерных особенностей холодных катодов на основе материалов, наиболее перспективных с точки зрения практического использования, были проведены измерения автоэмиссионных свойств тонких пленок ОУНТ, полученных аэрозольным и электродуговым методами, жгутов из МУНТ, нанографитных пленок, а также пленок, состоящих из нановолокон различных оксидов металлов. Важной особенностью данного исследования, результаты которого представлены во *втором параграфе*, являлось соблюдение эквивалентных экспериментальных условий и методик для всех исследованных материалов, что является необходимым для корректного сравнения параметров изготовленных холодных катодов и их сопоставления с результатами проведенных структурно-морфологических измерений. В результате было установлено, что автоэмиссионные характеристики исследованных материалов находятся в количественном согласии с разработанной численной моделью многоэмиттерного катода. В частности, низкие значения пороговой напряженности поля около 1 В/мкм, наблюдаемые для наноуглеродных холодных катодов, объясняются высоким значением аспектного отношения составляющих их эмиттеров, которое обеспечивает необходимый высокий коэффициент усиления

электрического поля. Таким образом, проведенное исследование показывает, что свойства многоэмиттерных катодов рассматриваемого типа могут быть адекватно описаны в рамках традиционной теории автоэлектронной эмиссии из металлов, и, следовательно, отсутствует необходимость в привлечении каких-либо особых «низковольтных» механизмов эмиссии электронов, которые зачастую рассматриваются в литературе для объяснения автоэлектронной эмиссии из углеродных наноструктур.

Проведенные измерения также продемонстрировали, что благодаря их высокой механической прочности, тепло- и электропроводности, химической инертности, углеродные наноструктуры позволяют получать более высокие плотности тока, чем эмиттеры на основе других материалов, которые типично используются для создания многоэмиттерных катодов, включая металлы, оксиды металлов, кремний и др. При этом исследованные в данной работе нанографитные пленки (Рис. 4) обладают рядом преимуществ перед другими наноуглеродными материалами, благодаря высокой прочности входящих в нее наноструктур и их надежному механическому и электрическому контакту с подложкой. Указанные свойства обеспечивают устойчивость нанографитных холодных катодов к различным воздействиям, возникающим в ходе их практического использования. В частности, в данной работе была показана устойчивость параметров нанографитных катодов к термическому окислению при температурах до 650°C и нанесению защитных покрытий из оксида титана толщиной до 100 нм.

Для выявления возможности практического использования холодных катодов на основе нанографитных пленок было проведено исследование их эмиссионных параметров в различных эксплуатационных условиях, результаты которого представлены в *третьем параграфе*. Были установлены зависимости свойств нанографитных катодов от уровня давления остаточных газов, температуры, режима работы (постоянный или импульсный) и длительности эксплуатации. Было показано, что основной причиной деградации характеристик нанографитных катодов в процессе их работы является разрушение иглоподобных структур (углеродных наносвитков), входящих в состав материала катода (Рис. 4),

в результате ионной бомбардировки. Было также установлено, что максимальная средняя плотность тока с поверхности нанографитного катода составляет около 1 A/cm^2 . Как показали численные оценки, проведенные с помощью разработанной модели, данная величина плотности тока близка к предельным теоретическим значениям, которые могут быть достигнуты для рассматриваемого типа многоэмиттерных холодных катодов, представляющих собой массив наноструктур с высоким аспектным отношением.

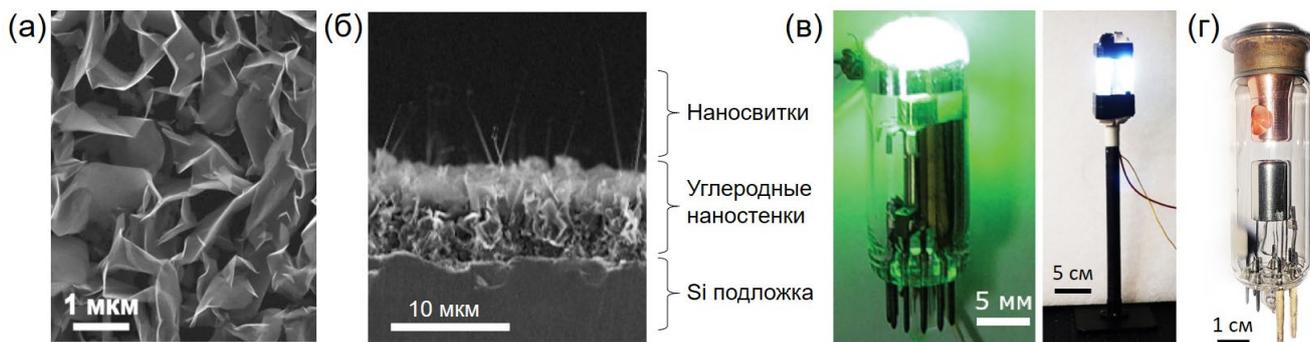


Рис. 4. (а) РЭМ-изображение нанографитной пленки (вид сверху). (б) РЭМ-изображение скола нанографитной пленки, выращенной на кремниевой подложке. (в, г) Фотографии изготовленных прототипов катодолюминесцентных ламп в работающем состоянии и прототипа рентгеновской трубки.

В четвертом параграфе представлены результаты работ, касающихся практического применения холодных катодов на основе нанографитных пленок в нескольких разновидностях электровакуумных устройств. Были разработаны оригинальные конструкции и изготовлены прототипы катодолюминесцентных ламп, источников рентгеновского излучения, катодно-сеточных узлов клистронов и электронных пушек для космических аппаратов (см., например, Рис. 4в, г). В целом, полученные в ходе испытаний характеристики прототипов устройств показали высокую перспективность использования нанографитных катодов в вакуумной электронике.

В главе 4 представлены результаты исследования электронной эмиссии из алмаза. Как следует из анализа литературных данных, холодные катоды на основе алмазных материалов привлекают значительное внимание благодаря уникальным физическим свойствам присущим этому углеродному материалу, таким как высокая теплопроводность, химическая инертность, механическая прочность, а

также низкая эффективная работа выхода. Наряду с катодами на основе плоских алмазных и алмазоподобных пленок, которые являлись предметом интенсивных исследований в 1990-х годах [12], в настоящее время активно ведутся исследования алмазных автоэлектронных эмиттеров, выполненных в виде острия, а также массивов большого числа таких эмиттеров [13-15].

В данной работе представлены результаты исследования электронной эмиссии из микроразмерных монокристаллов алмаза иглоподобной формы (Рис. 5а). Были проведены измерения вольтамперных характеристик и энергетических спектров электронов, эмитированных из окончания таких алмазных микроигл, в зависимости от температуры, а также под воздействием оптического излучения. В *первом параграфе* представлены результаты исследования автоэлектронной эмиссии и электропроводности микроигл. Было установлено, что вольтамперные характеристики автоэлектронной эмиссии имеют нелинейный вид в координатах Фаулера-Нордгейма (Рис. 5б) и качественно отличаются от линейных характеристик, которые, как правило, наблюдаются для эмиттеров на основе материалов с высокой электропроводностью (металлы, углеродные нанотрубки и т.п.). В частности, вольтамперные характеристики содержали участок с относительно низкой скоростью возрастания тока с напряжением – так называемую область «насыщения» (область II на Рис. 5б), в которой наблюдалась сильная зависимость автоэмиссионного тока от температуры и освещения. Эффект насыщения наблюдался и ранее для автокатодов на основе других полупроводниковых материалов (кремния, германия и пр.) и на качественном уровне может быть объяснен высоким значением падения напряжения внутри полупроводникового эмиттера, которое приводит к значительному снижению коэффициента усиления поля на его окончании [35].

По полученным данным автоэмиссионных и структурных исследований были определены особенности электропроводящих свойств алмазных микроигл. Было установлено, что их относительно высокая проводимость связана с наличием структурных дефектов в приповерхностном слое, которые были преимущественно образованы sp^2 -гибридизованными атомами углерода. Было показано, что

механизм электропроводности алмазных микроигл изменяется с увеличением падения напряжения внутри иглы, которое определялось по полученным энергетическим спектрам эмитированных электронов (Рис. 5в). При низких значениях падения напряжения выполняется закон Ома, который сменяется нелинейной зависимостью, хорошо описываемой в рамках механизма Пула-Френкеля. При высоких значениях падения напряжения наблюдается резкий рост уровня тока (область III на Рис. 5а), который может быть объяснен процессами ударной ионизации [35].

