

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В.ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Клещ Виктор Иванович

Эмиссия электронов из углеродных наноструктур

Специальность 1.3.8 – физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Научный консультант:

доктор физико-математических наук, доцент

Образцов Александр Николаевич

Москва – 2024

Оглавление

Оглавление	2
Введение	7
Глава 1. Научно-методические подходы при исследовании автоэлектронной эмиссии	19
§1.1. Основные сведения по теории автоэлектронной эмиссии	20
1.1.1. Основные положения теории автоэлектронной эмиссии из металлов	20
1.2.1. Особенности теоретического описания наноразмерных автоэлектронных эмиттеров	24
§1.2. Общие подходы к экспериментальному исследованию автоэлектронной эмиссии	27
§1.3. Выводы по главе 1	30
Глава 2. Автоэлектронная эмиссия из графена и углеродных нанотрубок.....	33
§2.1. Особенности автоэмиссионных свойств графена	34
2.1.1. Краевая эмиссия из графеновых пленок большой площади	40
2.1.2. Особенности холодных катодов на основе графита.....	48
§2.2. Особенности автоэмиссионных свойств углеродных нанотрубок и других одномерных структур	52
2.2.1. Полупроводниковые и металлические углеродные нанотрубки	57
2.2.2. Углеродные проволоки субнанометрового радиуса	62
§2.3. Выводы по главе 2	68
Глава 3. Автоэлектронная эмиссия из многоэмиттерных катодов большой площади	71
§3.1. Научно-методические подходы при исследовании автоэлектронной эмиссии из многоэмиттерных катодов.....	72
3.1.1. Особенности многоэмиттерных автокатодов на основе наноматериалов	73
3.1.2. Измерение вольтамперных характеристик и эмиссионных картин.....	76

3.1.3. Измерения со сканирующим анодом	78
§3.2. Исследование автоэмиссионных свойств различных наноматериалов	79
3.2.1. Одностенные углеродные нанотрубки, полученные аэрозольным методом.....	80
3.2.2. Одностенные углеродные нанотрубки, полученные в дуговом разряде.....	87
3.2.3. Многостенные углеродные нанотрубки	92
3.2.4. Нанографитные пленки	93
3.2.5. Нановолокна оксидов металлов	98
3.2.6. Сравнительный анализ характеристик автокатодов на основе различных наноматериалов.....	100
§3.3. Стабильность характеристик многоэмиттерных автокатодов при их эксплуатации	106
3.3.1. Зависимость характеристик автокатодов от температуры, уровня давления и других условий эксплуатации	107
3.3.2. Деградация характеристик автокатодов при долговременной работе	113
3.3.3. Изменение структурно-морфологических свойств автокатодов при их эксплуатации	114
3.3.4. Эксплуатация автокатодов при высоком токе	119
3.3.5. Максимальная плотность тока из многоэмиттерных автокатодов	123
§3.4. Практическое применение автокатодов на основе нанографитных пленок.....	128
3.4.1. Устойчивость автокатодов к термическому окислению.....	129
3.4.2. Нанесение защитных покрытий	132
3.4.3. Конструкции электронных пушек с автокатадами	137
3.4.4. Катодолюминесцентные лампы	143
3.4.5. Электронные пушки для космических аппаратов	152
3.4.6. Источники рентгеновского излучения.....	156
§3.5. Выводы по главе 3	159
Глава 4. Автоэлектронная эмиссия из алмаза	161
§4.1. Автоэлектронная эмиссия из алмазных кристаллитов иглоподобной формы	163
4.1.1. Получение и свойства алмазных микроигл.....	163

4.1.2. Вольтамперные характеристики и энергетические спектры.....	164
4.1.3. Механизмы автоэлектронной эмиссии и электропроводности.....	169
§4.2. Графитизация поверхности алмаза в процессе автоэлектронной эмиссии.....	176
§4.3. Фотоиндуцированные эффекты при автоэлектронной эмиссии из алмазных микроигл	182
4.3.1. Автоэлектронная эмиссия из алмазных микроигл под действием непрерывного лазерного излучения.....	184
4.3.2. Электропроводность алмазных микроигл под действием импульсного лазерного излучения.....	185
4.3.3. Автоэлектронная эмиссия из алмазных микроигл под действием короткоимпульсного лазерного излучения.....	191
4.3.4. Эффект насыщения электронной эмиссии при импульсном освещении окончания алмазной микроиглы.....	196
4.3.5. Фотостимулированная эмиссия электронов при импульсном освещении основания алмазной микроиглы.....	199
§4.4. Выводы по главе 4.....	203
Глава 5. Автоэлектронная эмиссия из углеродных наноструктур в режиме кулоновской блокады.....	206
§5.1. Модель электронного транспорта в системе с наноразмерным автоэлектронным эмиттером в режиме кулоновской блокады.....	211
§5.2. Автоэлектронная эмиссия из углеродных наноструктур, формируемых на окончании алмазных микроигл	215
5.2.1. Исследование вольтамперных характеристик.....	215
5.2.2. Структурные исследования.....	219
5.2.3. Исследование энергетических спектров эмитированных электронов.....	222
5.2.4. Моделирование автоэлектронной эмиссии в режиме кулоновской блокады.....	226
5.2.5. Влияние квантового размерного эффекта.....	235
§5.3. Автоэлектронная эмиссия из углеродных нанотрубок в режиме кулоновской блокады.....	245
§5.4. Общие свойства и перспективы практического использования одноэлектронных автоэмиссионных катодов.....	252
§5.5. Выводы по главе 5.....	255

Глава 6. Электромеханические явления в системах с гибкими автоэлектронными эмиттерами	258
§6.1. Электромеханические эффекты при автоэлектронной эмиссии из графена и углеродных нанотрубок	260
6.1.1. Графеновые пленки	260
6.1.2. Жгуты многостенных углеродных нанотрубок	263
6.1.3. Одностенные углеродные нанотрубки и углеродные наносвитки	267
§6.2. Электромеханические автоколебания в системах с гибкими автокатодами	270
6.2.1. Модель электромеханических автоколебаний.....	270
6.2.2. Автокатоды на основе углеродных нанотрубок	272
6.2.3. Автокатоды на основе алмазных микроигл	279
6.2.4. Общие свойства автоколебательных систем с гибкими автокатадами и перспективы их применения.....	287
§6.3. Выводы по главе 6.....	292
Заключение	294
Список опубликованных работ	300
Литература.....	304

Список сокращений и обозначений

ОУНТ – одностенные углеродные нанотрубки

МУНТ – многостенные углеродные нанотрубки

ГФХО – газофазное химическое осаждение

ALD – atomic layer deposition (атомно-слоевое осаждение)

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

АСМ – атомно-силовая микроскопия

СТМ – сканирующая туннельная микроскопия

РЭМ – растровая электронная микроскопия

КРС – комбинационное рассеяние света

RBМ – radial breathing modes (радиальные «дыхательные» моды)

ВКБ-приближение – приближение Вентцеля-Крамерса-Бриллюэна

КБ – кулоновская блокада

КТ – квантовая точка

МЭМС – микроэлектромеханические системы

НЭМС – наноэлектромеханические системы

Введение

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 наноэлектромеханических 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 катодлюминесцентных 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 катодолуминесцентных 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.

6) 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" IWFAС (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 нанougлерода» (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 квартилю 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 катодoluminesцентных 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.

Глава 1. Научно-методические подходы при исследовании автоэлектронной эмиссии

Автоэлектронной эмиссией называют эффект испускания электронов электропроводящими телами под действием внешнего электрического поля. Автоэлектронная эмиссия может происходить с поверхности твердых или жидких тел в вакуум или какую-либо другую среду. Величина напряженности поля, требуемая для наблюдения этого явления, типично составляет несколько вольт на нанометр. При таком сильном электрическом поле вблизи поверхности проводящего тела формируется потенциальный барьер шириной порядка одного нанометра, сквозь который электроны могут проходить за счет квантового туннельного эффекта. В отличие от других видов электронной эмиссии (термоэлектронной, фотоэлектронной, вторичной электронной эмиссии и др.) в случае автоэлектронной эмиссии электроны внутри тела не получают дополнительной энергии, что отражает приставка «авто» в названии данного явления, которое общепринято в русскоязычной литературе. Наряду с термином «автоэлектронная эмиссия» также используются такие термины как «холодная», «туннельная» или «спонтанная эмиссия». В англоязычной литературе чаще всего используется термин «полевая эмиссия» (field emission). В соответствии с данной терминологией для обозначения тела, с поверхности которого происходит эмиссия электронов, используют термины «автокатод», «холодный» или «полевой» катод.

Первое экспериментальное наблюдение явлений, связанных с автоэлектронной эмиссией, иногда приписывают Вуду (R.W. Wood), который в работе 1897 года [35] сообщил о новой форме катодного разряда. Однако некоторые другие работы (см., например, [36,37]), выполненные задолго до исследований Вуда, сообщают об аналогичных наблюдениях, например, работы Винклера (J. H. Winkler) 1744 года [38]. Теоретическое объяснение явления автоэлектронной эмиссии на основе туннельного эффекта было предложено Фаулером и Нордгеймом (R. H. Fowler, L. Nordheim) в 1928 году [39]. Хорошее соответствие теории и экспериментальных данных по автоэлектронной эмиссии из металлов сыграло важную роль как в обосновании механизма самого явления туннелирования электронов, так и в подтверждении применимости зонной теории и, в частности, статистики Ферми-Дирака к электронам в металле [36]. В настоящее время теория автоэлектронной эмиссии продолжает уточняться и развиваться в связи с созданием новых разновидностей автоэлектронных эмиттеров и появлением новых экспериментальных данных. Явлению автоэлектронной эмиссии посвящено достаточно большое число монографий и обзоров (см, например, [4,40-45]). Ниже в данной главе

представлены основные сведения по теории автоэлектронной эмиссии из металлов и наноразмерных эмиттеров, а также описаны общие подходы к экспериментальному исследованию эмиссии электронов.

§1.1. Основные сведения по теории автоэлектронной эмиссии

Прежде всего рассмотрим основные сведения по теории автоэлектронной эмиссии из металлов, а также основные подходы, используемые при теоретическом описании автоэлектронных эмиттеров нанометровых размеров.

1.1.1. Основные положения теории автоэлектронной эмиссии из металлов

Автоэлектронная эмиссия из металлов может быть достаточно точно описана в рамках теории Фаулера–Нордгейма (см., например, [40,41]), в которой рассматривается задача о туннелировании электрона через потенциальный барьер, формируемый в результате приложения к поверхности металла сильного электрического поля. Энергетическая диаграмма, иллюстрирующая процесс туннелирования, показана на Рис. 1.1. В простейшем случае в теории рассматривается одномерная задача, то есть поверхность металла считается плоской. Потенциальная энергия электрона при этом имеет вид

$$U_x(E) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{4x} - eEx, \quad (1.1)$$

где x – расстояние от поверхности металла, e – заряд электрона, ϵ_0 – электрическая постоянная, E – напряженность внешнего электрического поля. Первый член в формуле (1.1) описывает действие поляризационных сил, удерживающих электрон в металле, а второй член связан с воздействием на электрон внешнего электрического поля. Электроны внутри металла описываются с помощью модели свободных электронов Зоммерфельда и подчиняются статистике Ферми–Дирака, согласно которой распределение электронов по энергиям подчиняется выражению

$$f(\epsilon) = \frac{1}{1 + e^{\epsilon/(kT)}}, \quad (1.2)$$

где ϵ – кинетическая энергия электрона относительно уровня Ферми, T – абсолютная температура, k – постоянная Больцмана.

Плотность тока эмитированных с поверхности металла электронов может быть записана в виде

$$j = e \int_0^{\infty} n(\varepsilon_x) D(\varepsilon_x, E) d\varepsilon_x, \quad (1.3)$$

где $\varepsilon_x = p_x^2/2m$ – часть кинетической энергии электрона, связанная с проекцией импульса на ось x ; $n(\varepsilon_x)$ – количество электронов с энергией в диапазоне от ε_x до $\varepsilon_x+d\varepsilon_x$, падающих в единицу времени на единицу площади поверхности барьера, которое определяется функцией Ферми (1.2); $D(\varepsilon_x, E)$ – вероятность туннелирования электрона сквозь потенциальный барьер (прозрачность барьера); m – масса электрона.

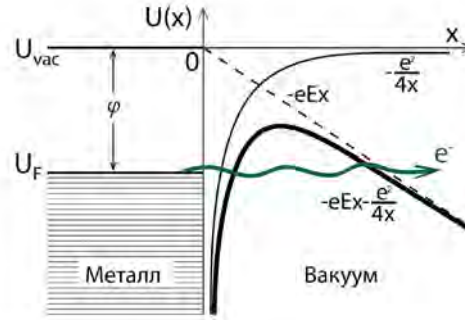


Рис. 1.1. Энергетическая диаграмма, иллюстрирующая зависимость потенциальной энергии $U(x)$ для электрона, находящегося на расстоянии x от поверхности раздела металл-вакуум. Стрелкой схематически показан процесс туннелирования электрона сквозь потенциальный барьер. U_F – уровень Ферми, U_{vac} – уровень энергии покоящегося электрона в вакууме в отсутствие электрического поля, φ – работа выхода.

Прозрачность барьера вычисляется в результате решения уравнения Шредингера с потенциальной энергией, задаваемой формулой (1.1):

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + (\varepsilon_x - U_x(E))\psi = 0. \quad (1.4)$$

Решение уравнения (1.4) и вычисление прозрачности барьера может быть выполнено в рамках квазиклассического приближения методом Вентцеля-Крамерса-Бриллюэна (ВКБ) [40]. В результате интегрирование формулы (1.3) при нулевой температуре ($T = 0$ К) приводит к следующему выражению для тока автоэлектронной эмиссии:

$$j(E) = A \frac{E^2}{\varphi t^2(y)} \exp\left(-B \frac{\varphi^{3/2}}{E} v(y)\right). \quad (1.5)$$

Здесь $A \approx 1,541 \times 10^{-6} \text{ А эВ В}^{-2}$, $B \approx 6,831 \text{ эВ}^{3/2} \text{ В нм}^{-1}$, $t^2(y)$ и $v(y)$ – функции аргумента $y = C \sqrt{E}/\varphi$, где $C \approx 1,2 \text{ эВ (В/нм)}^{-1/2}$ [40]. Графики функций t^2 и v в зависимости от напряженности поля E , а также типичная зависимость $j(E)$ показаны на Рис. 1.2а-в. Видно, что функция $t(y)$ близка к единице, а функция $v(y)$ приблизительно линейно убывает с увеличением напряженности поля E .

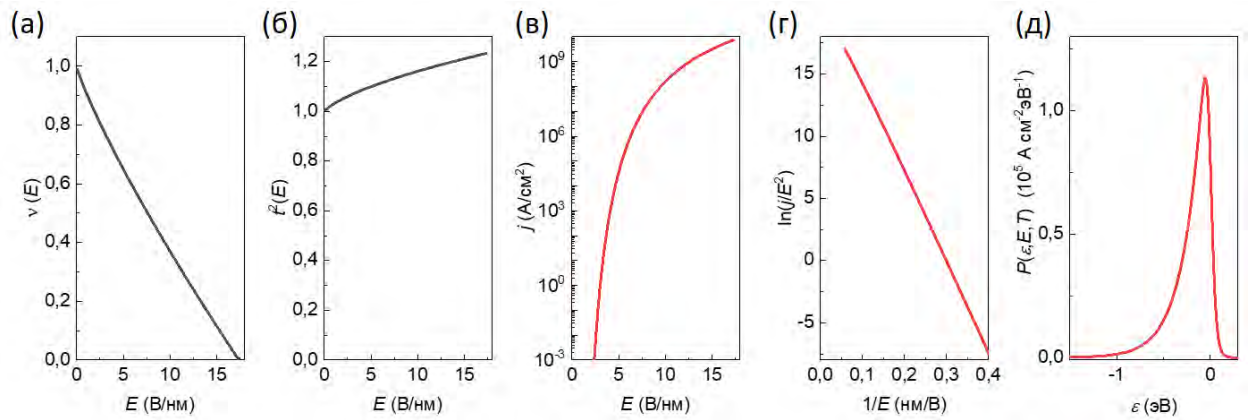


Рис. 1.2. (а, б) Графики функций $\nu(E)$ и $t^2(E)$, входящих в формулу Фаулера-Нордгейма (1.5). (в) Зависимость $j(E)$, рассчитанная по формуле (1.5). (г) Зависимость $j(E)$ в координатах Фаулера-Нордгейма. (д) Распределение эмитированных электронов по полным энергиям при $T = 300$ К. Вычисления проводились при значении работы выхода $\phi = 5$ эВ.

В литературе выражение для тока (1.5) получило название формулы Фаулера–Нордгейма. Данная формула с достаточно хорошей точностью описывает экспериментальные вольтамперные характеристики, получаемые для металлических эмиттеров. При анализе экспериментальных данных удобно представлять зависимость плотности тока от напряженности поля в так называемых координатах Фаулера–Нордгейма, а именно как зависимость величины $\ln(j/E^2)$ от $1/E$. В этих координатах зависимость, даваемая формулой (1.5), имеет вид близкий к линейному, как показано на Рис. 1.2г. Параметры линейной зависимости, то есть угол наклона и точки пересечения с осями, определяются параметрами модели (работа выхода, площадь эмитирующей поверхности и др.), которые могут быть определены в результате аппроксимации экспериментальных данных.

При ненулевой температуре эмиттера дополнительный вклад в эмиссионный ток дают электроны, находящиеся выше уровня Ферми, и в этом случае необходимо учитывать распределение электронов по энергиям внутри металла, определяемое функцией Ферми (1.2). Интегрирование формулы (1.3) в этом случае приводит к следующему выражению для распределения электронов по энергиям [46]

$$P(\varepsilon, E, T) = \frac{j_0(E)}{d(E)} \frac{e^{\varepsilon/d(E)}}{1 + e^{\varepsilon/(kT)}}, \quad (1.6)$$

где $d(E) \approx 0,0976 E \phi^{-1/2} t^{-1}(\gamma)$ [эВ], при использовании размерности ϕ в [эВ] и E в [В/нм]; ε – кинетическая энергия электрона в металле относительно энергии Ферми; $j_0(E)$ – плотность тока эмиссии при $T = 0$ К, определяемая формулой (1.5).

Формула (1.6) дает распределение эмитированных электронов по полным энергиям, то есть энергетический спектр электронов. Зависимость определяется произведением

члена $e^{\varepsilon/d(E)}$, который связан с экспоненциальным характером роста вероятности туннелирования с увеличением энергии, и функции Ферми (1.2), характеризующей распределение электронов по энергиям внутри металла.

Интегрирование формулы (1.6) по всем возможным значениям энергий электронов приводит к следующему приближенному выражению для плотности тока в общем случае ненулевой абсолютной температуры [47]

$$j(E, T) = j_0(E) \frac{\pi p(E, T)}{\sin(\pi p(E, T))}, \quad (1.7)$$

где $p(E, T) = kT/d(E)$. Формулы (1.6) и (1.7) справедливы при значениях параметра $p < 0,7$, то есть при относительно низких температурах, не превышающих ~ 2000 К [45,47]. При небольших значениях p , то есть при низкой температуре и высоком поле, выражение $\pi p/\sin(\pi p)$ близко к единице и формула (1.7) переходит в формулу Фаулера-Нордгейма (1.5).

Для создания напряженности поля, необходимой для наблюдения автоэлектронной эмиссии, на практике эмиттер обычно изготавливают в виде иглы, на острие которой происходит усиление внешнего электрического поля [40]. Количественно данный эффект принято характеризовать коэффициентом усиления поля $\beta = E/E_0$, где E_0 – напряженность электрического поля в отсутствии иглы, E – напряженность поля вблизи острия иглы. В случае, когда игла с радиусом окончания r и длиной h расположена на одной из обкладок плоского конденсатора с межэлектродным расстоянием d , коэффициент усиления поля по порядку величины равен аспектному отношению (то есть отношению высоты эмиттера к его радиусу) [48]

$$\beta \approx \frac{h}{r}, \quad (1.8)$$

при условии, что $d \gg h \gg r$.

В случае, когда катод представляет собой иглу, с радиусом окончания r , расположенную в центре полусферического анода с радиусом $R \gg r$, то напряженность поля вблизи острия иглы может быть определена с помощью следующей формулы [43]:

$$E \approx \frac{V}{kr}, \quad (1.9)$$

где V – приложенное между катодом и анодом напряжение, k – параметр, зависящий от конкретной формы иглы и обычно имеющий значение около 5. Согласно этой формуле, например, для создания напряженности поля 3 В/нм, необходимой для возникновения заметного автоэмиссионного тока, при напряжении $V = 1$ кВ радиус эмиттера должен составлять $r \approx 100$ нм.

1.2.1. Особенности теоретического описания наноразмерных автоэлектронных эмиттеров

Теория Фаулера-Нордгейма, разработанная в одномерном приближении для плоской поверхности, достаточно хорошо (по порядку величины) описывает экспериментальные данные автоэлектронной эмиссии для металлических эмиттеров в виде острия, при условии, что его радиус кривизны составляет более 100 нм [41]. Как было указано выше (см. формулу (1.3)), в соответствии с данной теорией плотность тока автоэлектронной эмиссии определяется произведением прозрачности барьера D и плотности электронного потока n , падающего на потенциальный барьер изнутри объема эмиттера. При значениях радиуса эмиттера менее 10 нм ряд предположений, на которых строится теория, нарушается и пользоваться традиционными выражениями для n и D при интерпретации экспериментальных данных оказывается некорректно.

Если радиус кривизны эмиттера сравним с шириной потенциального барьера, то одномерное приближение (формула (1.1)), используемое для определения прозрачности D , становится неприменимо, и необходимо учитывать точную трехмерную форму потенциального барьера. Впервые, такая задача была рассмотрена в работах Симмонса (J. Simmons) [49,50], в которых был предложен метод вычисления прозрачности для барьера произвольной формы. В приложении к автоэлектронной эмиссии из наноразмерных катодов данный вопрос достаточно подробно был рассмотрен в работах [51-55]. В частности, в работах [53,54] было проведено вычисление тока эмиссии в рамках квазиклассического приближения методом ВКБ. Было показано, что для эмиттера с нанометровым радиусом кривизны необходимо пользоваться модифицированной формулой Фаулера-Нордгейма с дополнительным членом в показателе экспоненты квадратичным по полю:

$$j(E) = aE^2 \exp\left(-\frac{b}{E} - \frac{c}{E^2}\right), \quad (1.10)$$

где a, b, c – параметры, зависящие от работы выхода и геометрии эмиттера. Однако, необходимо отметить, что метод ВКБ, строго говоря, неприменим при высоких значениях прозрачности, которые характерны для наноразмерных эмиттеров. Более точный подход требует непосредственного решения уравнения Шредингера с помощью численных методов. Такой расчет был проведен, например, в работе [56]. Была рассмотрена задача туннелирования электрона сквозь барьер для эмиттеров с различным радиусом кривизны, как показано на Рис. 1.3а. Согласно результатам расчетов, для наноразмерных эмиттеров потенциальная энергия электрона нелинейно спадает с расстоянием, приблизительно как $\sim 1/x$, то есть аналогично случаю сферической поверхности. Это приводит к тому, что при

фиксированном значении напряженности поля ширина барьера на уровне Ферми заметно увеличивается с уменьшением радиуса эмиттера. Поэтому плотность тока для наноразмерного эмиттера должна быть существенно меньше, чем для случая эмиссии с плоской поверхности. Численное решение уравнение Шредингера показывает, что снижение в плотности тока может достигать нескольких порядков для эмиттеров с радиусом менее 10 нм, причем эффект оказывается сильнее в области меньших значений поля (Рис. 1.3б).

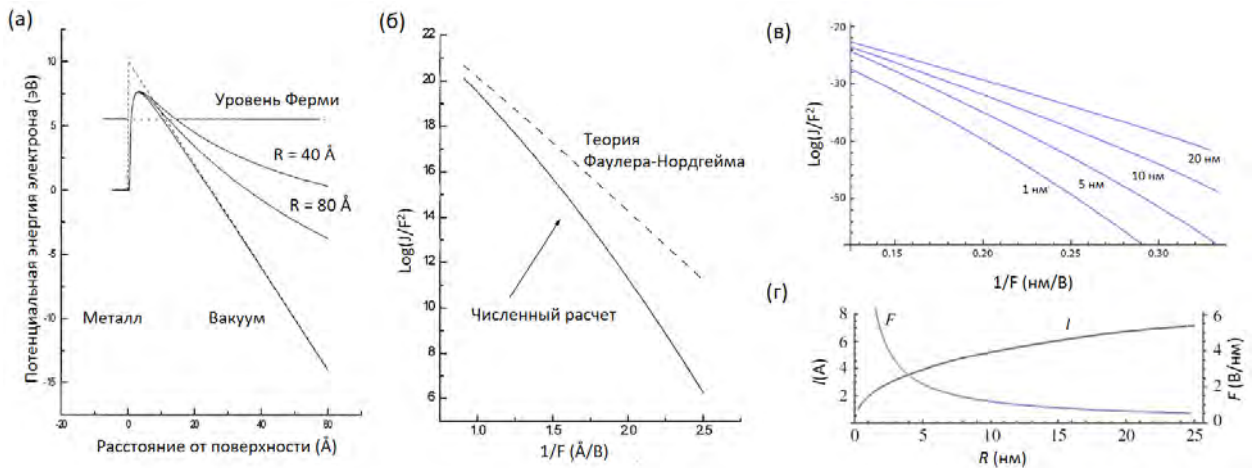


Рис. 1.3. (а) Влияние радиуса эмиттера R на форму потенциального барьера [56]. (б) Зависимость плотности тока от напряженности поля в координатах Фаулера-Нордгейма для эмиттера с радиусом 4 нм, рассчитанная в рамках одномерного приближения и с учетом точной формы потенциального барьера [56]. (в) Зависимости плотности тока от напряженности поля в координатах Фаулера-Нордгейма для эмиттеров с различным радиусом, рассчитанные с учетом квантового размерного эффекта [57]. (г) Зависимость потока электронов I , налетающих на потенциальный барьер, и напряженности электрического поля F на окончании эмиттера от его радиуса [58].

Уменьшение радиуса эмиттера до нескольких нанометров может оказывать существенное влияние не только на величину вероятности туннелирования электронов D , но и на плотность потока электронов, налетающих на потенциальный барьер внутри объема эмиттера n . В случае, когда размеры эмиттера оказываются сравнимы с длиной волны де Бройля в металле (порядка 0,5 нм), одномерное приближение, в рамках которого электроны рассматриваются как плоские волны, оказывается неприменимо, и в этом случае необходимо учитывать явление локализации электронов внутри эмиттера, связанное с квантовым размерным эффектом. Влияние локализации на автоэлектронную эмиссию было рассмотрено сравнительно недавно в работах [57-60]. Решая уравнение Шредингера для эмиттера в форме параболоида вращения, было показано, что при радиусе кривизны вершины менее 5 нм, основной вклад в поток налетающих на барьер электронов вносит только одна собственная мода эмиттера, в результате чего плотность эмиссионного тока

значительно снижается по сравнению со случаем плоского эмиттера [57,58] (Рис. 1.3в). На Рис. 1.3г показана рассчитанная зависимость величины потока электронов, налетающих на барьер, и зависимость напряженности электрического поля на поверхности эмиттера (при постоянном напряжении) от радиуса эмиттера. Видно, что по мере уменьшения радиуса напряженность поля увеличивается (за счет увеличения коэффициента усиления поля), то есть увеличивается вероятность туннелирования. В то же время уменьшение радиуса приводит к существенному снижению потока электронов изнутри эмиттера за счет эффекта локализации электронов. Эти зависимости показывают, что неограниченное уменьшение радиуса эмиттера не приводит к неограниченному росту плотности автоэмиссионного тока, и существует некоторое оптимальное значение радиуса эмиттера, при котором общий ток, создаваемый наноразмерным эмиттером, будет максимален.

Таким образом, теоретическое рассмотрение автоэлектронной эмиссии из наноразмерных эмиттеров показывает, что при размерах эмиттера, сравнимых с длиной волны де Бройля в его объеме, а также с характерной шириной потенциального барьера вблизи его поверхности, значения плотности тока, получаемые в рамках традиционной теории Фаулера-Нордгейма, оказываются завышенными по сравнению с численными расчетами, которые учитывают точный вид потенциального барьера и эффект размерного квантования. Также для наноразмерных эмиттеров могут играть существенную роль и другие эффекты, включая появление особенностей в плотности состояний [61,62], изменение характера резистивного нагрева эмиттера [63], снижение влияния пространственного заряда [64], а также возникновение различных «низковольтных» механизмов эмиссии электронов, связываемых с эффектом размерного квантования и термоэлектрическими эффектами [65-67]. В случае, когда радиус эмиттера оказывается сравним с межатомным расстоянием, более строгое теоретическое рассмотрение должно строиться на решении задачи туннелирования с учетом конкретной атомной структуры эмиттера. Для этого проводятся расчеты из первых принципов, например, методами теории функционала плотности [62]. При этом из-за достаточно большого числа атомов в исследуемых на практике эмиттерах, такие расчеты могут быть проведены либо для небольших атомных кластеров, либо с использованием различных приближений, в результате чего выводы таких модельных экспериментов, как правило, носят частный характер.

§1.2. Общие подходы к экспериментальному исследованию автоэлектронной эмиссии

В данном параграфе представлено общее описание установок и подходов, традиционно используемых для экспериментального исследования автоэлектронной эмиссии. Более детальные описания практического применения конкретных методик будут даны в соответствующих разделах работы.

Для проведения автоэмиссионных исследований, представленных в данной работе, использовались различные вакуумные установки, основными элементами которых являлись откачной вакуумный пост и вакуумная камера, в которой производились измерения (измерительная ячейка). Для контроля условий эксперимента установки также оборудовались датчиками давления и температуры, масс-спектрометром и другими устройствами.

Использованные в работе установки можно разделить на два основных типа по достигаемому в них уровню вакуума: высоковакуумные, с предельным давлением до 10^{-7} Торр, и сверхвысоковакуумные с предельным давлением до 10^{-10} Торр. В ряде исследований измерения проводились при давлении остаточных газов значительно выше предельного вплоть до 10^{-1} Торр. Поддержание постоянного давления в ходе проведения таких экспериментов обеспечивалось контролем скорости откачки, который осуществляется с помощью изменения площади сечения вакуумного клапана между вакуумным постом и измерительной ячейкой.

В случае высоковакуумных установок откачка производилась вакуумным постом на базе турбомолекулярного насоса. Предварительного нагрева стенок вакуумной камеры не производилось, поэтому существенное влияние на автоэлектронную эмиссию могли оказывать пары воды и другие остаточные газы [68]. В ряде экспериментов производился нагрев исследуемого автокатода непосредственно в процессе измерения автоэлектронной эмиссии из него. Также при исследовании высоких автоэмиссионных токов часто происходил заметный нагрев анода, на котором выделялась кинетическая энергия эмитированных электронов. В этих случаях при достаточно сильном увеличении температуры, также происходило изменение линейных размеров электродов и других элементов системы, что учитывалось при анализе экспериментальных данных.

В случае установок, обеспечивающих измерения при сверхвысоком вакууме, откачка производилась комбинацией турбомолекулярного и магниторазрядного насоса. Для достижения сверхвысокого вакуума стенки вакуумной камеры прогревались в течение нескольких часов при температуре 120-150°C. В таких экспериментах возможное влияние

остаточных газов на автоэмиссионные свойства автокатодов заметно снижалось по сравнению со случаем высоковакуумных установок.

Экспериментальное исследование образцов автокатодов заключалось в измерении автоэмиссионного тока и энергетических спектров эмитированных электронов в зависимости от создаваемой на их поверхности напряженности поля, а также при изменении других экспериментальных параметров. Для создания электрического поля на поверхности образцов использовались аноды различной формы и конструкции. Две основные экспериментальные методики измерения автоэмиссионного тока схематически представлены на Рис. 1.4.

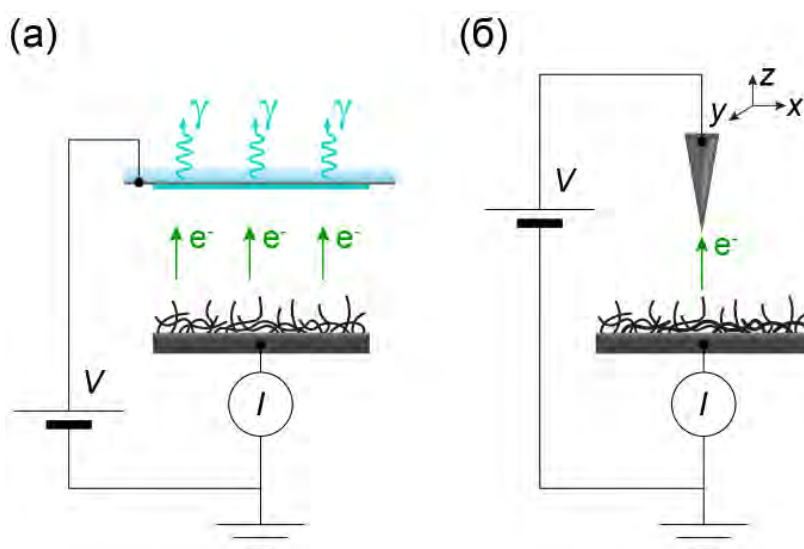


Рис. 1.4. Схематическое изображение методик измерения автоэмиссионного тока. (а) Методика с использованием анода макроскопических размеров. (б) Методика со сканирующим анодом в виде металлической иглы.

Одна из методик заключается в использовании анода макроскопических размеров, который располагается на относительно большом (макроскопическом) расстоянии от поверхности катода (Рис. 1.4а). Форма, размеры и материал анода подбирались в зависимости от конкретной цели эксперимента. В частности, для исследования пространственного распределения эмитируемых электронов использовался плоский анод в виде стеклянной пластины, покрытой прозрачным электропроводящим слоем оксида индия-олова (ИТО, от английского indium tin oxide), поверх которого был нанесен слой катодолюминофора. Эмитированные электроны бомбардируют анод и вызывают свечение катодолюминофора, при этом за счет собственной проводимости пленка ИТО обеспечивает транспорт электронов по поверхности анода. В предположении прямолинейности траекторий электронов,двигающихся от катода к аноду, изображение, формируемое на флуоресцирующем экране (так называемая «эмиссионная картина»), представляет собой проекцию распределения центров эмиссии электронов по поверхности автокатода. При

использовании эмиттера в виде отдельной иглы возможно получение увеличенного эмиссионного изображения его острия, что позволяет исследовать его поверхностные свойства с высоким разрешением. Такой способ наблюдения автоэлектронной эмиссии, предложенный Мюллером (E. Müller) в 1936 году, стал одной из первых методик, позволивших исследовать на атомном уровне процессы адсорбции/десорбции, поверхностной диффузии, эпитаксии и др. [40,44]. Необходимо отметить, что визуализация распределения эмиссионных центров с помощью флуоресцирующего анода является особенно важной и необходимой для корректного определения плотности тока эмиссии для многоэмиттерных катодов большой площади.

Другая методика заключалась в использовании анода в виде вольфрамовой иглы, которая могла перемещаться в трех взаимно перпендикулярных направлениях с высокой точностью (Рис. 1.4б). Расстояние между острием иглы и поверхностью катода типично составляло порядка 1 мкм. В этом случае при приложении напряжения к игле автоэмиссионный ток возникает из области катода, находящейся непосредственно под острием иглы. При сканировании иглой вдоль поверхности катода и одновременном измерении автоэмиссионного тока возможно получение двумерных карт распределения автоэмиссионных характеристик. Карта автоэмиссионного тока $I(x, y)$, в частности, может быть получена в результате сканирования при фиксированных значениях напряжения V и расстояния анод-катод Δz . В другом варианте измерений карта $V(x, y)$ регистрировалась при фиксированных значениях расстояния Δz и тока I . В этом случае значение тока поддерживалось постоянным с помощью метода обратной связи [69], который заключался в последовательном приближении тока к заданной величине с помощью варьирования напряжения по определенному алгоритму. Аналогичным образом измерялись карты $z(x, y)$ при фиксированных значениях V и I с использованием обратной связи по координате z .