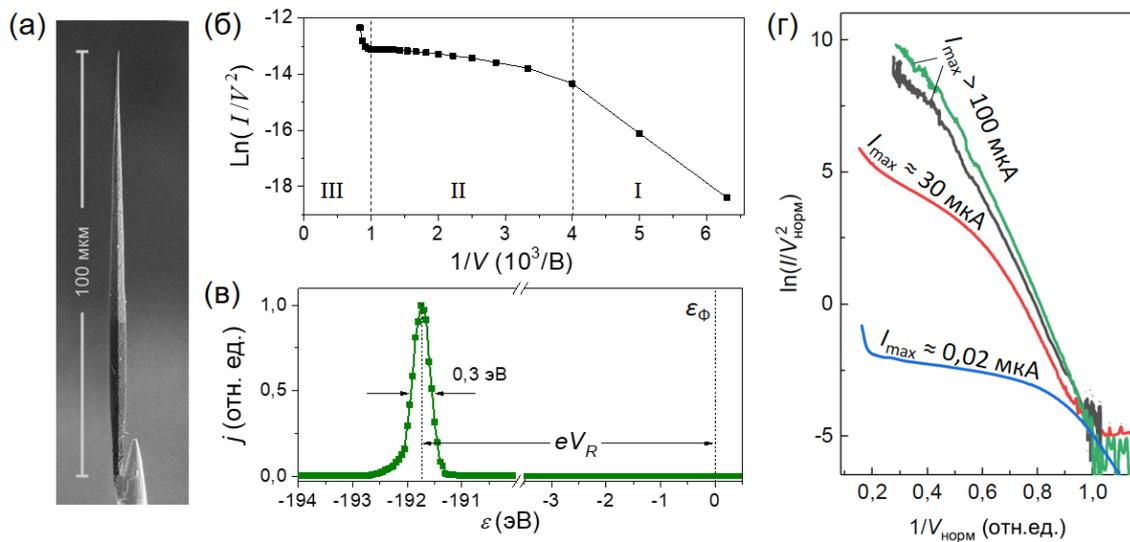


Рис. 5. (а) РЭМ-изображение автокатода в виде алмазной микроиглы, закрепленной на вольфрамовом держателе. (б) Вольтамперная характеристика в координатах Фаулера-Нордгейма и (в) типичный вид энергетического спектра для автокатода, показанного на панели (а). Положение энергетического пика относительно уровня Ферми (ϵ_F) определяет падение напряжения (V_R) внутри алмазной микроиглы. (г) Вольтамперные характеристики серии образцов алмазных игл, выдержанных при различном токе I_{\max} , в координатах Фаулера-Нордгейма в виде зависимости $\ln(I/V_{\text{норм}}^2)$ от $1/V_{\text{норм}}$, где $V_{\text{норм}} = V/V_{\text{пор}}$ – приложенное напряжение V , нормированное на пороговое напряжение $V_{\text{пор}}$, соответствующее току 0,01 нА.

Эксперименты при относительно высоком автоэмиссионном токе, представленные во *втором параграфе*, показали, что в процессе эмиссии из алмазных микроигл происходит их значительный резистивный нагрев, который приводит к термической аморфизации и графитизации поверхностного алмазного слоя. Такая графитизация приводит к существенному увеличению электропроводности игл и изменению характера автоэлектронной эмиссии с

полупроводникового на металлический (Рис. 5г). Графитизированные алмазные иглы продемонстрировали стабильную работу при относительно высоком уровне тока, превышающем 200 мкА, и поэтому могут представлять интерес в качестве точечных источников электронов для различных приложений, например, в электронной микроскопии и литографии.

В *третьем параграфе* представлены результаты исследования электронной эмиссии из алмазных микроигл при освещении их лазерным излучением. В зависимости от параметров лазерного источника (длина волны, длительность импульса, мощность и др.) и геометрии эксперимента наблюдались различные изменения в вольтамперных характеристиках и энергетических спектрах эмитированных электронов, свидетельствующие о различных механизмах влияния освещения на процесс электронной эмиссии. При возбуждении постоянным или импульсным наносекундным лазерным излучением наблюдалось увеличение автоэмиссионного тока, которое было связано с изменением электропроводности микроиглы, происходившим в результате проявления эффекта фотопроводимости в ее объеме за счет однофотонного поглощения на примесных уровнях и уровнях, связанных с наличием дефектов кристаллической решетки в приповерхностном слое. При использовании импульсов субпикосекундной длительности изменение электропроводности микроиглы под действием освещения происходило также в результате эффекта многофотонного поглощения и нагрева иглы. Кроме этого, в случае субпикосекундного возбуждения также наблюдалось изменение механизма эмиссии электронов, а именно, в зависимости от интенсивности излучения наряду с автоэлектронной эмиссией также происходили процессы многофотонной фотоэлектронной эмиссии и фотостимулированной автоэлектронной эмиссии. С практической точки зрения полученные результаты свидетельствуют о высокой фоточувствительности алмазных эмиттеров и наличии различных возможностей их применения, например, в качестве фотокатодов, фотосенсоров и других электронных приборов.

В главе 5 рассмотрены особенности электронного транспорта в системах, содержащих наноразмерные автоэлектронные эмиттеры, в которых проявляются одноэлектронные эффекты, обусловленные явлением кулоновской блокады.

Литературный обзор, представленный в данной главе, показал, что различные эффекты, связанные с дискретностью заряда электрона и явлением одноэлектронного туннелирования, были подробно исследованы начиная с 1980-х годов в твердотельных полупроводниковых структурах и устройствах, содержащих наноразмерные кластеры [37]. Однако для случая вакуумных систем с автоэлектронными эмиттерами до недавнего времени такие эффекты практически не изучались.

В первом параграфе представлена модель автоэлектронной эмиссии в режиме кулоновской блокады. Автокатод в рассматриваемой системе представлял собой наноразмерный объект (наноэмиттер), сформированный на проводящем острие и отделенный от него тонким изолирующим слоем, через который электроны могут проходить за счет туннельного эффекта (Рис. 6).

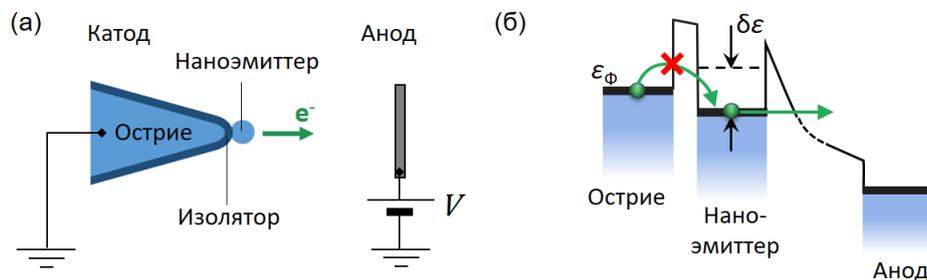


Рис. 6. (а) Схематическое изображение системы с наноразмерным автоэлектронным эмиттером, отделенным от катода слоем изолятора. (б) Соответствующая энергетическая диаграмма, иллюстрирующая влияние эффекта кулоновской блокады на электронный транспорт в системе: туннелирование электрона из острия на наноэмиттер энергетически невыгодно (показано перечеркнутой стрелкой), так как при добавлении электрона уровень Ферми в наноэмиттере смещается на величину энергии зарядки $\delta\epsilon$ (как показано пунктирной линией на схеме) и, таким образом, оказывается выше уровня Ферми в острие.