В англоязычной литературе данная методика исследования автоэмиссионных свойств пленочных автокатодов с помощью иглы-анода получила название scanning anode field emission microscopy (SAFEM), то есть сканирующая анодная автоэмиссионная микроскопия [70,71]. Первый сканирующий автоэмиссионный микроскоп, который получил название топографайнер (от английского topografiner), был разработан Янгом (R. Young) в 1971 году [72]. Позднее Бинниг и Рорер (G. Binnig, H. Rohrer), используя аналогичный принцип, создали сканирующий туннельный микроскоп, в котором измерялся не автоэмиссионный, а туннельный ток, возникающий при уменьшении расстояния между катодом и анодом до нескольких ангстрем.

Распределение эмитированных электронов по энергиям (энергетический спектр электронов) исследовалось на установках, оснащенных полусферическим анализатором

энергии электронов, либо системой управляющих сеток, используемых для измерений методом задерживающего потенциала. Подробное описание двух установок, использованных в работе, в которых реализованы эти две методики, представлены в статьях [73,74].

В методе задерживающего потенциала на сетку-анализатор, расположенную перпендикулярно пучку эмитированных электронов между катодом и анодом (коллектором), подается тормозящий (задерживающий) электроны потенциал. На коллектор попадают только те электроны, энергия которых позволяет преодолеть задерживающий потенциальный барьер. Измеряется зависимость тока коллектора от величины задерживающего потенциала. Энергетический спектр электронов дается первой производной получаемой зависимости [75].

Установки, оснащенные полусферическими анализаторами энергии электронов, позволяют получать спектры с высоким разрешением. Полусферический анализатор электронов содержит две концентрические полусферические поверхности, между которыми прикладывается постоянное напряжение. На входе и выходе анализатора располагаются входная и выходная щели. Эмитированные электроны проходя через входную щель отклоняются в электрическом поле, причем при определенном значении их энергии они могут пройти и через выходную щель, после которой расположен коллектор, используемый для измерения тока прошедших электронов. Энергетический спектр измеряется с помощью плавного изменения разности потенциалов между полусферическими поверхностями, либо между входной и выходной щелями анализатора [45]. Важно отметить, что при экспериментальном исследовании спектров из точечных источников с помощью анализаторов энергии электронов производится измерение именно полной энергии электронов, а не ее нормальной составляющей. Это связано с тем, что в результате закона сохранения момента импульса, тангенциальная составляющая энергии электронов при движении электрона от эмиттера ко входной щели анализатора практически полностью переходит в нормальную составляющую, которая и измеряется анализатором [76,77].

§1.3. Выводы по главе 1

В данной главе проведено обобщение основных литературных сведений, касающихся 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. 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 катодолюминофора, 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.

Глава 2. Автоэлектронная эмиссия из графена и углеродных нанотрубок

Начиная с 1990-х годов, большое внимание в области создания и исследования свойств холодных катодов уделяется изучению автоэлектронной эмиссии из различных углеродных материалов, и, в частности, из наноразмерных углеродных структур [3,6,7]. Углерод в конденсированном виде может существовать в виде различных аллотропных модификаций благодаря способности к образованию межатомных связей с различным типом гибридизации s- и p-электронных орбиталей. В число аллотропных форм углерода принято включать алмаз, графит, лонсдейлит, карбин, а также наноразмерные структуры, такие как фуллерены, нанотрубки, графен и др. С точки зрения исследования автоэлектронной эмиссии особый интерес представляют углеродные наноструктуры с высоким аспектным отношением, которые позволяют создавать на их поверхности сильное электрическое поле при относительно низких прикладываемых напряжениях. К таким структурам относятся графен и углеродные нанотрубки, а также разнообразные «родственные» им образования, такие как углеродные наностенки, наноконусы, нанорожки и пр. [78]. Атомы в данных структурах находятся преимущественно в состоянии sp^2 -гибридизации. Каждый атом углерода связан с тремя ближайшими атомами посредством трех сильных ковалентных σ -связей, лежащих в одной плоскости. Четвертая π -связь значительно слабее и образуется с помощью оставшихся негибридизованными орбиталей, ориентированных перпендикулярно этой плоскости. Такое строение определяет выдающиеся автоэмиссионные свойства графена и углеродных нанотрубок. С одной стороны, σ -связи обеспечивают их высокую механическую прочность, низкий коэффициент поверхностной диффузии и устойчивость к ионной бомбардировке. С другой стороны, относительно слабо связанные π -электроны имеют высокую подвижность, обеспечивают низкое удельное сопротивление и слабый резистивный нагрев при прохождении тока. Благодаря комбинации этих свойств, автоэмиссионные катоды на основе углеродных нанотрубок и графена демонстрируют высокую стабильность и высокую плотность автоэмиссионного тока. Поэтому исследование холодных катодов на основе графена и углеродных нанотрубок представляет не только научный, но также и высокий практический интерес, связанный с возможностью создания на их основе источников электронов для различных электровакуумных устройств.

В данной главе рассмотрены основные литературные сведения по автоэлектронной эмиссии из графена и углеродных нанотрубок, а также представлены результаты оригинальных исследований, опубликованные в статьях [A1-A4] из списка публикаций по теме диссертации. В первом параграфе представлены результаты исследования автокатодов

на основе графеновых пленок большой площади, а во втором параграфе результаты исследования автоэлектронной эмиссии из одностенных углеродных нанотрубок и родственных структур.

§2.1. Особенности автоэмиссионных свойств графена

Графен представляет собой двумерный кристалл, атомы которого образуют гексагональную решетку в виде «пчелиных сот» (Рис. 2.1а). Электронные свойства графена были исследованы теоретически еще в 1947 году Уоллесом (P.R. Wallace) [79], который показал, что дисперсия электронов в графене вблизи уровня Ферми является линейной, при этом валентная зона и зона проводимости соприкасаются в точках К и К', соответствующих максимальному значению волнового вектора в первой зоне Бриллюэна (Рис. 2.1б). Благодаря своей уникальной атомной и электронной структуре, графен проявляет ряд отличительных электронных свойств, включая амбиполярный эффект поля, рекордные значения подвижности носителей заряда, баллистический транспорт, квантовый эффект Холла и другие [80]. Особое внимание к изучению графена было привлечено после публикации в 2004 году экспериментального исследования его электронных свойств [81], выполненных группой ученых под руководством А. Гейма и К. Новоселова из университета Манчестера (Великобритания). Последующие обширные исследования свойств графена оказали значительное влияние на различные области физики от нанoeлектроники до квантовой электродинамики [82].

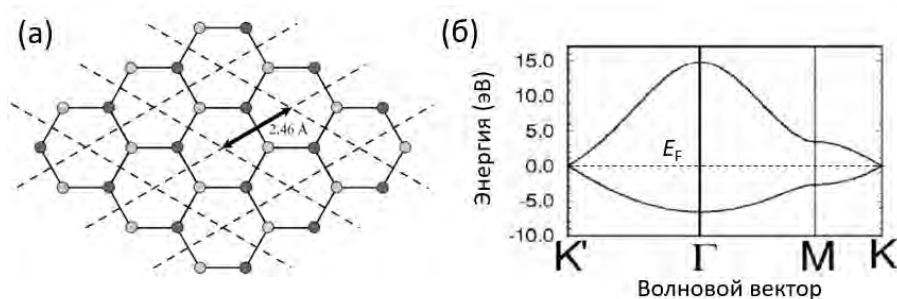


Рис. 2.1. (а) Схематическое изображение кристаллической решетки графена. (б) Дисперсионная зависимость для электронов в графене в первой зоне Бриллюэна [82].

Первые исследования автоэлектронной эмиссии из графена были проведены вскоре после появления пионерских работ, показавших возможность его относительно простого экспериментального получения. Графен обладает комбинацией уникальных электронных, оптических и механических свойств, которые делают его привлекательным для применения в качестве автоэлектронного эмиттера. Прежде всего, толщина в один атом обеспечивает наименьший возможный радиус кривизны эмиттера и позволяет получить высокое

усиление электрического поля на краю графеновой пленки. Кроме этого, графен обладает высокой электро- и теплопроводностью, механической прочностью и химической инертностью, что вместе с высоким коэффициентом усиления поля обеспечивает возможность получения стабильной эмиссии электронов. Ниже проводится краткое рассмотрение основных теоретических и экспериментальных работ, посвященных электронной эмиссии из графена.

К настоящему времени проведено достаточно много теоретических исследований автоэлектронной эмиссии из графена (см., например, обзоры [7,83]). В литературе рассматривается несколько различных подходов к описанию графена, которые учитывают различные особенности его атомного и электронного строения.

Исследования, использующие классическую теорию Фаулера-Нордгейма [7,84,85], позволяют оценить значение коэффициента усиления поля для графенового эмиттера. При таком подходе графеновый лист представляется в виде проводящего прямоугольного параллелепипеда с толщиной порядка межплоскостного расстояния в графите, которое составляет 0,34 нм (Рис. 2.2а). Расчеты показывают (см. Рис. 2.2б), что коэффициент усиления на верхней кромке такого эмиттера заметно ниже, чем в случае цилиндрического эмиттера (модель углеродной нанотрубки) с такой же высотой и толщиной. Однако очевидно, что в эксперименте для эмиттера в виде графенового листа, расположенного вертикально на подложке (Рис. 2.2а), усиление поля будет максимально на его углах либо на неровностях его кромки, которые всегда присутствуют в реальных образцах. Так, расчеты усиления поля на углах графеновой чешуйки показывают пятикратное увеличение напряженности поля по сравнению со средним значением на ее кромке [85].

Модификация теории Фаулера-Нордгейма для случая графена, которая учитывает особенности его электронной структуры, проводилась в работах [86-88]. Учет квантового размерного эффекта, связанного с одноатомной толщиной графена, а также учет искривления потенциального барьера, связанного с малым радиусом кривизны на краю графенового листа, показывает [86], что зависимость плотности тока j от напряженности поля E в этом случае имеет вид $\ln(j/E^3) \sim 1/E^2$, который качественно отличается от закона Фаулера-Нордгейма $\ln(j/E^2) \sim 1/E$, полученного для плоской металлической поверхности. Теоретическое рассмотрение, учитывающее специфическую зонную структуру графена и эффект проникновения электрического поля, проведенное в работах [87,88], также свидетельствует о том, что зависимость $j(E)$ должна отличаться от закона Фаулера-Нордгейма (Рис. 2.2в), и, кроме этого, предсказывает наличие дополнительных пиков в распределении эмитированных электронов по энергиям.

Влияние атомной структуры края графена на автоэлектронную эмиссию было исследовано с помощью расчетов из первых принципов методами теории функционала плотности [89-94]. Данные исследования показали, что локальное значение работы выхода электрона и эмиссионный ток могут сильно различаться на краях графена с различным типом структуры [89-91] (например, типа «зигзаг» или «кресло»), при наличии оборванных связей и их пассивации водородом или другими элементами [92-95] (см., например, Рис. 2.2г).

Необходимо также отметить ряд теоретических работ, учитывающих и другие эффекты, которые могут иметь место при автоэлектронной эмиссии из графена, а именно туннелирование Клейна [96], когерентную [97] и спин-поляризованную [7] эмиссию электронов.

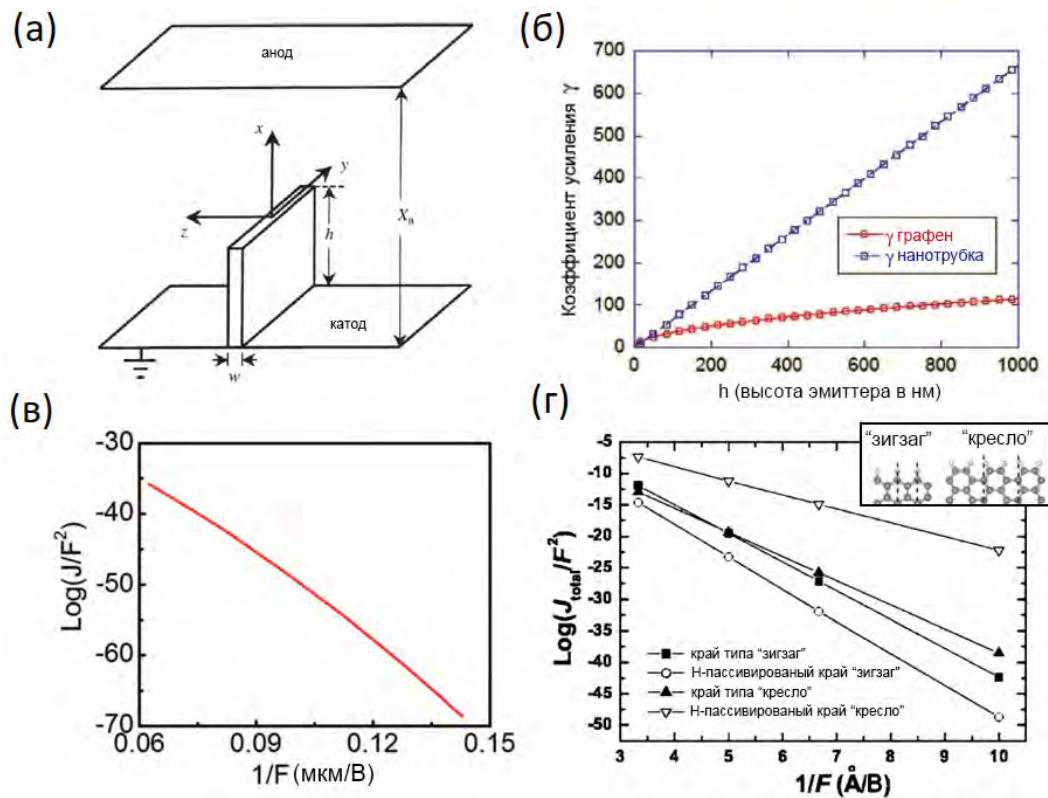


Рис. 2.2. (а) Модель графена в виде прямоугольного параллелепипеда, расположенного на одной из обкладок плоского конденсатора [86]. (б) Сравнение величины коэффициента усиления поля для графена и углеродной нанотрубки [7]. (в) Вольтамперная характеристика графена в координатах Фаулера-Нордгейма, рассчитанная в работе [88]. (г) Вольтамперная характеристика края графена с различной структурой, рассчитанная из первых принципов [91].

Экспериментальные работы по исследованию автоэлектронной эмиссии из графена достаточно подробно рассмотрены в обзорах [7,98-101]. Значительная часть работ в этой области выполнена с использованием автокатодов в виде массивов большого числа

микроразмерных графеновых чешуек (преимущественно состоящих из нескольких слоев графена), которые расположены на плоской подложке, как схематически показано на Рис. 2.3а. Свойства таких «многоэмиттерных» графеновых катодов подробно описаны в следующей главе. Ниже будут рассмотрены основные работы, в которых исследуется особенности автоэлектронной эмиссии из отдельных чешуек однослойного графена.

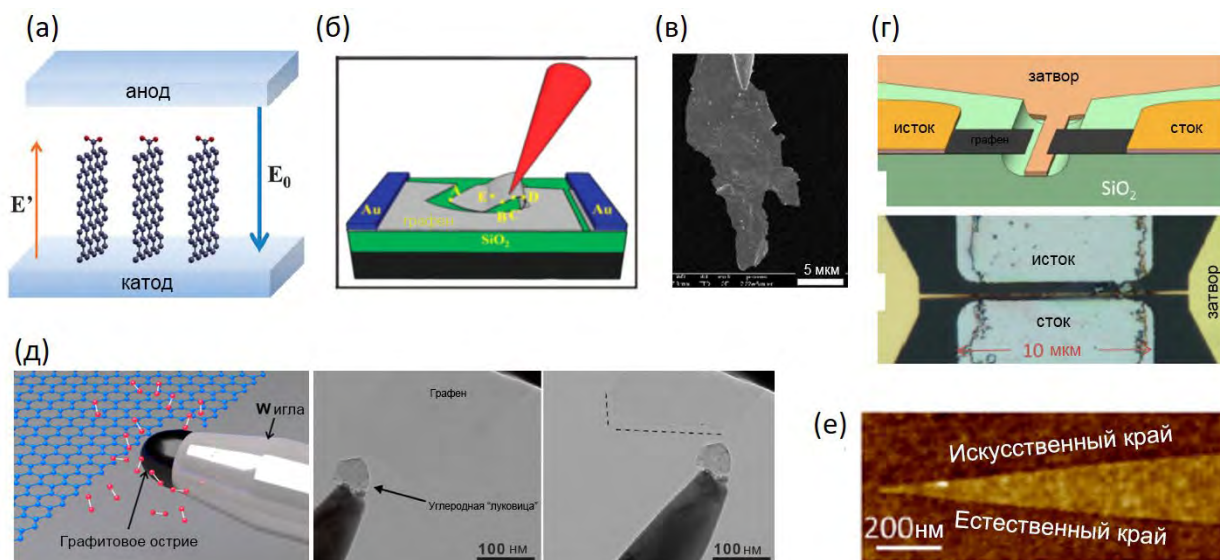


Рис. 2.3. (а) Схематическое изображение эксперимента с холодным катодом на основе массива вертикально расположенных графеновых чешуек [102]. (б) Схема эксперимента по исследованию автоэлектронной эмиссии из края графеновой пленки на подложке [103]. (в) Пример РЭМ-изображения образца автоэлектронного эмиттера в виде графеновой чешуйки, закрепленной на металлической игле [104]. (г) Схема и оптическое изображение планарного эмиссионного устройства на основе графена [105]. (д) Схема и ПЭМ-изображения процесса локальной модификации края графеновой пленки [106]. (е) Изображение графеновой структуры треугольной формы, сформированной с помощью методики локального окисления [107]. Изображение получено с помощью атомно-силового микроскопа.

В одной из первых экспериментальных работ [103], проводилось исследование графеновой пленки, расположенной на подложке. Микроманипулятор в виде металлической иглы приводился в контакт с графеновой пленкой и затем смещался так, чтобы в результате происходило отслаивание части пленки от подложки (Рис. 2.3б). После этого та же игла манипулятора использовалась для локального исследования эмиссии электронов из образовавшегося свободного края графена. Было обнаружено, что вольтамперная характеристика в координатах Фаулера-Нордгейма имеет нелинейный вид, который был объяснен эффектами размерного квантования. Однако альтернативное объяснение нелинейности вольтамперной кривой на основе предположения о

механическом изгибе края графена под действием пондеромоторных сил не было принято во внимание авторами работы.

В экспериментальных работах [104,108-110] были использованы эмиттеры в виде графеновой чешуйки, закрепленной на металлической игле (Рис. 2.3в). При исследовании таких образцов критически важным является очистка их поверхности от адсорбированных молекул, которые могут оказывать существенное влияние на их автоэмиссионные свойства [104]. Очистка поверхности обычно производится путем нагрева до высокой температуры, как правило, превышающей 500 °С. Такие эксперименты были проведены в работах [104] и [108]. В работе [104] было обнаружено, что спектр распределения электронов по энергиям для чистого края графеновой пленки имеет очень малую ширину около 0,15 эВ (при комнатной температуре), что заметно меньше, чем в случае металлических эмиттеров, для которых ширина спектра, как правило, составляет 0,25 – 0,4 эВ. В то же время вольтамперные характеристики имели линейный вид в координатах Фаулера-Нордгейма, что характерно для металлических эмиттеров. В работе [108] было показано, что эмиссионная картина для края графеновой пленки, закрепленной на острие, состоит из набора овальных пятен. Форма и взаимное расположение таких пятен были объяснены, с одной стороны, двумерной геометрией эмиттера, а, с другой стороны, влиянием локальных электронных состояний, которые согласно теории являются источником автоэлектронной эмиссии в графене.

В целом, обзор литературы показывает, что эмиттеры на основе графена демонстрируют стабильную низковольтную автоэлектронную эмиссию, которая характерна и для других нанокристаллических материалов, таких как углеродные нанотрубки. Однако специфические эффекты, предсказываемые в различных теоретических работах по автоэлектронной эмиссии из графена, в настоящее время практически не исследованы экспериментально. Это связано с тем, что в теории рассматриваются идеализированные модели графенового эмиттера, который имеет правильную геометрическую форму с идеальной атомарной структурой края. С другой стороны, экспериментальные образцы графеновых эмиттеров типично имеют сложную форму с неровными краями, что делает невозможным корректную интерпретацию получаемых данных в рамках разработанных теорий. В то же время развитие методик характеристики и направленной модификации нанобъектов потенциально может привести к созданию достаточно совершенных образцов эмиттеров на основе графена. Так, недавно в работе [106] была продемонстрирована возможность модификации атомной структуры края графеновой чешуйки контролируемым образом в камере ПЭМ (Рис. 2.3д). Для этого микроманипулятор в виде острия с нанометровым радиусом подводился к краю графеновой пленки, и

производилось локальное испарение углеродных атомов под действием прикладываемого напряжения. В этих экспериментах использовались тонкие чешуйки, состоящие из 3-10 слоев графена. Авторам этой работы удалось сформировать достаточно ровные края графена, которые все же имели небольшие неровности (Рис. 2.3д). С помощью микроманипулятора были исследованы локальные вольтамперные характеристики автоэлектронной эмиссии и было продемонстрировано достаточно хорошее согласие со стандартной теорией Фаулера-Нордгейма. Данные исследования показывают принципиальную возможность создания достаточно совершенных образцов графеновых эмиттеров, однако практическая реализация и систематическое исследование таких образцов, а также сравнение их свойств с теорией являются предметом будущих исследований.

С практической точки зрения графен, по-видимому, наиболее интересен как материал для создания планарных вакуумных эмиссионных структур [105,111]. Для примера, на Рис. 2.3г представлен планарный триод, в котором края графеновой пленки, расположенной на диэлектрической подложке, используются в качестве эмиттера и коллектора. В настоящее время хорошо разработаны методики создания планарных гетероструктур на основе графена и других двумерных материалов [112], которые могли бы быть использованы и для создания планарных эмиссионных структур. В частности, разработаны методики создания достаточно ровных краев графена методом сканирующей литографии в атомно-силовом микроскопе с использованием техники локального окисления [107] (Рис. 2.3е). Тем не менее, на настоящий момент, отсутствуют сообщения о систематических исследованиях автоэлектронной эмиссии из таких графеновых структур. При этом такие исследования представляют не только практический, но и несомненно высокий научный интерес.

Ниже в данном параграфе представлены результаты оригинальных исследований автоэлектронной эмиссии из края графеновой пленки большой площади, расположенной на диэлектрической подложке, а также результаты исследования эмиссии из графеновых чешуек на поверхности графитового эмиттера, которые опубликованы в работах [A1] и [A2] из списка публикаций по теме диссертации. Данные исследования позволили выявить отличительные особенности эмиттеров на основе графена, а также определить влияние подложки на процесс автоэлектронной эмиссии. С практической точки зрения полученные результаты могут являться научной основой для дальнейшей реализации планарных автоэмиссионных устройств на основе графена.

2.1.1. Краевая эмиссия из графеновых пленок большой площади

Для исследования автоэлектронной эмиссии из края графеновой пленки использовались коммерчески доступные образцы графена, поставляемые компанией Graphene Supermarket. Пленки были изготовлены методом химического осаждения из газовой фазы на медных подложках, а затем перенесены на кварцевые пластины размером 25,4 мм × 25,4 мм и толщиной 1 мм. Методики синтеза и переноса графеновых пленок описаны, например, в работах [113,114]. Перенесенные пленки содержали небольшое число дефектов. Покрытие кварцевой подложки графеном составляло порядка 95 %. Типичное РЭМ-изображение такой графеновой пленки на кварцевой подложке показано на Рис. 2.4а. Спектр комбинационного рассеяния света пленок (Рис. 2.4б), соответствовал типичному спектру однослойного графена [113].

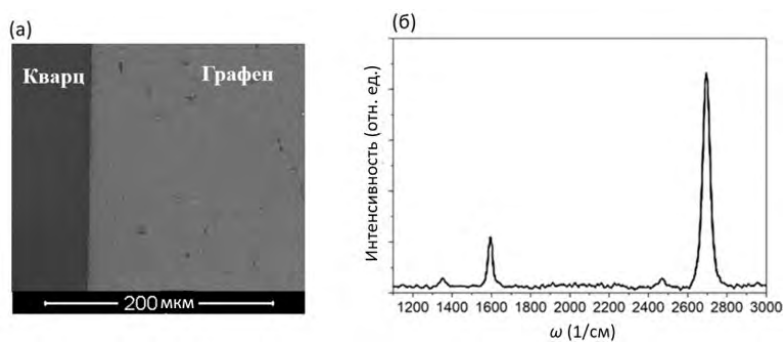


Рис. 2.4. (а) РЭМ-изображение и (б) спектр комбинационного рассеяния света образца графеновой пленки, перенесенной на кварцевую подложку.

Для получения «чистого» края графена кварцевая подложка надпиливалась со стороны, противоположной графеновой пленке, и скалывалась. Полученные таким образом образцы со свежим сколом сразу помещались в вакуумную ячейку для автоэмиссионных измерений. Типичное РЭМ-изображение края образца, из которого исследовалась эмиссия электронов, показано на Рис. 2.5.

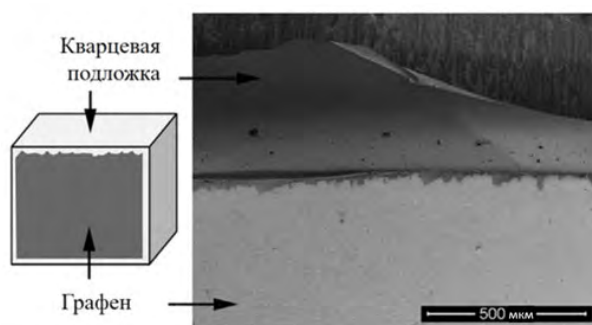


Рис. 2.5. Схематический рисунок и типичное РЭМ-изображение края кварцевой подложки с графеновой пленкой. Видно, что графеновая пленка равномерно покрывает подложку и имеет неровный зубчатый край с размером «зубцов» порядка нескольких микрометров.

Схема автоэмиссионного эксперимента представлена на Рис. 2.6. Исследования проводились в диодной конфигурации с плоским люминофорным экраном в качестве анода при давлении 10^{-6} Торр. Исследуемый край графена устанавливался параллельно поверхности экрана. Для измерения температурной зависимости образцы графена нагревались в течение 10 минут с использованием излучения, создаваемого вольфрамовой проволокой, помещенной вблизи кварцевой подложки и разогреваемой постоянным током (Рис. 2.6). На основании измерений, проведенных с помощью термопары, присоединенной к подложке, температура графеновой пленки при нагреве таким способом составляла около 300 – 400 °С.

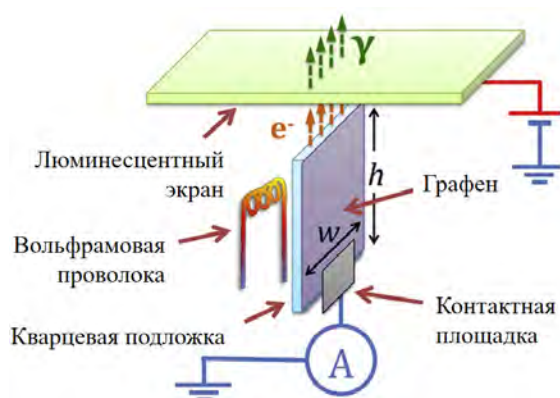


Рис. 2.6. Схема эксперимента по исследованию автоэлектронной эмиссии из края графена с использованием люминофорного экрана в качестве анода. w и h – ширина и высота образца соответственно.

Была исследована серия из 10 образцов графена на кварцевых подложках различных размеров. Ширина образцов варьировалась в диапазоне от 0,5 до 2,5 см, высота образцов составляла около 1,5 см. Для всех исследованных образцов наблюдался выраженный гистерезис в вольтамперных характеристиках (Рис. 2.7). Нагрев не приводил к существенным изменениям величины или формы петли гистерезиса. Вольтамперные характеристики хорошо воспроизводились на нисходящей ветви петли гистерезиса (участок А-Б на Рис. 2.7), как это показано на Рис. 2.8. Следует отметить, что получаемые вольтамперные кривые практически не зависели от скорости развертки напряжения, которая изменялась от 1 до 10 В/с.

При фиксированном напряжении регистрируемый ток был достаточно стабильным во времени на интервалах порядка одного часа, с относительно небольшими флуктуациями (см. вставку на Рис. 2.8). Эмиссионные характеристики были стабильны при линейной плотности тока (т.е. отношении полного тока к длине края графена) до 0,1 мА/см. При превышении значения $J_{\max} \sim 0,5$ мА/см обычно наблюдались электрические пробой между краем образца и анодом и происходила быстрая деградация эмиссионных свойств.

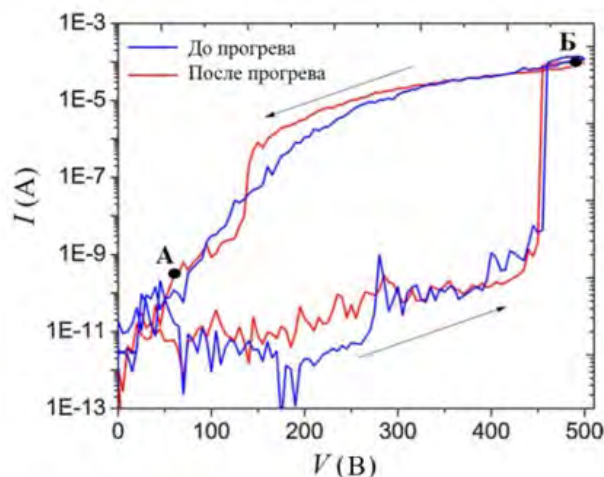


Рис. 2.7. Типичные вольтамперные характеристики автоэлектронной эмиссии из края графеновой пленки до и после прогрева образца при температуре 300–400 °С. Стрелками показано направление, в котором происходило изменение напряжения при измерении представленных зависимостей. При увеличении напряжения от нулевого значения, ток эмиссии возникает при напряжении около 200 В и возрастает вплоть до напряжения около 450 В, при котором происходит резкое увеличение уровня тока на несколько порядков.

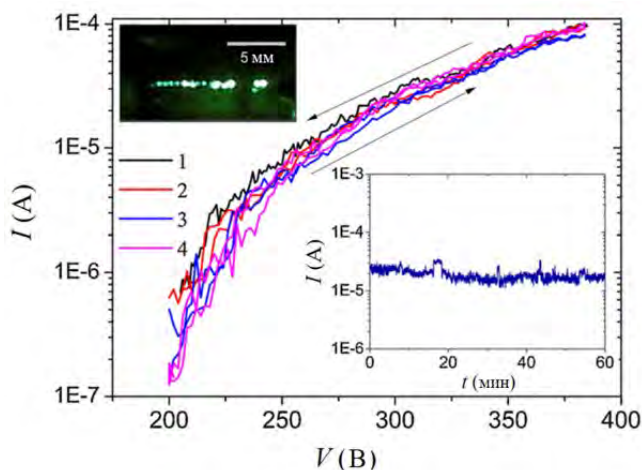


Рис. 2.8. Вольтамперные характеристики автоэлектронной эмиссии из края графеновой пленки, полученные в результате циклического изменения напряжения, на нисходящей ветви петли гистерезиса, показанного на Рис. 2.7. На верхней вставке показана типичная картина эмиссии, наблюдаемая на люминофорном экране. На нижней вставке приведена зависимость тока от времени при фиксированном напряжении $V = 300$ В.

Картина автоэлектронной эмиссии, наблюдаемая на люминофорном экране при умеренных значениях тока, типично состояла из нескольких ярких пятен, расположенных с плотностью n в диапазоне от 10 до 20 см^{-1} (см. вставку на Рис. 2.8). Эмиссионная картина была стабильна во времени при фиксированном значении напряжения. Для некоторых образцов эмиссионные пятна появлялись поочередно, одно за другим (или группами по несколько пятен), с увеличением напряжения на восходящей ветви петли гистерезиса, как

показано на Рис. 2.9а. Появление новых пятен сопровождалось резким увеличением эмиссионного тока. При этом на нисходящей ветви, при уменьшении напряжения, яркость эмиссионной картины снижалась постепенно для всех пятен и скачков тока не наблюдалось. В этой области вольтамперная характеристика в координатах Фаулера-Нордгейма имела линейный вид, как показано на Рис. 2.9б.

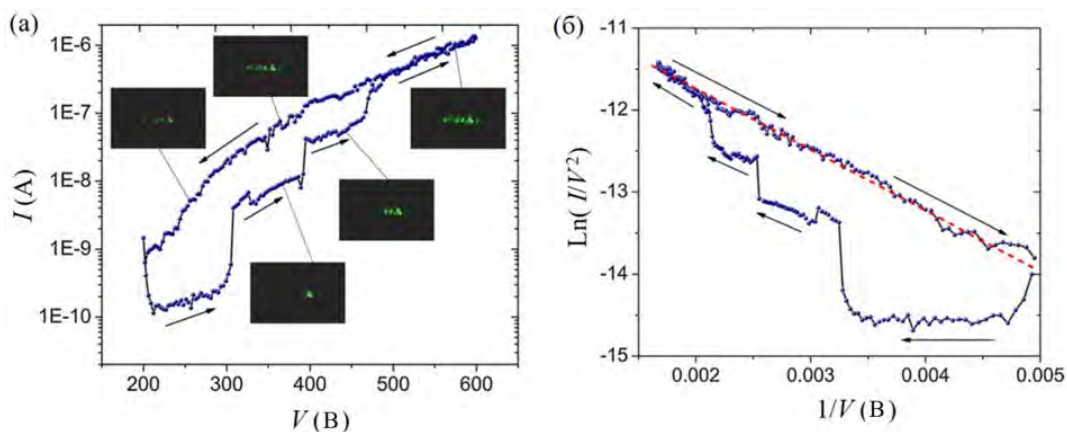


Рис. 2.9. (а) Вольтамперная характеристика и соответствующие картины полевой эмиссии, демонстрирующие скачкообразную активацию эмиссионных центров на восходящей ветви петли гистерезиса. Размер фотографий эмиссионных картин составляет 1 см × 2 см. (б) Вольтамперная характеристика, приведенная на графике (а), в координатах Фаулера-Нордгейма. Красная пунктирная линия соответствует линейной аппроксимации экспериментальных данных.

Явление гистерезиса в вольтамперных характеристиках автоэлектронной эмиссии обычно связывают с адсорбцией молекул остаточных газов, которые изменяют локальное значение работы выхода на поверхности эмиттера. Для случая графена такие эффекты были исследованы, например, в работе [115]. Для выявления роли процессов адсорбции/десорбции для образцов графеновых пленок, исследуемых в данной работе, была измерена зависимость тока автоэлектронной эмиссии от давления остаточных газов, которая показана на Рис. 2.10. Во время данного эксперимента откачка вакуумной камеры прекращалась и давление постепенно увеличивалось от 10^{-6} до 10^{-4} Торр. В эмиссионном токе наблюдались небольшие флуктуации (менее 20%) около среднего значения. В целом автоэмиссионные свойства образцов практически не зависели от давления в указанном диапазоне. Как было показано выше, нагрев до температуры 300-400 °С также не влиял на вид вольтамперных характеристик (Рис. 2.7). Обычно прогрева до такой температуры достаточно для десорбции большей части адсорбированных на поверхности эмиттера молекул. Таким образом, из независимости автоэмиссионных свойств от давления и температуры можно заключить, что наблюдаемый гистерезис не связан с процессами адсорбции/десорбции остаточных газов.

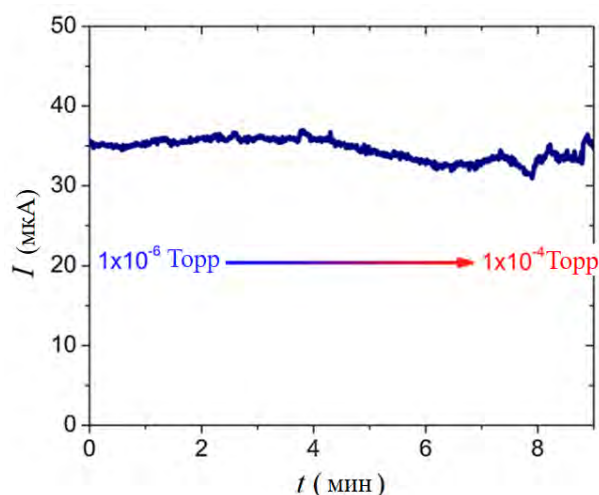


Рис. 2.10. Зависимость тока автоэлектронной эмиссии из края графена от времени при постепенном изменении уровня вакуума. В данном эксперименте приложенное напряжение было фиксировано и составляло 600 В. Также последовательно с образцом графена был подключен резистор с сопротивлением 8,5 МОм для защиты измерительного оборудования от возможного электрического пробоя из-за высокого давления остаточных газов.