На основе традиционного подхода, используемого для описания одноэлектронных эффектов в твердотельных структурах [37,38], в данной работе была разработана модель электронного транспорта в такой вакуумной системе. Было установлено, что при определенных условиях в системе возникает эффект

кулоновской блокады, который приводит к качественным изменениям в автоэмиссионных характеристиках наноэмиттера. В частности, было показано, что с увеличением прикладываемого напряжения положение максимума энергетического спектра эмитированных электронов совершает периодические колебания пилообразной формы (Рис. 7д), а соответствующая вольтамперная характеристика имеет вид периодически изменяющейся зависимости волнообразной формы, накладывающейся на стандартную экспоненциальную кривую (Рис. 7в). Указанные особенности, характерные для автоэлектронной эмиссии в режиме кулоновской блокады, были обнаружены экспериментально для автокатодов на основе алмазных микроигл (Рис. 7а-д) и углеродных нанотрубок (Рис. 7е-ж), результаты исследования которых представлены во *втором и третьем параграфе* соответственно. Возникновение данных особенностей было связано со структурной модификацией поверхности автокатодов, происходящей при определенных условиях в процессе эмиссии электронов. Для случая эмиттера на основе алмазной микроиглы было установлено, что на его острие формируется слой аморфного углерода, оканчивающийся протяженным наноразмерным выступом – нанопроволокой (Рис. 7а). Такая нанопроволока играла роль наноэмиттера, отделенного от тела иглы туннельным барьером, аналогичного барьеру Шоттки, возникающему за счет различной степени графитизации нанопроволоки и слоя аморфного углерода. Расчет емкостных характеристик эмиттера с такой нанопроволокой показал количественное соответствие со значениями, полученными в результате моделирования, что свидетельствует об адекватности предложенной модели транспорта и правомерности ее применения. Анализ полученных экспериментальных данных с помощью разработанной модели также позволил установить причины подавления одноэлектронных эффектов, которое наблюдалось в области высокого напряжения и было обусловлено либо резистивным разогревом эмиттера, либо значительным увеличением прозрачности туннельного барьера на границе с вакуумом.

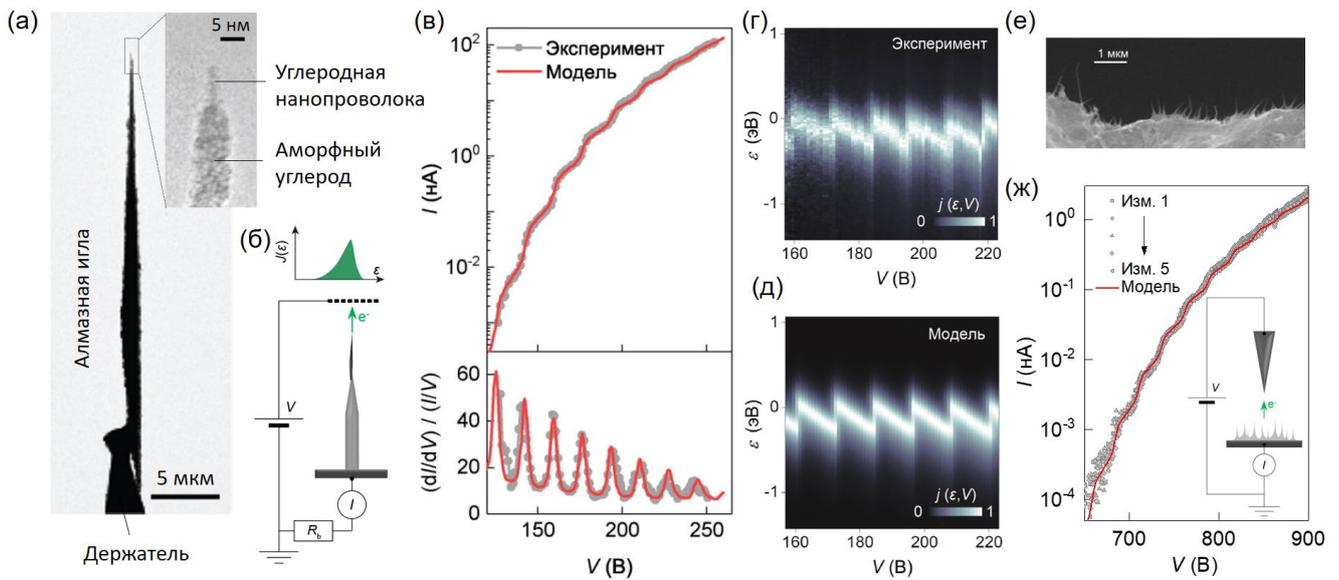


Рис. 7. (а) ПЭМ-изображения эмиттера на основе алмазной микроиглы с углеродной нанопроволокой на окончании. (б) Схема эксперимента, (в) вольтамперная характеристика и соответствующая зависимость производной тока, $(dI/dV)/(I/V)$, от напряжения, (г) экспериментальная и (д) рассчитанная карта $j(\epsilon, V)$, отражающая зависимость энергетического спектра эмитированных электронов $j(\epsilon)$ от приложенного напряжения, для одного из образцов эмиттеров на основе алмазной микроиглы. (е) Типичное РЭМ-изображение края пленки образца ОУНТ и (ж) полученные для данного образца экспериментальные и рассчитанные вольтамперные характеристики автоэлектронной эмиссии. На вставке представлена схема эксперимента.

Также было показано, что структурная модификация алмазных микроигл в процессе автоэлектронной эмиссии может приводить не только к возникновению кулоновской блокады, но также и к эффекту резонансного туннелирования, возникающего в результате квантового размерного эффекта в наноэмиттере. Более того, для таких образцов экспериментально наблюдались режимы электронного транспорта, в которых эффекты кулоновской блокады и резонансного туннелирования проявляются совместно, и которые также находились в хорошем качественном согласии с разработанной моделью.

В четвертом параграфе проведено обобщение представленных в главе результатов и представлено сравнение характеристик рассматриваемых вакуумных систем и традиционных твердотельных одноэлектронных гетероструктур. Также в заключение показано, что рассмотренные в главе одноэлектронные автокатоды представляют не только значительный научный, но и высокий практический

интерес. Формируемый таким катодом электронный пучок может обладать более высокой пространственной и временной когерентностью, а также более узким энергетическим спектром эмитированных электронов по сравнению с традиционным автокатодом на основе металлического острия. Указанные отличительные свойства являются привлекательными для практической реализации когерентных точечных источников электронов, которые имеют перспективы применения в электронной микроскопии и спектроскопии с временным разрешением, для проведения экспериментов по квантовой оптике на свободных электронах и низкоэнергетической электронной голографии [21,22]. Кроме этого, одноэлектронные автокатоды могут иметь важное значение не только в области эмиссионной электроники, но также и для современных методов сканирующей зондовой микроскопии, в которых широко применяются зонды, функционализированные различными атомами и наноструктурами [39].

В главе 6 представлены результаты исследования электромеханических эффектов в системах с гибкими автоэлектронными эмиттерами на основе графена, углеродных нанотрубок и алмазных микроигл.

В первом параграфе рассматриваются эффекты, связанные с влиянием механической деформации гибких эмиттеров, возникающей под действием электрического поля, на их автоэмиссионные характеристики. Было обнаружено, что вызванное деформацией изменение коэффициента усиления поля эмиттера может при определенных условиях приводить к возникновению выраженного гистерезиса в его вольтамперной характеристике. Так, для автокатодов на основе графена наблюдаемый гистерезис был объяснен в рамках предположения о механическом отслаивании края графеновой пленки от подложки и соответствующим увеличением коэффициента усиления поля с прикладываемым напряжением. В случае автокатодов на основе МУНТ-жгута в вольтамперной характеристике также наблюдался гистерезис, который, как показали РЭМ-исследования, был вызван изменением коэффициента усиления отдельных нанотрубок за счет их вытягивания из объема жгута и ориентирования в направлении внешнего электрического поля.

Также было установлено, что в некоторых случаях деформация эмиттера может не приводить к значительному изменению коэффициента усиления поля и автоэмиссионного тока, однако в то же время могут наблюдаться изменения в пространственном распределении эмитированных электронов, наблюдаемом экспериментально на эмиссионной картине. Такого рода эффект наблюдался в данной работе при исследовании автоэлектронной эмиссии из торца МУНТ-жгута. Было обнаружено, что с увеличением напряжения возникает вращение эмиссионной картины, связанное с перемещением жгута вокруг его оси под действием электростатических сил.

Кроме этого, при определенных условиях механическая деформация гибких эмиттеров также может оказывать влияние на регистрируемые автоэмиссионные характеристики в случае, когда изменяется направление прикладываемого электрического поля. Так, для автокатодов на основе ОУНТ-пленок было показано, что при измерениях со сканирующим анодом, отдельные нанотрубки и составленные из них пучки могут отклоняться в электрическом поле и следовать за зондом в процессе сканирования, что проявляется в получаемых картах распределения автоэмиссионных центров.

Во *втором параграфе* представлены результаты исследования обнаруженного явления возникновения электромеханических автоколебаний гибких автокатодов различного типа, включая полоски из ОУНТ-мембран, жгуты из МУНТ и алмазные микроиглы. Было установлено, что в процессе автоэлектронной эмиссии при постоянном приложенном напряжении в определенных случаях могут возникать незатухающие механические колебания таких автокатодов, сопровождающиеся колебаниями эмиссионного тока (Рис. 8).

Для объяснения данного явления была разработана модель происходящих в системе электромеханических процессов на основе взаимного рассмотрения механического движения эмиттера, определяемого законами Ньютона, и протекания тока в эквивалентной электрической цепи, определяемого правилами Кирхгофа (Рис. 9а, б).

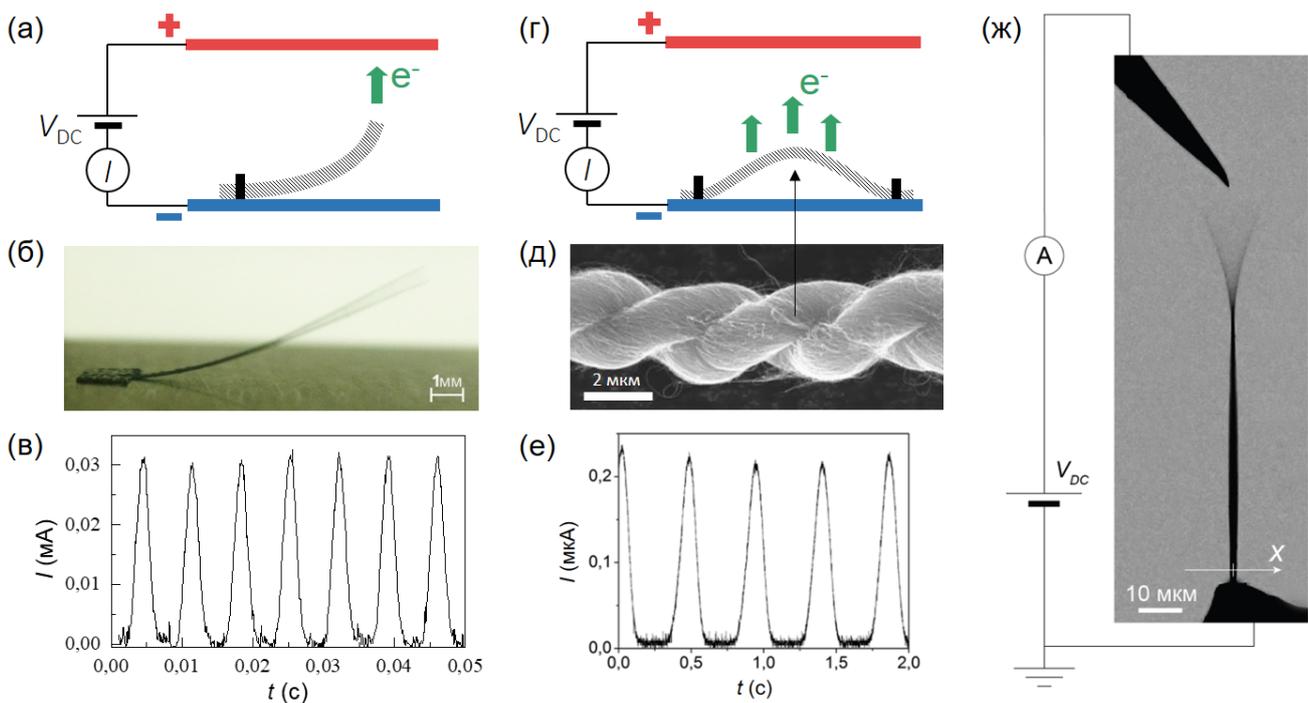


Рис. 8. (а) Схема эксперимента, (б) фотография в процессе колебаний и (в) зависимость автоэмиссионного тока от времени для образца в виде полоски из ОУНТ, закрепленной за одно из окончаний на металлической подложке. (г) Схема эксперимента, (д) РЭМ-изображение и (е) зависимость автоэмиссионного тока от времени для образца на основе жгута, состоящего из переплетных между собой МУНТ, закрепленного за окончания на подложке. (ж) РЭМ-изображение алмазной микроиглы в процессе автоколебаний.

Моделирование показало, что эффект возникновения автоколебаний в системе с гибким автокатодом, обладающим упругими свойствами, носит общий характер и может наблюдаться для автокатодов любого типа и размера при условии выполнения определенных требований к параметрам системы (собственная частота, добротность, постоянная времени эквивалентной цепи и др.), обеспечивающих отрицательное значение эффективного коэффициента затухания. Проведенные с помощью разработанной модели численные расчеты (см., например, Рис. 9в) позволили объяснить наблюдаемые в экспериментах зависимости частоты и амплитуды автоколебаний от приложенного напряжения. В случае автокатодов на основе алмазных микроигл, механические свойства которых были измерены с достаточной точностью, было получено хорошее количественное соответствие модели и эксперимента.

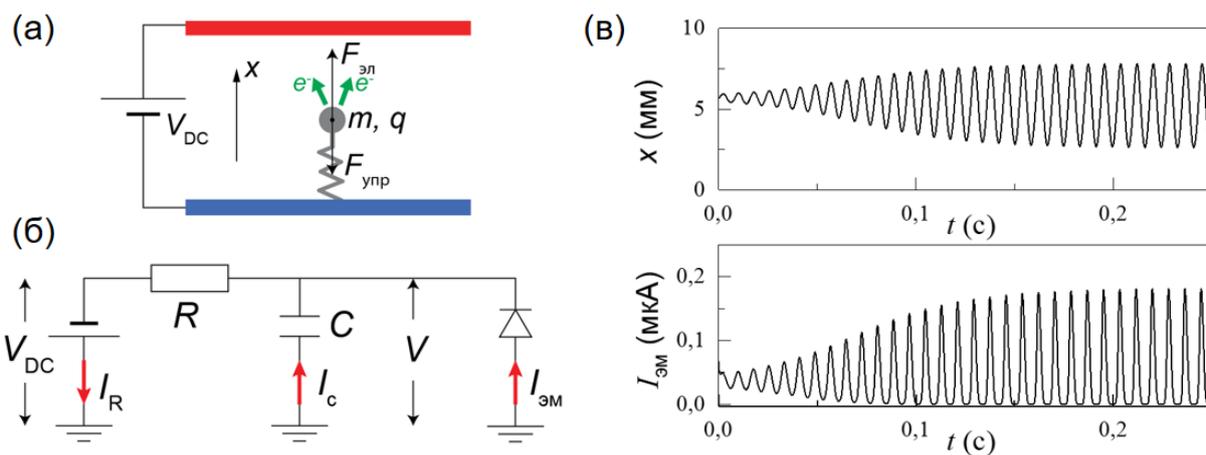


Рис. 9. (а) Эмпирическое представление системы с автоэлектронным эмиттером, обладающим механической упругостью, механическое движение которого определяется действием силы упругости $F_{\text{упр}}$, электростатической силы $F_{\text{эл}}$ и силой внутреннего трения $F_{\text{тр}}$. (б) Эквивалентная электрическая схема системы, состоящая из источника постоянного напряжения V_{DC} , сопротивления R , емкости C и диода, с вольтамперной характеристикой, соответствующей закону автоэлектронной эмиссии. (в) Рассчитанная зависимость положения эмиттера x и зависимости тока автоэлектронной эмиссии $I_{\text{эм}}$ от времени при значениях параметров системы, соответствующих режиму автоколебаний ОУНТ-полоски, показанной на Рис. 8б.