После проведения измерений образцы были исследованы с помощью РЭМ. Значительных различий в морфологии образцов после измерений при умеренной линейной плотности тока, не превышающей $J_{\max} \sim 0,5$ мА/см, не наблюдалось. Однако для образцов, исследованных при больших токах, графеновая пленка была сильно повреждена вблизи эмитирующей кромки Рис. 2.11. Поврежденная область состояла из отделенных друг от друга участков с нерегулярными границами, электрически изолированных от основной неповрежденной части пленки, которая была заземлена в процессе РЭМ-измерений. Плохой электрический контакт приводил к заметному контрасту отдельных областей на РЭМ-изображении.

Край графеновой пленки после автоэлектронной эмиссии

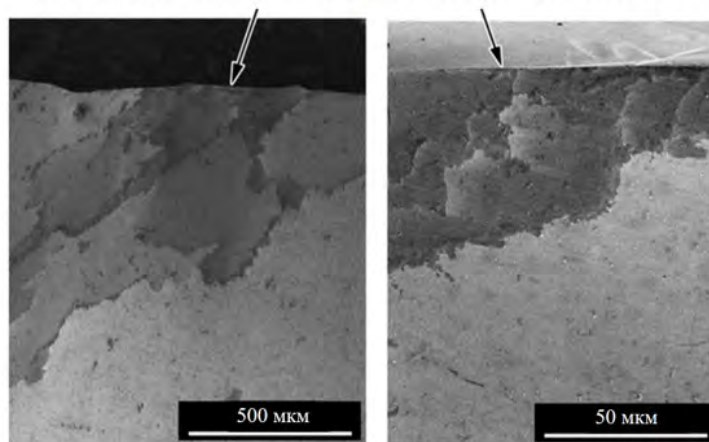


Рис. 2.11. Типичные РЭМ-изображения края графеновой пленки после проведения измерений при высоком автоэмиссионном токе.

В дополнение к измерениям в конфигурации с плоским люминофорным экраном автоэмиссионные свойства образцов графена были исследованы локально с помощью анода в виде вольфрамового острья, в камере РЭМ (модель FEI Nova NanoSEM 450) при давлении 10^{-5} Торр. Вольфрамовое острие с радиусом вершины около 1 мкм закреплялось на микроманипулятор (модель Imina miBot) и позиционировалось вблизи края графеновой пленки, как показано на Рис. 2.12. Также были выполнены двухточечные измерения электросопротивления образцов графена. Для этих экспериментов часть пленки графена удалялась лазером с образованием графеновых полос шириной $a \sim 10$ мкм и длиной $L \sim 100$ мкм. На концах полосы были сформированы контактные площадки из токопроводящей пасты на основе частиц серебра. Для измерения электросопротивления и вольтамперных характеристик графеновой полосы между контактными площадками прикладывалось постоянное напряжение и измерялся протекающий через полосу ток.

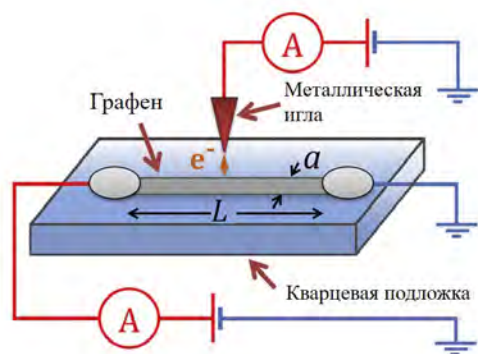


Рис. 2.12. Схема эксперимента по исследованию автоэлектронной эмиссии из края графена с использованием анода в виде металлической иглы. L и a – ширина и длина полосы графена.

Типичные результаты измерения автоэлектронной эмиссии из края графена с помощью вольфрамового острья представлены на Рис. 2.13. Как правило, во время первого постепенного увеличения напряжения наблюдался резкий скачок тока от нуля до нескольких наноампер. Такие скачки тока исчезали после нескольких циклов увеличения и уменьшения напряжения и вольтамперные характеристики следовали зависимости Фаулера-Нордгейма при умеренных значениях тока, как показано на Рис. 2.13б. Пороговое поле, оцениваемое как отношение величины напряжения, соответствующего току 0,1 нА, к расстоянию z между зондом и графеном, варьировалось в диапазоне от 100 до 500 В/мкм. Эта оценка хорошо согласуется с данными работ других авторов по зондовым измерениям автоэлектронной эмиссии из графена на подложке [116,117].

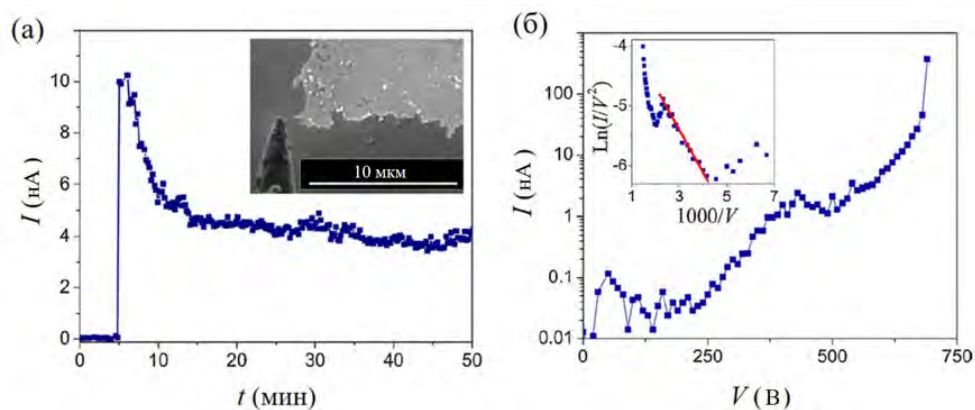


Рис. 2.13. (а) Зависимость автоэмиссионного тока из края графеновой пленки от времени при постоянном напряжении 380 В и расстоянии зонд-графен 1 мкм. На вставке показано РЭМ-изображение зонда, расположенного над краем графеновой пленки. (б) Вольтамперная характеристика края графена. На вставке показана вольтамперная характеристика в координатах Фаулера-Нордгейма.

Исследования с помощью РЭМ показали, что морфология края графена не изменялась во время измерений автоэлектронной эмиссии при относительно небольших токах ниже 1 мкА. Однако после превышения данного значения наблюдались заметные необратимые изменения. На Рис. 2.14а, б показаны РЭМ-изображения до и после эксперимента с графеновой полосой при высоком токе. Часть полосы, находящаяся в непосредственной близости от точки эмиссии, оказалась значительно повреждена. Графеновая полоса в этой области состояла из отделенных друг от друга участков Рис. 2.14г, аналогичных тем, которые наблюдались после экспериментов в конфигурации с люминофорным экраном (Рис. 2.11).

Для исследования устойчивости графена к протеканию тока было проведено измерение двухточечных вольтамперных характеристик, то есть зависимости тока через полосу графена от напряжения, приложенного к контактным площадкам на концах полосы. Ток возрастал линейно с напряжением (см. вставку на Рис. 2.14а) до уровня порядка 1 мА, выше которого скорость возрастания увеличивалась, и при определенном значении напряжения ток резко падал до нулевого значения. Максимально достижимый ток был пропорционален ширине графеновой полосы. Максимальное значение средней плотности тока j_{\max} , определяемое как отношение полного максимального тока к ширине полосы, составляло около 500 мА/см. Наиболее вероятной причиной деградации свойств графеновой пленки при высоком токе является разогрев пленки вследствие эффекта Джоуля. Так как используемые пленки графена имели поликристаллическую структуру, то наибольший разогрев и соответствующая деградация происходила на границах монокристаллических зерен, вследствие того, что сопротивление границ зерен на несколько

порядков выше, чем сопротивление монокристаллических доменов, как было показано экспериментально, например, в работах [118,119].

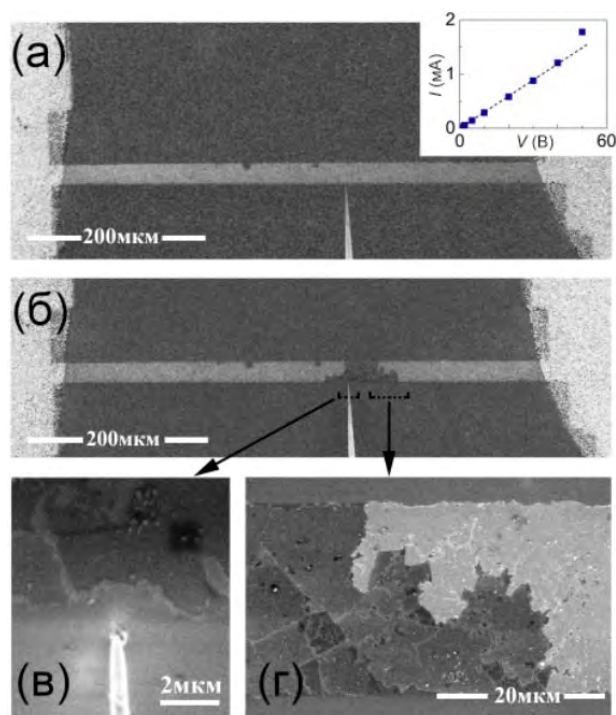


Рис. 2.14. РЭМ-изображения графеновой полосы (а) до и (б – г) после измерений при высоком автоэмиссионном токе. На вставке на панели (а) показана типичная двухточечная вольтамперная характеристика графеновой полосы.

Полученное при двухточечных измерениях значение максимальной плотности тока $j_{\max} \sim 500$ мА/см сильно зависит от количества границ зерен. Например, в устройствах с пленками графена механически отщепленными от высококачественного кристалла графита максимальная плотность тока может составлять порядка 10 000 мА/см [120], что превышает полученное значение j_{\max} более чем на порядок. Тем не менее максимальная плотность тока автоэлектронной эмиссии $J_{\max} \sim 0,5$ мА/см, была на три порядка ниже чем j_{\max} . Это связано с тем, что эмиссия электронов наблюдается только из нескольких эмиссионных центров, и плотность тока в пленке графена вблизи эмиссионного центра может значительно превышать максимальное значение средней плотности тока J_{\max} . Так как линейная плотность эмиссионных центров составляет $n = 10\text{--}20$ см⁻¹, то средний ток, соответствующий каждому эмиссионному центру может достигать значения $J_{\max}/n \sim 50$ мкА. Это значение достаточно велико и сравнимо с максимальными значениями тока, полученными для одиночной углеродной нанотрубки и других точечных эмиттеров с высоким аспектным отношением [121,122].

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что ухудшение эмиссионных свойств графена, по-видимому, происходит из-за резистивного разогрева границ зерен,

находящихся вблизи к эмиссионному центру. Следует отметить, что деградация границ зерен может иметь обратимый характер и приводить к гистерезису в вольтамперной характеристике при двухточечных измерениях. Например, в работе [120] наблюдалось образование зазора нанометровой ширины в полоске графена ($1 \text{ мкм} \times 1 \text{ мкм}$) и резкое падение ее проводимости при пропускании высокого тока. В то же время было обнаружено, что при определенном значении напряжения проводимость может быть восстановлена за счет образования цепочек атомов углерода, замыкающих зазор. В представленных здесь экспериментах разрыв и последующее восстановление границ зерен также может иметь место. Однако данный эффект не может служить адекватным объяснением наблюдаемому гистерезису в вольтамперных характеристиках (Рис. 2.7) ввиду низкой вероятности процесса, в результате которого границы зерен могли бы обратимо разрушаться и восстанавливаться по всей ширине графеновой пленки, которая составляла порядка 1 см.

Более вероятным представляется объяснение наблюдаемого гистерезиса в вольтамперной характеристике в рамках предположения о механическом отслаивании края графеновой пленки от подложки под действием механических (пондеромоторных) сил со стороны электрического поля. В результате такого отслаивания может происходить изменение коэффициента усиления поля вблизи эмиссионного центра и соответствующее резкое возрастание тока эмиссии. При этом такой процесс может быть обратимым. В описанных выше экспериментах, проводившихся внутри камеры РЭМ, иногда наблюдалось отслоение и перенос небольших графеновых чешуек с подложки на вольфрамовый зонд (Рис. 2.14в), что свидетельствует о достаточной величине электростатической силы для отрыва части графеновой пленки от подложки. Более подробный численный анализ данного эффекта проведен в главе 6, посвященной исследованию электромеханических явлений в системах с гибкими автоэлектронными эмиттерами.

2.1.2. Особенности холодных катодов на основе графита

Представленные в предыдущем разделе исследования показали, что отдельные эмиссионные центры на краю графеновой пленки обеспечивают высокий автоэмиссионный ток до 50 мкА при относительно низком уровне вакуума 10^{-6} Торр. Эмиссия достаточно стабильна во времени и наблюдается при относительно низких значениях прикладываемого напряжения. Эти результаты могут служить объяснением наблюдаемых в эксперименте выдающихся автоэмиссионных свойств других разновидностей материалов на основе графена и «родственных» ему структур, таких как графит, углеродные волокна, стеклоуглерод и др. [4,5].

Высокую эффективность холодных катодов на основе графита можно наглядно продемонстрировать экспериментально на примере автоэлектронной эмиссии из окончания графитового стержня (грифеля) обыкновенного карандаша. Пример реализации такого эксперимента представлен на Рис. 2.15а. Карандаш (производство компании Koh-i-Noor, тип НВ) закреплялся на катодном столике с помощью электропроводящего клея на расстоянии около 1 см напротив люминофорного экрана. Исследования проводились при давлении 10^{-6} Торр. При приложении напряжения около 3 кВ возникал заметный эмиссионный ток и на люминофорном экране наблюдалась эмиссионная картина (Рис. 2.15б, в), состоящая из нескольких (порядка десяти) ярких пятен, соответствующих эмиссионным центрам на окончании грифеля. Эмиссионная картина при высоком токе была нестабильна во времени, пятна на экране перемещались и мерцали. Эмиссионный ток при приложении постоянного напряжения был также нестабилен и спадал со временем. Тем не менее абсолютная величина тока была сравнительно высокой. Так, при использовании импульсного напряжения (длительность импульса тока 1 мс, скважность 5), максимальный уровень тока составлял порядка 250 мкА (Рис. 2.16), при превышении которого наблюдались электрические пробои в межэлектродном промежутке. Данное максимальное значение тока соответствует среднему значению тока 25 мкА, приходящемуся на один эмиссионный центр. Это значение близко к предельному значению тока из отдельного эмиссионного центра, полученному в экспериментах с пленкой графена, представленных в предыдущем разделе. Необходимо отметить, что исследования автокатодов на основе графитовых грифелей проводились и в других работах [123-125], результаты которых в целом совпадают с результатами, представленным в данном параграфе.

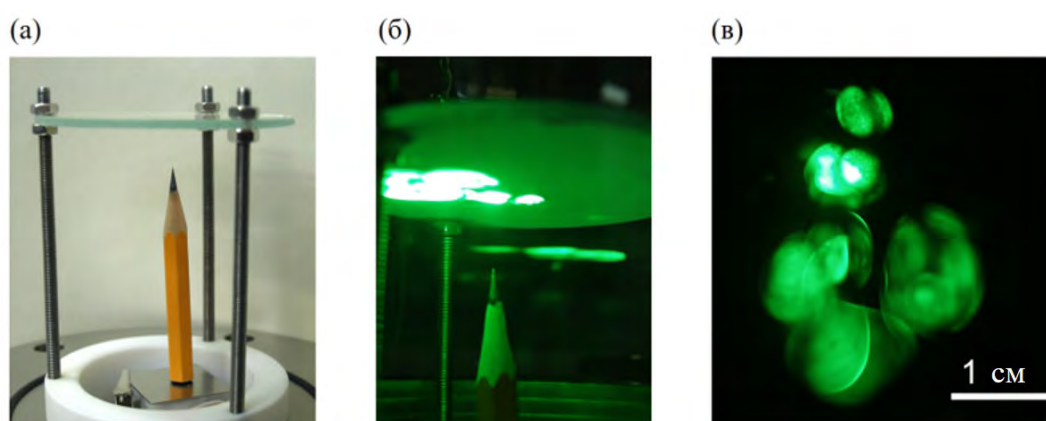


Рис. 2.15. Фотография экспериментальной установки с графитным карандашом в качестве автоэмиссионного катода (а) перед измерением и (б) в процессе измерения автоэлектронной эмиссии. (в) Типичная автоэмиссионная картина, наблюдаемая на люминофорном экране.

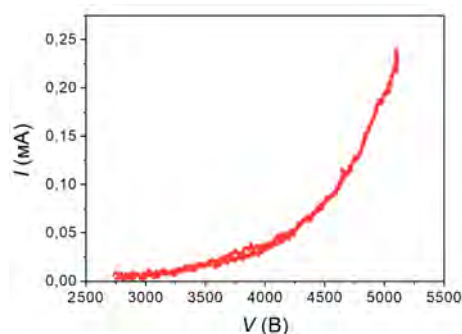


Рис. 2.16. Вольтамперная характеристика автоэлектронной эмиссии из графитового грифеля карандаша.

После измерения автоэлектронной эмиссии были исследованы изменения в морфологии графитового грифеля с помощью оптической микроскопии. Микрофотографии окончания грифеля представлены на Рис. 2.17. Видно, что на окончании имеется небольшое количество выступающих над средним уровнем поверхности чешуек, с характерным размером около 5 мкм, которые, по всей видимости, являлись эмиссионными центрами. Радиус окончания грифеля составлял $r \approx 60$ мкм, из чего можно оценить среднюю плотность эмиссионного тока как $250 \text{ мкА}/2\pi r^2 \approx 1 \text{ А/см}^2$. Средняя напряженность поля вблизи окончания грифеля, может быть оценена по формуле для точечного эмиттера $E = V/kr$ (см. формулу (1.9)), которая при напряжении $V = 3 \text{ кВ}$ и значении коэффициента $k = 5$ дает $E = 10 \text{ В/мкм}$.

Приведенные оценки показывают, что автокатод на основе графитового грифеля позволяет получить относительно высокий автоэмиссионный ток при низких напряжениях в условиях невысокого уровня вакуума. Учитывая структурное несовершенство материала грифеля и наличие в нем неуглеродных компонент, можно утверждать, что аналогичными автоэмиссионными характеристиками, будут обладать и другие материалы на основе графита, такие как углеродные волокна, стеклоуглерод и др [5]. Однако для таких материалов в равной степени будет свойственна и относительно низкая стабильность эмиссионных свойств, а также их деградация со временем.

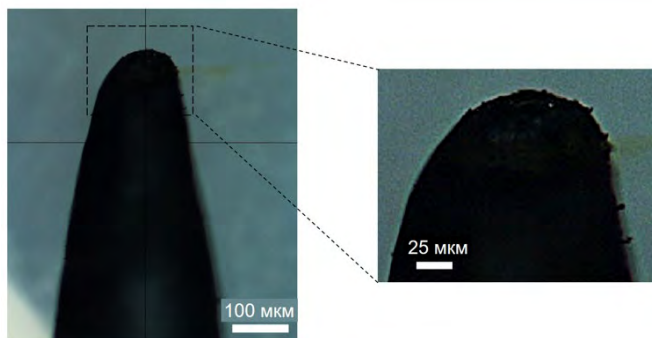


Рис. 2.17. Микрофотография окончания графитового грифеля после эксперимента по исследованию автоэлектронной эмиссии.

Отличительной особенностью структуры графита, которая определяет его автоэмиссионные характеристики, является его слоистая структура. Атомы углерода в каждом слое графена связаны сильными ковалентными σ -связями с энергией $\varepsilon_{\sigma} \approx 5$ эВ [126], в то время как энергия притяжения между слоями более чем на два порядка меньше $\varepsilon_{\text{attr}} \approx 0,04$ эВ [127] (энергии приведены в расчете на один атом). Высокое значение ε_{σ} определяет высокое значение электрического поля, необходимого для разрушения графена. Так, в работах по испарению электрическим полем кластеров углерода из эмиттеров на основе графита приводятся различные значения в широком диапазоне $E_{\text{evap}} = 10 \dots 300$ В/нм [128-133], в зависимости от используемого материала и условий эксперимента. Данные значения превышают характерное максимальное значение напряженности поля при автоэлектронной эмиссии, которое типично составляет порядка $E_{\text{FEmax}} \approx 10$ В/нм. С другой стороны, низкое значение $\varepsilon_{\text{attr}}$ приводит к существенно меньшей напряженности поля, необходимой для преодоления сил притяжения между слоями, то есть для расщепления (эксфолиации) графита. Минимальное значение механического напряжения, необходимого для отщепления листа графена от кристалла графита, составляет $P \approx 0,4$ МПа [134,135], которое приводит к значению поля $E_{\text{exf}} \approx (2P/\varepsilon_0)^{1/2} = 0,3$ В/нм [136]. В прямых экспериментах по эксфолиации графена с помощью электростатического поля были получены близкие значения $E_{\text{exf}} \approx 0,2$ В/нм [135,137]. Значение E_{exf} заметно ниже, чем характерное значение напряженности поля при автоэлектронной эмиссии, которое составляет около 3 В/нм (см. Рис. 1.2в). В эксперименте это приводит к образованию локальных эмиссионных центров в виде отслоившихся чешуек графита с высоким коэффициентом усиления поля, который определяет низкие значения порога эмиссии. С другой стороны, по той же причине возникает и нестабильность автоэмиссионных характеристик, так как коэффициент усиления поля отдельных центров эмиссии может сильно изменяться за счет небольших изменений в их морфологии. Более того, отдельные чешуйки могут отрываться от катода и осаждаться на анод. Так, после экспериментов с грифелем, на люминофорном экране наблюдались черные (графитовые) пятна, свидетельствующие об интенсивном переосаждении материала эмиттера.

Более стабильные свойства эмиттеров на основе графеновых пленок на диэлектрической подложке можно объяснить следующим образом. Так как механическая сила пропорциональна напряженности электрического поля, то она максимальна на краю графеновой пленки непосредственно в области эмиссионного центра, и быстро спадает по мере удаления от него. Более того, за счет проникновения поля в диэлектрическую подложку механические силы действуют с обеих сторон пленки, что снижает результирующее воздействие по сравнению со случаем проводящей подложки. Поэтому

отщепление небольших участков на краю графеновой пленки (например, отдельных «зубцов», наблюдавшихся на РЭМ-изображениях, см. Рис. 2.5) в процессе автоэлектронной эмиссии может быть относительно устойчивым. В случае с грифелем поверхность эмиттера является существенно менее совершенной и содержит микронеровности, интегральное воздействие механических сил на которые оказывается значительно больше, что приводит к меньшей механической стабильности, и как следствие, к нестабильным автоэмиссионным свойствам.

В случае автоэлектронной эмиссии из металлов, также возможно образование локальных эмиссионных центров (микровыступов), за счет диффузии поверхностных атомов под действием нагрева и электрического поля. Однако эмиссионные свойства таких микровыступов обычно оказываются нестабильными, из-за эффекта «саморазогрева» [41]: ток эмиссии вызывает джоулев разогрев микровыступа, который приводит к более активной миграции атомов к его острию и дальнейшему возрастанию тока, за счет увеличения коэффициента усиления электрического поля. Данный процесс, называемый в зарубежной литературе runaway [138,139], то есть «убеганием» эмиттера, приводит к быстрому перегреву и разрушению таких локальных эмиссионных центров, а иногда и к электрическому пробое и разрушению всего эмиттера. В случае графена и других материалов на его основе сильная связь между атомами углерода обеспечивает низкий коэффициент поверхностной диффузии, поэтому влияние эффекта самонагрева оказывается гораздо ниже чем в металлах [140]. В целом, высокая теплопроводность, механическая прочность, и относительно высокая проводимость обеспечивают стабильные автоэмиссионные свойства графена и многих других «родственных» материалов, таких как углеродные нанотрубки, наностенки и пр.

§2.2. Особенности автоэмиссионных свойств углеродных нанотрубок и других одномерных структур

Углеродные нанотрубки активно исследуются с начала 1990-х годов. Толчком к этому послужили исследования Иидзимы (S. Iijima) [141], в которых была точно установлена их структура. При этом необходимо отметить, что существуют и более ранние (начиная с 1952 года) свидетельства экспериментального наблюдения нанотрубок в составе различных углеродных материалов [142]. На сегодняшний день атомное строение и свойства углеродных нанотрубок хорошо изучены [78]. Также открыты и другие разновидности протяженных углеродных наноструктур, такие как наноконусы [143], нанопочки [144], призматические наноситки [145] и др.

Одностенная углеродная нанотрубка (ОУНТ) представляет собой свернутую в цилиндр полосу графена. Получаемые на практике ОУНТ могут иметь диаметр в диапазоне от десятых долей до нескольких нанометров, при этом их длина может превышать десятки миллиметров [146]. Формирование свернутой в цилиндр полосы графена может быть произведено различными способами в зависимости от угла ориентации графеновой плоскости относительно оси получаемой нанотрубки. Данный угол определяет так называемую хиральность нанотрубки, которая может быть задана парой целых чисел (m, n) , указывающих координаты шестиугольника, который в результате сворачивания должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат (см. Рис. 2.18).

За счет цилиндрической структуры углеродные нанотрубки обладают уникальными электронными, оптическими и механическими свойствами [78]. Электронные свойства нанотрубок отличаются от свойств графена и сильно зависят от их хиральности. Например, установлено, что нанотрубка демонстрирует металлический тип электропроводности вдоль ее оси если величина $2n + m$ (или эквивалентно величина $n - m$) кратна трем [78]. При остальных значениях n и m нанотрубка является полупроводником с шириной запрещенной зоны до 1 эВ. С увеличением диаметра нанотрубки ширина запрещенной зоны уменьшается.

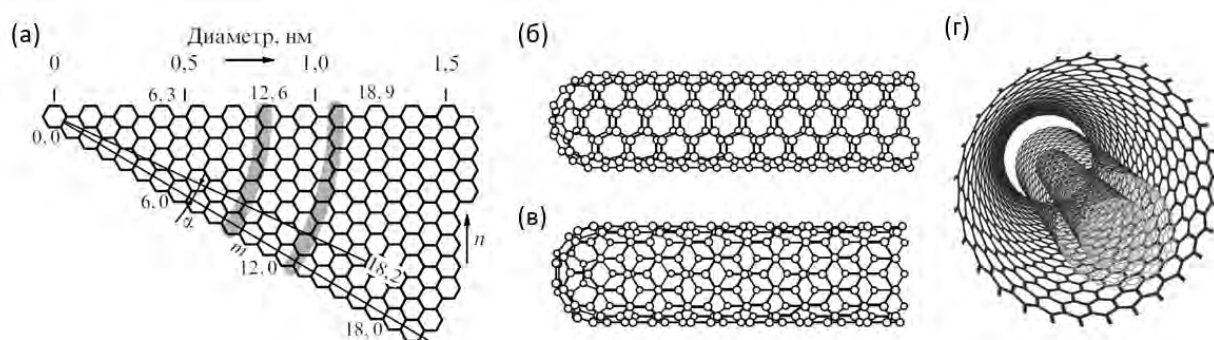


Рис. 2.18. (а) Схема, демонстрирующая формирование нанотрубки путем сворачивания листа графена вдоль направления, задаваемого углом хиральности α [147]. (б) Случай $\alpha = 30^\circ$. ОУНТ со структурой типа «кресло» (armchair). (в) Случай $\alpha = 0^\circ$. ОУНТ со структурой типа «зигзаг» (zigzag). (г) Схематическое изображение структуры МУНТ.

Многостенная углеродная нанотрубка (МУНТ) представляет собой несколько вложенных друг в друга ОУНТ (см. Рис. 2.18г). Толщина стенок МУНТ может составлять от двух до нескольких десятков цилиндрических слоев графена. В случае, когда число слоев относительно велико, эффекты размерного квантования проявляются слабо, и электронные свойства МУНТ оказываются близки к свойствам графита.

Экспериментальное исследование автоэлектронной эмиссии из нанотрубок впервые было проведено в 1994-1995 годах в работах [148-151] для массивов МУНТ на плоских

подложках, а также для отдельных МУНТ, закрепленных на металлическом держателе [152]. В этих работах было продемонстрировано, что углеродные нанотрубки способны обеспечить стабильную автоэлектронную эмиссию при относительно низких напряжениях и низком уровне вакуума порядка 10^{-5} Торр. Также было показано, что благодаря высокому аспектному отношению коэффициент усиления электрического поля для нанотрубок может достигать нескольких тысяч. После этих пионерских работ, продемонстрировавших исключительные автоэмиссионные свойства нанотрубок, было проведено большое число теоретических и экспериментальных исследований автоэлектронной эмиссии из автокатодов на основе углеродных нанотрубок различного типа. Результаты исследований подробно изложены в многочисленных обзорах и монографиях (см., например, [3,6,7,153-156]). Высокий интерес к этой области был в значительной степени обусловлен перспективами практического использования массивов углеродных нанотрубок в различных электровакуумных приборах, прежде всего в плоских дисплеях [157]. Свойства таких массивов и возможности их практического использования подробно рассмотрены в следующей главе. Данный параграф посвящен рассмотрению автоэмиссионных экспериментов с отдельными углеродными нанотрубками, которые позволяют определить особенности механизма автоэлектронной эмиссии и провести сравнение с теорией.

Исследование автоэмиссионных свойств МУНТ показало, что они достаточно хорошо могут быть описаны в рамках модели Фаулера-Нордгейма. В частности, в работе [158] было проведено исследование эмиссионного тока из окончаний отдельных нанотрубок с помощью зонда в виде металлической иглы (см. Рис. 2.19а). Было установлено, что при низких токах (типично до 1 мкА) вольтамперные характеристики следуют зависимости Фаулера-Нордгейма, а получаемые значения коэффициента усиления электрического поля достаточно хорошо согласуются с теоретическими формулами, при подстановке в них измеренных экспериментально значений высоты и радиуса эмиттера (см. Рис. 2.19б). В области высоких токов зачастую наблюдаются отклонения от зависимости Фаулера-Нордгейма, которые могут объясняться различными причинами, такими как наличие локальных состояний на окончании нанотрубки, проникновение поля внутрь нанотрубки, разогрев окончания автоэмиссионным током, а также возникновение пространственного заряда в вакуумном промежутке [6]. Эмиссионные картины автоэлектронной эмиссии из МУНТ типично имеют симметричную форму, отражающую структуру окончания (см. Рис. 2.19в). Было показано, что наличие областей, содержащих пятиугольные кольца из атомов углерода, приводит к дополнительному локальному усилению электрического поля, а также увеличенной плотности состояний по сравнению с областями, состоящими из шестиугольных колец [159]. Энергетические спектры

электронов, как правило, достаточно хорошо следуют теории Фаулера-Нордгейма, то есть демонстрируют один асимметричный пик вблизи уровня Ферми [7,160]. Ширина пика на полувысоте обычно лежит в диапазоне 0,2-0,3 эВ, что совпадает с типичными значениями, получаемыми для металлических эмиттеров. В ряде исследований также наблюдались спектры, состоящие из нескольких пиков, которые были объяснены наличием локализованных состояний в области окончания нанотрубки [160].

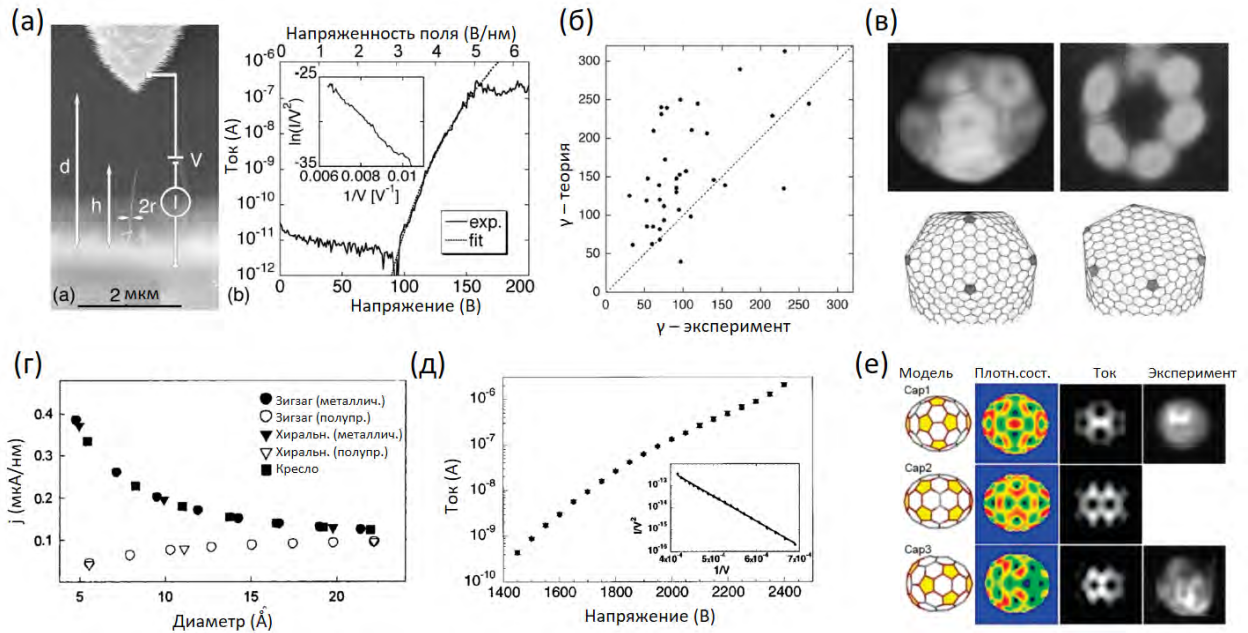


Рис. 2.19. (а) РЭМ-изображение эксперимента по исследованию отдельных МУНТ и типичная вольтамперная характеристика [158]. (б) Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений коэффициента усиления поля для МУНТ [158]. (в) Эмиссионные картины и соответствующие структурные модели МУНТ [6]. (г) Сравнение рассчитанных значений плотности тока для ОУНТ с различной структурой [161]. (д) Экспериментальная вольтамперная характеристика ОУНТ [162]. (е) Структура ОУНТ, рассчитанные величины локальной плотности состояний и тока, а также соответствующие экспериментальные эмиссионные картины [163].

В отличие от МУНТ, автоэмиссионные свойства ОУНТ существенно зависят от их конкретной атомной структуры, которая может варьироваться в широких пределах. Диаметр ОУНТ может иметь величину от 0,5 до 6 нм [6], они могут иметь различную хиральность и различную структуру окончания. Поэтому для случая автоэлектронной эмиссии из ОУНТ проведение количественного сравнения теории и эксперимента представляет собой достаточно сложную и, в значительной степени, нерешенную на сегодняшний день задачу [6]. Это связано с технической сложностью закрепления отдельной нанотрубки с известной атомной структурой на держатель и последующего измерения электронной эмиссии из такого образца. Альтернативной методикой может быть

проведение синтеза ОУНТ на острие металлической иглы непосредственно в процессе автоэлектронной эмиссии [164], однако в этом случае существенную сложность представляет последующее определение структуры исследованной ОУНТ.

Существует достаточно большое число теоретических работ посвященных автоэлектронной эмиссии из ОУНТ (см., например, обзоры [6,7,165]), в которых используются различные квазиклассические модели, а также расчеты из первых принципов. Как было показано в первой главе при теоретическом описании наноразмерных эмиттеров необходимо учитывать точную трехмерную форму потенциального барьера, нелинейность траекторий электронов и другие эффекты. Кроме этого, в случае ОУНТ также принципиальную роль играет одномерный характер плотности состояний и электронного транспорта. В частности, с помощью метода сильной связи было показано, что плотность эмиссионного тока для ОУНТ с одинаковым диаметром, но различным типом проводимости (полупроводниковые или металлические) могут заметно отличаться (см. Рис. 2.19г) [161]. Более того, расчеты из первых принципов, учитывающие конкретное атомное строение нанотрубки, показывают, что даже в случае одинаковых свойств в цилиндрической части нанотрубки, возможные отличия в структуре окончания нанотрубки будут приводить к различному характеру эмиссии электронов и различной величине эмиссионного тока [6].

Экспериментальные вольтамперные характеристики очищенных от адсорбатов эмиттеров в виде отдельных ОУНТ типично имеют линейный вид в координатах Фаулера-Нордгейма [162] (Рис. 2.19д), однако в некоторых работах наблюдалось отклонение от линейного поведения, причем как в область больших [130], так и в область меньших токов [166]. Энергетический спектр эмиссии электронов из ОУНТ, по имеющимся данным, как правило, аналогичен спектру металлов и состоит из отдельного пика вблизи уровня Ферми [167]. Эмиссионные картины для ОУНТ имеют вид круга с неравномерным внутренним распределением интенсивности и зачастую обладают определенной симметрией [163] (Рис. 2.19е). Расчеты из первых принципов показывают, что такие картины можно объяснить наличием локализованных состояний в области окончания нанотрубки, связанных с наличием пятиугольников в их атомной структуре.

В целом, на данный момент сравнение теории и эксперимента по автоэлектронной эмиссии из ОУНТ проводилось только на качественном уровне, что связано со сложностью создания образцов автокатодов на основе отдельных ОУНТ, а также сложностью теоретического описания автоэлектронной эмиссии из них. Ниже в данном параграфе представлены результаты двух исследований, опубликованных в работах [А3] и [А4] из списка публикаций по теме диссертации, которые были направлены на решение этих задач.

В первой работе [А3] было проведено сравнительное исследование автоэлектронной эмиссии из образцов, состоящих преимущественно только из металлических или полупроводниковых ОУНТ, и показаны качественные различия в их свойствах. Такие эксперименты стали возможными в последнее время благодаря активному развитию методик по выделению фракций ОУНТ с различной хиральностью. Во второй работе [А4] было проведено исследование вольтамперных характеристик эмиттера в виде отдельной углеродной нанопроволоки, радиус которой составлял менее одного нанометра. Эти исследования показали, что для описания наноструктур с такой высокой кривизной поверхности необходимо использование теоретических моделей, которые учитывают эффекты локализации электронов и одномерный характер плотности состояний внутри эмиттера.

2.2.1. Полупроводниковые и металлические углеродные нанотрубки

В данном разделе представлены сравнительные исследования автоэлектронной эмиссии из ОУНТ с полупроводниковым и металлическим типом проводимости. Для изготовления образцов использовались порошки ОУНТ марки Tuball (производство компании OCSiAl, г. Новосибирск) со средним диаметром 1,8 нм [168]. Разделение ОУНТ по типу проводимости проводилось с помощью метода водно-полимерных фаз [169]. Две несмешиваемые фазы формировались на основе полиэтиленгликоля и декстрана. В качестве поверхностно-активных веществ использовался лаурилсульфат натрия и натриевая соль холевой кислоты. Полупроводниковые и металлические нанотрубки по-разному взаимодействуют с поверхностно-активными веществами, поэтому, при помещении в смесь полимеров, нанотрубки с различным типом проводимости переходят в различные полимерные фазы [170]. Чистота полученных фракций полупроводниковых и металлических нанотрубок составляла порядка 98%, что было оценено по спектрам оптического поглощения [171]. Пример спектров для исходных и разделенных образцов приведен на Рис. 2.20а. Полученные суспензии ОУНТ очищались от полимеров и поверхностно-активных веществ и осаждались на нитроцеллюлозные фильтры методом вакуумной фильтрации. Далее пленки переносились на подложки из полированного низкоомного кремния с последующим растворением нитроцеллюлозного фильтра в ацетоне и отжигом при 230°C.

РЭМ-исследования полученных образцов показали, что пленки, состоящие из металлических и полупроводниковых ОУНТ, имеют сходную структуру и морфологию Рис. 2.20б, в. В соответствии со спектрами оптического поглощения пленки, состоящие из нанотрубок разного типа, имели различную окраску (металлические – зеленую,

полупроводниковые – синюю), что видно на фотографиях, показанных на вставках на Рис. 2.20б, в. Следует отметить, что пленки не полностью покрывали подложку и имели множественные разрывы, однако в экспериментах по автоэлектронной эмиссии для исследования выбирались плоские и однородные участки пленок.

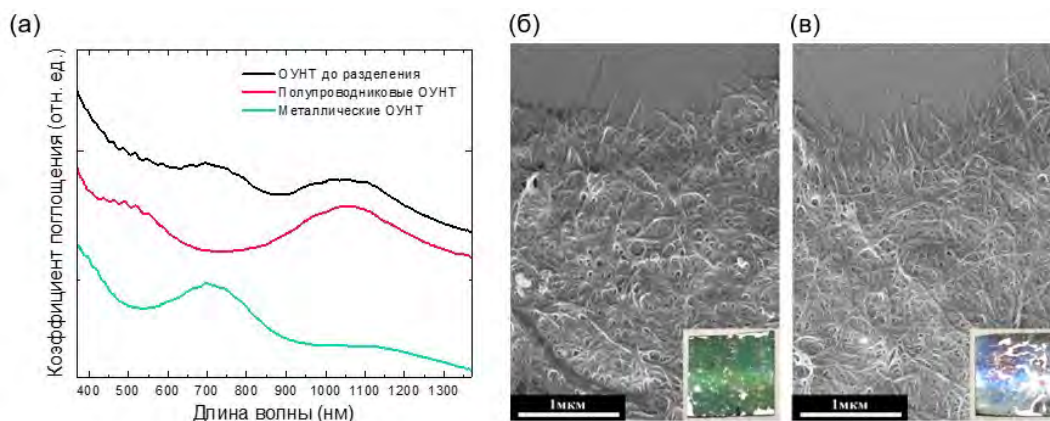


Рис. 2.20. (а) Спектры оптического поглощения ОУНТ до и после процесса разделения по типу проводимости. (б) и (в) РЭМ-изображения металлических и полупроводниковых ОУНТ-пленок. На вставках показаны соответствующие оптические фотографии образцов пленок на кремниевых подложках размером 1 см × 1 см.

Исследование автоэлектронной эмиссии из пленок ОУНТ проводилось с помощью методики со сканирующим анодом при давлении 5×10^{-10} Торр и комнатной температуре (см. схему на Рис. 2.21а). Вольфрамовая игла (анод) с радиусом окончания 1 мкм располагалась на расстоянии $z_0 = 30$ мкм над поверхностью пленки. Первоначально для каждого образца проводилось измерение карты напряжения $V(x, y)$, то есть зависимости прикладываемого напряжения, необходимого для достижения заданного автоэмиссионного тока, от положения зонда. Пленки, состоящие из полупроводниковых и металлических ОУНТ, продемонстрировали сходные карты $V(x, y)$, состоящие из случайно распределенных пятен (эмиссионных центров) со средним размером около 50 мкм, как показано на Рис. 2.21б. На карте $V(x, y)$ выбирались отдельные эмиссионные центры с симметричной округлой формой (пример такого центра обозначен стрелкой на Рис. 2.21б), для которых измерялись вольтамперные характеристики $I(V)$. При этих измерениях зонд подводился в центр эмиссионного пятна. Всего таким образом было исследовано 15 различных эмиссионных центров.

Для каждого эмиссионного центра измерялась серия вольтамперных характеристик. В каждом последующем измерении максимально достигаемый ток эмиссии увеличивался, как показано на Рис. 2.21в. Вначале, вольтамперные характеристики, полученные при уровне тока до 100 нА, были нестабильны и демонстрировали резкие скачки тока, высокий уровень шума и гистерезис (см. измерения 1-4 на Рис. 2.21в). Однако после увеличения тока

до нескольких микроампер вольтамперные кривые смещались в сторону более низких напряжений и становились значительно более стабильными и воспроизводимыми (см. измерения 5-6). После такой «тренировки» пороговое напряжение (для уровня тока 1 пА) для исследованных эмиссионных центров находилось в диапазоне от 300 до 400 В независимо от типа проводимости нанотрубок.

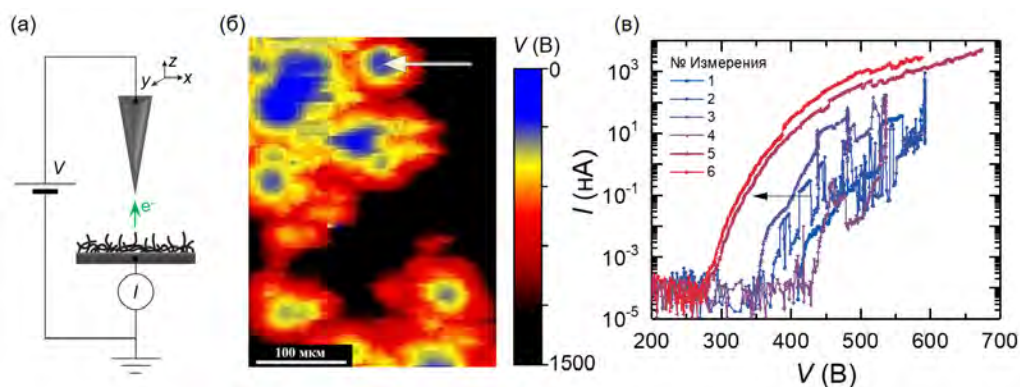


Рис. 2.21. (а) Схема эксперимента. (б) Типичная карта $V(x, y)$, полученная при автоэмиссионном токе 0,1 нА для пленки из полупроводниковых ОУНТ. (в) Серия измерений вольтамперных характеристик для эмиссионного центра, показанного стрелкой на панели (б).

На Рис. 2.22 представлены вольтамперные характеристики, полученные для различных эмиссионных центров, в координатах Фаулера-Нордгейма. Видно, что кривые для полупроводниковых нанотрубок имеют нелинейный вид, а именно, с увеличением напряжения наблюдается отклонение кривых вниз относительно прямолинейной зависимости. Такое поведение автоэмиссионного тока в литературе принято называть «насыщением» (saturation) [172]. Металлические нанотрубки имели более линейные графики при низких токах. Отклонение от линейной зависимости в виде резких скачков тока для них наблюдалось только в области выше 1 мкА.

Стабилизация автоэлектронной эмиссии в результате «тренировки» при относительно высоком токе (Рис. 2.21в) является типичным явлением для эмиттеров на основе углеродных нанотрубок [162]. При токе порядка 1 мкА окончание нанотрубки значительно разогревается за счет эффекта Джоуля [173], что приводит к термической десорбции слабосвязанных молекул в области эмиссии. После такой «очистки» поверхности эмиссия из нанотрубки становится гораздо более стабильной, и зачастую после этого наблюдаются линейные в координатах Фаулера-Нордгейма вольтамперные характеристики [162]. В то же время в некоторых случаях наблюдаются отклонения от закона Фаулера-Нордгейма, которые могут иметь различные причины, как было указано во введении к данному параграфу. Однако в представленных экспериментах пленки

полупроводниковых и металлических ОУНТ имели сходные структурно-морфологические свойства и были исследованы в идентичных экспериментальных условиях. Это позволяет сделать предположение о том, что различия, наблюдаемые в вольтамперных характеристиках, и, в частности, выраженное насыщение тока для полупроводниковых ОУНТ, вызваны различием в типе проводимости образцов, а не другими причинами.

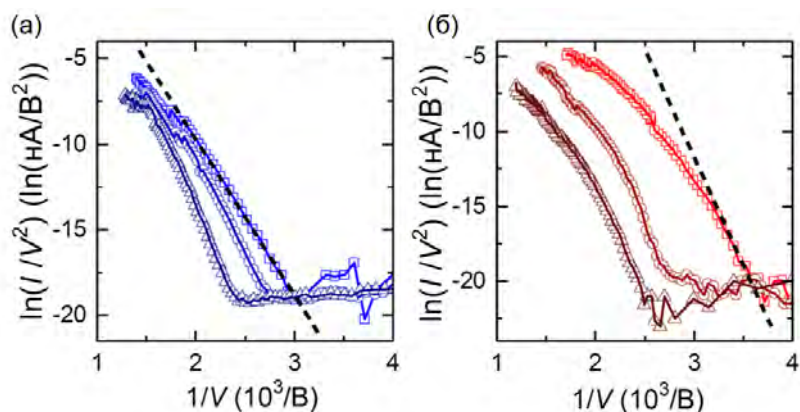


Рис. 2.22. Вольтамперные характеристики в координатах Фаулера-Нордгейма для трех различных эмиссионных центров в случае пленок, состоящих из (а) металлических и (б) полупроводниковых ОУНТ. Линейные аппроксимации экспериментальных кривых при низких напряжениях показаны штриховыми линиями.

Полупроводниковые нанотрубки обладают более высоким электрическим сопротивлением по сравнению с металлическими. Поэтому при протекании тока в полупроводниковой нанотрубке возникает более высокое падение напряжения, которое приводит к снижению разности потенциалов между окончанием нанотрубки и анодом, и соответствующему снижению эффективного коэффициента усиления поля [172]. В результате может происходить относительное уменьшение величины автоэмиссионного тока и наблюдаться отклонение вольтамперной характеристики от закона Фаулера-Нордгейма. Другим важным фактором, влияющим на эмиссионный ток, является эффект проникновения внешнего электрического поля внутрь нанотрубки. В случае, когда плотность носителей недостаточно высока, чтобы обеспечить необходимый для экранировки внешнего поля заряд на поверхности острия эмиттера, то этот заряд будет распределяться в теле эмиттера вблизи его вершины, то есть будет происходить проникновение поля и изгиб энергетических зон в этой области. Численные оценки [174] и прямые расчеты [175] показывают, что в случае ОУНТ действительно может происходить заметное проникновение поля в области полусферического окончания нанотрубки и прилегающей боковой поверхности. В случае полупроводниковых нанотрубок, для которых плотность носителей значительно ниже, данный эффект должен быть более выраженным, чем в металлических нанотрубках. Как показывают расчеты проникновение поля приводит

к снижению эффективного коэффициента усиления на окончании нанотрубки, причем этот эффект возрастает с увеличением напряжения [174]. Таким образом, более высокое падение напряжения и более сильный эффект проникновения поля, возникающие в случае полупроводниковых ОУНТ из-за низкой плотности носителей заряда, приводят к выраженному насыщению автоэмиссионного тока с напряжением, которого не наблюдается для образцов ОУНТ с металлическим типом проводимости.

Необходимо также отметить, что для некоторых эмиссионных центров в процессе «тренировки» были получены специфические вольтамперные характеристики волнообразной формы, как показано на Рис. 2.23. Около 25 % всех исследованных эмиссионных центров для пленок обоих типов демонстрировали такое поведение, которое обычно наблюдалось после достижения уровня тока выше 1 мкА (см. Рис. 2.23а). Волнообразные колебания в вольтамперных характеристиках были воспроизводимыми и не зависели от скорости развертки напряжения, использованной при измерениях (см. Рис. 2.23б-г). Период колебаний изменялся в диапазоне от 20 до 100 В для различных эмиссионных центров. Колебания были достаточно стабильными ниже уровня тока 100 нА и обычно исчезали при превышении уровня выше 1 мкА. Подробный анализ и причины возникновения таких волнообразных вольтамперных характеристик для ОУНТ будут рассмотрены в главе 5.

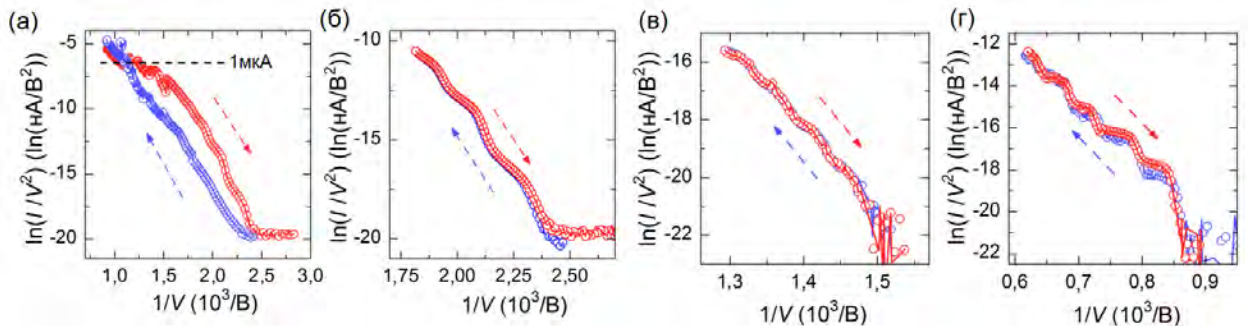


Рис. 2.23. Вольтамперные характеристики различных эмиссионных центров в координатах Фаулера-Нордгейма. (а) Вольтамперные характеристики, полученные при увеличении (синие точки) и последующем снижении (красные точки) напряжения, для эмиссионного центра в случае образца с металлическими ОУНТ. (б) Вольтамперные характеристики для того же эмиссионного центра, полученные после измерений, показанных на панели (а). (в, г) Примеры волнообразных вольтамперных характеристик для двух различных эмиссионных центров в случае образца с полупроводниковыми ОУНТ. Стрелками показано направление изменения прикладываемого напряжения (синяя – повышение, красная – снижение напряжения).

2.2.2. Углеродные проволоки субнанометрового радиуса

В данном разделе представлены результаты исследования автоэлектронной эмиссии из катода на основе углеродной нанопроволоки, радиус которой составлял менее одного нанометра, а также проведено сопоставление полученных результатов с существующими теориями эмиссии электронов из наноразмерных структур. Исследуемая углеродная нанопроволока была сформирована в процессе автоэлектронной эмиссии из окончания алмазной микроиглы в результате структурной модификации ее острия. Подробное описание методики создания таких образцов приведено в главе 5. РЭМ-изображение алмазной микроиглы длиной 30 мкм, закрепленной на держателе в виде заостренной вольфрамовой проволоки, показано на Рис. 2.24а. В процессе автоэлектронной эмиссии при относительно высоком токе порядка 1 мкА за счет джоулевого нагрева происходила аморфизация поверхностного слоя алмаза и электропроводность иглы значительно увеличивалась. Более того, в определенных случаях на окончании иглы формировалась протяженная наноструктура (нанопроволока) длиной несколько нанометров. В результате сильного разогрева атомы нанопроволоки в основном переходили в состояние sp^2 -гибридизации и ее электронные свойства оказывались близки к металлическим. Пример ПЭМ-изображения такой нанопроволоки с радиусом R около 0,65 нм представлен на Рис. 2.24б. Типичная вольтамперная характеристика данного эмиттера представлена на Рис. 2.24в. Измерения проводились в режиме постоянного напряжения с использованием плоского металлического анода, расположенного на расстоянии 500 мкм от острия эмиттера, при уровне давления 5×10^{-10} Торр. Ток измерялся с помощью пикоамперметра, подсоединенного к катоду.

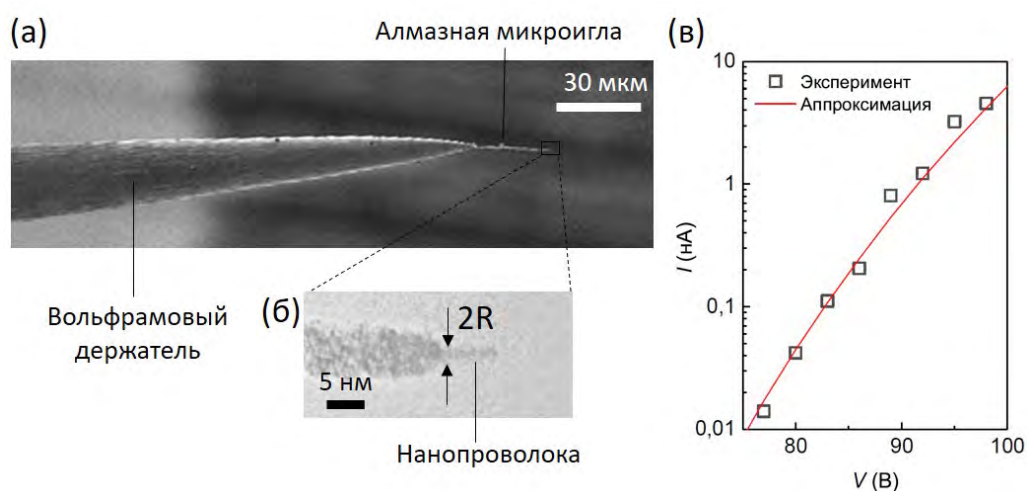


Рис. 2.24. (а) РЭМ-изображение эмиттера в виде алмазной микроиглы, закрепленной на вольфрамовом держателе. (б) ПЭМ-изображение окончания эмиттера. (в) Вольтамперная характеристика эмиттера и ее аппроксимация с помощью формулы Фаулера-Нордгейма.

Для оценки напряженности поля вблизи вершины эмиттера была построена его геометрическая модель и проведено численное решение задачи Лапласа методом конечных элементов. Размеры эмиттера были оценены по РЭМ и ПЭМ-изображениям. Расстояние от острия до плоского анода, как и в эксперименте, составляло 500 мкм. Поверхность эмиттера считалась эквипотенциальной. Пример полученного в результате расчетов распределения поля представлен на Рис. 2.25а. На Рис. 2.25б и Рис. 2.25в также представлены зависимости потенциальной энергии электрона и напряженности поля от расстояния вдоль оси эмиттера (ось z) для анодного напряжения 80 В.

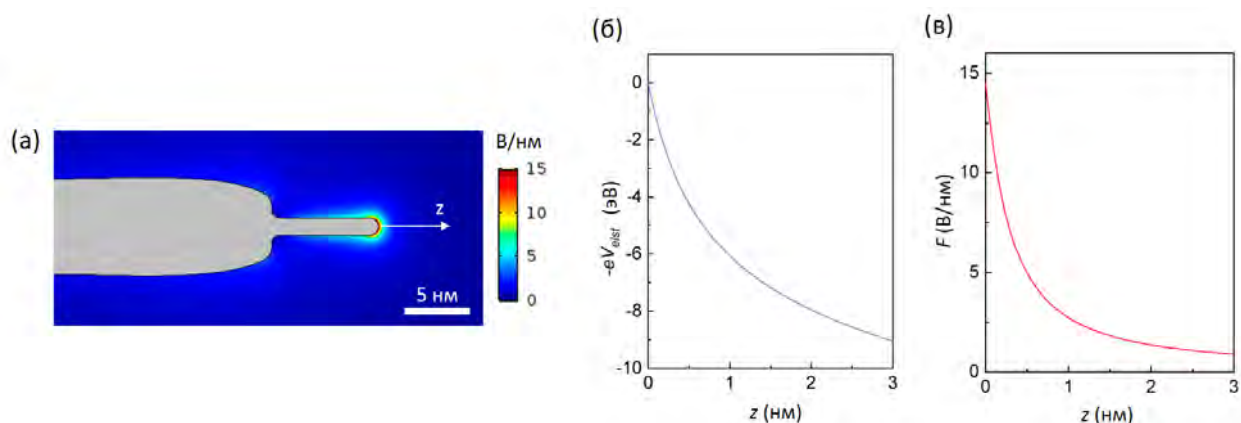


Рис. 2.25. (а) Рассчитанное распределение напряженности электрического поля для эмиттера с углеродной нанопроволокой. (б, в) Зависимость потенциальной энергии электрона и напряженности поля от расстояния до вершины эмиттера вдоль оси z . Расчеты проведены при напряжении 80 В.

Используя полученное распределение напряженности электрического поля, был рассчитан общий ток эмиттера в результате интегрирования локальной плотности тока (даваемой формулой Фаулера-Нордгейма (1.5)) по поверхности острия. При напряжении 80 В рассчитанный ток составил около 40 000 нА, что на 6 порядков превышает экспериментальное значение тока при данном значении напряжения, которое составляло около 0,04 нА (см. Рис. 2.24в). Также был проведен расчет тока с использованием формул Симмонса [49,50] для вероятности туннелирования, учитывающих нелинейную форму потенциального барьера (Рис. 2.25б), которая связана с высокой кривизной эмиттера. Было получено значение эмиссионного тока 6700 нА, что больше экспериментального значения приблизительно на 5 порядков величины. Такое значительное расхождение теории и эксперимента не может быть объяснено отличием реальной плотности состояний в эмиттере от модели газа свободных электронов (модели Зоммерфельда), которая определяет плотность потока электронов, падающих на барьер [176]. Поэтому для объяснения наблюдаемого расхождения был проведен расчет тока с использованием

теории, предложенной недавно в работах [57,58], которая учитывает эффекты локализации электронов, возникающие для эмиттеров с малым радиусом кривизны (см. раздел 1.2.1).

Основным отличием указанной теории, от традиционных теорий, основанных на модели Фаулера-Нордгейма, является учет непланарности волновых функций электронов, налетающих изнутри эмиттера на потенциальный барьер на границе с вакуумом. Для этого проводится численное решение уравнения Шредингера и расчет волновых функций электронов для эмиттеров в виде параболоида вращения с малым радиусом кривизны. Таким образом, фронт волновых функций в данной теории также имеет параболическую форму. Используя изображения, полученные с помощью электронной микроскопии (Рис. 2.24), исследуемый эмиттер был аппроксимирован параболоидом, который схематически показан на Рис. 2.26. Для математического описания системы использовались параболические координаты η, ξ, φ . Эмитирующая поверхность представляла собой параболоид с радиусом кривизны $R = 0,65$ нм, обозначенный η_0 . Основание эмиттера представлено параболоидом ξ_0 . Анод, представленный параболоидом η_a , был расположен на расстоянии $d = 500$ мкм от вершины эмиттера.

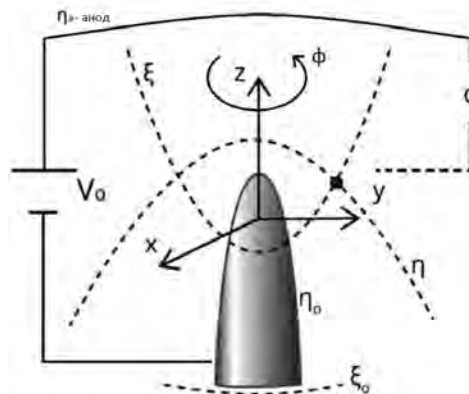


Рис. 2.26. Схематическое представление исследуемой системы в параболических координатах.

Как было показано в работах [57,58], волновая функция электрона $\Psi_{m,n,k_\xi}(\eta, \xi, \varphi)$ внутри рассматриваемого эмиттера определяется тремя квантовыми числами m, n, k_ξ , которые могут быть получены в результате наложения условия $\psi = 0$ на границах эмиттера ξ_0, η_0 и условия периодичности по координате φ . Плотность потока электронов в направлении эмитирующей поверхности η_0 определяется стандартной формулой $j_{m,n}^{inc}(E, \xi) = (e\hbar/m_e)Im(\Psi^*\Psi)$, причем в результате сильной локализации основной вклад дают только волновые функции с наименьшими квантовыми числами $m = 0$ и $n = 1$ [58]. Здесь и ниже в данном разделе e и m_e – заряд и масса электрона, а E – полная энергия

электрона. Плотность тока эмитированных электронов в этом случае определяется формулой

$$J_{\text{автoэмис.}} = \int j_{m=0,n=1}^{\text{inc}}(E, \xi) g_{\xi}(E) D_{\eta}(E, \xi) dE, \quad (2.1)$$

где $D_{\eta}(E, \xi)$ – это вероятность туннелирования электрона в направлении перпендикулярном поверхности эмиттера η_0 при значении энергии электрона E , а $g_{\xi}(E)$ – одномерная плотность состояний, которая в данном случае дается выражением $g_{\xi}(E) = \frac{\xi_0}{\pi\sqrt{3}} \sqrt{m_e/\hbar} \frac{1}{\sqrt{E}}$. Как и в теории Фаулера-Нордгейма, вероятность туннелирования может быть определена с помощью ВКБ-приближения, при этом необходимо учитывать нелинейную зависимость энергии электрона в вакууме, характерную для эмиттеров с высокой кривизной поверхности.

Результаты вычислений, выполненных с помощью данной теории, представлены на Рис. 2.27-2.29. На Рис. 2.27а представлена зависимость плотности потока электронов $j_{m=0,n=1}^{\text{inc}}(E, 0)$ (индексы m, n в дальнейшем опускаются) вдоль оси z в зависимости от энергии. Видно, что плотность электронного потока является линейной функцией энергии, наклон которой уменьшается с увеличением параметра ξ_0 , характеризующего высоту эмиттера. Так как при очень больших значениях ξ_0 (экспериментальное значение составляло 5 мм) вычисления требуют значительного времени, расчеты были проведены при более низких ξ_0 и было показано, что плотность потока j^{inc} сходится при $\xi_0 > 10^5 a_0$ (Рис. 2.27б).

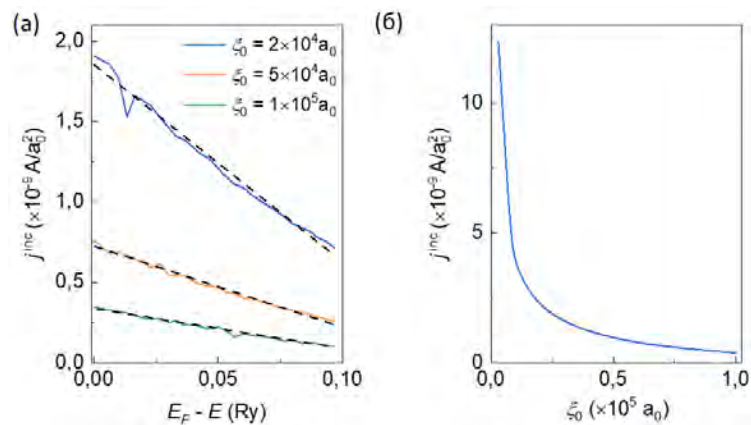


Рис. 2.27. (а) Плотность потока электронов в направлении эмитирующей поверхности η_0 , как функция полной энергии E (относительно уровня Ферми E_F) для различных значений параметра ξ_0 , характеризующего высоту эмиттера. (б) Сходимость плотности потока на уровне Ферми при увеличении параметра ξ_0 . Значения энергии выражены в атомных единицах (ридберг) $\text{Ry} = 13,6 \text{ эВ}$, а значения расстояний в единицах боровского радиуса $a_0 \approx 0,0529 \text{ нм}$.

Рассчитанная зависимость вероятности туннелирования D вдоль оси эмиттера от энергии E при значении работы выхода 4,5 эВ и напряжении 80 В представлена на Рис. 2.28. При вычислениях использовалась зависимость потенциальной энергии электрона вдоль оси эмиттера, полученная в результате численного решения уравнения Лапласа (Рис. 2.25б). Видно, что абсолютные значения вероятности туннелирования составляют значительную величину порядка 0,1, что обусловлено высоким значением напряженности поля на вершине эмиттера (Рис. 2.25в) и, соответственно, малой шириной потенциального барьера (менее 1 нм).

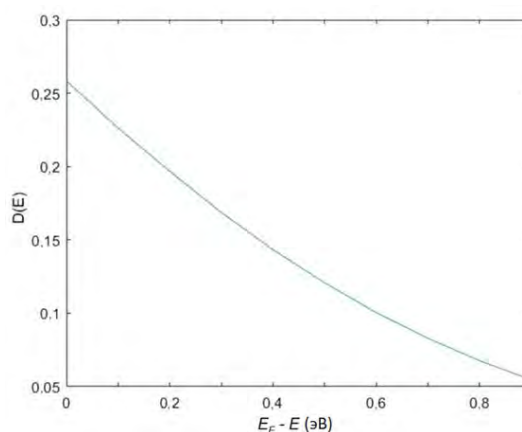


Рис. 2.28. Рассчитанная зависимость вероятности туннелирования вдоль оси эмиттера в зависимости от энергии электронов при напряжении 80 В.

Используя полученные зависимости плотности потока j^{inc} и прозрачности барьера D , было проведено вычисление полного тока, путем численного интегрирования по формуле (2.1) с последующим интегрированием по поверхности эмиттера. Полученная зависимость показана на Рис. 2.29 красными точками. Видно, что по порядку величины рассчитанные значения тока находятся в согласии с экспериментом. Таким образом, учет непланарности волновых функций устраняет расхождение на 5-6 порядков, получаемое с использованием традиционных теорий, базирующихся на рассмотрении планарных волн.

Основной причиной уменьшения автоэмиссионного тока в приведенных расчетах является значительное снижение величины потока электронов, падающих нормально на потенциальный барьер внутри объема эмиттера, которое связано с эффектом размерного квантования, то есть локализацией электронов внутри эмиттера. Эффект размерного квантования приводит к тому, что составляющая энергии электронов, соответствующая их движению в направлении, перпендикулярном оси эмиттера, принимает дискретные значения. Для основной моды эмиттера данная составляющая равна нулю. Для всех остальных мод, из-за выраженного размерного эффекта, она составляет существенную часть полной энергии электронов. В результате, так как полная энергия является

фиксированной величиной, другая составляющая энергии, содействующая движению электронов в направлении барьера, имеет незначительную величину для всех собственных мод кроме основной. Поэтому интегральная плотность потока налетающих на барьер электронов, даваемая суммированием по всем собственным модам эмиттера, в основном определяется только одной модой и оказывается значительно ниже, чем в случае рассмотрения плоских волн без учета эффекта размерного квантования. Важным следствием эффекта локализации электронов является тот факт, что с уменьшением радиуса кривизны эмиттера, с одной стороны, происходит увеличение вероятности туннелирования, а, с другой стороны, снижается поток электронов изнутри эмиттера, и, следовательно, существует некоторое значение радиуса, которое будет оптимальным для получения максимального тока автоэлектронной эмиссии.

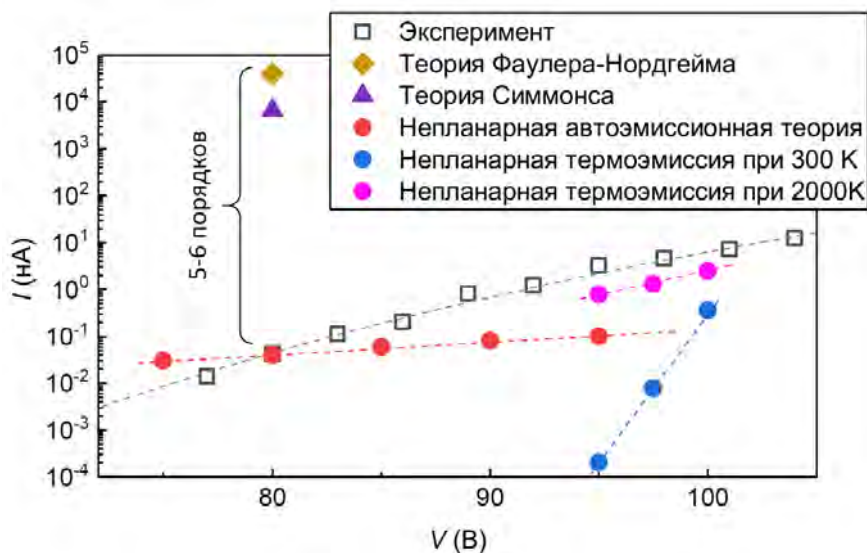


Рис. 2.29. Сравнение экспериментальной вольтамперной характеристики углеродной нанопроволоки с результатами, полученными с использованием различных теорий электронной эмиссии. Пунктирные линии представлены для наглядности.

Важно отметить, что полученная в результате расчетов вольтамперная характеристика демонстрирует более медленный рост тока с напряжением, чем в эксперименте. Это может быть связано с различными упрощениями использованной теории. В частности, в модели не учитывалась реальная плотность состояний углеродного эмиттера, использовалась идеализированная форма эмиттера, а также не рассматривался эффект проникновения электрического поля внутрь эмиттера. Еще одной возможной причиной наблюдаемого расхождения может являться пренебрежение влиянием температуры эмиттера. Так как согласно расчетам, высота потенциального барьера при напряжениях выше 100 В близка к 0 эВ, то существенный вклад в общий ток может давать термоэлектронная эмиссия. Для оценки данного эффекта было проведено вычисление

термоэмиссионного тока с использованием вычисленной зависимости плотности потока j^{inc} .