С практической точки зрения обнаруженный эффект возникновения автоколебаний в системах с автоэлектронными эмиттерами может представлять значительный интерес в связи возможностью создания на его основе микроэлектромеханических генераторных устройств, таких как преобразователи постоянного напряжения в переменное, генераторы тактовых импульсов, передающие антенны и др.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа представляет собой цикл экспериментальных и теоретических исследований, направленных на выявление фундаментальных особенностей автоэмиссионных свойств холодных катодов на основе углеродных материалов и разработку физических принципов их применения в науке и технике. Основное внимание уделено новым, полученным относительно недавно углеродным материалам, содержащим углеродные наноразмерные структуры с высоким аспектным отношением, таким как пленки графена, одностенные и многостенные углеродные нанотрубки, углеродные наносвитки и наностенки, а

также микроразмерные монокристаллы алмаза иглоподобной формы с нанометровым радиусом окончания. В работе представлены результаты комплексного исследования автоэмиссионных, структурных, электрофизических и других характеристик данных материалов, проведенного с использованием единого научно-методического аппарата, который позволил выявить как общие свойства, присущие холодным катодам на основе углерода и других материалов, так и их уникальные особенности, связанные со спецификой углеродных наноструктур. В ходе проведенных исследований был обнаружен и изучен ряд новых эффектов, наблюдаемых в системах с углеродными автоэлектронными эмиттерами. Так, были обнаружены эффекты, обусловленные влиянием кулоновской блокады и резонансного туннелирования, которые наблюдались при автоэлектронной эмиссии из наноразмерных углеродных катодов. Также, впервые был экспериментально обнаружен эффект возбуждения электромеханических автоколебаний в системах, содержащих углеродные холодные катоды, обладающие свойствами гибкости и упругости. Были разработаны математические модели обнаруженных эффектов, на основании которых выявлена взаимосвязь особенностей в автоэмиссионных свойствах катодов с их структурными, электронными и другими характеристиками.

Совокупность полученных результатов позволяет утверждать, что в диссертационной работе в целом решен ряд важных научных проблем, связанных с фундаментальными особенностями эмиссии электронов из углеродных наноструктур, выявлены и предложены механизмы наблюдаемых явлений и их взаимосвязь со структурными особенностями материала углеродных катодов, а также разработаны научные основы для внедрения таких катодов в различных областях современной электронной техники. Перспективы дальнейшей разработки темы диссертационного исследования включают создание и изучение свойств наноразмерных автоэлектронных эмиттеров, например, в виде отдельных углеродных нанотрубок или графеновых пленок с известным атомным строением и проведении количественного сравнения с предсказаниями теории; разработку новых разновидностей электронных устройств, таких как планарные эмиссионные

структуры на основе графена или точечные источники электронов на основе фотостимулированной эмиссии из алмаза; проведение оптимизации параметров холодных многоэмиттерных катодов путем модификации характеристик углеродных материалов с учетом разработанных моделей и разработку принципов практического использования таких катодов в конкретных электровакуумных приборах; дальнейшие исследования деталей обнаруженных новых эффектов и выявление возможностей их практического применения в устройствах, основанных на новых физических принципах.

Основные результаты диссертационной работы, заключаются в следующем:

1) Установлено, что край графеновой пленки, расположенной на диэлектрической подложке, может служить автоэмиссионным источником электронных пучков плоской формы с линейной плотностью тока до 0,5 мА/см. Показано, что вероятным механизмом деградации автоэмиссионных свойств графеновой пленки при высоком токе является разрушение границ монокристаллических зерен пленки вследствие их интенсивного джоулевого нагрева.

2) Обнаружено качественное отличие в вольтамперных характеристиках автоэлектронной эмиссии из металлических и полупроводниковых одностенных углеродных нанотрубок. Установлено, что вольтамперные характеристики металлических нанотрубок имеют линейный вид в координатах Фаулера-Нордгейма. В случае полупроводниковых нанотрубок наблюдается отклонение от линейной зависимости в сторону меньших значений тока, которое было объяснено относительно низкой концентрацией носителей заряда, приводящей к более высокому падению напряжения в нанотрубке и более сильному проникновению электрического поля в ее окончание.

3) Установлено, что для автоэлектронных эмиттеров, имеющих радиус кривизны окончания менее одного нанометра, экспериментально получаемые значения тока эмиссии, оказываются на шесть порядков ниже расчетных значений, получаемых в рамках теории Фаулера-Нордгейма. Показано, что согласие с

экспериментом по порядку величины может быть достигнуто с использованием теории, учитывающей квантовый размерный эффект в эмиттере, который приводит к значительному снижению плотности потока электронов, падающих изнутри объема эмиттера на потенциальный барьер на его поверхности.

4) Определены автоэмиссионные характеристики многоэмиттерных катодов на основе одностенных и многостенных углеродных нанотрубок, графитных пленок и нановолокон оксидов металлов. Показано, что экспериментальные значения пороговой напряженности поля и коэффициента усиления, полученные для исследованных материалов, находятся в количественном согласии с разработанной численной моделью многоэмиттерного катода.

5) Установлена зависимость свойств автокатодов на основе графитных пленок от уровня давления остаточных газов, температуры, режима работы (постоянный или импульсный) и длительности их эксплуатации. Определена взаимосвязь между автоэмиссионными характеристиками и структурно-морфологическими свойствами пленок. Показано, что деградация характеристик графитных автокатодов в процессе их эксплуатации происходит вследствие разрушения иглоподобных структур (углеродных наносвитков), входящих в состав материала катода, в результате ионной бомбардировки. Установлено, что максимальная плотность тока из графитного автокатада составляет 1 А/см^2 , что является предельным значением, полученным для численной модели автокатада в виде массива наноструктур с высоким аспектным отношением.

6) Продемонстрирована устойчивость эмиссионных характеристик графитных автокатодов к термическому окислению при температурах до $650 \text{ }^\circ\text{C}$ и нанесению защитных покрытий из оксида титана толщиной до 100 нм . Разработаны конструкции и созданы прототипы катодолюминесцентных ламп, источников рентгеновского излучения и электронных пушек для космических аппаратов с графитными автокатадами.

7) Определены особенности автоэмиссионных и электропроводящих свойств алмазных микроигл и их зависимость от температуры. Обнаружено отклонение вольтамперных характеристик автоэлектронной эмиссии от закона Фаулера-

Нордгейма, связанное с высоким падением напряжения внутри алмазной микроиглы и соответствующим снижением коэффициента усиления поля на ее окончании.

8) Обнаружено, что в процессе автоэлектронной эмиссии из алмазной микроиглы при высоком уровне тока может происходить значительный резистивный нагрев ее окончания, приводящий к преобразованию приповерхностного слоя алмаза в аморфный углерод и графит. Графитизация поверхности алмазных микроигл приводит к существенному увеличению их электропроводности и изменению характера автоэлектронной эмиссии от свойственного для полупроводников к наблюдаемому для металлов.

9) Определены особенности электронной эмиссии и электропроводящих свойств алмазных микроигл при их освещении постоянным или импульсным лазерным излучением. Установлено, что увеличение эмиссионного тока в зависимости от условий освещения и приложенного напряжения происходит вследствие процессов фотостимулированной автоэлектронной эмиссии или многофотонной фотоэлектронной эмиссии, а также вследствие увеличения электропроводности иглы за счет фотопроводимости и нагрева, происходящих в результате процессов однофотонного и многофотонного поглощения в объеме иглы.

10) Обнаружены периодические изменения в энергетическом спектре эмитированных электронов с напряжением и соответствующие им вольтамперные характеристики волнообразной формы для холодных катодов на основе алмазных микроигл и углеродных нанотрубок. Показано, что указанные особенности могут быть объяснены в рамках модели автоэлектронной эмиссии в режиме кулоновской блокады, разработанной для системы, содержащей наноразмерный эмиттер, который отделен от тела катода туннельным барьером. Установлено, что возникновение режима кулоновской блокады связано с формированием наноразмерной структуры на окончании алмазной микроиглы или углеродной нанотрубки в результате структурной модификации их поверхности, происходящей в процессе автоэлектронной эмиссии. Обнаружено, что при

определенных условиях эффект кулоновской блокады может возникать в рассматриваемых системах одновременно с квантовым размерным эффектом, что приводит к возникновению соответствующих особенностей в автоэмиссионных характеристиках, которые на качественном уровне находятся в согласии с разработанной моделью.

11) Установлено, что при автоэлектронной эмиссии из холодных катодов на основе графена и углеродных нанотрубок может происходить их значительная механическая деформация, возникающая под действием пондеромоторных сил со стороны электрического поля, которая приводит к изменению интенсивности и направлению пучка эмитируемых электронов. Показано, что отслаивание края графеновой пленки от подложки и изгиб углеродных нанотрубок могут служить объяснением гистерезисным эффектам, наблюдаемым в зависимости тока автоэлектронной эмиссии от напряжения.