Термоэмиссионный ток был рассчитан в соответствии с теорией Ричардсона-Душмана [177]. Поскольку величина потока, падающего на потенциальный барьер, одинакова для случая термоэлектронной и автоэлектронной эмиссии [177], то термоэмиссионный ток в рассматриваемом случае определяется выражением

$$J_{\text{термоэмис.}} = \int_{E_F + \Phi}^{\infty} j^{inc}(E, \xi) g_{\xi}(E) f_{FD} dE, \quad (2.2)$$

где f_{FD} – функция распределения Ферми-Дирака (формула (1.2)) и Φ – эффективная работа выхода. Поскольку функция j^{inc} линейна по энергии (см. Рис. 2.27а), интеграл в данной формуле оказывается аналогичным интегралу в традиционной теории Ричардсона-Душмана, и после интегрирования сводится к выражению $C \sqrt{E_F + \Phi} kT \exp(-\frac{\Phi}{kT})$, где константа C имеет значение $6,7 \text{ нА/нм}^2/\text{эВ}^{3/2}$. При комнатной температуре указанное выражение дает значения существенно ниже экспериментальных, как показано на Рис. 2.29 синими точками. Однако локальная температура эмиттера может превышать комнатную в результате джоулевого нагрева, который может быть значительным для рассматриваемого наноразмерного эмиттера даже при относительно небольшом токе порядка нескольких наноампер. При температуре в 2000 К, которая зачастую достигается при автоэлектронной эмиссии из наноэмиттеров [173], уравнение (2.2) дает значения, близкие к экспериментальным, как показано фиолетовыми точками на Рис. 2.29. Таким образом, проведенная оценка показывает, что термоэмиссионный ток может вносить существенный вклад в общий ток наряду с автоэмиссионным током.

§2.3. Выводы по главе 2

В данной главе 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. 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. Установлено, что вероятной причиной деградации автоэмиссионных свойств графеновой пленки при высоком токе является разрушение границ монокристаллических зерен пленки вследствие их интенсивного джоулевого нагрева. Наиболее яркой отличительной особенностью, обнаруженной для исследованных графеновых эмиттеров, являлось наличие выраженного гистерезиса в вольтамперных характеристиках, 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 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 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. 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. Данное отклонение можно объяснить 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.

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, составляющим менее одного нанометра. Было обнаружено, что экспериментально получаемые значения тока эмиссии для данного катода оказываются на шесть порядков ниже расчетных значений, получаемых в рамках теории Фаулера-Нордгейма. Также было 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. 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.

Глава 3. Автоэлектронная эмиссия из многоэмиттерных катодов большой площади

Как обсуждалось в предыдущих разделах, для наблюдения автоэлектронной эмиссии требуется создание достаточно сильного электрического поля, для чего, как правило, эмиттерам придается конусообразная форма с радиусом острия менее 0,1 мкм. Несмотря на то, что плотность автоэмиссионного тока вблизи острия такого эмиттера может достигать значительной величины, общий ток возникающего электронного пучка обычно не превышает десятых долей миллиампера, что связано с малой площадью эмитирующей поверхности. Для достижения высоких значений тока используют так называемые многоэмиттерные холодные катоды большой площади (в англоязычной литературе используется термин «large area field emission cathodes»), которые представляют собой массивы большого числа микроразмерных эмиттеров, расположенных на подложке, имеющей макроскопические размеры (Рис. 3.1).

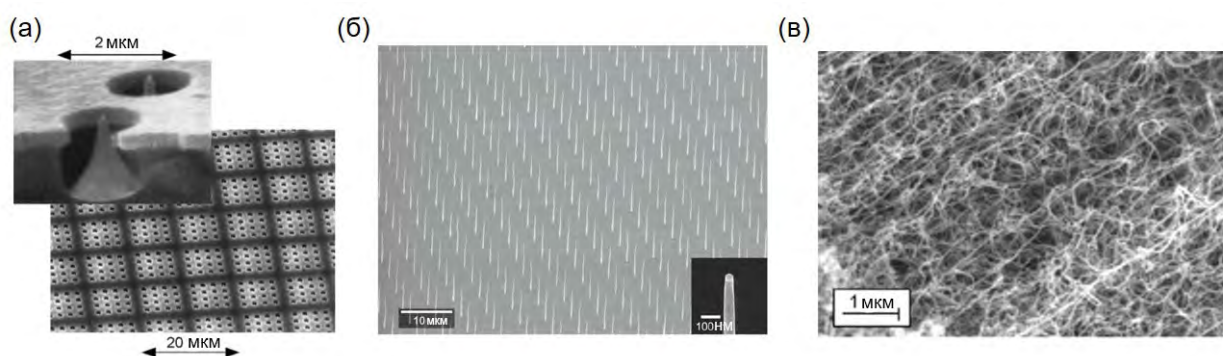


Рис. 3.1. Примеры РЭМ-изображений многоэмиттерных холодных катодов. (а) Спиндт-катод, состоящий из металлических конусообразных эмиттеров [178]. (б) Упорядоченный массив углеродных нанотрубок [122]. (в) Тонкая пленка, состоящая из переплетенных между собой углеродных нанотрубок [122].

Начиная с 1970-х годов, многоэмиттерные автокатоды традиционно изготавливают с помощью различного рода литографических методик. Наиболее известным примером катодов такого типа являются катоды Спиндта (С.А. Spindt) [179,180], состоящие из плотно расположенных металлических конусообразных эмиттеров микронного размера (Рис. 3.1а). В 1990-х годах с развитием нанотехнологий были разработаны методики создания многоэмиттерных автокатодов в виде тонких пленок, состоящих из расположенных на подложке наноструктур (нанотрубки, нанопроволоки, наностенки и пр.), которые обладают высоким коэффициентом усиления поля (Рис. 3.1б, в). К преимуществам таких автокатодов, по сравнению с катодами, изготавливаемыми литографическими методами, обычно относят относительную простоту и низкую стоимость их изготовления, более

низкие требования к уровню вакуума, возможность нанесения на подложки не плоской формы и др. [155].

В настоящее время, тонкопленочные автокатоды на основе наноматериалов активно исследуются в связи с возможностью их использования в рентгеновских трубках, генераторах и усилителях СВЧ-излучения, космических аппаратах и других устройствах [3,4]. Для оптимизации параметров автокатодов и использования их на практике требуется понимание фундаментальных закономерностей, лежащих в основе их работы, которые определяются как свойствами отдельных наноразмерных эмиттеров, так и их взаимным влиянием. Важным обстоятельством при исследовании автокатодов на основе различных наноматериалов является необходимость проведения автоэмиссионных измерений в одинаковых условиях и с использованием однотипных методик, так как от их выбора могут существенно зависеть результаты и выводы таких исследований [181].

В данной главе представлены результаты исследования многоэмиттерных автокатодов на основе различных наноматериалов, таких как одностенные и многостенные углеродные нанотрубки, углеродные наностенки и наноситки, а также нановолокна оксидов металлов. В первом параграфе рассмотрены научно-методические аспекты исследования автоэлектронной эмиссии из многоэмиттерных катодов и представлены конкретные методики, использованные при проведении измерений. Во втором параграфе излагаются результаты исследования различных наноматериалов и проводится сравнительный анализ их автоэмиссионных характеристик. В третьем параграфе рассматриваются вопросы, связанные с изменением свойств автокатодов, которые происходят в процессе их эксплуатации в различных условиях, а также проводятся оценки максимально достижимой плотности тока для многоэмиттерных автокатодов. В четвертом разделе представлены конкретные примеры практического использования многоэмиттерных автокатодов в электронных пушках различного назначения. Результаты исследований, представленные в данной главе, опубликованы в статьях [A2], [A5-A24] и патентах [A41, A42] из списка публикаций по теме диссертации.

§3.1. Научно-методические подходы при исследовании автоэлектронной эмиссии из многоэмиттерных катодов

В данном разделе представлены основные литературные сведения о свойствах многоэмиттерных автокатодов на основе различных материалов, рассмотрены методические особенности, возникающие при их исследовании, а также описаны конкретные методики автоэмиссионных измерений, использованные в данной работе.

3.1.1. Особенности многоэмиттерных автокатодов на основе наноматериалов

Многоэмиттерные автокатоды на основе различных наноматериалов демонстрируют ряд общих свойств, которые связаны с тем, что характеристики эмиттеров в плотном массиве могут значительно отличаться от характеристик отдельных изолированных эмиттеров, находящихся вне массива. Так, при достаточно плотном расположении эмиттеров на подложке коэффициент усиления поля для каждого эмиттера значительно снижается в результате экранировки электрического поля его ближайшими соседями (см. Рис. 3.2а). С другой стороны, при относительно большом расстоянии между эмиттерами плотность тока, усредненная по всей поверхности многоэмиттерного катода, оказывается невысокой за счет уменьшения количества эмиттеров на единицу площади и соответствующего снижения суммарной площади эмиссии. Поэтому можно указать некоторое оптимальное расстояние, при котором будет достигаться максимальная средняя плотность тока из массива при заданном значении приложенного напряжения. Например, для массива эмиттеров цилиндрической формы (Рис. 3.2а) оптимальное расстояние между эмиттерами составляет удвоенное значение их высоты [71].

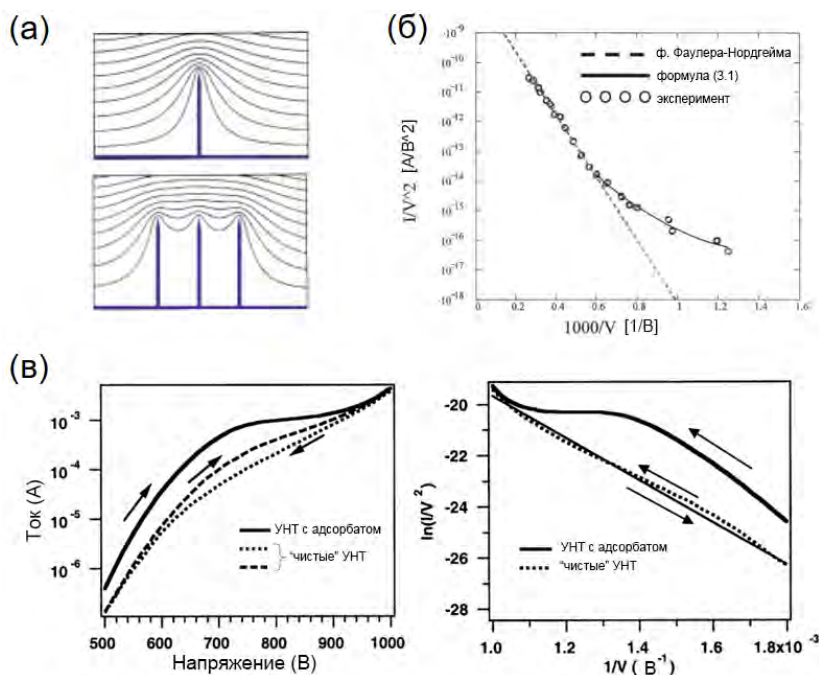


Рис. 3.2. (а) Результаты расчета эквипотенциальных линий электрического поля при различном расстоянии между эмиттерами в массиве [71]. (б) Экспериментальная вольтамперная характеристика автокатаода на основе углеродных нанотрубок в координатах Фаулера-Нордгейма (точки) и ее аппроксимация с помощью формулы (3.1) (сплошная линия) и формулы (1.5) (штриховая линия) [182]. (в) Типичный вид гистерезиса в вольтамперных характеристиках автокатаода на основе углеродных нанотрубок в полулогарифмических координатах и координатах Фаулера-Нордгейма [167].

Другой характерной особенностью многоэмиттерных катодов, является отклонение их вольтамперной характеристики в координатах Фаулера-Нордгейма от прямолинейной зависимости в области низких напряжений, которое связано со статистическим разбросом геометрических и автоэмиссионных параметров эмиттеров в массиве (Рис. 3.2б). В работах [182,183] был проведен расчет автоэмиссионного тока из массива металлических эмиттеров, характеризуемых нормальным распределением их коэффициентов усиления. В результате, используя стандартную формулу Фаулера-Нордгейма (1.5) для каждого эмиттера, было получено следующее выражение для суммарной средней плотности тока из многоэмиттерного катода:

$$J(E) = C_1(\beta E)^2 \exp\left(-\frac{C_2}{\beta E} + \left(\frac{C_2 \Delta\beta}{2\beta^2 E}\right)^2\right), \quad (3.1)$$

где C_1 – параметр, зависящий от работы выхода материала катода φ и суммарной эмитирующей площади, $C_2 \approx 6,831 \text{ эВ}^{-3/2} \text{В нм}^{-1} \varphi^{3/2}$, β – среднее значение коэффициента усиления, $\Delta\beta$ – дисперсия распределения, E – средняя напряженность поля между анодом и катодом. Видно, что статистический разброс параметров эмиттеров приводит к появлению квадратичного члена в показателе экспоненты, который отвечает за поведение зависимости тока в области малых напряжений. При относительно высокой напряженности поля квадратичным членом можно пренебречь, и формула (3.1) в этом случае имеет вид стандартной зависимости Фаулера-Нордгейма:

$$J(E) = C_1(\beta E)^2 \exp\left(-\frac{C_2}{\beta E}\right). \quad (3.2)$$

Как и для отдельных эмиттеров, в случае многоэмиттерного катода сильное влияние на автоэмиссионный ток могут оказывать молекулы адсорбата, находящиеся на его поверхности. Известно, что наличие таких молекул на острие эмиттера приводит к существенному изменению формы потенциального барьера и вероятности туннелирования электронов [76,184-186]. На практике изменение тока за счет наличия адсорбатов может составлять более одного порядка величины [167]. Поэтому данные явления необходимо учитывать при разработке методики измерений. В частности, наличие адсорбатов зачастую приводит к возникновению гистерезиса в вольтамперной характеристике. Для примера, на Рис. 3.2в показан характерный вид такого гистерезиса для автокатаода на основе углеродных нанотрубок. Видно, что при достижении достаточно высокого значения автоэмиссионного тока и последующего снижения напряжения вольтамперная характеристика становится воспроизводимой и имеет линейный вид в координатах Фаулера-Нордгейма. Такое поведение объясняется тем, что при высоком токе происходит достаточно сильный

резистивный разогрев эмиттеров, который приводит к десорбции слабо связанных молекул с их поверхности. Однако важно отметить, что после десорбции при высоком токе, наличие остаточных газов в измерительной камере со временем может вновь приводить к формированию адсорбированных слоев на поверхности эмиттера и изменению вида вольтамперной характеристики.

Описанные выше общие закономерности автоэлектронной эмиссии из многоэмиттерных автокатодов должны учитываться как при создании экспериментальных образцов на основе конкретных наноматериалов, так и при анализе экспериментальных данных. В настоящее время разработано достаточно много методик по получению различного типа наноструктур с высоким аспектным отношением, то есть структур, длина которых заметно превышает их толщину. Такие наноструктуры можно условно разделить на одномерные и двумерные, то есть имеющие вид цилиндра или тонкой пластинки. Наиболее известными примерами одномерных и двумерных структур являются углеродные нанотрубки и графен. Также активно исследуются различные нанопроволоки, наноиглы, наностенки и пр. на основе углерода и других материалов. Многоэмиттерные автокатоды, выполненные в виде тонких пленок, состоящих из большого числа таких одномерных или двумерных наноструктур, позволяют получать значительный автоэмиссионный ток при относительно невысоких прикладываемых напряжениях и представляют высокий практический интерес. Такие автокатоды изготавливаются на основе различных металлов (W, Ni, Mo, Cu, Co, Rh и пр. [187,188]), оксидов металлов (ZnO, CuO, Fe₂O₃, MoO₃, V₂O₅ и пр.), полупроводников (Si, Ge и пр.) и различных полупроводниковых соединений (SiC, BN, ZnS, AlN, и пр.) (см., например, обзоры [156,189]). Значительная часть исследований посвящена созданию автокатодов на основе углеродных наноструктур, прежде всего различного рода углеродных нанотрубок, наностенок и др. (см., например, обзорные статьи [3,6,7,122,153-155,190]). Как отмечалось во второй главе, выдающиеся автоэмиссионные свойства (высокая стабильность, высокий предельный ток и пр.), характерные для наноуглеродных материалов, обусловлены особенностями их атомного строения и электронной структуры. Сравнительный анализ большого объема литературных данных, проведенный в работе [156], показал, что среди всех наноструктурированных материалов, используемых в настоящее время, углеродные наноматериалы в целом позволяют достигать наиболее высоких эксплуатационных характеристик при создании многоэмиттерных автокатодов.

Важным обстоятельством при исследовании автокатодов на основе различных наноматериалов является необходимость проведения автоэмиссионных измерений и определения их параметров с использованием одинаковых методик. Так, в работе [181],

было показано, что сравнение характеристик многоэмиттерных автоэмиссионных катодов (пороговое поле, коэффициент усиления и др.) обоснованно только в том случае, если измерения проводятся в одинаковых экспериментальных условиях. Особую важность при этом представляет обеспечение одинаковых межэлектродных расстояний и одинаковой геометрии используемых электродов. Кроме этого, на результаты и выводы исследований значительное влияние могут оказывать и такие экспериментальные условия как уровень вакуума, состав остаточных газов в камере, тип прикладываемого напряжения (постоянное, переменное или импульсное) и пр. В данной работе эти обстоятельства учитывались при разработке методик измерения и анализа экспериментальных данных. В следующих двух разделах данного параграфа представлены конкретные методики, которые использовались при измерении свойств различных многоэмиттерных катодов.

3.1.2. Измерение вольтамперных характеристик и эмиссионных картин

Исследование автоэмиссионных свойств многоэмиттерных автокатодов проводилось с помощью методик, общее описание которых было дано в параграфе §1.2. Основным методом являлось измерение вольтамперных характеристик и эмиссионной картины с использованием плоского люминофорного экрана в качестве анода, как схематически показано на Рис. 3.3а. Типичное изображение эмиссионной картины многоэмиттерного автокатада представлено на Рис. 3.3б для случая графитной пленки. Такие изображения позволяют характеризовать распределение центров эмиссии электронов по поверхности автокатада. Эмиссионные картины использовались для оценки равномерности распределения эмиссионных центров, а также для расчета их плотности n , то есть количества центров на единицу площади автокатада. Размер изображения отдельного эмиссионного центра Δx на люминофорном экране зависит от расстояния анод-катод d и, как правило, составляет около $\Delta x = 100$ мкм при типичном значении $d = 500$ мкм, использованном при измерениях. Таким образом, максимальная плотность центров, которая может быть измерена при указанных условиях с помощью люминофорного экрана, составляет порядка $n = \Delta x^{-2} = 10^4$ см⁻².

Вольтамперные характеристики измерялись в режиме постоянного либо импульсного напряжения. Для измерений в режиме постоянного напряжения использовались стандартные высоковольтные источники питания и амперметры. Для импульсных измерений был разработан источник питания, генерирующий импульсы треугольной формы с амплитудой до 10 кВ, максимальным током до 500 мА, длительностью около 100 мкс и периодом следования от 5 мс до 1 с. Измерения импульсов проводилось с помощью соответствующего осциллографа. Типичная зависимость

напряжения и автоэмиссионного тока от времени при измерениях в импульсном режиме представлены на Рис. 3.3в. Вольтамперная характеристика в этом случае строилась на основе данных, получаемых на медленно спадающем заднем фронте импульса.

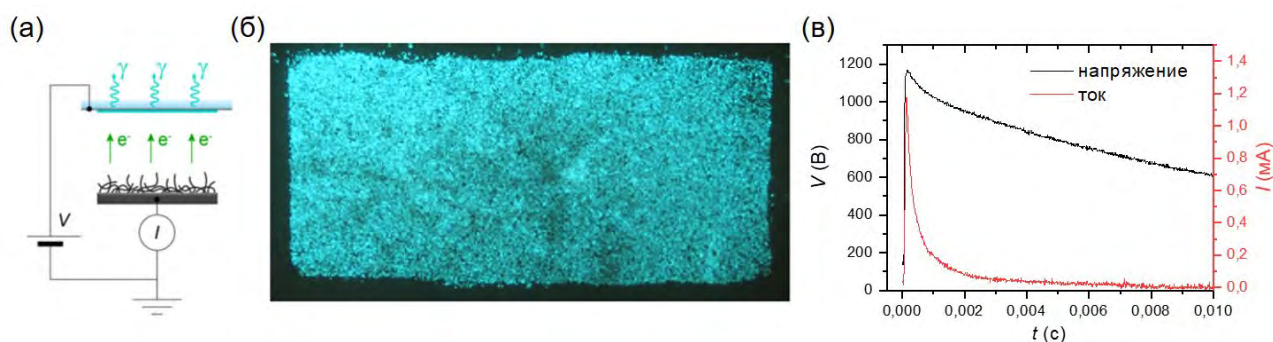


Рис. 3.3. (а) Схема измерений вольтамперных характеристик и эмиссионной картины. (б) Фотография изображения, типично получаемого на люминофорном экране, для многоэмиттерного катода на основе нанографитной пленки. Размер изображения 1 см × 2 см. Изображение получено при постоянном напряжении 850 В, расстоянии анод-катод 500 мкм и токе 1 мА. (в) Типичная зависимость напряжения и автоэмиссионного тока от времени при измерениях в импульсном режиме.

Необходимо отметить, что адекватная интерпретация результатов измерения вольтамперных характеристик возможна только при учете соответствующих эмиссионных картин. Визуализация распределения эмиссионных центров является важным требованием при изучении многоэмиттерных катодов и ее отсутствие может приводить к существенным ошибкам в определении значений усредненной плотности тока эмиссии. Так, например, при неравномерном распределении эмиссионных центров (наличии областей с отсутствием эмиссии) возможно занижение плотности тока. В то же время эмиссия из неучтенных областей (например, с торцевой поверхности катода) может приводить к существенному завышению плотности тока. Визуализация также позволяет с высокой точностью контролировать параллельность катода и анода, что особенно важно при измерениях, выполняемых для катодов с большой площадью.

Измерения в режиме постоянного напряжения при относительно высоком токе могут приводить к выгоранию люминофорного слоя на аноде вследствие интенсивной бомбардировки высокоэнергетическими электронами. Поэтому при использовании люминофорного экрана предпочтительно использование импульсного режима измерений. Важно отметить, что вольтамперные характеристики автокатодов, измеренные в обоих режимах при относительно невысоком токе, как правило, не имеют значительных отличий.

При измерении токов с высокой плотностью вместо люминофорного экрана использовались плоские массивные металлические аноды (стальные пластины), которые

эффективно рассеивали тепло, создаваемое в результате электронной бомбардировки. Для проведения некоторых специальных экспериментов использовались аноды другой формы и конструкции, а также дополнительные электроды (например, сетки и фокусирующие электроды) и другие элементы, описание которых дано в соответствующих разделах.

Для сравнения свойств различных образцов на основе измеренных вольтамперных характеристик рассчитывалась зависимость усредненной плотности тока с поверхности катода J от средней напряженности поля E в конденсаторе, образованном анодом и катодом. Плотность тока рассчитывалась по формуле $J = I/S$, где I – измеренный ток, а S – эмитирующая площадь поверхности катода. В случае катода и анода плоской формы напряженность поля рассчитывалась по формуле $E = V/d$, где V – приложенное напряжение, а d – расстояние между электродами. Для автокатодов, которые имели не плоскую поверхность, переход от V к E осуществлялся по формуле $E = k(d)V/d$, где коэффициент $k(d)$ вычислялся в результате численного решения задачи Лапласа отдельно для каждого конкретного случая.

Полученные зависимости $J(E)$ использовались для определения различных параметров автокатодов, включая пороговое поле и усредненное значение коэффициента усиления. Пороговое поле определялось как напряженность поля, необходимая для достижения средней плотности тока $0,01 \text{ mA/cm}^2$. Для определения коэффициента усиления поля β проводилась линейная аппроксимация зависимости $J(E)$ в координатах Фаулера-Нордгейма (см. Рис. 3.2б, пунктирная линия). Согласно формуле (3.2) угол наклона прямой определяется величиной $C_2\phi^{3/2}/\beta$, откуда, зная работу выхода материала катода ϕ , можно определить коэффициент β .

3.1.3. Измерения со сканирующим анодом

Информативным методом исследования свойств отдельных эмиссионных центров многоэмиттерного катода может служить сканирующая автоэмиссионная микроскопия, общее описание которой представлено в параграфе §1.2. Схема измерений и типичное РЭМ-изображение используемого при измерениях анода в виде вольфрамовой иглы представлено на Рис. 3.4а,б. Характерная карта напряжений $V(x, y)$ и карта автоэмиссионного тока $I(x, y)$ для одного и того же участка многоэмиттерного катода на основе нанографитной пленки представлены на Рис. 3.4в, г. Видно, что карта $V(x, y)$, получаемая при постоянном автоэмиссионном токе, состоит из плотно расположенных эмиссионных центров округлой формы. На соответствующей карте $I(x, y)$, получаемой при постоянном напряжении, эмиссионные центры имеют более резкие края, что связано с экспоненциальной зависимостью тока от напряжения. Карты эмиссионных центров для

многэммитерных катодов на основе других наноматериалов имели аналогичный вид. Такие измерения позволяют оценить равномерность распределения эмиссионных центров, их характерный размер и среднюю плотность на единицу поверхности катода. Также, с использованием данной методики возможно измерение локальных вольтамперных характеристик отдельных центров, которые позволяют определить значение коэффициента усиления поля, максимальный локальный ток и другие параметры.

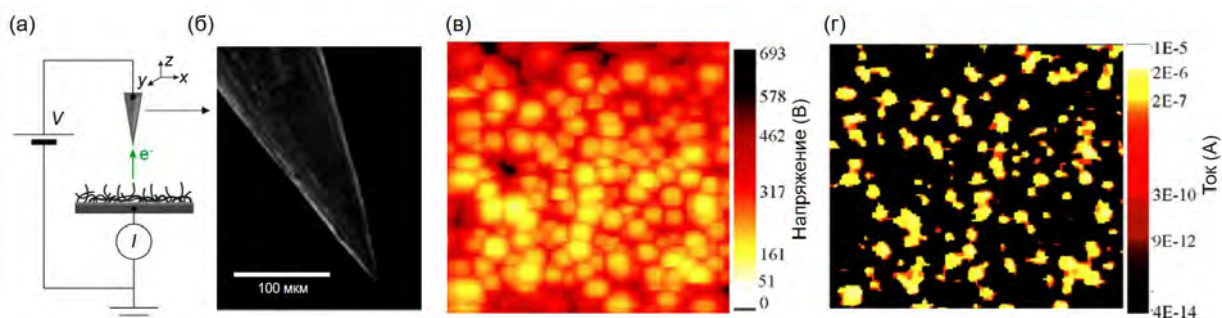


Рис. 3.4. (а) Схема измерений со сканирующим анодом. (б) РЭМ-изображение окончания вольфрамовой иглы-анода. (в, г) Типичные карты $V(x, y)$ и $I(x, y)$ для многэммиттерного катода на основе нанографитной пленки. Размер карт $450 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$. Карта $V(x, y)$ получена при токе 1 нА и расстоянии анод-катод $\Delta z = 18 \mu\text{m}$. Карта $I(x, y)$ получена при напряжении 260 В и $\Delta z = 13 \mu\text{m}$.

§3.2. Исследование автоэмиссионных свойств различных наноматериалов

В данном разделе представлены результаты исследования автоэлектронной эмиссии из различных наноуглеродных материалов, включая тонкие пленки одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ), полученных аэрозольным и электродуговым методами, жгуты из многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и нанографитные пленки. Для сравнения также представлены результаты исследования неуглеродных наноматериалов, а именно тонких пленок, состоящих из нановолокон на основе различных оксидов металлов.

Исследования для всех материалов проводились в одинаковых экспериментальных условиях при комнатной температуре и давлении около 5×10^{-6} Торр. При первых измерениях исследуемых катодов их вольтамперные характеристики могли быть невоспроизводимыми и демонстрировали заметный гистерезис, что в общем случае связано с наличием адсорбатов на их поверхности (см. раздел 3.1.1). Поэтому для каждого катода сначала проводились предварительные измерения тока при различных уровнях напряжения для стабилизации автоэмиссионных свойств – так называемая «тренировка» катода. В результате тренировки вольтамперные характеристики, как правило, становились хорошо воспроизводимыми и практически не имели гистерезиса.

Для сравнения свойств автокатодов по полученным экспериментальным данным определялись их основные параметры, включая пороговое поле, коэффициент усиления и плотность эмиссионных центров. При проведении анализа автоэмиссионных картин использовались их изображения, полученные при расстоянии анод-катод 400 мкм. В конце параграфа представлен сравнительный анализ автоэмиссионных свойств всех исследованных материалов, проведенный с использованием математической модели многоэмиттерного катода. На основе анализа определена взаимосвязь автоэмиссионных характеристик автокатодов с их структурными и электронными свойствами.

3.2.1. Одностенные углеродные нанотрубки, полученные аэрозольным методом

В данном разделе представлены результаты исследования автоэмиссионных свойств пленок, состоящих из ОУНТ, изготовленных «аэрозольным методом» [191,192]. Такие нанотрубки формируются на поверхности частиц железного катализатора, находящихся в состоянии взвеси (аэрозоля) в углеродсодержащей газовой смеси, при температуре порядка 900 °С. С помощью данного метода были получены пленки, состоящие из переплетенных между собой нанотрубок, в результате осаждения путем фильтрации продуктов синтеза через нитроцеллюлозные дисковые фильтры, расположенные на выходе из аэрозольного реактора. Толщина пленок составляла от 0,1 до 1 мкм и определялась длительностью сбора, то есть временем, в течении которого нанотрубки осаждались на фильтр [193]. Для исследованных в данной работе пленок время сбора составляло от 2,5 до 12,5 мин. Пленка ОУНТ переносилась с нитроцеллюлозного фильтра на низкоомные кремниевые подложки размером 1 см × 1 см путем прижимания и последующего удаления фильтра, как показано на Рис. 3.5в. После переноса края пленки по периметру покрывались слоем диэлектрического лака шириной около 0,5 мм, для того, чтобы избежать краевого эффекта в процессе измерения автоэлектронной эмиссии.

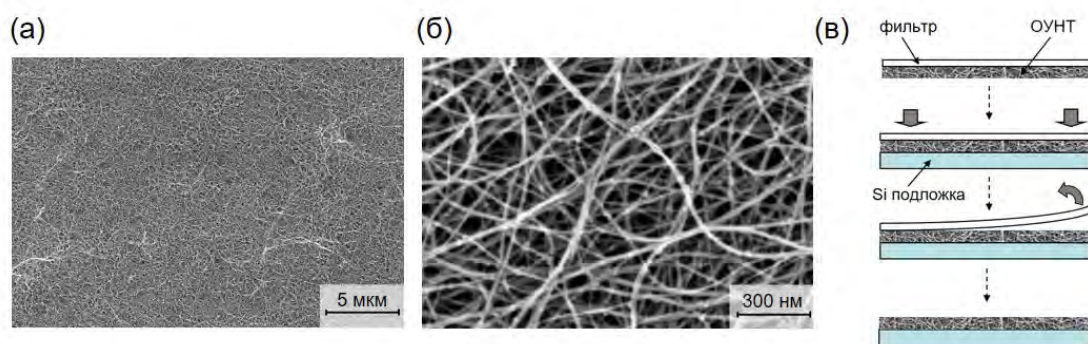


Рис. 3.5. (а, б) РЭМ-изображения пленки, состоящей из ОУНТ, полученных аэрозольным методом. (в) Схема процесса переноса пленки ОУНТ с нитроцеллюлозного фильтра на кремниевую подложку.

Также в данной работе исследовались пленки, состоящие из ОУНТ, поверхность которых была декорирована фуллереноподобными частицами, получившими название углеродных нанопочек (nanobuds), из-за схожести их изображений с покрытыми почками ветвями деревьев [192]. Данный тип материала также изготавливался «аэрозольным методом» при добавлении в реакционную смесь паров воды [144]. Типичные ПЭМ-изображения ОУНТ и нанопочек представлены на Рис. 3.6.

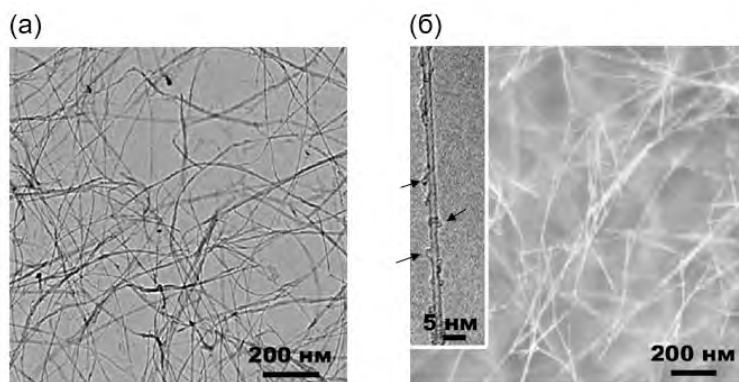


Рис. 3.6. ПЭМ-изображения (а) ОУНТ и (б) ОУНТ с нанопочками, полученных аэрозольным методом. На вставке в (б) показано ПЭМ-изображение высокого разрешения для отдельной нанотрубки с нанопочками. Стрелками показаны фуллереноподобные частицы на поверхности нанотрубки.

Результаты исследования автоэлектронной эмиссии из пленок ОУНТ, полученных аэрозольным методом, представлены на Рис. 3.7-3.12. Типичная зависимость средней плотности тока от напряженности электрического поля $J(E)$, полученная в диодной конфигурации с использованием плоского люминофорного экрана в качестве анода, представлена на Рис. 3.7.

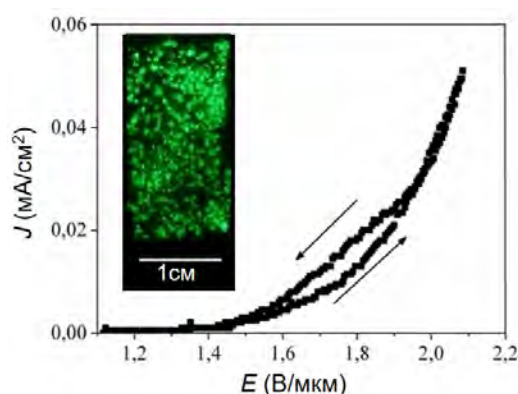


Рис. 3.7. Типичная зависимость средней плотности тока от напряженности электрического поля для пленки ОУНТ, изготовленной аэрозольным методом. Зависимость получена в режиме постоянного напряжения при расстоянии между катодом и анодом 400 мкм. Стрелками обозначено направление изменения напряженности поля в процессе измерений. На вставке представлена соответствующая картина распределения центров эмиссии.

Для всех исследованных образцов этого типа в вольтамперных характеристиках наблюдался гистерезис, который, как было отмечено в начале параграфа, типичен для многоэмиттерных катодов при их исследовании в рассматриваемых экспериментальных условиях. Значения пороговой напряженности поля для средней плотности тока $0,01 \text{ mA/cm}^2$ находились в диапазоне от 1 до 3 В/мкм. Плотность центров эмиссии обычно находилась в диапазоне от 10^3 до 10^4 cm^{-2} .

На Рис. 3.8а представлено сравнение $J(E)$ зависимостей и эмиссионных картин для пленок ОУНТ (Рис. 3.8а, б) и ОУНТ с нанопочками (Рис. 3.8в, г), полученных в режиме импульсного напряжения. Как и в режиме постоянного напряжения, значения пороговой напряженности поля для обоих типов пленок находились в диапазоне от 1 до 3 В/мкм. Однако эмиссионные картины для ОУНТ с нанопочками, как правило, были более равномерными, чем в случае обычных ОУНТ. Это можно объяснить тем, что обычные одностенные нанотрубки самопроизвольно собираются в пучки за счет сил Ван-дер-Ваальса. В случае ОУНТ с нанопочками фуллереноподобные частицы препятствуют «слипанию» нанотрубок и образованию пучков. В результате структура пленки становится более однородна, что приводит к более высокой однородности автоэмиссионных характеристик.

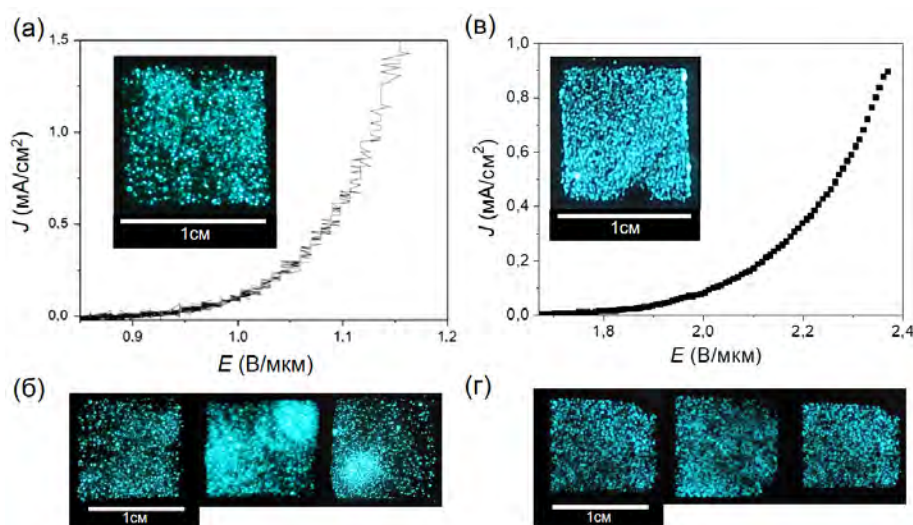


Рис. 3.8. Зависимости средней плотности тока от напряженности электрического поля и картины распределения эмиссионных центров для (а, б) пленок ОУНТ и (в, г) пленок ОУНТ с нанопочками. Данные были получены в режиме импульсного напряжения при расстоянии между катодом и анодом 400 мкм.

Также было проведено сравнительное исследование образцов пленок различной толщины, которая определялась длительностью процесса осаждения (временем сбора, $\tau_{сб}$). Было установлено, что образцы, полученные при $\tau_{сб}$ в диапазоне от 2,5 до 10,5 мин, в среднем демонстрируют одинаковые автоэмиссионные характеристики. Так, пороговое

поле для всех образцов лежало в диапазоне от 1 до 3 В/мкм (Рис. 3.9а). Распределение эмиссионных центров также не зависело от времени осаждения, как показано на Рис. 3.9б, на котором представлена эмиссионная картина для образца, состоящего из четырех пленок ОУНТ с различным временем сбора, перенесенных на одну подложку.

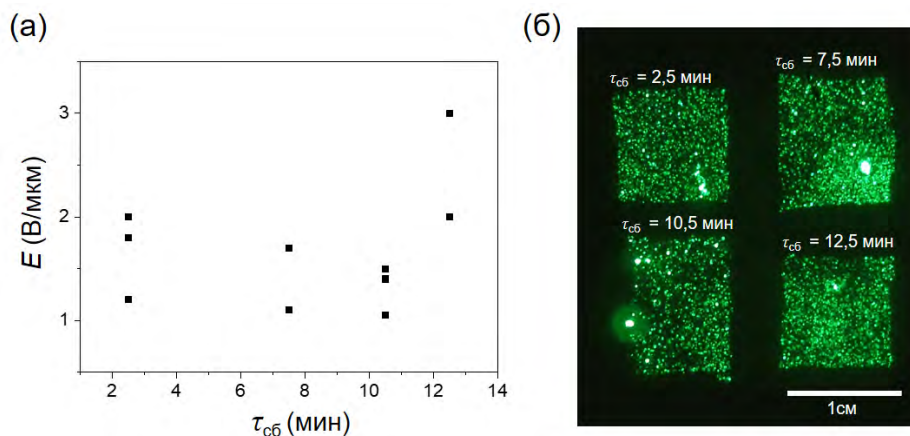


Рис. 3.9. (а) Пороговые значения напряженности поля (для плотности тока $0,01 \text{ mA/cm}^2$) для серии из 10 образцов пленок ОУНТ, полученных при различной длительности процесса осаждения $\tau_{сб}$ (времени сбора). (б) Распределение эмиссионных центров для четырех образцов пленок ОУНТ с различным временем сбора, перенесенных на одну подложку. Данные получены в режиме импульсного напряжения при расстоянии анод-катод 400 мкм.

В отличие от интегральных исследований, проведенных с использованием люминофорного экрана, исследование образцов с помощью методики со сканирующим анодом показало заметные отличия в автоэмиссионных характеристиках образцов с различным временем сбора. На Рис. 3.10 представлены типичные двумерные карты $Z(x, y)$ для образцов с $\tau_{сб} = 2,5$ и $\tau_{сб} = 12,5$ мин, полученные при одинаковых параметрах сканирования. Средний размер центра эмиссии составлял 60 мкм и 30 мкм для образцов с $\tau_{сб} = 2,5$ мин и 12,5 мин соответственно. Аналогичные результаты были получены при измерении карт $V(x, y)$, по которым было установлено, что среднее пороговое напряжение, необходимое для достижения определенного уровня тока для индивидуального центра эмиссии, оказывается вдвое больше для образцов с $\tau_{сб} = 12,5$ мин по сравнению с образцами с $\tau_{сб} = 2,5$ мин. Таким образом, данные измерения показывают, что плотность эмиссионных центров и значение порогового поля увеличиваются с увеличением толщины пленки.

Наблюдаемые отличия в автоэмиссионных характеристиках могут быть объяснены различием в эффективной свободной длине $l_{эфф}$ фрагментов нанотрубок (пучков нанотрубок), которые выступают из пленки толщиной h (см. схемы на Рис. 3.10в, г). Коэффициент усиления поля прямо пропорционален эффективной длине эмиттера и определяет пороговое поле. В случае, когда характерная длина нанотрубки (пучка нанотрубок) l_0 оказывается сравнима с общей толщиной пленки, то $l_{эфф}$ оказывается заметно

меньше l_0 , в то время как для тонких пленок $l_{эфф} \approx l_0$. Более того, для тонких пленок количество свободных окончаний нанотрубок оказывается меньше, за счет меньшего количества нанотрубок, составляющих пленку. При этом отсутствие заметных отличий в автоэмиссионных свойствах пленок различной толщины, установленное в экспериментах с плоским макроскопическим анодом, может быть объяснено тем, что в этом случае в эмиссии участвовали только эмиттеры с наибольшей эффективной длиной. В случае со сканирующим анодом, расстояние анод-катод было значительно меньше, что позволило различить эмиттеры с меньшей эффективной длиной и наблюдать зависимость автоэмиссионных характеристик от толщины пленки.

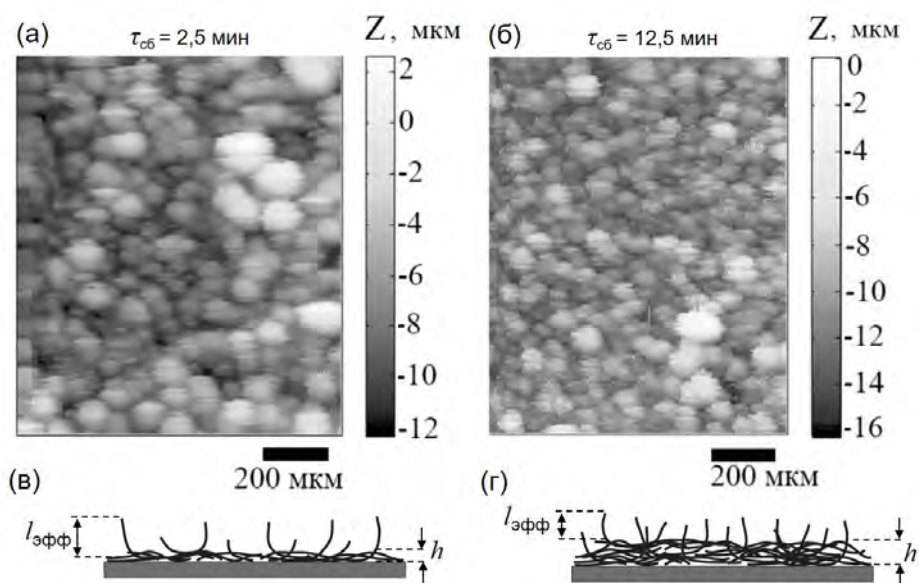


Рис. 3.10. Типичный вид карт $Z(x, y)$, полученных с помощью методики со сканирующим анодом, для образцов ОУНТ с временем сбора (а) 2,5 мин и (б) 10,5 мин. Карты получены при фиксированном напряжении 130 В и токе 30 нА. (в, г) Схематические иллюстрации пленок ОУНТ различной толщины.

Одним из способов модификации электронных и оптических свойств ОУНТ является заполнение их внутренних каналов различными химическими веществами [194]. Такая модификация потенциально может привести и к изменению автоэмиссионных свойств углеродных нанотрубок, за счет изменения работы выхода, электропроводности и других параметров. Ниже представлены результаты исследования автоэлектронной эмиссии из пленок аэрозольных ОУНТ, внутренние каналы которых были заполнены хлоридом меди (CuCl).

Время сбора пленки ОУНТ в процессе синтеза аэрозольным методом в данном случае составляло 2,5 минуты. Толщина полученных пленок составляла около 100 нм. Заполнение внутренних каналов ОУНТ производилось после переноса пленок на кремниевые подложки в газовой смеси воздуха и газообразного CuCl при температуре

220 °С в течение 26 часов [194]. Вторая серия образцов была изготовлена при тех же условиях, но без использования CuCl, то есть в данном случае пленки отжигались при 220 °С в течение 26 часов в воздушной атмосфере.

Образование кристаллов CuCl во внутренних каналах ОУНТ было непосредственно подтверждено с помощью ПЭМ высокого разрешения (см. вставку на Рис. 3.11а). Исследования с помощью РЭМ показали, что общая морфология пленок после обработки существенно не изменялась. Все исследованные образцы пленок до и после обработки состояли из переплетенных нанотрубок, собранных в пучки, диаметром несколько нанометров и длиной порядка 10 мкм.

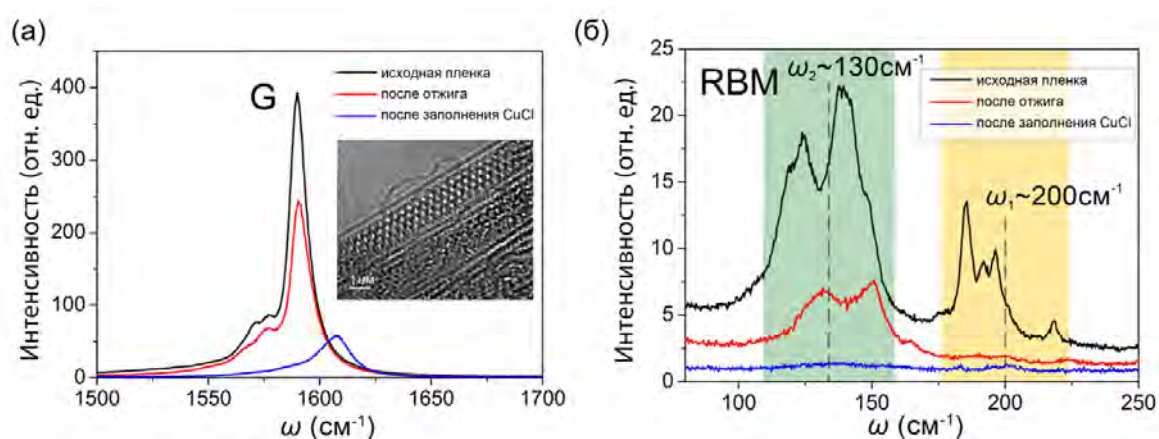


Рис. 3.11. Спектры комбинационного рассеяния света для образцов пленок ОУНТ в области (а) тангенциальной и (б) радиальных «дыхательных» мод. Длина волны возбуждения 633 нм. На вставке в панели (а) показано ПЭМ-изображение высокого разрешения для ОУНТ, заполненных CuCl.

В то же время наблюдались заметные изменения в спектрах комбинационного рассеяния света (Рис. 3.11). В частности, наблюдался заметный сдвиг до 20 см^{-1} в сторону более высоких частот для тангенциальной моды (G mode) в случае пленок, легированных CuCl (Рис. 3.11а). Радиальные «дыхательные» моды (radial breathing modes, RBM) также были смещены и значительно подавлены (Рис. 3.11б). Указанные изменения свидетельствуют об эффективном легировании нанотрубок за счет инкапсуляции молекул CuCl в их внутренние каналы [194]. Также в результате легирования сопротивление пленок уменьшилось почти на порядок с 1050 до 120 Ом/квadrat. Для образцов после отжига тангенциальная мода практически не изменялась (Рис. 3.11а), в то время как радиальные моды были заметно смещены и практически полностью подавлены в диапазоне частот выше 175 см^{-1} (Рис. 3.11б). Так как в первом приближении частота радиальной моды обратна пропорциональна диаметру ОУНТ [195,196], то исчезновение сигнала в области высоких частот свидетельствует о том, что нанотрубки малого диаметра были удалены из

пленки в результате селективного окисления в процессе отжига [197]. Следует отметить, что пороговое значение температуры, обычно приводимое в литературе, при котором происходит отжиг ОУНТ составляет порядка 350 – 400 °С [198] при времени отжига порядка 1 часа. Однако в данном исследовании время отжига составляло 26 часов. Более того, отжиг нанотрубок с наименьшим диаметром происходит гораздо эффективнее [197]. Эти обстоятельства могут служить объяснением существенным структурным изменениям ОУНТ, определенным по спектрам комбинационного рассеяния, в результате отжига при относительно невысокой температуре 220 °С.

Автоэмиссионные свойства описанной серии ОУНТ-пленок измерялись в диодной конфигурации с плоским люминофорным экраном в качестве анода в режиме постоянного напряжения. Чтобы избежать дополнительного усиления электрического поля края пленки покрывались тонким слоем диэлектрического лака. Для сравнения свойств различных образцов вычислялся средний автоэмиссионный ток i , приходящийся на один эмиссионный центр, как отношение полного измеренного тока I к числу центров, наблюдаемых на автоэмиссионной картине. Зависимость тока i от напряженности поля E для исследованных образцов представлена на Рис. 3.12. Видно, что в результате процессов отжига и легирования пороговое поле (для тока на уровне $i = 0,01$ мкА) увеличилось с $E_1 = 1,3$ В/мкм до $E_2 = 2$ В/мкм. Однако существенных различий в зависимостях $i(E)$ между легированными и отожженными пленками не наблюдалось.

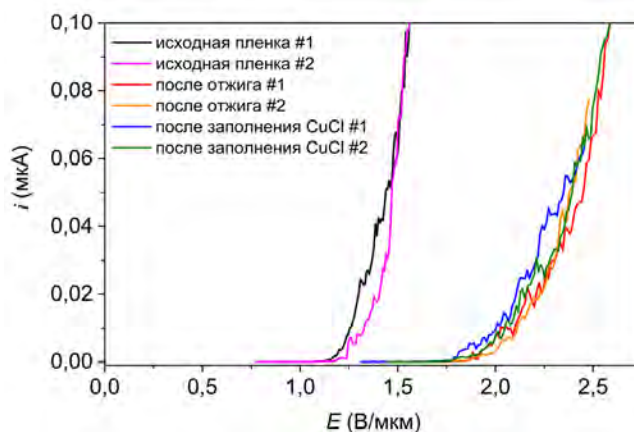


Рис. 3.12. Зависимость тока, нормированного на количество эмиссионных центров, от средней напряженности электрического поля. Для каждого типа пленки представлены две экспериментальные кривые, полученные для двух различных образцов.

Наблюдаемый сдвиг вольтамперных кривых $i(E)$ для модифицированных образцов можно объяснить на основе данных, полученных с помощью комбинационного рассеяния света. Так как коэффициент усиления электрического поля на окончании нанотрубки обратно пропорционален ее диаметру, то эмиссия преимущественно наблюдается из

нанотрубок с наименьшим диаметром. Частота радиальной моды обратно пропорциональна диаметру, и для исходных пленок наименьший диаметр нанотрубок характеризуется частотой около $\omega_1 = 200 \text{ см}^{-1}$ (см. Рис. 3.11б). Для отожженных пленок эти моды исчезают, и характерная частота составляет около $\omega_2 = 130 \text{ см}^{-1}$. Легко видеть, что отношение средних диаметров d_2/d_1 , определяемое отношением частот $\omega_1/\omega_2=200/130$, равно отношению значений порогового поля $E_2/E_1 = 2/1,3$. Это означает, что увеличение порогового поля можно объяснить удалением нанотрубок наименьшего диаметра в процессе их селективного окисления. При этом остальные параметры, определяющие эмиссионный ток из ОУНТ, такие как их длина и работа выхода не изменились существенно.

Сильная модификация тангенциальной моды в спектре комбинационного рассеяния, наблюдаемая для заполненных ОУНТ, подразумевает высокий уровень легирования [194]. Можно ожидать, что работа выхода также будет изменяться в результате легирования, так как хлорид меди является сильным акцептором и смещает электронную плотность внутрь нанотрубки [199]. Однако кривые $i(E)$ для легированных и отожженных пленок существенно не отличались, то есть эффект от потенциально возможного изменения в работе выхода был незначительным. Это можно объяснить тем, что в общем случае автоэмиссионные свойства определяются сочетанием коэффициента усиления поля и работы выхода. Существенное изменение автоэлектронной эмиссии из нанотрубки возможно только при локальном изменении работы выхода в области окончаний эмитирующих нанотрубок, обладающих наименьшим диаметром и наибольшей длиной. Однако ПЭМ-анализ показал, что не все нанотрубки заполнены кристаллами CuCl . Кроме того, нанотрубки меньшего диаметра заполняются менее эффективно. Поэтому в автоэмиссионных экспериментах фактор геометрической формы преобладает над фактором электронных свойств поверхности. В то же время в спектроскопических экспериментах измерение производится не локально, а со всей поверхности пленки ОУНТ, и поэтому изменение в электронных свойствах нанотрубок оказывает существенное влияние на сигнал комбинационного рассеяния света.

3.2.2. Одностенные углеродные нанотрубки, полученные в дуговом разряде

В данном разделе представлены результаты исследования автоэмиссионных свойств многоэмиттерных автокатодов на основе ОУНТ, полученных дуговым методом. Данный метод состоит в инициации дугового электрического разряда в атмосфере гелия между двумя графитовыми электродами. В отверстие одного из электродов помещается графитовый порошок с добавлением смеси фракций Ni и Y_2O_3 в качестве катализаторов [200]. Получаемый в результате дугового синтеза порошкообразный материал содержал

порядка 20 массовых процентов ОУНТ. Остальную массу составляли частицы графита и катализаторов, а также аморфный углерод. Типичное ПЭМ-изображение получаемого исходного материала представлено на Рис. 3.13а. ОУНТ имели диаметр в диапазоне от 1 до 1,6 нм. В основном нанотрубки были собраны в пучки с диаметром от 3 до 13 нм (Рис. 3.13б). Также проводилось исследование ОУНТ, синтезированных при добавлении порошка гексагонального нитрида бора (BN) в исходную смесь графита и катализаторов. Содержание порошка BN в смеси относительно количества графитового порошка варьировалось от 0 до 50 % по массе. Целью этих экспериментов являлось получение так называемых гетерофазных нанотрубок, состоящих из атомов углерода, азота и бора [201,202]. Для исследования автоэмиссионных характеристик полученные порошкообразные материалы наносились на клейкую электропроводящую ленту (т.н. «углеродный скотч»), как показано на Рис. 3.13в. Незакрепленные клеем остатки порошка удалялись потоком воздуха.

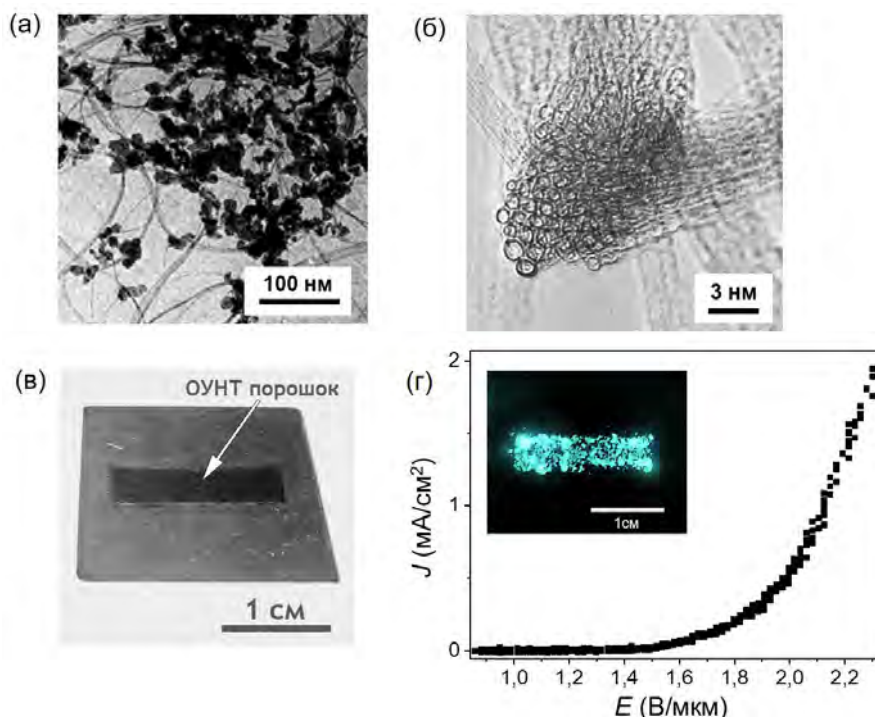


Рис. 3.13. (а) Типичное ПЭМ-изображение материала, получаемого в результате дугового синтеза, демонстрирующее наличие ОУНТ и примесей. (б) Изображение пучка дуговых ОУНТ, полученное с помощью ПЭМ высокого разрешения. (в) Фотография образца автокатода в виде порошка, содержащего ОУНТ, нанесенного на отрезок клейкой ленты, закрепленного на металлической подложке. (г) Зависимость плотности тока от напряженности электрического поля для автокатода на основе ОУНТ, полученная в режиме импульсного напряжения. На вставке показана типичная картина распределения эмиссионных центров при расстоянии анод-катод 400 мкм.

Для исследования степени влияния примесей также проводилось исследование автоэмиссионных свойств очищенных ОУНТ, которые были выделены из исходного материала путем термического селективного окисления при температуре 400 – 650 °С и химической обработки различными кислотами (HNO_3 , HCl) [203]. В результате фильтрации водного раствора, обработанного таким образом материала, были получены самонесущие пленки (мембраны) толщиной порядка 0,1 мм (Рис. 3.14а) на 99 % состоящие из ОУНТ. Типичное ПЭМ-изображение очищенного материала представлено на Рис. 3.14б. Полученная ОУНТ-мембрана закреплялась на металлической подложке для исследования автоэмиссионных свойств. Для устранения краевого эффекта во время автоэмиссионного эксперимента, края мембраны закрывались экраном из фторопласта, как показано на Рис. 3.14в.

На основе ОУНТ-мембран также создавались автокатоды в виде тонкой полоски, закрепленной на подложке за один из ее концов. Такие катоды могли изгибаться в процессе автоэлектронной эмиссии из свободного конца полоски. Обнаруженные в результате таких экспериментов электромеханические эффекты описаны в главе 6.

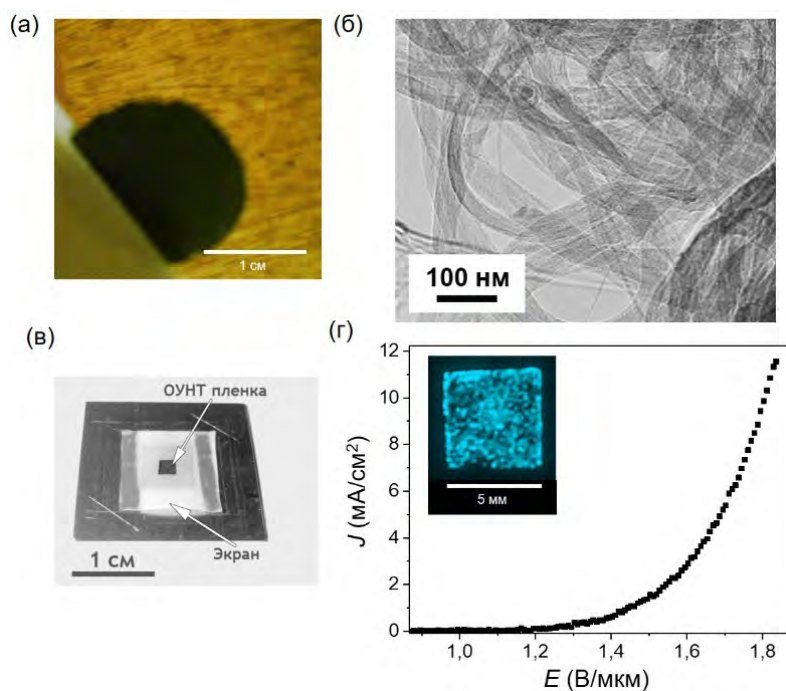


Рис. 3.14. (а) Самонесущая пленка (мембрана), состоящая из ОУНТ, полученных дуговым методом. (б) ПЭМ-изображение мембраны, демонстрирующее высокую чистоту полученного материала. (в) Фотография автокатада на основе ОУНТ-мембраны закрепленной на металлической подложке. Края мембраны закрыты экраном, изготовленным из фторопласта. (г) Типичная зависимость средней плотности тока от напряженности поля для автокатада на основе ОУНТ-мембраны, полученная в режиме импульсного напряжения. На вставке показано типичное распределение центров эмиссии при расстоянии анод-катод 400 мкм.

Результаты исследования автоэлектронной эмиссии из ОУНТ, полученных дуговым методом, представлены на Рис. 3.13-3.15. Типичная зависимость средней плотности тока от напряженности электрического поля $J(E)$, полученная с использованием люминофорного экрана в качестве анода, представлена на Рис. 3.13г. Для всех исследованных образцов на основе порошка ОУНТ (Рис. 3.13в) значения пороговой напряженности поля для уровня $J = 0,01 \text{ мА/см}^2$ находились в диапазоне от 1 до 2 В/мкм. Плотность центров эмиссии составляла порядка 10^3 см^{-2} . Для автокатодов, изготовленных из ОУНТ-мембраны (Рис. 3.14в), были получены аналогичные значения порогового поля от 1 до 2 В/мкм. Плотность эмиссионных центров также составляла порядка 10^3 см^{-2} . Однородность распределения эмиссионных центров для образцов на основе порошка ОУНТ была заметно ниже, чем в случае ОУНТ-мембраны, что связано с неравномерностью нанесения ОУНТ-порошка на подложку.

Результаты исследования автоэлектронной эмиссии из порошков ОУНТ, полученных при добавлении BN в исходную смесь, представлены на Рис. 3.15. Как и в предыдущих случаях, исследования проводились в конфигурации вакуумного диода в режиме импульсного напряжения с использованием плоского анода. Была обнаружена сильная зависимость вольтамперных характеристик от концентрации BN. Как видно из Рис. 3.15, зависимость средней плотности тока от напряженности электрического поля в координатах Фаулера-Нордгейма для всех образцов имела линейный вид. При этом тангенс угла наклона S_{FN} для данных зависимостей и пороговое поле увеличивались в среднем в два раза при увеличении относительной концентрации BN с 0 до 50 %, как это показано на Рис. 3.15б, в.

Порошки ОУНТ, полученные без добавления нитрида бора, подвергались очистке от примесей, по описанной выше методике. Автоэмиссионные характеристики данных образцов представлены окружностями на Рис. 3.15б, в. Видно, что очищенные порошки демонстрируют в среднем такие же значения наклона S_{FN} и порогового поля, что и образцы, не подвергавшиеся очистке. Этот результат аналогичен данным, представленными выше, для исходных ОУНТ-порошков и очищенной от примесей ОУНТ-мембраны, которые продемонстрировали близкие автоэмиссионные характеристики (см. Рис. 3.13г и Рис. 3.14г). Таким образом, удаление примесей (т.е. частиц аморфного углерода, графита и катализаторов) в результате очистки не влияет существенно на автоэмиссионные характеристики. Данный результат связан с тем, что характерный размер частиц примесей составляет порядка 20 нм (см. Рис. 3.13а), что значительно меньше характерной длины нанотрубок (более 1 мкм). Поэтому наличие примесей практически не влияет на общее количество эмитирующих нанотрубок и величину их коэффициента усиления поля.

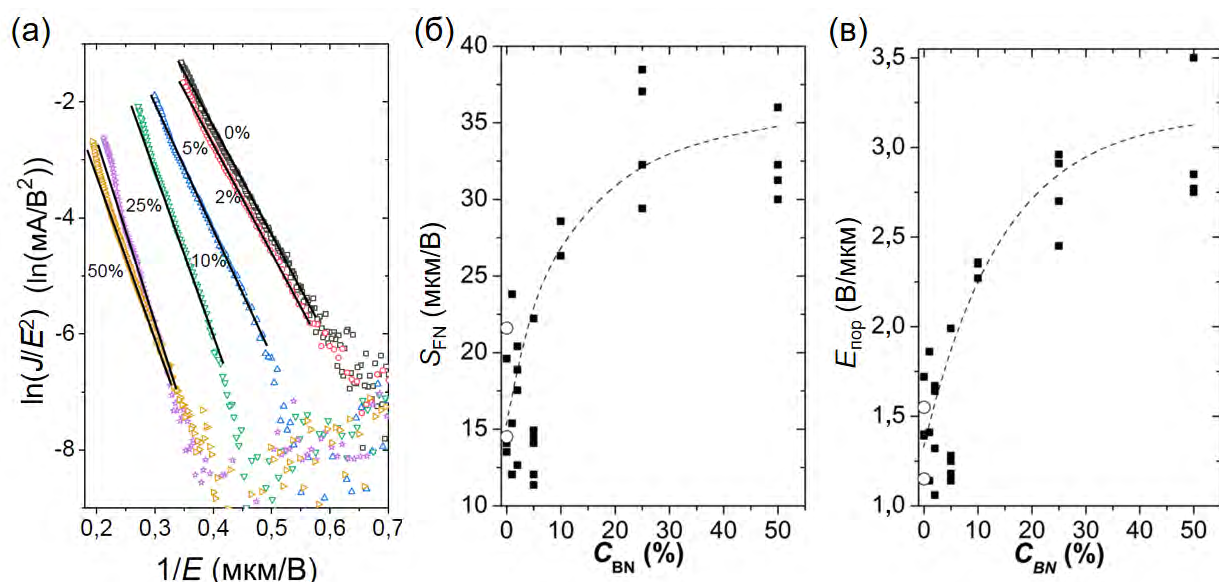


Рис. 3.15. (а) Зависимость средней плотности тока от напряженности электрического поля $J(E)$ в координатах Фаулера-Нордгейма для катодов на основе ОУНТ-порошка с различным содержанием нитрида бора в исходной смеси. Черными линиями показана линейная аппроксимация экспериментальных зависимостей. (б, в) Тангенс угла наклона зависимости $J(E)$ в координатах Фаулера-Нордгейма и значение порогового поля (при $J = 0,01 \text{ mA}/\text{cm}^2$) в зависимости от относительной концентрации нитрида бора в исходной смеси. Квадратами и окружностями показаны данные для исходных и очищенных порошков ОУНТ соответственно. Пунктирные линии приведены для наглядности.

Структурные и оптические исследования ОУНТ, полученных с добавлением нитрида бора в реакционную смесь, показали, что в результате синтеза действительно происходит встраивание фрагментов нитрида бора в стенки углеродных нанотрубок [201,202]. Характерный размер этих фрагментов составлял порядка одного нанометра. Однако их концентрация в структуре углеродных нанотрубок была достаточно низкой [201]. Такие наноразмерные фрагменты нитрида бора в структуре углеродной нанотрубки потенциально могут влиять на их автоэмиссионные характеристики за счет локального изменения работы выхода. Известно, что наличие наноразмерных диэлектрических кластеров на поверхности проводящего эмиттера может приводить к значительному снижению эффективной работы выхода за счет образования дискретных электронных состояний и эффекта резонансного туннелирования при эмиссии электронов [66,67]. При прочих равных условиях, уменьшение работы выхода должно приводить к снижению порогового поля и уменьшению наклона вольтамперной характеристики S_{FN} . Однако в эксперименте, напротив, наблюдалось увеличение этих параметров, которое по-видимому связано не с наличием BN-фрагментов в структуре углеродных нанотрубок, а с изменением общего количества нанотрубок и их геометрических характеристик. Это подтверждается ПЭМ-исследованиями, которые показали, что добавление нитрида бора в реакционную

смесь приводило к заметному снижению общего количества ОУНТ в получаемом материале, а также к уменьшению их средней длины [201,202]. В результате происходило снижение плотности эмиссионных центров и среднего коэффициента усиления поля, которые объясняют наблюдаемое увеличение значений порогового поля и наклона S_{FN} .

3.2.3. Многостенные углеродные нанотрубки

В данном разделе представлены результаты исследования автоэлектронной эмиссии из жгутов, состоящих из переплетенных между собой МУНТ. Такие жгуты были получены в результате процесса «прядения», состоящего в вытягивании и скручивании жгута из плотного массива (т.н. «ковра») вертикально расположенных на кремниевой подложке нанотрубок [204], как показано на Рис. 3.16а. Массив МУНТ изготавливался методом газофазного химического осаждения в атмосфере гелия и ацетилена, с использованием тонкой пленки железа, предварительно нанесенной на подложку в качестве катализатора [204]. МУНТ имели длину около 30 мкм и диаметр около 10 нм. Для получения нитей, производилось скручивание отдельных жгутов между собой. Полученные таким образом нити обладали высокой прочностью и имели диаметр в несколько микрометров (Рис. 3.16б). Для исследования автоэлектронной эмиссии с боковой поверхности нити длиной от 1 до 3 см закреплялись на плоской металлической подложке с помощью проводящего клея, содержащего микрочастицы серебра, как показано на Рис. 3.16в.

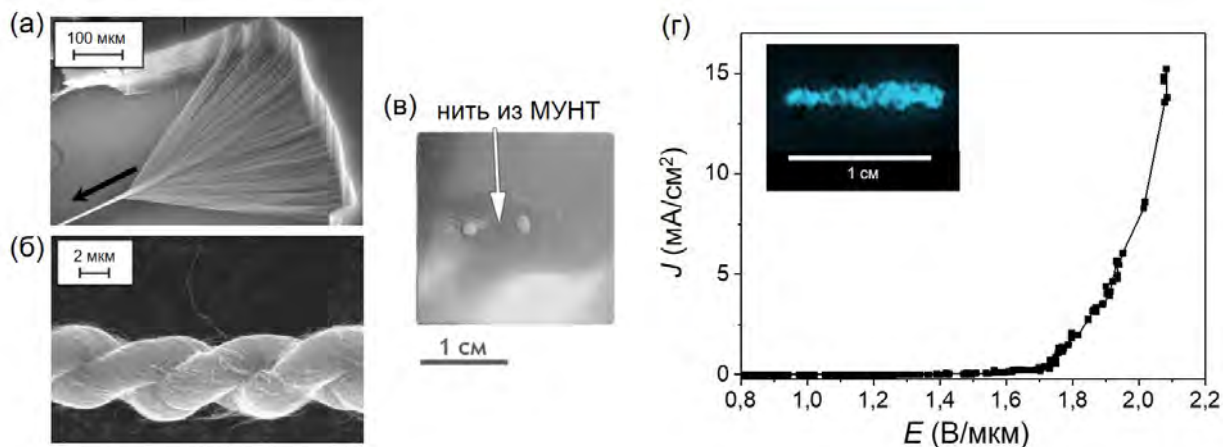


Рис. 3.16. (а) РЭМ-изображение процесса изготовления жгута из массива МУНТ. (б) Увеличенное РЭМ-изображение нити из МУНТ. (в) Фотография образца автокатода на основе МУНТ-нити, закрепленного за концы на металлической подложке. (г) Типичная зависимость средней плотности тока от напряженности электрического поля для автокатода на основе МУНТ-нити диаметром 14 мкм и длиной 1 см, полученное в режиме постоянного напряжения. На вставке показано типичное изображение эмиссионной картины. Измерения проводились при расстоянии анод-катод 400 мкм.