12) Обнаружен эффект электромеханических автоколебаний, возникающих при автоэлектронной эмиссии в системах с холодными катодами, обладающими упругими свойствами. Автоколебательный режим был экспериментально реализован для катодов на основе углеродных нанотрубок и алмазных микроигл. Разработана модель электромеханических процессов в системах, представляющих собой вакуумный диод с упругим холодным катодом, которая позволила объяснить наблюдаемые в эксперименте зависимости и определить условия на параметры системы, необходимые для возникновения автоколебаний.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

[A1] Kleshch V.I. Edge field emission of large-area single layer graphene / Kleshch V.I., Bandurin D.A., Orekhov A.S., Purcell S.T., Obraztsov A.N. // *Applied Surface Science*. — 2015. — Vol. 357. — P. 1967–1974. IF=6,7 (WoS), вклад автора – 0,8.

[A2] Kleshch V.I. A nano-graphite cold cathode for an energy-efficient cathodoluminescent light source / Obraztsov A.N., Kleshch V.I., Smolnikova E.A. // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. — 2013. — Vol. 4. — P. 493–500. IF=3,1 (WoS), вклад автора – 0,5.

[A3] Kleshch V.I. A comparative study of field emission from semiconducting and metallic single-walled carbon nanotube planar emitters / Kleshch V.I., Eremina V.A., Serbun P., Orekhov A.S., Lutzenkirchen-Hecht D., Obraztsova E.D., Obraztsov A.N. // *Physica Status Solidi (B)*. — 2018. — Vol. 255. — P. 1700268. IF=0,982 (WoS), вклад автора – 0,8.

[A4] Kleshch V.I. Breakdown of plane-wave-based theories of field emission from a subnanometer-radius tip / Kleshch V.I., Zestanakis P., Xanthakis J. // *Applied Surface Science*. — 2023. — Vol. 623. — P. 156990. IF=6,7 (WoS), вклад автора – 0,5.

[A5] Kleshch V.I. Field emission of electrons by carbon nanotube twist-yarns / Zakhidov A.A., Nanjundaswamy R., Obraztsov A.N., Zhang M., Fang S., Kleshch V.I., Baughman R.H., Zakhidov A.A. // *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. — 2007. — Vol. 88. — P. 593–600. IF=2,7 (WoS), вклад автора – 0,3.

[A6] Kleshch V.I. Modeling of field emission from nano-carbons / Kleshch V.I., Obraztsov A.N., Obraztsova E.D. // *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*. — 2008. — Vol. 16. — P. 384–388. IF=2,3 (WoS), вклад автора – 0,9.

[A7] Kleshch V.I. Field emission from single-wall nanotubes obtained from carbon and boron nitride mixtures / Kleshch V.I., Obraztsova E.D., Arutyunyan N.R., Grebenyukov V.V., Pozharov A.S., Obraztsov A.N. // *Physica Status Solidi (B)*. — 2008. — Vol. 245. — P. 1990–1993. IF=0,982 (WoS), вклад автора – 0,8.

[A8] Kleshch V.I. Cold and Laser Stimulated Electron Emission from Nanocarbons / Obraztsov A.N., Kleshch V.I. // *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. — 2009. — Vol. 4. — P. 207–219. IF=0,6 (WoS), вклад автора – 0,7.

[A9] Kleshch V.I. A novel method for metal oxide nanowire synthesis / Rackauskas S., Nasibulin A.G., Jiang H., Tian Y., Kleshch V.I., Sainio J., Obraztsova E.D., Bokova S.N., Obraztsov A.N., Kauppinen E.I. // *Nanotechnology*. — 2009. — Vol. 20. — P. 8. IF=3,5 (WoS), вклад автора – 0,3.

[A10] Kleshch V.I. A comparative study of field emission from NanoBuds, nanographite and pure or N-doped single-wall carbon nanotubes / Kleshch V.I., Susi T., Nasibulin A.G., Obraztsova E.D., Obraztsov A.N., Kauppinen E.I. // *Physica Status Solidi (B)*. — 2010. — Vol. 247. — P. 3051–3054. IF=0,982 (WoS), вклад автора – 0,7.

[A11] Kleshch V.I. Surface structure and field emission properties of few-layer graphene flakes / Kleshch V.I., Vasilyeva E.A., Lyashenko S.A., Obronov I.V., Tyurnina A.V., Obraztsov A.N. // *Physica Status Solidi (B)*. — 2011. — Vol. 248. — P. 2623–2626. IF=0,982 (WoS), вклад автора – 0,7.

[A12] Kleshch V.I. Thermionic field electron emission from graphite-based nanomaterials / Lyashenko S.A., Kleshch V.I., Obraztsov A.N. // *Physica Status Solidi (B)*. — 2011. — Vol. 248. — P. 2712–2715. IF=0,982 (WoS), вклад автора – 0,4.

[A13] Kleshch V.I. Field Emission Properties of Metal Oxide Nanowires / Kleshch V.I., Rackauskas S., Nasibulin A.G., Kauppinen E.I., Obraztsova E.D., Obraztsov A.N. // *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. — 2012. — Vol. 7. — P. 35–40. IF=0,6 (WoS), вклад автора – 0,8.

[A14] Клещ В.И. Влияние уровня вакуума на автоэлектронную эмиссию из нанографитных пленок / Васильева Е.А., Клещ В.И., Образцов А.Н. // *Журнал технической физики*. — 2012. — Т. 82. — P. 107–111.

Kleshch V.I. Effect of vacuum level on field emission from nanographite films / Vasil'eva E.A., Kleshch V.I., Obraztsov A.N. // *Technical Physics*. — 2012. — Vol. 57. — P. 1003–1007. IF=0,7 (WoS), вклад автора – 0,7.

[A15] Kleshch V.I. Effect of Residual Gas Pressure on Field Electron Emission from Nanographite Films / Vasilyeva E.A., Kleshch V.I., A. N. Obrazsov // *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. — 2012. — Vol. 7. — P. 41–45. IF=0,6 (WoS), вклад автора – 0,7.

[A16] Kleshch V.I. Scanning Anode Field Emission Microscopy of Nanocarbons / Bandurin D.A., Kleshch V.I., Smolnikova E.A., Obronov I.V., Nasibulin A.G., Kauppinen E.I., Obraztsov A.N. // *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. — 2013. — Vol. 8. — P. 114–118. IF=0,6 (WoS), вклад автора – 0,5.

[A17] Kleshch V.I. Field Emission Properties of Single-Walled Carbon Nanotube Films / Obronov I.V., Kleshch V.I., Smolnikova E.A., Bandurin D.A., Obraztsov A.N. // *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. — 2013. — Vol. 8. — P. 71–74. IF=0,6 (WoS), вклад автора – 0,6.

[A18] Kleshch V.I. Field emission spectroscopy evidence for dual-barrier electron tunnelling in nanographite / Bandurin D.A., Mingels S., Kleshch V.I., Lutzenkirchen-Hecht D., Muller G., Obraztsov A.N. // *Applied Physics Letters*. — 2015. — Vol. 106. — P. 233112. IF=4,0 (WoS), вклад автора – 0,3.

[A19] Kleshch V.I. CVD nanographite films covered by ALD metal oxides: structural and field emission properties / Ismagilov R.R., Tuyakova F.T., Kleshch V.I., Obraztsova E.A., Obraztsov A.N. // *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid*

State Physics. — 2015. — Vol. 12. — P. 1022–1027. SJR=0,21 (Scopus), вклад автора – 0,5.

[A20] Kleshch V.I. Nano- graphite cold cathodes for electric solar wind sail / Kleshch V.I., Smolnikova E.A., Orekhov A.S., Kalvas T., Tarvainen O., Kauppinen J., Nuottajarvi A., Koivisto H., Janhunen P., Obraztsov A.N. // Carbon. — 2015. — Vol. 81. — P. 132–136. IF=10,9 (WoS), вклад автора – 0,6.

[A21] Kleshch V.I. Atomic layer deposition of TiO₂ and Al₂O₃ on nanographite films: structure and field emission properties / Kleshch V.I., Ismagilov R.R., Smolnikova E.A., Obraztsova E.A., Tuyakova F., Obraztsov A.N. // Journal of Nanophotonics. — 2016. — Vol. 10. — P. 012509. IF=1,5 (WoS), вклад автора – 0,5.