Типичная зависимость средней плотности тока от напряженности электрического поля $J(E)$, полученная для образца нити из МУНТ в диодной конфигурации с использованием люминофорного экрана, представлена на Рис. 3.16г. Значение пороговой напряженности поля (при $J = 0,01 \text{ мА/см}^2$) для различных образцов составляло около 1 В/мкм. Эмиссионная картина состояла из плотно расположенных пятен, которые были распределены достаточно равномерно по всей длине нити. В случае, когда нити имели бóльшую длину и меньший диаметр, иногда в процессе автоэлектронной эмиссии наблюдался заметный прогиб нити в центральной части за счет действия пондеромоторных сил со стороны электрического поля. При этом автоэмиссионный ток сильно зависел от величины прогиба нити. Результаты исследования этих явлений представлены в главе 6, посвященной электромеханическим эффектам при автоэлектронной эмиссии.

3.2.4. Нанографитные пленки

В данном разделе представлены результаты исследования автоэмиссионных свойств нанографитных пленок. Этот материал представляет собой плотно расположенные графитовые микропластинки, плоскости которых ориентированы преимущественно перпендикулярно плоскости подложки. Кроме этого, такие пленки, как правило, содержат иглоподобные структуры, которые также ориентированы перпендикулярно подложке, и расположены на расстоянии порядка нескольких микрометров друг от друга. Типичные РЭМ-изображения нанографитной пленки представлены на Рис. 3.17а, б.

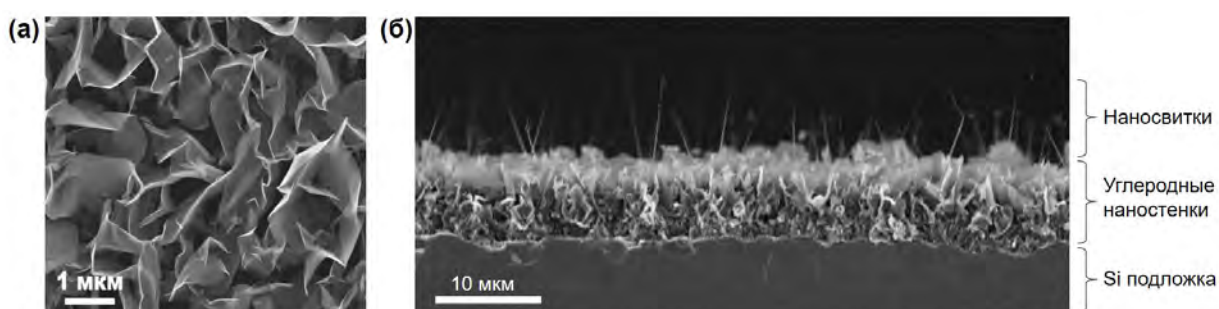


Рис. 3.17. (а) РЭМ-изображение нанографитной пленки (вид сверху). (б) РЭМ-изображение скола нанографитной пленки, выращенной на кремниевой подложке.

ПЭМ-исследования показывают, что микропластинки имеют структуру графита, то есть состоят из упорядоченных графеновых слоев (Рис. 3.18а). Толщина микропластинок постепенно уменьшается в направлении от подложки. У основания (вблизи подложки) микропластинки имеют толщину порядка нескольких десятков нанометров, а на верхней кромке их толщина типично составляет от 1 до 2 нм. Ширина и высота пластинок

составляют от 1 до 5 мкм. В литературе подобные структуры получили название углеродных наностенок (nanowalls) или наночешуек (nanoflakes).

Иглоподобные образования, наблюдаемые на поверхности пленки, представляют собой скрученные призматические углеродные наносвитки, то есть структуры в виде скрученного в свиток листа графена с полигональным сечением [145]. Структура наносвитка близка к структуре МУНТ, в частности они имеют внутренний канал с диаметром от 2 до 10 нм. Однако в отличие от МУНТ их толщина постепенно уменьшается в направлении от подложки. Диаметр у основания наносвитка (вблизи подложки) типично составляет около 50 нм, а вблизи окончания порядка 1 нм (Рис. 3.18б). Длина наносвитков, как правило, составляет от 5 до 15 мкм, так что их окончания находятся выше уровня наностенок, как это видно из Рис. 3.17б.

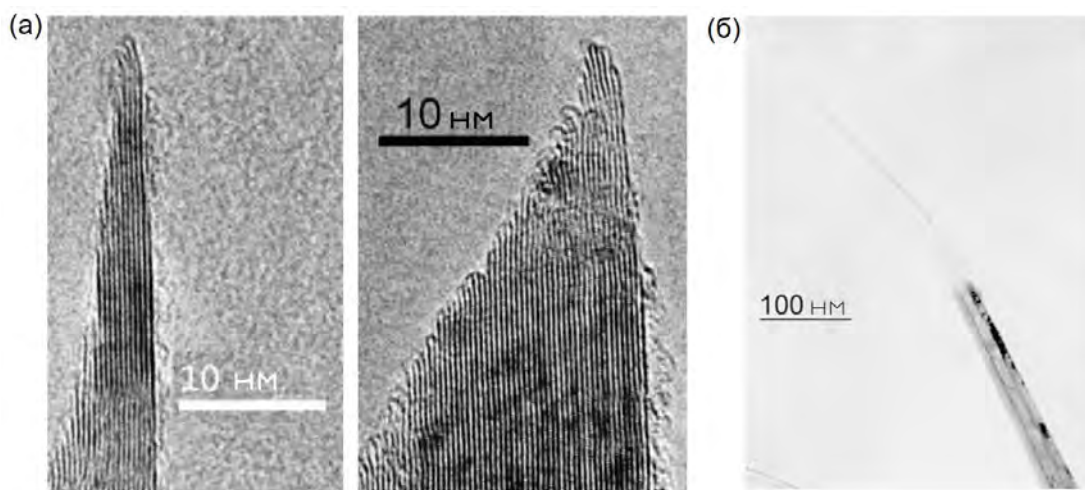


Рис. 3.18. Типичные ПЭМ-изображения (а) наностенок и (б) наносвитка.

Нанографитные пленки изготавливались методом плазмохимического осаждения. В англоязычной литературе для данного метода обычно используется термин «plasma enhanced chemical vapor deposition» (PE CVD). Подробное описание использованной установки, реализующей данный метод, приведено в работах [205,206]. Активация газовой смеси, состоящей из водорода и метана, происходила в результате инициации разряда постоянного тока между плоскими электродами. Подложка для осаждения диаметром до 40 мм располагалась на аноде. Были использованы ранее подобранные оптимальные значения параметров процесса осаждения, которые необходимы для получения нанографитных пленок [206], а именно: давление газа 10 кПа, плотность тока плазменного разряда $0,3 \text{ А/см}^2$, приложенное напряжение 750 В, время осаждения 2 часа. Для получения образцов нанографитных пленок с различной структурой была проведена серия процессов осаждения при различном значении температуры подложки T в диапазоне от 900 до 1000 °С и относительной концентрации метана n_{CH_4} в газовой смеси в диапазоне от 5 до 10,2 %. В

качестве подложек использовались низкоомные кремниевые пластины размером 1 см × 1 см и толщиной 500 мкм.

РЭМ-изображения образцов, полученных при различных значениях T и n_{CH_4} , показаны на Рис. 3.19а-г. В согласии с предыдущими исследованиями [206], содержание наноалмазной компоненты в пленках уменьшалось с увеличением T и n_{CH_4} . Во всех изготовленных образцах присутствовали наносвитки, как это показано на Рис. 3.19д, е для минимальных и максимальных значений T и n_{CH_4} соответственно.

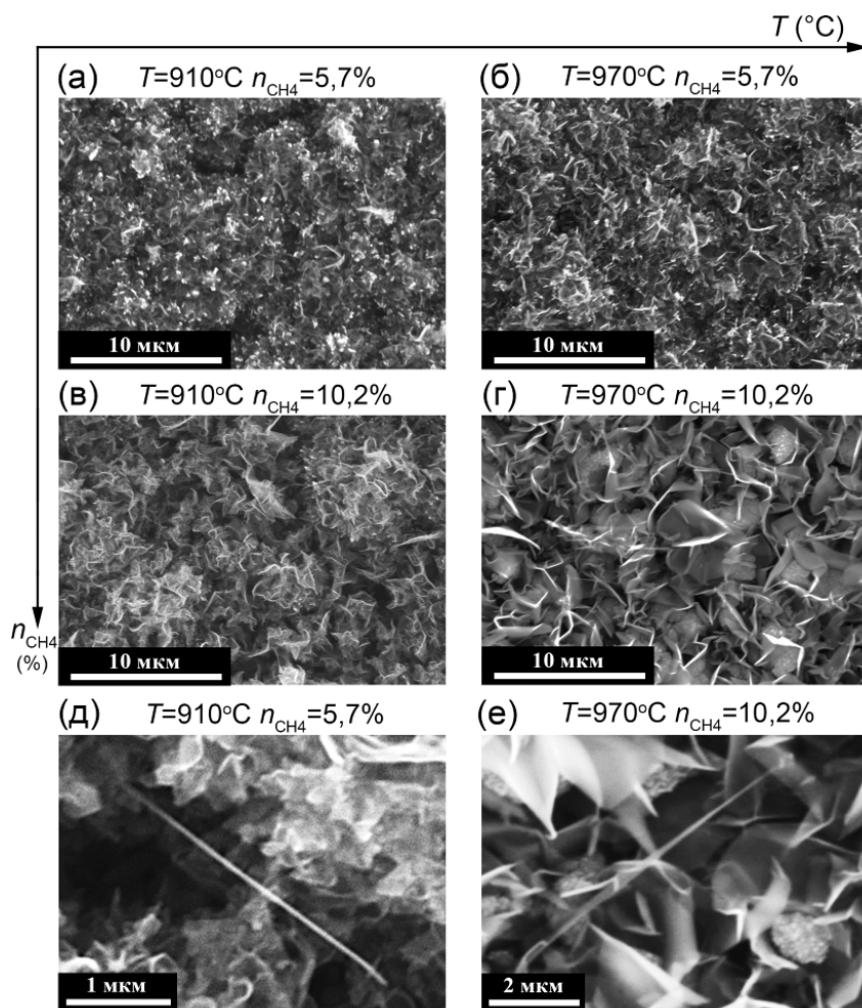


Рис. 3.19. (а-г) РЭМ-изображения нанографитных пленок, полученных при различных значениях температуры подложки T и относительной концентрации метана n_{CH_4} . (д, е) РЭМ-изображения с высоким увеличением, демонстрирующие наличие углеродных наносвитков в составе образцов пленок.

Автоэмиссионные характеристики полученных образцов были исследованы в конфигурации плоского диода с использованием люминофорного экрана в качестве анода. Результаты измерений представлены на Рис. 3.20. Для всех образцов автоэлектронная эмиссия наблюдалась при относительно низких приложенных напряжениях, соответствующих средней напряженности поля около 1 В/мкм. Типичная зависимость

средней плотности тока от напряженности электрического поля и ее вид в координатах Фаулера-Нордгейма представлены на Рис. 3.20г и Рис. 3.20д соответственно. Для всех образцов вольтамперные характеристики в координатах Фаулера-Нордгейма следовали линейной зависимости при относительно невысоких значениях плотности тока (результаты экспериментов при высоком токе представлены в следующем параграфе). Распределение центров эмиссии, наблюдаемое на люминофорном экране, было достаточно равномерным. Плотность эмиссионных центров возрастала с увеличением значений параметров T и n_{CH_4} (Рис. 3.20а-в). В то же время не было обнаружено выраженного влияния этих параметров на пороговое значение напряженности поля $E_{\text{пор}}$ и коэффициент усиления β , который определялся из наклона вольтамперной характеристики в координатах Фаулера-Нордгейма при значении работы выхода $\phi = 5$ эВ. Значения $E_{\text{пор}}$ находились в диапазоне от 1 до 2 В/мкм, а β в диапазоне от 2000 до 4000 для всех исследованных образцов, как это показано на Рис. 3.20е, ж.

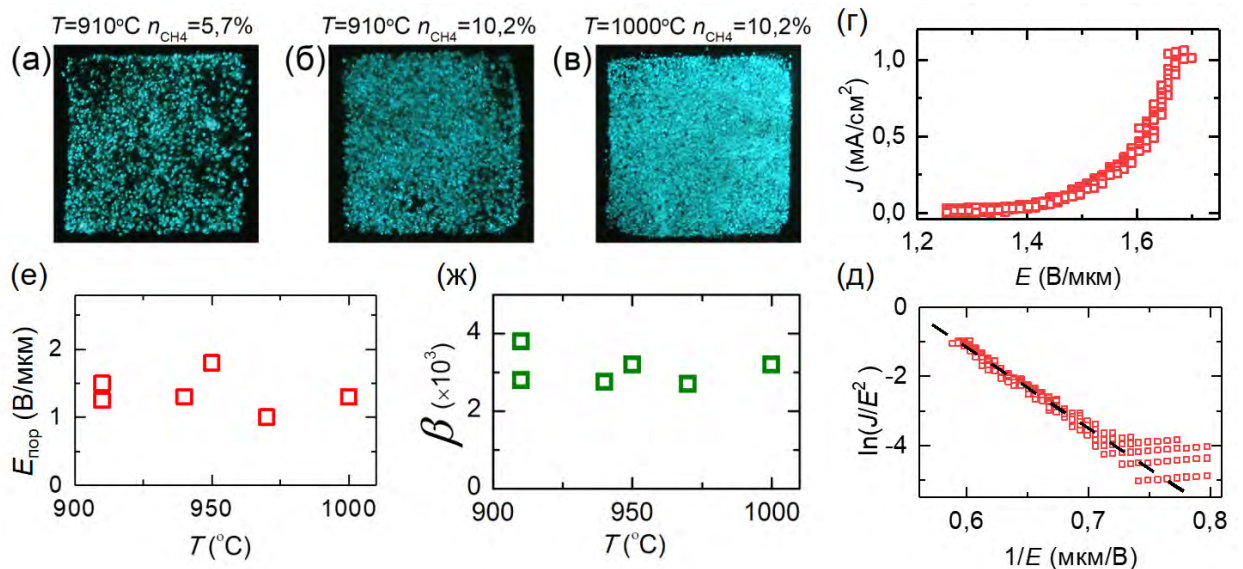


Рис. 3.20. (а-в) Фотографии эмиссионных картин для образцов нанографитных пленок, полученных при различных значениях температуры и концентрации метана. (г) Зависимость средней плотности тока от напряженности поля $J(E)$, для образца, полученного при $T = 1000^{\circ}\text{C}$ и $n_{\text{CH}_4} = 10,2\%$. (д) $J(E)$ зависимость, приведенная на панели (г), в координатах Фаулера-Нордгейма. Штриховой линией показана линейная аппроксимация. (е, ж) Зависимость порогового поля $E_{\text{пор}}$ (для $J = 0,01$ mA/cm²) и коэффициента усиления поля β от температуры синтеза.

Наибольшая плотность эмиссионных центров порядка 10^4 см⁻² (предел разрешения измерений с помощью люминофорного экрана) была получена при значении температуры синтеза около 1000°C и концентрации метана n_{CH_4} около 10 %. В дальнейшем будут представлены результаты для образцов нанографитных пленок, полученных при этих

оптимальных параметрах. Следует отметить, что при бoльших значениях температуры синтеза и количества метана происходило образование разупорядоченного сажеподобного углерода, и эмиссионные характеристики ухудшались.

Результаты исследования автоэмиссионных свойств нанографитной пленки с помощью методики со сканирующим анодом приведены на Рис. 3.21, на котором представлены карты $V(x, y)$, полученные при различном расстоянии зонд-образец. Видно, что при уменьшении расстояния плотность эмиссионных центров заметно увеличивается. При $d = 10$ мкм характерный средний размер центра эмиссии составляет $\Delta x = 60$ мкм, что соответствует плотности центров $n = 3 \times 10^4$ см⁻². При $d = 5$ мкм: $\Delta x = 30$ мкм, $n = 1 \times 10^5$ см⁻². При $d = 2$ мкм: $\Delta x = 15$ мкм, $n = 6 \times 10^5$ см⁻². Сканирование при меньшем расстоянии приводило к короткому замыканию между зондом и пленкой.

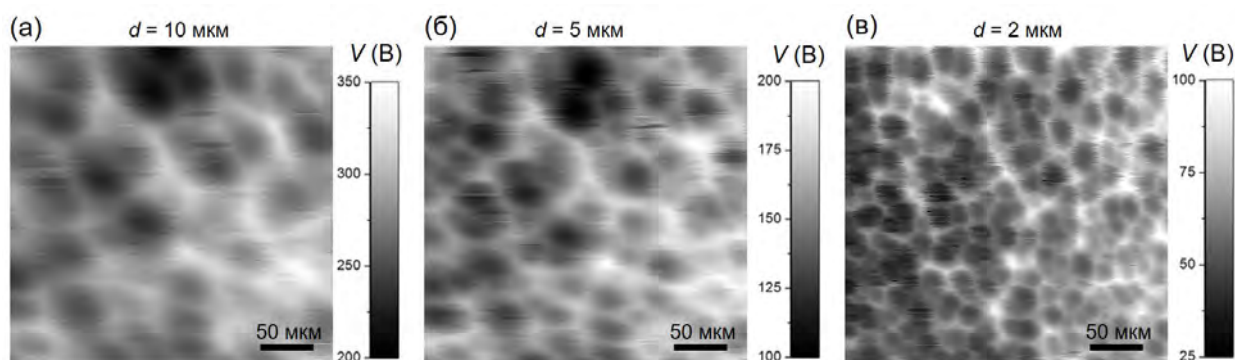


Рис. 3.21. Карты $V(x, y)$, полученные при сканировании на различном расстоянии d между зондом и образцом нанографитной пленки. Ток эмиссии при сканировании составлял 10 нА.

Полученное минимальное значение размера эмиссионного центра 15 мкм близко к значению характерного расстояния между углеродными наносвитками, как это можно видеть из типичных РЭМ-изображений скола пленки (Рис. 3.17б). Это позволяет сделать заключение, что для исследованных образцов нанографитных пленок, автоэлектронная эмиссия происходит в основном из наносвитков, за счет высокого коэффициента усиления электрического поля. В этом случае изменение в плотности эмиссионных центров, наблюдавшееся для образцов, полученных при различных параметрах синтеза (Рис. 3.20а-в), связаны с изменением количества наносвитков в пленке. Однако, как будет показано в следующем параграфе, в процессе тренировки нанографитных автокатодов при высоком токе происходит частичное разрушение наносвитков, и в процесс эмиссии электронов могут включаться наностенки, с наибольшим коэффициентом усиления поля.

3.2.5. Нановолокна оксидов металлов

В данном разделе представлены результаты исследования автоэмиссионных свойств автокатодов на основе массивов нановолокон оксида цинка (ZnO), оксида меди (CuO), оксида ванадия (V_2O_5) и оксида железа (Fe_2O_3). Такие массивы были получены в результате резистивного нагрева металлических фольг и проволок в воздушной атмосфере при нормальных условиях [207]. Типичные РЭМ-изображения массивов представлены на Рис. 3.22. Нановолокна были ориентированы преимущественно перпендикулярно подложке. Диаметр нановолокон составлял от 10 до 50 нм, а их длина не превышала 5 мкм.

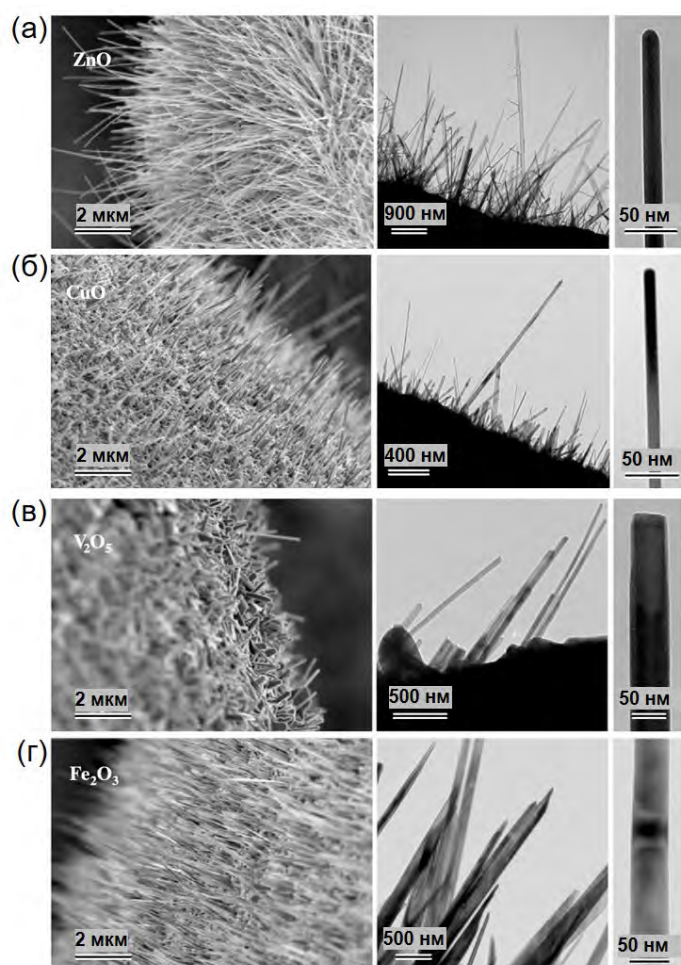


Рис. 3.22. РЭМ (левый столбец) и ПЭМ (средний и правый столбцы) изображения массивов нановолокон оксидов различных металлов. (а) ZnO, (б) CuO, (в) V_2O_5 , (г) Fe_2O_3 .

Металлические фольги с массивами нановолокон закреплялись на стальные плоские подложки с помощью проводящего углеродного скотча, как показано на Рис. 3.23а. Размер данных образцов составлял 0,5 см × 1 см. Отрезки металлических проволок, покрытые нановолокнами, закреплялись за концы над поверхностью стеклянной пластинки с помощью проводящего углеродного скотча, как показано на Рис. 3.23б. Проволоки имели длину 1 см и диаметр 250 мкм.

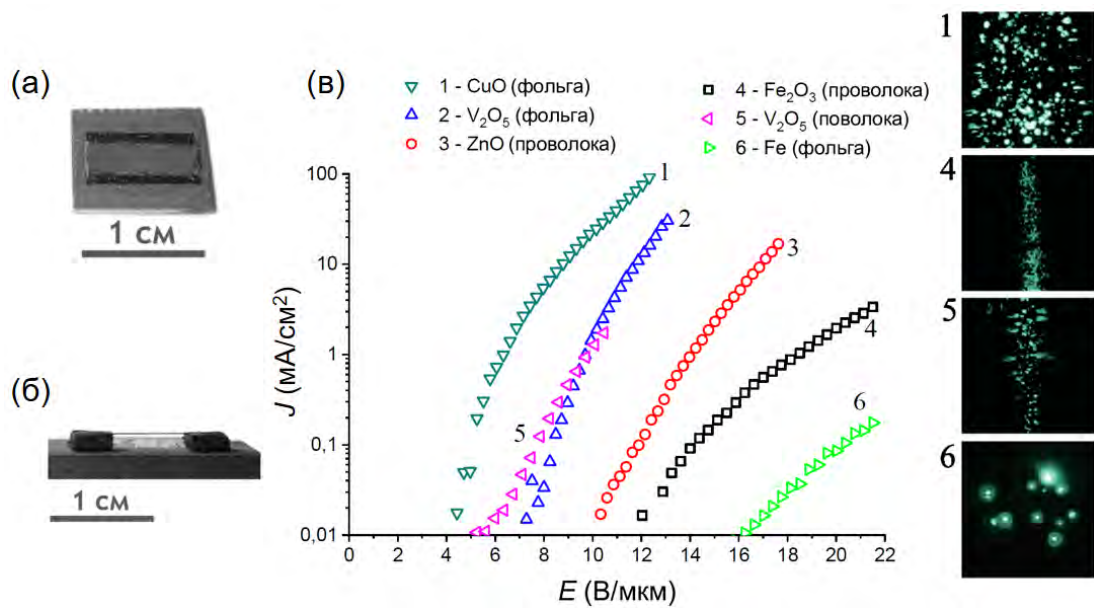


Рис. 3.23. (а) Фотография образца автокатода в виде фольги с нановолокнами CuO, закрепленной на стальной подложке. (б) Фотография образца автокатода в виде проволоки с нановолокнами ZnO, закрепленной за концы над стеклянной пластинкой. (в) Типичные зависимости средней плотности тока от напряженности электрического поля и соответствующие картины распределения эмиссионных центров для различных образцов автокатодов на основе нановолокон оксидов металлов. Для сравнения также представлены результаты, полученные для плоской железной фольги без нановолокон. Измерения проводились в режиме импульсного напряжения. Размер изображений эмиссионных картин составляет 5 мм × 5 мм.

Типичные зависимости средней плотности тока от напряженности электрического поля $J(E)$ и картины распределения эмиссионных центров, полученные для образцов на основе нановолокон, представлены на Рис. 3.23в. Эмиссионные картины свидетельствуют о достаточно равномерном распределении центров эмиссии по поверхности фольг и проволок. Плотность эмиссионных центров составляла порядка 10^3 см⁻². Значения пороговой напряженности поля заметно различались для различных типов оксидов и составляли в среднем: 4 В/мкм для CuO; 6 В/мкм для V₂O₅; 10 В/мкм для ZnO; 12 В/мкм для Fe₂O₃.

Для сравнения на Рис. 3.23в также представлена зависимость $J(E)$ и эмиссионная картина для железной фольги без нановолокон. Эмиссионная картина для этого образца состояла всего из нескольких ярких эмиссионных центров. Такое распределение эмиссионных центров типично наблюдается для плоских катодов, и объясняется наличием хаотично расположенных микронеровностей на поверхности металла, которые являются источниками эмиссии. Ток эмиссии для этого образца был значительно менее стабильным, чем для катодов с нановолокнами. Максимальное значение средней плотности тока составляло около 0,1 мА/см², которое достигалось при уровне напряженности поля около

20 В/мкм, выше которого наблюдались электрические пробои в вакуумном промежутке между катодом и анодом.

Как правило, для полупроводниковых полевых эмиттеров характерен нелинейный ход вольтамперной характеристики в координатах Фаулера-Нордгейма, и высокая чувствительность эмиссионного тока к внешнему освещению и нагреву [41]. Однако для исследованных полупроводниковых нановолокон из оксидов металлов указанных эффектов не наблюдалось. В частности, в координатах Фаулера-Нордгейма зависимости $J(E)$ имели линейный вид, как показано на Рис. 3.24. Это можно объяснить тем, что для наблюдения полупроводниковых эффектов в эмиссии электронов необходима специальная подготовка поверхности эмиттера (отжиг, ионное травление и др.), без которой полупроводниковые эмиттеры демонстрируют характер эмиссии близкий к металлическому за счет поверхностей проводимости [41]. Роль поверхностной проводимости в автоэлектронной эмиссии из полупроводников рассматривается также в главе 4 на примере алмазных эмиттеров.

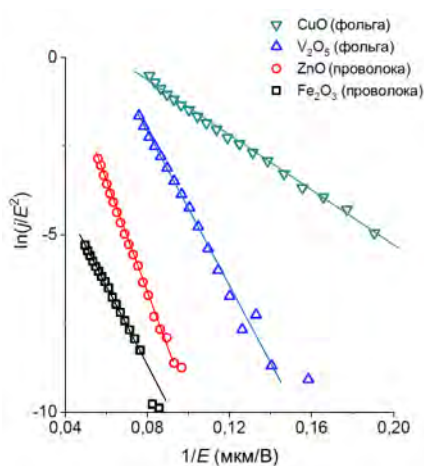


Рис. 3.24. Зависимость средней плотности тока от напряженности электрического поля $J(E)$ в координатах Фаулера-Нордгейма для автокатодов на основе нановолокон различных оксидов металлов.

3.2.6. Сравнительный анализ характеристик автокатодов на основе различных наноматериалов

В данном разделе проведен сравнительный анализ результатов исследования многоэмиттерных катодов на основе различных наноматериалов, которые были представлены выше в данном параграфе. Эксперименты выполнялись в одинаковых условиях, что позволяет провести корректное сравнение параметров автокатодов и выявить взаимосвязь их автоэмиссионных характеристик со структурными и электронными свойствами. В представленных исследованиях основными параметрами эксперимента

являлись: приложенное напряжение, автоэмиссионный ток и эмиссионная картина (распределение эмиссионных центров), наблюдаемая на люминофорном экране. В общем случае, с точки зрения практического применения, при оптимизации параметров многоэмиттерных катодов обычно требуется достижение минимального значения рабочего напряжения (порогового поля), максимальной средней плотности тока и максимальной плотности эмиссионных центров, а также их равномерного распределения по поверхности катода.

Минимальное рабочее напряжение необходимо прежде всего для снижения эффекта ионной бомбардировки, так как напряжение определяет вероятность ионизации остаточных газов, а также энергию ионов, бомбардирующих катод. Вместе с этим уменьшение рабочего напряжения приводит к уменьшению вероятности возникновения электрических пробоев и снижению разогрева анода в результате бомбардировки эмитированными электронами. Максимальная плотность эмиссионных центров необходима для уменьшения автоэмиссионного тока из отдельного эмиттера, а также для снижения влияния пондеромоторных сил. Выполнение этих условий определяет стабильность работы и срок эксплуатации автокатодов.

В предельном случае автокатада, состоящего из одного эмиттера с высоким аспектным отношением, можно получить очень низкое значение порогового поля, при этом плотность центров и общий ток будут минимальны. В случае автокатада в виде массива близко расположенных эмиттеров, напротив, плотность эмиссионных центров оказывается высокой, но и пороговое поле будет иметь высокое значение, вследствие эффекта экранирования электрического поля. Поэтому на практике необходимо стремиться к оптимальной комбинации параметров автокатада, которые определяются как взаимным расположением и геометрией отдельных эмиттеров, так и их электронными, теплопроводящими, механическими и другими свойствами. Более того, важную роль играют и условия эксплуатации катода, прежде всего давление и состав остаточных газов.

Для проведения сравнительного анализа полученных экспериментальных данных была разработана численная модель, в которой катод был представлен массивом одинаковых эмиттеров, расположенных на плоской подложке. При модельных расчетах эмиттеры располагались в узлах квадратной сетки с шагом L , как показано на Рис. 3.25а. Были рассмотрены эмиттеры в виде цилиндров (с высотой h и радиусом r , см. Рис. 3.25б) или пластинок (прямоугольных параллелепипедов, с высотой h и толщиной $2r$, см. Рис. 3.25в). Рассматривались эмиттеры с высоким аспектным отношением $h/r > 100$. Для расчета распределения электрического поля в пространстве между катодом и плоским

анодом численно решалась краевая задача Лапласа с периодическими граничными условиями (Рис. 3.25г) с помощью метода конечных элементов.

Далее рассчитывался коэффициент усиления электрического поля $\beta = \langle E \rangle / E_0$, где $\langle E \rangle$ – среднее значение напряженности поля на окончании эмиттера, E_0 – среднее значение напряженности поля в диоде, которое рассчитывалось как $E_0 = V/H$, где V – приложенное напряжение, H – расстояние анод-катод. Для случая эмиттеров в виде цилиндра $\langle E \rangle$ рассчитывалось на его верхнем основании с площадью πr^2 . Для прямоугольного параллелепипеда (пластинки) расчет $\langle E \rangle$ проводился в области наибольшего усиления поля, которое достигалось на его вершинах (см. вставку на Рис. 3.26б). Как и в случае цилиндра, площадь, на которой рассчитывалось $\langle E \rangle$, бралась равной πr^2 .

Расчет средней плотности тока из массива эмиттеров проводился по формуле

$$J = j(\beta E_0)sn, \quad (3.3)$$

где $j(E)$ – локальная плотность тока из эмиттера, определяемая формулой Фаулера-Нордгейма, $s = \pi r^2$ – площадь эмиссии для отдельного эмиттера, $n = 1/L^2$ – плотность расположения эмиттеров в массиве. Для пластинок также был рассмотрен предельный случай бесконечной длины, в котором задача становилась двумерной, так что $n = 1/L$ и $s = 2r$.

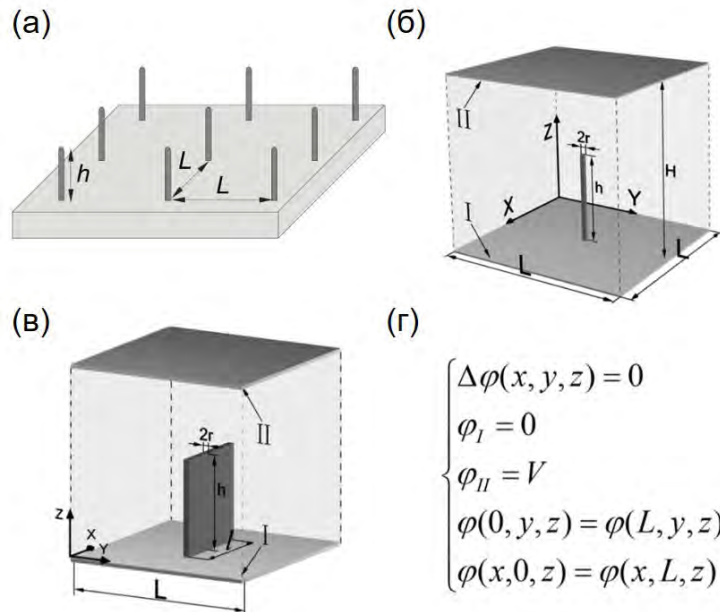


Рис. 3.25. (а) Схематическое изображение модели многоэмиттерного катода. (б) Геометрия модели для катода в виде массива цилиндров. (в) Геометрия модели для катода в виде массива прямоугольных параллелепипедов. (г) Уравнения модели для потенциала $\varphi(x, y, z)$.

Расчеты показали, что коэффициент β уменьшается с расстоянием между эмиттерами L (Рис. 3.26). При значении L порядка высоты эмиттера h эффект

экранирования электрического поля соседними эмиттерами становится значительным и наблюдается заметное снижение β . Максимальное значение β_0 , достигаемое когда эмиттеры сильно удалены друг от друга, т.е. при $L \gg h$, для цилиндрических эмиттеров составило $\beta_0 \approx 0,5h/r$. В случае модели эмиттера в виде цилиндра с полусферой на окончании было получено значение $\beta_0 \approx 0,7h/r$. Данное выражение находится в согласии с аналогичными расчетами других авторов [71,208]. Для эмиттеров в виде пластинок значение коэффициента усиления вблизи его вершин составило $\beta_0 = 0,25 h/r$. Коэффициент усиления на верхней грани пластинки оказывается значительно ниже и составляет $\beta_0 = 0,04 h/r$ в предельном случае пластинок бесконечной длины.

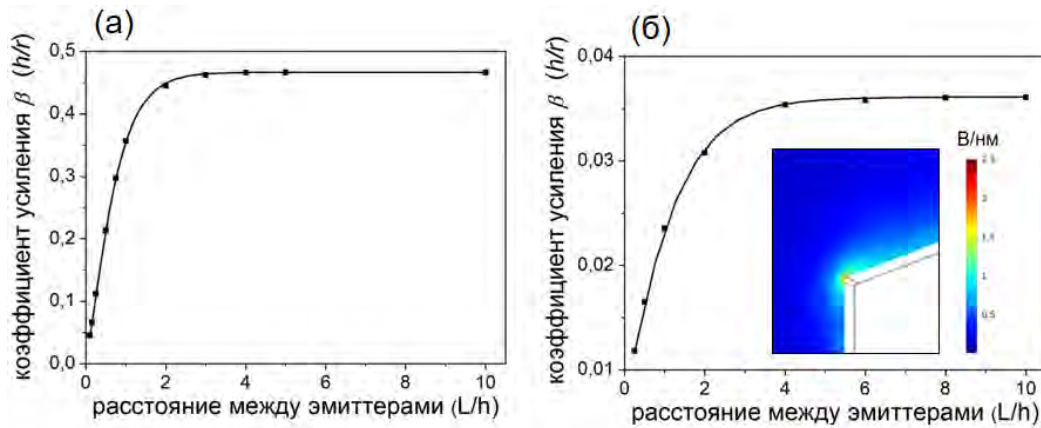


Рис. 3.26. Рассчитанная зависимость коэффициента усиления электрического поля от расстояния между эмиттерами для случая (а) массива цилиндров и (б) массива прямоугольных параллелепипедов. Аспектное отношение при расчетах составляло $h/r = 200$. На вставке в панели (б) приведен пример расчета напряженности электрического поля вблизи вершины параллелепипеда.