[A22] Kleshch V.I. Field emission from single-walled carbon nanotubes modified by annealing and CuCl doping / Kleshch V.I., Tonkikh A.A., Malykhin S.A., Redekop E.V., Orekhov A.S., Chuvilin A.L., Obraztsova E.D., Obraztsov A.N. // Applied Physics Letters. — 2016. — Vol. 109. — P. 143112. IF=4,0 (WoS), вклад автора – 0,5.

[A23] Kleshch V.I. Field Electron Emission From CVD Nanocarbon Films Containing Scrolled Graphene Structures / Kleshch V.I., Bandurin D.A., Serbun P., Ismagilov R.R., Lutzenkirchen-Hecht D., Muller G., Obraztsov A.N. // Physica Status Solidi (B). — 2018. — Vol. 255. — P. 1700270. IF=0,982 (WoS), вклад автора – 0,6.

[A24] Kleshch V.I. Nano-graphite field-emission cathode for space electric propulsion systems / Kleshch V.I., Ismagilov R.R., Mukhin V. V., Orekhov A.S., Filatyev A.S., Obraztsov A.N. // Nanotechnology. — 2022. — Vol. 33. — P. 415201. IF=3,5 (WoS), вклад автора – 0,8.

[A25] Kleshch V.I. Single crystal diamond needle as point electron source / Kleshch V.I., Purcell S.T., Obraztsov A.N. // Scientific Reports. — 2016. — Vol. 6. — P. 35260. IF=4,6 (WoS), вклад автора – 0,9.

[A26] Kleshch V.I. Photoinduced effects in field electron emission from diamond needles / Porshyn V., Kleshch V.I., Obraztsova E.A., Chuvilin A.L., Lutzenkirchen-Hecht D., Obraztsov A.N. // Applied Physics Letters. — 2017. — Vol. 110. — P. 182101. IF=4,0 (WoS), вклад автора – 0,5.

[A27] Kleshch V.I. Effect of laser illumination on the electrical conductivity of single-crystal diamond needles / Arnoldi L., Borz M., Blum I., Kleshch V.I., Obraztsov A.N., Vella A. // Journal of Applied Physics. — 2019. — Vol. 126. — P. 045710. IF=3,2 (WoS), вклад автора – 0,3.

[A28] Kleshch V.I. Photoassisted and multiphoton emission from single-crystal diamond needles / Borz M., Mammez M.H., Blum I., Houard J., Costa G., Delaroche F., Idlahcen S., Haboucha A., Hideur A., Kleshch V.I., Obraztsov A.N., Vella A. // Nanoscale. — 2019. — Vol. 11. — P. 6852–6858. IF=6,7 (WoS), вклад автора – 0,3.

[A29] Kleshch V.I. A Comparative Study of Field Emission From Pristine, Ion-Treated and Tungsten Nanoparticle- Decorated p-Type Silicon Tips / Kleshch V.I., Serbun P., Lutzenkirchen-Hecht D., Orekhov A.S., Ivanov V.E., Prommesberger C., Langer C., Schreiner R., Obraztsov A.N. // Physica Status Solidi (B). — 2019. — Vol.

256. — P. 1800646. IF=0,982 (WoS), вклад автора – 0,6.

[A30] Kleshch V.I. Field emission microscopy pattern of a single-crystal diamond needle under ultrafast laser illumination / Mammez M.H., Borz M., Blum I., Moldovan S., Arnoldi L., Idlahcen S., Hideur A., Kleshch V.I., Obraztsov A.N., Vella A. // *New Journal of Physics*. — 2019. — Vol. 21. — P. 113060. IF=3,3 (WoS), вклад автора – 0,3.

[A31] Kleshch V.I. Conduction mechanisms and voltage drop during field electron emission from diamond needles / Torresin O., Borz M., Mauchain J., Blum I., Kleshch V.I., Obraztsov A.N., Vella A., Chalopin B. // *Ultramicroscopy*. — 2019. — Vol. 202. — P. 51–56. IF=2,2 (WoS), вклад автора – 0,3.

[A32] Kleshch V.I. Surface graphitization of diamond nanotips induced by field-emission current / Kleshch V.I., Porshyn V., Serbun P., Orekhov A.S., Ismagilov R.R., Lützenkirchen-Hecht D., Obraztsov A.N. // *Applied Physics Letters*. — 2022. — Vol. 120. — P. 141601. IF=4,0 (WoS), вклад автора – 0,8.

[A33] Kleshch V.I. Carbon single-electron point source controlled by Coulomb blockade / Kleshch V.I., Porshyn V., Orekhov Ant.S., Orekhov And.S., Lützenkirchen-Hecht D., Obraztsov A.N. // *Carbon*. — 2021. — Vol. 171. — P. 154–160. IF=10,9 (WoS), вклад автора – 0,8.

[A34] Kleshch V.I. Coulomb blockade and quantum confinement in field electron emission from heterostructured nanotips / Kleshch V.I., Porshyn V., Lützenkirchen-Hecht D., Obraztsov A.N. // *Physical Review B*. — 2020. — Vol. 102. — P. 235437. IF= 3,7 (WoS), вклад автора – 0,9.

[A35] Kleshch V.I. Coulomb blockade in field electron emission from carbon nanotubes / Kleshch V.I., Porshyn V., Serbun P., Orekhov A.S., Ismagilov R.R., Malykhin S.A., Eremina V.A., Obraztsov P.A., Obraztsova E.D., Lützenkirchen-Hecht D. // *Applied Physics Letters*. — 2021. — Vol. 118. — P. 053101. IF=4,0 (WoS), вклад автора – 0,8.

[A36] Клещ В.И. Автоколебания в электромеханической системе с полевым эмиттером / Клещ В.И., Образцов А.Н., Образцова Е.Д. // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. — 2009. — Т. 90. — С. 510–514.

Kleshch V.I. Self-oscillations in an electromechanical system with a field emitter / Kleshch V.I., Obraztsov A.N., Obraztsova E.D. // *JETP Letters*. — 2009. — Vol. 90. — P. 464–468. IF=1,3 (WoS), вклад автора – 0,9.

[A37] Kleshch V.I. Self-oscillations of carbon nanotube twist-yarn during field emission / Kleshch V.I., Zakhidov A.A., Obraztsov A.N., Obraztsova E.D., Baughman R.H. // *Physica Status Solidi (B)*. — 2009. — Vol. 246. — P. 2658–2661. IF=0,982 (WoS), вклад автора – 0,7.

[A38] Kleshch V.I. Electromechanical self-oscillations of carbon nanotube field emitter / Kleshch V.I., Obraztsov A.N., Obraztsova E.D. // *Carbon*. — 2010. — Vol. 48. — P. 3895–3900. IF=10,9 (WoS), вклад автора – 0,9.

[A39] Kleshch V.I. Electromechanical resonances and field-emission- induced self-oscillations of single crystal diamond needles / Kleshch V.I., Ismagilov R.R., Mukhin V.V., Orekhov A.S., Poncharal P., Purcell S.T., Obraztsov A.N. // Applied Physics Letters. — 2023. — Vol. 122. — P. 144101. IF=4,0 (WoS), вклад автора – 0,7.

Публикации в сборниках трудов, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI:

[A40] Kleshch V.I. Production and potential applications of needle-like diamonds / Malykhin S.A., Alexeev A.M., Obraztsova E.A., Ismagilov R.R., Kleshch V.I., Obraztsov A.N. // Materials Today: Proceedings. — 2018. — Vol. 5. — P. 26146–26152. SJR=0,445 (Scopus), вклад автора – 0,3.

Патенты

[A41] Образцов А.Н., Клещ В.И., Диодная катодолюминесцентная лампа. Патент на изобретение № 2382436 Российская Федерация, заявл. 2008141395/09, 21.10.2008; опубл. 20.02.2010 бюлл. № 5. Вклад автора – 0,5.

[A42] Бочаров А.Ю., Клещ В.И., Образцов А.Н., Образцов П.А., Электронная пушка с автоэмиссионным катодом. Патент на изобретение № 2718693 Российская Федерация, заявл. 2019113748, 07.05.2019; опубл. 13.04.2020 бюлл. № 11. Вклад автора – 0,6.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- [1] P. Avouris, Z. Chen, V. Perebeinos, *Carbon-based electronics*, Nature Nanotechnology **2**, 605 (2007).
- [2] D. Jariwala, V. K. Sangwan, L. J. Lauhon, T. J. Marks, M. C. Hersam, *Carbon nanomaterials for electronics, optoelectronics, photovoltaics, and sensing*, Chemical Society Reviews **42**, 2824 (2013).
- [3] N. Dwivedi, C. Dhand, J. D. Carey, E. C. Anderson, R. Kumar, A. Srivastava, H. K. Malik, M. Saifullah, S. Kumar, R. Lakshminarayanan, *The rise of carbon materials for field emission*, Journal of Materials Chemistry C **9**, 2620 (2021).
- [4] Н. В. Егоров, Е. П. Шешин, *Автоэлектронная эмиссия. Принципы и приборы* (Долгопрудный: Идательский Дом "Интеллект", 2011).
- [5] Е. П. Шешин, *Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов* (Издательство МФТИ, Москва, 2001).
- [6] Y. Saito, *Carbon nanotube and related field emitters: fundamentals and applications* (John Wiley & Sons, 2010).
- [7] Y. Saito, *Nanostructured Carbon Electron Emitters and Their Applications* (CRC Press, 2022).
- [8] А. С. Бугаев, П. А. Ерошкин, В. А. Романько, Е. П. Шешин, *Маломощные рентгеновские трубки (современное состояние)*, Успехи физических наук **183**, 727 (2013).
- [9] J. S. Han, S. H. Lee, H. Go, S. J. Kim, J. H. Noh, C. J. Lee, *High-Performance Cold Cathode X-ray Tubes Using a Carbon Nanotube Field Electron Emitter*, ACS Nano **16**, 10231 (2022).
- [10] I. Levchenko, S. Xu, G. Teel, D. Mariotti, M. L. R. Walker, M. Keidar, *Recent progress and perspectives of space electric propulsion systems based on smart nanomaterials*, Nature Communications **9**, 879 (2018).
- [11] C. Huo, F. Liang, A. B. Sun, *Review on development of carbon nanotube field emission cathode for space propulsion systems*, High Voltage **5**, 409 (2020).
- [12] V. Zhirnov, J. Hren, *Electron emission from diamond films*, MRS Bulletin **23**, 42 (1998).
- [13] M. L. Terranova, S. Orlanducci, M. Rossi, E. Tamburri, *Nanodiamonds for field emission: state of the art*, Nanoscale **7**, 5094 (2015).
- [14] S. Zhou, K. Chen, M. T. Cole, Z. Li, J. Chen, C. Li, Q. Dai, *Ultrafast Field-Emission Electron Sources Based on Nanomaterials*, Advanced Materials **31**, 1805845 (2019).

- [15] A. Tafel, S. Meier, J. Ristein, P. Hommelhoff, *Femtosecond laser-induced electron emission from nanodiamond-coated tungsten needle tips*, *Physical Review Letters* **123**, 146802 (2019).
- [16] В. Г. Ральченко, В. И. Конов, *CVD-алмазы. Применение в электронике*, *Электроника: наука, технология, бизнес* **4**, 58 (2007).
- [17] G. Hills, C. Lau, A. Wright, S. Fuller, M. D. Bishop, T. Srimani, P. Kanhaiya, R. Ho, A. Amer, Y. Stein, D. Murphy, Arvind, A. Chandrakasan, M. M. Shulaker, *Modern microprocessor built from complementary carbon nanotube transistors*, *Nature* **572**, 595 (2019).
- [18] Р. Хмельницкий, Н. Талипов, Г. Чучева, *Синтетический алмаз для электроники и оптики* (Издательство ИКАР, Москва, 2017).
- [19] Q. Yuan, C.-T. Lin, K. W. Chee, *All-carbon devices based on sp²-on-sp³ configuration*, *APL Materials* **7**, 030901 (2019).
- [20] S. Bhattacharyya, S. J. Henley, E. Mendoza, L. Gomez-Rojas, J. Allam, S. R. P. Silva, *Resonant tunnelling and fast switching in amorphous-carbon quantum-well structures*, *Nature Materials* **5** (2006).
- [21] M. Duchet, S. Perisanu, S. T. Purcell, E. Constant, V. Lorient, H. Yanagisawa, M. F. Kling, F. Lepine, A. Ayari, *Femtosecond laser induced resonant tunneling in an individual quantum dot attached to a nanotip*, *ACS photonics* **8**, 505 (2021).
- [22] C. Li, M. Guan, H. Hong, K. Chen, X. Wang, H. Ma, A. Wang, Z. Li, H. Hu, J. Xiao, *Coherent ultrafast photoemission from a single quantized state of a one-dimensional emitter*, *Science Advances* **9**, eadf4170 (2023).
- [23] A. Wang, J. Zhao, K. Chen, Z. Li, C. Li, Q. Dai, *Ultra Coherent Single Electron Emission of Carbon Nanotubes*, *Advanced Materials* **35**, 2300185 (2023).
- [24] C. Dang, J.-P. Chou, B. Dai, C.-T. Chou, Y. Yang, R. Fan, W. Lin, F. Meng, A. Hu, J. Zhu, *Achieving large uniform tensile elasticity in microfabricated diamond*, *Science* **371**, 76 (2021).
- [25] A. Banerjee, D. Bernoulli, H. Zhang, M.-F. Yuen, J. Liu, J. Dong, F. Ding, J. Lu, M. Dao, W. Zhang, *Ultralarge elastic deformation of nanoscale diamond*, *Science* **360**, 300 (2018).
- [26] D. G. Papageorgiou, I. A. Kinloch, R. J. Young, *Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites*, *Progress in Materials Science* **90**, 75 (2017).
- [27] А. В. Елецкий, *Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе*, *Успехи физических наук* **177**, 233 (2007).
- [28] Y. Tao, J. M. Boss, B. Moores, C. L. Degen, *Single-crystal diamond nanomechanical resonators with quality factors exceeding one million*, *Nature Communications* **5**, 1 (2014).

- [29] J. S. Bunch, A. M. Van Der Zande, S. S. Verbridge, I. W. Frank, D. M. Tanenbaum, J. M. Parpia, H. G. Craighead, P. L. McEuen, *Electromechanical resonators from graphene sheets*, *Science* **315**, 490 (2007).
- [30] X. Zang, Q. Zhou, J. Chang, Y. Liu, L. Lin, *Graphene and carbon nanotube (CNT) in MEMS/NEMS applications*, *Microelectronic Engineering* **132**, 192 (2015).
- [31] K. Jensen, K. Kim, A. Zettl, *An atomic-resolution nanomechanical mass sensor*, *Nature Nanotechnology* **3**, 533 (2008).
- [32] K. Jensen, J. Weldon, H. Garcia, A. Zettl, *Nanotube radio*, *Nano Letters* **7**, 3508 (2007).
- [33] P. Vincent, P. Poncharal, T. Barois, S. Perisanu, V. Gouttenoire, H. Frachon, A. Lazarus, E. de Langre, E. Minoux, M. Charles, *Performance of field-emitting resonating carbon nanotubes as radio-frequency demodulators*, *Physical Review B* **83**, 155446 (2011).
- [34] Y. V. Pershin, S. Shevchenko, *Computing with volatile memristors: an application of non-pinched hysteresis*, *Nanotechnology* **28**, 075204 (2017).
- [35] Г. Н. Фурсей, *Автоэлектронная эмиссия* (Санкт-Петербург, Лань, 2012).
- [36] A. Chatziafratis, G. Fikioris, J. Xanthakis, *Exact eigenstates of a nanometric paraboloidal emitter and field emission quantities*, *Proceedings of the Royal Society A* **474**, 20170692 (2018).
- [37] K. K. Likharev, *Single-electron devices and their applications*, *Proceedings of the IEEE* **87**, 606 (1999).
- [38] O. E. Raichev, *Coulomb blockade of field emission from nanoscale conductors*, *Physical Review B* **73**, 195328 (2006).
- [39] C. Wagner, M. F. B. Green, M. Maiworm, P. Leinen, T. Esat, N. Ferri, N. Friedrich, R. Findeisen, A. Tkatchenko, R. Temirov, F. S. Tautz, *Quantitative imaging of electric surface potentials with single-atom sensitivity*, *Nature Materials* **18**, 853 (2019).