Результаты расчета автоэмиссионного тока по формуле (3.3) представлены на Рис. 3.27. Для случая массива цилиндрических эмиттеров было установлено, что зависимость средней плотности автоэмиссионного тока от расстояния между эмиттерами имеет максимум при расстоянии между эмиттерами $L_{\max} \approx 2h$, то есть когда расстояние равно удвоенной высоте эмиттера (Рис. 3.27). В случае пластинок бесконечной длины $L_{\max} \approx 5h$. Таким образом, при каждом значении средней напряженности поля E_0 существует оптимальное значение расстояния между эмиттерами при котором наблюдается максимум плотности тока J_{\max} определяемый условием $\partial J / \partial L = 0$. Зависимости $L_{\max}(E_0)$ и $J_{\max}(E_0)$ представлены на Рис. 3.28. Видно, что оптимальное расстояние L_{\max} изменяется в пределах от $1,9h$ до $2,5h$, для массива цилиндров, и в пределах от $4h$ до $5h$, для массива пластинок.

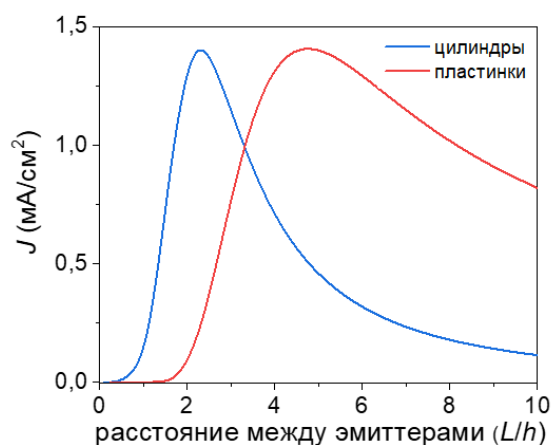


Рис. 3.27. Зависимости средней плотности тока от расстояния между эмиттерами, рассчитанные при фиксированном значении напряженности поля, для случая катода в виде массива цилиндров и массива пластинок. Расчет проведен при $h/r = 1000$.

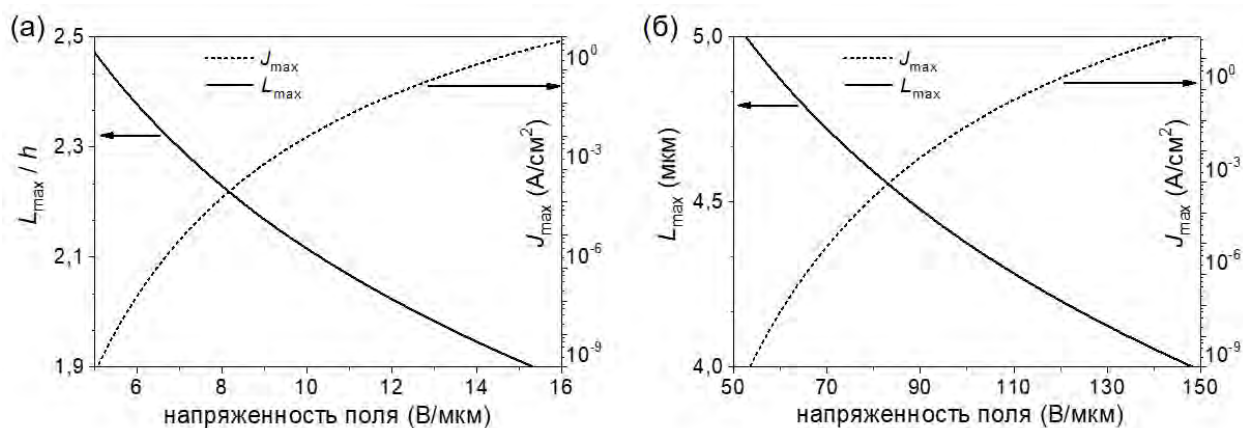


Рис. 3.28. Рассчитанные зависимости оптимального расстояния между эмиттерами L_{max} и средней плотности тока J_{max} от средней напряженности электрического поля в диоде для случая (а) массива цилиндров и (б) массива пластинок. Расчет проведен при $h/r = 1000$.

Представленные расчеты позволяют провести сравнительный анализ исследованных экспериментально многоэмиттерных катодов. Для всех материалов наблюдалось достаточно равномерное распределение эмиссионных центров по поверхности катодов с плотностью не менее 10^3 см⁻². Пороговое поле для эмиттеров на основе углеродных нанотрубок и графитных пленок составляло в среднем от 1 до 3 В/мкм, а для оксидных нановолокон от 4 до 12 В/мкм. Вольтамперные характеристики всех исследованных автокатодов имели линейный вид в координатах Фаулера-Нордгейма, поэтому для их описания корректно использование зависимости Фаулера-Нордгейма для автоэлектронной эмиссии из металлов, которая входит в формулу (3.3).

Для анализа экспериментальных результатов был проведен расчет коэффициента усиления и порогового поля. Коэффициент усиления рассчитывался согласно полученной выше формуле $\beta_{теор.} \approx 0,7h/r$ для эмиттера в виде цилиндра, оканчивающегося полусферой.

Пороговое поле рассчитывалось исходя из результатов расчетов средней плотности тока для массива цилиндрических эмиттеров. Согласно Рис. 3.28а при аспектном отношении 1000, пороговая напряженность поля для плотности тока $0,01 \text{ мА/см}^2$ составляет около 7 В/мкм . Соответственно, для оценки порогового поля для эмиттеров с другим аспектным отношением использовалась формула $E_{\text{теор.}} = 7 \times 1000 \times (h/r)^{-1} \text{ В/мкм}$. Параметры h и r оценивались по изображениям, полученным с помощью РЭМ и ПЭМ.

В случае нанографитных пленок автоэлектронная эмиссия происходила преимущественно из наносвитков. Высота наносвитков типично лежала в диапазоне от 5 до 10 мкм (см. Рис. 3.17), а радиус окончания составлял 1 – 2 нм. Соответственно расчетный коэффициент усиления поля для отдельного наносвитка составляет $\beta_{\text{теор.}} = 4000 \pm 2000$, что находится в хорошем соответствии с экспериментальными значениями, которые в среднем составляли около 3000 (Рис. 3.20ж). Расчетное пороговое поле составляет $E_{\text{теор.}} = 1,6 \pm 1 \text{ В/мкм}$, что также находится в согласии с экспериментальными значениями 1 – 2 В/мкм (Рис. 3.20е).

Для ОУНТ-пленок характерные размеры эмиттеров в целом были аналогичны случаю наносвитков. Типичная длина пучков нанотрубок составляла несколько микрометров, а радиус отдельных нанотрубок составлял около одного нанометра. Поэтому характерные значения $\beta_{\text{теор}}$ и $E_{\text{теор.}}$ имели значения близкие к случаю наносвитков, которые также находились в хорошем согласии с экспериментом.

В случае МУНТ-нити оценка порогового поля из экспериментальных данных приводила к значениям около 1 В/мкм, что несколько меньше, чем в случае нанографитных и ОУНТ пленок. Это объясняется тем, что для автокатада на основе МУНТ-нити характерные значения аспектного отношения эмиттеров были заметно больше. Длина и радиус МУНТ составляли около 30 мкм и 5 нм соответственно. Длина пучков МУНТ согласно РЭМ-исследованиям могла достигать 100 мкм. Таким образом, расчетный коэффициент усиления составлял $\beta_{\text{теор.}} = 8000 \pm 4000$, а пороговое поле $E_{\text{теор.}} = 0,8 \pm 0,4 \text{ В/мкм}$, что хорошо соответствует значениям, полученным в эксперименте.

В случае нановолокон оксидов металлов в среднем их максимальная длина составляла не более 5 мкм, а радиус составлял около 5 нм. Соответствующий коэффициент усиления составляет $\beta_{\text{теор.}} = 700$, а пороговое поле $E_{\text{теор.}} = 7 \text{ В/мкм}$. Экспериментальные значения порогового поля для автокатодов на основе оксидных волокон лежали в широком диапазоне от 4 до 12 В/мкм. Таким образом, несмотря на то, что характерная длина и диаметр нановолокон на основе различных оксидов имели близкие значения, наблюдалась заметная разница в пороговом поле. Наиболее важным фактором, который влиял на порог эмиссии в данном случае, по-видимому, являлась плотность расположения нановолокон на

подложке, которая была значительно выше для автокатодов на основе ZnO и Fe₂O₃, по сравнению со случаем CuO и V₂O₅ (см. Рис. 3.22). В результате для более плотных массивов происходило снижение коэффициента усиления поля за счет эффекта экранировки электрического поля близко расположенными эмиттерами. Другими факторами, определяющими различие в автоэмиссионных характеристиках, могут являться разница в форме окончаний нановолокон, а также различие в работе выхода исследованных оксидов. Так, работа выхода из CuO (4,5 эВ) ниже, чем для других оксидов (ZnO – 5,3эВ, Fe₂O₃ – 5,6 эВ, V₂O₅ – 6,7 эВ) [189], что может служить объяснением более низкого порога для нановолокон основе CuO.

Проведенные теоретические оценки коэффициента усиления и порогового поля находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, полученными для исследованных материалов. Таким образом, представленная относительно простая модель, основанная на традиционной теории Фаулера-Нордгейма, может быть использована при разработке и оптимизации свойств многоэмиттерных автокатодов на основе наноматериалов. В частности, в разделе 3.3.5 с помощью данной модели будут проведены оценки величины максимальной плотности тока, которая может быть достигнута для многоэмиттерных автокатодов рассматриваемого типа.

§3.3. Стабильность характеристик многоэмиттерных автокатодов при их эксплуатации

В ходе эксплуатации многоэмиттерных автокатодов состояние поверхности и геометрия отдельных эмиттеров могут заметно изменяться со временем. Изменение свойств отдельных эмиттеров приводит к изменению основных параметров автокатаода, включая его вольтамперную характеристику, пространственное распределение электронов в пучке и уровень флуктуаций тока. Степень отсутствия изменений этих параметров во времени, то есть стабильность автокатаода, определяет возможности его практического применения в том или ином электровакуумном устройстве.

Изменение автоэмиссионных характеристик как отдельных эмиттеров, так и параметров автокатаода связано с различными явлениями, сопровождающими процесс автоэлектронной эмиссии, основными из которых являются: ионная бомбардировка, адсорбция и десорбция молекул остаточных газов, действие механических (пондеромоторных) сил со стороны электрического поля, поверхностная миграция, полевая десорбция, эффекты Джоуля и Ноттингема [4,41]. Также параметры автокатаода зависят от условий эксплуатации, таких как температура, давление остаточных газов, тип

прикладываемого напряжения (например, постоянное или импульсное) и др. В зависимости от режима и условий эксплуатации перечисленные явления могут приводить к разрушению материала катода вследствие катодного распыления, изменению геометрии электродов и расстояний между ними, разогреву катода, возникновению механических напряжений.

Таким образом, для выявления возможностей использования того или иного наноматериала в качестве многоэмиттерного автокатада и его применения в вакуумных устройствах необходимо исследование перечисленных эффектов, определяющих его стабильность и долговечность. В данном параграфе рассмотрены особенности проявления таких эффектов для автокатодов на основе нанографитных пленок, состоящих из углеродных наносвитков и наностенок, основные свойства которых были рассмотрены в разделе 3.2.4. Нанографитные автокатоды не уступают по своим параметрам автокатадам на основе других наноматериалов, таких как, например, углеродные нанотрубки. В то же время за счет особенности геометрии и структуры составляющих их эмиттеров нанографитные пленки могут обладать рядом преимуществ, которые будут обсуждаться ниже. В начале параграфа рассмотрены изменения параметров автокатодов и их структурно-морфологических свойств в зависимости от условий эксплуатации, включая долговременную работу и эксплуатацию при высоких токах. Завершается рассмотрение анализом вопроса о максимальном значении плотности тока, которое может быть достигнуто с использованием многоэмиттерных автокатодов.

3.3.1. Зависимость характеристик автокатодов от температуры, уровня давления и других условий эксплуатации

В данном разделе представлены результаты исследования автоэмиссионных свойств нанографитных пленок в зависимости от температуры, уровня давления, а также других параметров, включая расстояние анод-катод и вид используемого напряжения (постоянное или импульсное). Исследования проводились в диодной конфигурации с использованием плоского анода, покрытого люминофором.

Типичная зависимость средней плотности автоэмиссионного тока при нагреве катода представлена на Рис. 3.29а. Видно, что с увеличением температуры до 200 °С наблюдается снижение тока на величину порядка 30 % от начального уровня. Спад тока начинается при температуре около 100 °С. Зависимость автоэмиссионных свойств от уровня давления остаточных газов представлена на Рис. 3.29б. Типично при уровне вакуума не хуже 10^{-5} Торр средний уровень автоэмиссионного тока был постоянен на временах порядка одного часа. Уровень относительных флуктуаций при рассматриваемых условиях эксперимента не превышал 10%. При более высоком уровне давления наблюдалось

снижение среднего уровня тока со временем. Скорость падения тока быстро увеличивалась с давлением. Также наблюдались заметные изменения в распределении эмиссионных центров. На Рис. 3.30а показано, что плотность эмиссионных центров постепенно уменьшалась со временем. При этом после возвращения к начальному уровню давления 10^{-5} Торр плотность эмиссионных центров и уровень тока частично восстанавливались, как видно из Рис. 3.30б. Также была исследована зависимость автоэмиссионного тока от времени при различном расстоянии между анодом и нанографитным катодом. Из Рис. 3.29в видно, что величина и скорость спада автоэмиссионного тока заметно увеличивается с величиной межэлектродного расстояния.

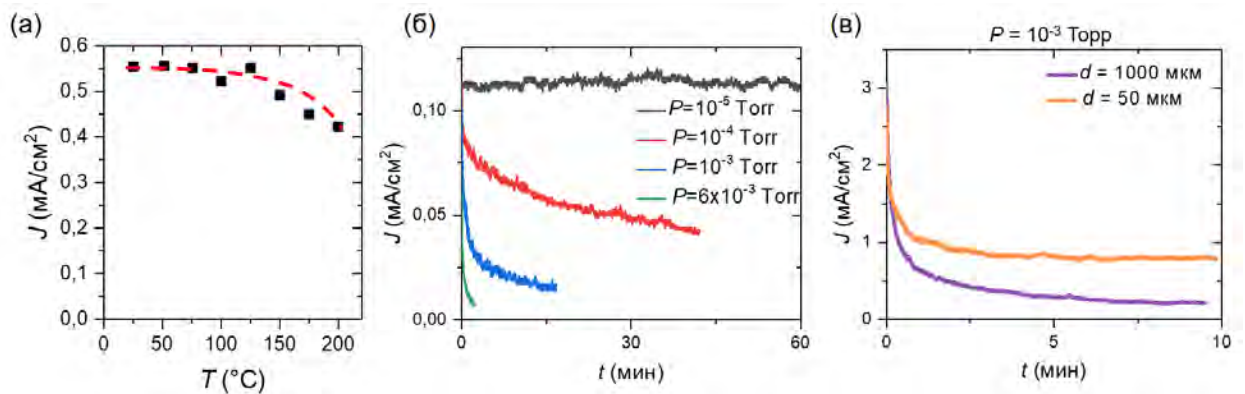


Рис. 3.29. Зависимость средней плотности тока J из нанографитной пленки от параметров эксперимента. Размер пленки составлял 1 см \times 1 см. (а) Зависимость J от температуры, при постоянной напряженности поля $E = 2,4$ В/мкм и давлении 10^{-7} Торр. Пунктирная линия приведена для наглядности. (б) Зависимость J от времени t при различных уровнях давления и $E = 3$ В/мкм. (в) Зависимость $J(t)$, полученная при постоянном давлении $P = 10^{-3}$ Торр, постоянной напряженности поля 3 В/мкм и различных значениях расстояния d между анодом и катодом.

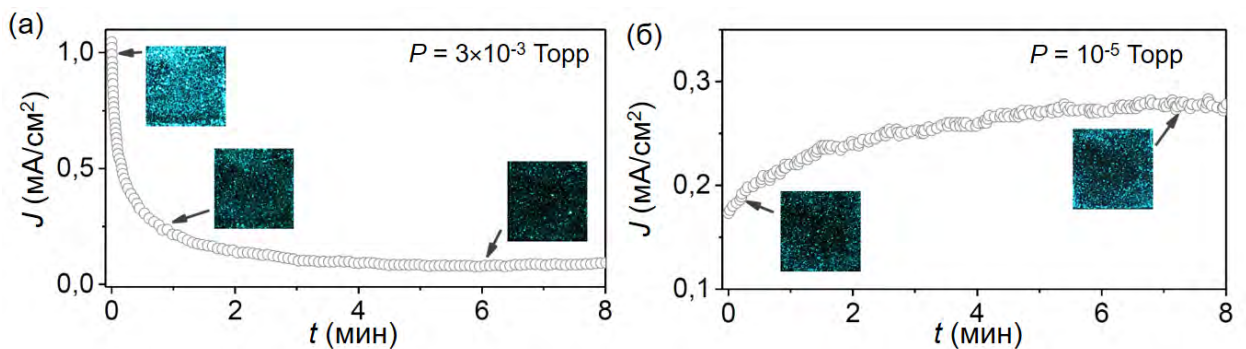


Рис. 3.30. (а) Зависимость $J(t)$ для нанографитной пленки при постоянном напряжении 750 В, расстоянии анод-катод 400 мкм и уровне давления $P = 3 \times 10^{-3}$ Торр. (б) Зависимость $J(t)$ при уровне давления $P = 10^{-5}$ Торр, полученная после измерений, представленных на панели (а). На графиках также приведены картины распределения эмиссионных центров, измеренные в моменты времени отмеченные стрелками.

Наблюдаемое снижение тока при нагреве катода и увеличении уровня давления в целом является типичным для автоэмиссионных катодов и обычно объясняется наличием остаточных газов в вакуумной камере. Известно, что без предварительного прогрева (отжига) стенок вакуумной камеры, откачиваемой турбомолекулярным насосом, основным компонентом остаточного газа в вакуумных системах являются пары воды. Их доля составляет порядка 85 % [209]. Оставшиеся 15 % составляют молекулы H_2 , CO , CO_2 , N_2 и другие [210,211]. Как правило, присутствие молекул воды на поверхности эмиттера приводит к увеличению автоэмиссионного тока [139] за счет эффекта резонансного туннелирования [186]. Поэтому при нагреве катода выше $100\text{ }^\circ\text{C}$ в результате десорбции молекул воды с поверхности эмиттера в эксперименте с нанографитным катодом наблюдалось снижение автоэмиссионного тока (Рис. 3.29а).

Поведение уровня автоэмиссионного тока со временем в рассматриваемых условиях в основном определяется процессом бомбардировки катода ионами остаточных газов, образованных в пространстве между катодом и анодом в результате ударной ионизации эмитированными электронами. С одной стороны, за счет ионной бомбардировки интенсивность десорбции адсорбированных молекул, в частности молекул воды, с поверхности катода значительно повышается [212], что приводит к снижению уровня автоэмиссионного тока. С другой стороны, ионная бомбардировка может приводить к разрушению материала катода в результате явления катодного распыления, которое заключается в удалении некоторого числа атомов с поверхности катода в месте удара иона с достаточно высокой энергией [213]. Как будет показано ниже, в случае нанографитных пленок этот процесс приводит к разрушению наносветков, которые обладают наибольшим коэффициентом усиления поля и дают основной вклад в автоэмиссионный ток.

Таким образом, спад уровня тока в процессе автоэлектронной эмиссии из нанографитной пленки при относительно высоком уровне давления (Рис. 3.30а) происходит в результате увеличения интенсивности ионной бомбардировки. Последующее возвращение к исходному низкому уровню давления приводит к частичному восстановлению уровня тока (Рис. 3.30б), что связано со снижением интенсивности ионной бомбардировки и восстановлением степени покрытия поверхности катода молекулами адсорбата. Необратимые изменения в эмиссионной способности катода происходят за счет изменения геометрии эмиттеров в результате катодного распыления, которое приводит к снижению коэффициента усиления поля. Интенсивность ионной бомбардировки также возрастает и при увеличении расстояния между катодом и анодом, прежде всего за счет увеличения напряжения, которое необходимо для достижения того же уровня автоэмиссионного тока. Увеличение напряжения приводит к увеличению энергии ионов,

бомбардирующих катод, и, следовательно, деградация автоэмиссионных свойств происходит быстрее при большем расстоянии (Рис. 3.29в).

Для подтверждения того, что ионная бомбардировка оказывает определяющую роль на изменение автоэмиссионного тока из графитной пленки был проведен эксперимент, в котором в процессе спада и восстановления уровня эмиссионного тока производилось отключение источника напряжения на некоторое время, как показано на Рис. 3.31. Видно, что уровень тока перед отключением источника и сразу после его включения практически совпадают. Таким образом, изменения в свойствах катода происходят только в процессе автоэлектронной эмиссии, то есть когда происходит ионизация остаточных газов и ионная бомбардировка катода.

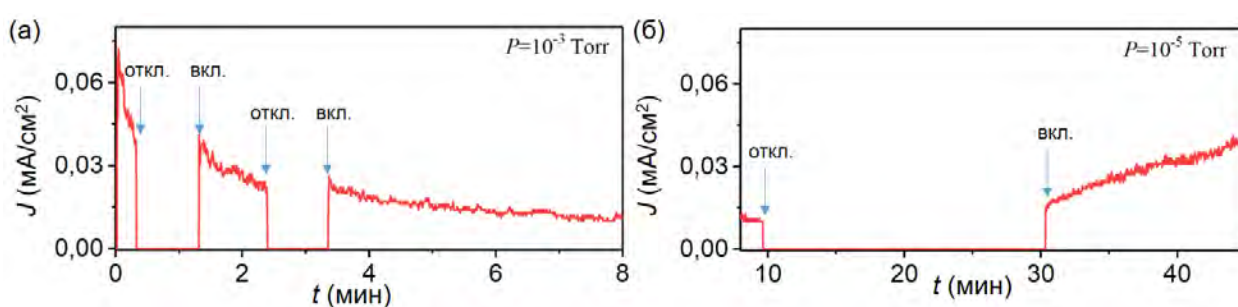


Рис. 3.31. Зависимость $J(t)$ при отключении и включении источника напряжения ($V = 1000$ В) при (а) спаде и (б) возрастании автоэмиссионного тока.

Для оценки количества ионов, создаваемых в вакуумном промежутке при автоэлектронной эмиссии, был проведен эксперимент с использованием конфигурации электродов, схематически изображенной на Рис. 3.32а. Электроны, эмитированные из графитного автокатода, проходили через вытягивающую сетку и собирались на внутренней поверхности полого цилиндрического анода. Положительные ионы, образующиеся при ионизации остаточного газа, собирались коллектором, выполненным в виде плоской проводящей пластины. Катодный ток I_k , ток сетки I_c и ионный ток I_i измерялись в зависимости от приложенного напряжения V и давления P . Время измерения этих зависимостей составляло менее одной минуты, так что свойства катодов не претерпевали существенных изменений при их исследовании при низких уровнях давлениях.

Зависимость тока сетки от тока катода, измеренная при различных напряжениях и постоянном давлении (Рис. 3.32в), была линейной с наклоном 0,5, то есть коэффициент пропускания сетки составлял 50 %. Ионный ток практически линейно возрастал с давлением в области от 10^{-5} до 10^{-3} Торр при поддержании постоянного значения тока катода. Об этом свидетельствует линейная аппроксимация зависимости ионного тока от

давления, показанная в полулогарифмическом масштабе на Рис. 3.32г. Зависимость ионного тока от тока катода при постоянном давлении, также была линейной (Рис. 3.32д).

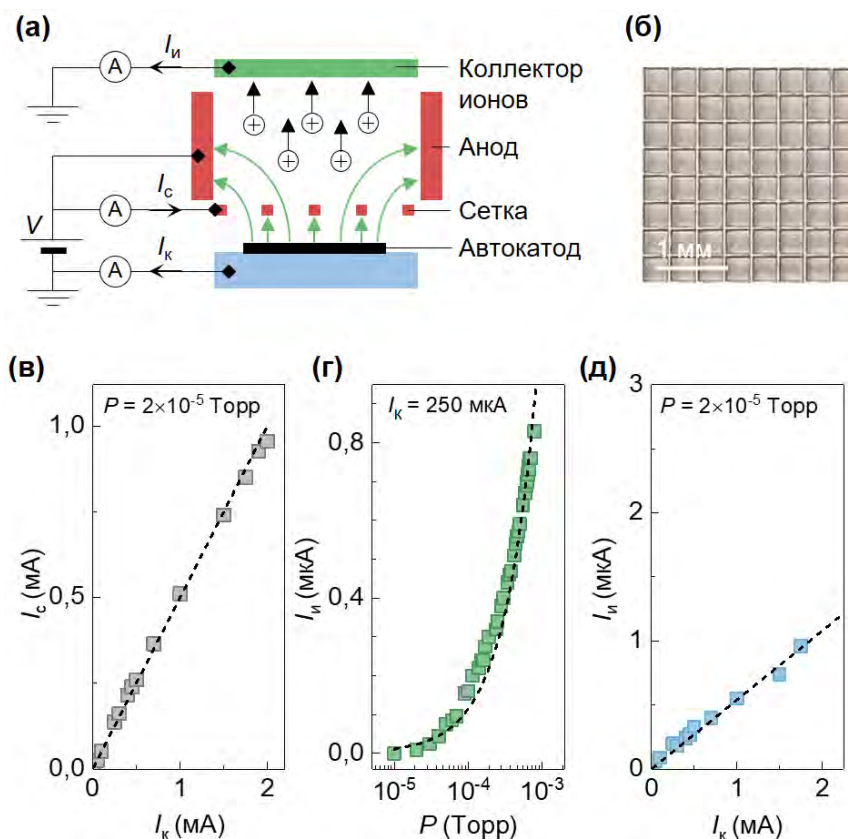


Рис. 3.32. Автоэмиссионные характеристики нанографитного катода площадью 1 см^2 , измеренные в конфигурации с вытягивающей сеткой и коллектором ионов. (а) Схема эксперимента. Расстояние между катодом и сеткой составляло 500 мкм , высота анода составляла 20 мм . (б) Фотография вытягивающей сетки с прямоугольными отверстиями $350 \text{ мкм} \times 350 \text{ мкм}$, изготовленной из стальной проволоки диаметром 50 мкм . (в-д) Экспериментальные зависимости $I_c(I_k)$, $I_{и}(P)$ и $I_{и}(I_k)$ и их линейные аппроксимации (штриховые линии) с величиной наклона $I_c/I_k = 0,5$, $I_{и}/P = 1,15 \text{ мА/Торр}$ и $I_{и}/I_k = 0,54 \times 10^{-3}$ соответственно.

Тот факт, что ионный ток пропорционален давлению и катодному току, согласуется с классической теорией ударной ионизации [214,215], согласно которой ионный ток определяется уравнением $I_{и} = I_k \sigma D n$, где σ – сечение ионизации молекул газа электронным ударом, D – длина пробега электронов, n – концентрация газа, связанная с давлением по формуле $P = nkT$. С помощью данного уравнения можно оценить сечение ионизации. При типичных значениях параметров эксперимента ($I_{и}/I_k = 0,54 \times 10^{-3}$, $D = 2 \text{ см}$, $P = 2 \times 10^{-5} \text{ Торр}$, $T = 300 \text{ К}$), сечение ионизации составляет $\sigma = 4 \times 10^{-16} \text{ см}^2$. Данное значение хорошо согласуется с типичными значениями сечения ионизации остаточных газов, например молекул воды [216] или азота [217].

Измерения, представленные на Рис. 3.32д, показывают, что при давлениях выше 10^{-3} Торр ионный ток увеличивается приблизительно до 1 % от значения полного тока автоэлектронной эмиссии. При дальнейшем увеличении давления высокий ионный ток приводит к электрическим пробоям и быстрой деградации свойств катода. Одним из способов увеличения диапазона рабочего давления является использование импульсного, а не постоянного напряжения. На Рис. 3.33 представлены типичные результаты измерений в плоскопараллельной геометрии с использованием импульсного источника питания с длительностью импульса тока около 0,1 мс и периодом следования 5 мс.

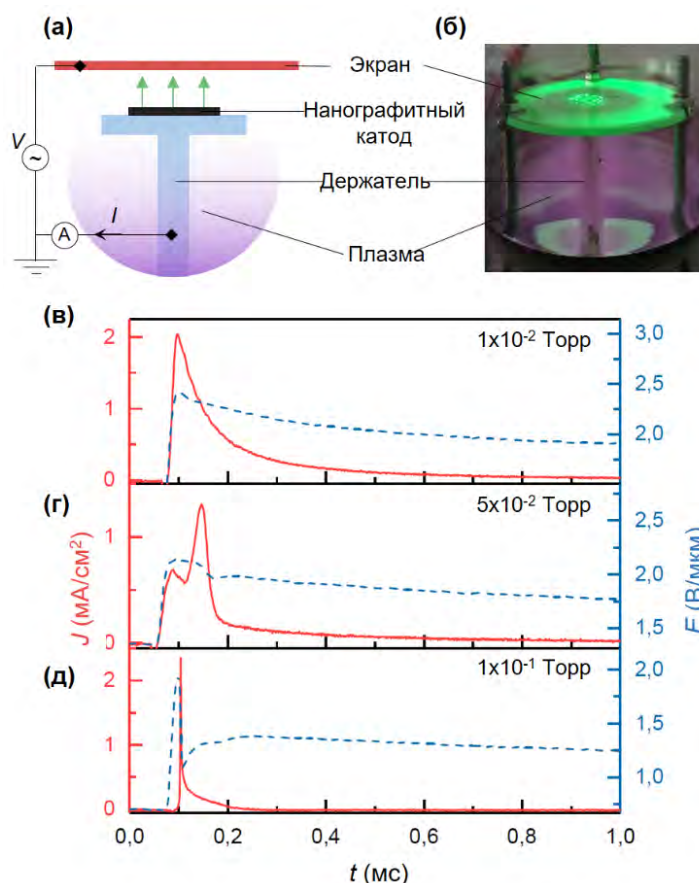


Рис. 3.33. Автоэмиссионные свойства nanoграфитной пленки площадью 1 см^2 , измеренные в импульсном режиме. (а) Схема эксперимента. (б) Фотография экспериментальной установки. (в-д) Экспериментальные зависимости $J(t)$ и $E(t)$, полученные при различных уровнях давления, указанных на графиках.

При давлениях до 10^{-2} Торр (Рис. 3.33в) каждому импульсу напряженности поля $E(t)$ соответствовал синфазный импульс средней плотности тока $J(t)$, так что результирующая зависимость $J(E)$ была такой же, как и в режиме постоянного напряжения. При длительных измерениях в импульсном режиме зависимость $J(E)$ постепенно сдвигалась в сторону более высоких полей, то есть происходило увеличение порогового поля и деградация автоэмиссионных свойств. При этом скорость деградации была значительно меньше, чем в

случае режима постоянного тока. При давлении около 5×10^{-2} Торр в пространстве между анодом и держателем катода наблюдалось свечение плазмы возбуждаемого тлеющего разряда (Рис. 3.33б). Изображение на люминофорном экране состояло из автоэмиссионной картины в центре и свечения на периферии, связанного с разрядом. В этих условиях в зависимости $J(t)$ наблюдался второй пик, соответствующий току разряда (Рис. 3.33г). Пик автоэмиссионного тока постепенно уменьшался при дальнейшем увеличении давления и исчезал при давлении около 10^{-1} Торр, как показано на Рис. 3.33д. Подавление тока автоэлектронной эмиссии при высоком давлении можно объяснить тем, что падение напряжения в газовом разряде становится сравнимым со значением приложенного напряжения. Важно отметить, что после проведения представленных экспериментов при возврате к начальному давлению ниже 10^{-2} Торр автоэмиссионные характеристики нанографитных катодов полностью восстанавливались.

3.3.2. Деграция характеристик автокатодов при долговременной работе

В предыдущем разделе было показано, что при уровне давления не превышающем 10^{-5} Торр и относительно невысокой плотности тока около 1 мА/см^2 средний уровень тока для нанографитного автокатаода в режиме постоянного напряжения не изменяется существенно на промежутках времени порядка 60 минут (Рис. 3.29б). Однако при практическом использовании автокатодов зачастую необходима их стабильная работа в течении сотен и тысяч часов. Для исследования возможности долговременной эксплуатации нанографитных автокатодов были проведены измерения автоэлектронной эмиссии в течение времени более 300 часов (Рис. 3.34).

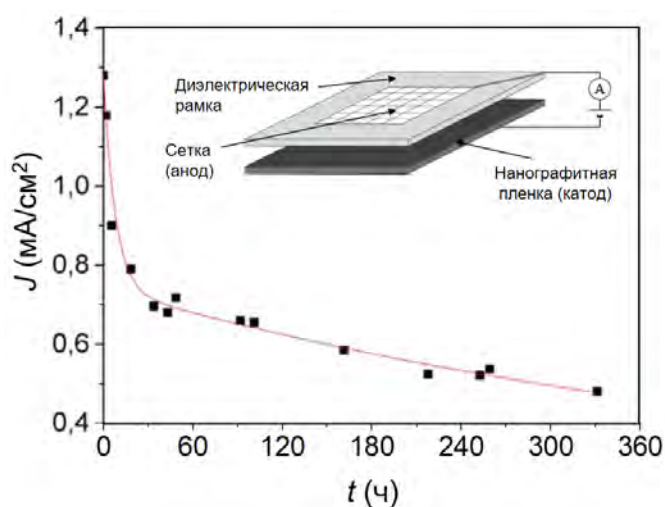


Рис. 3.34. Зависимость средней плотности тока от времени при постоянном напряжении 400 В для нанографитной пленки площадью 2 см^2 . На вставке приведена схема эксперимента. Расстояние катод-анод составляло 100 мкм.

В данном исследовании был использован анод в виде металлической сетки, закрепленной в диэлектрической рамке (см. вставку на Рис. 3.34). Рабочая область катода, из которой происходила эмиссия электронов (обозначенная ниже как область II), находилась непосредственно под сеткой. При этом область поверхности нанографитной пленки, находившаяся под диэлектрической рамкой (обозначенная ниже как область I), не участвовала в эмиссии электронов. Измерения проводились в режиме постоянного напряжения при средней плотности тока около 1 mA/cm^2 и уровне давления 10^{-6} Торр. Было установлено, что за время порядка 300 часов автоэмиссионный ток спадает примерно в два раза по сравнению с начальным значением. Качественно зависимость плотности тока от времени была аналогична зависимости, наблюдавшейся для случая более высокого уровня вакуума (см. Рис. 3.30а).

После долговременных измерений было проведено исследование использованного нанографитного автокатода с помощью методики со сканирующим анодом. Была получена карта распределения эмиссионных центров $z(x, y)$ для участка пленки, который содержал границу раздела между областями, которые находились под сеткой (область II) и под диэлектрической рамкой (область I). На полученной карте $z(x, y)$ (Рис. 3.35а) наблюдалась четкая граница между указанными областями. Пороговые напряжения для эмиссионных центров в области II были приблизительно вдвое выше, чем в области I (Рис. 3.35б), и составляли около 150 В и 75 В соответственно (для уровня 10 нА).

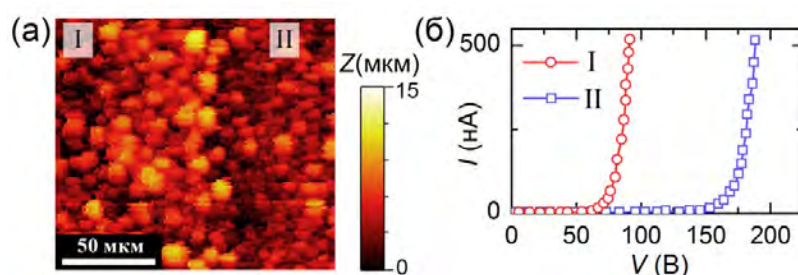


Рис. 3.35. (а) Карта $z(x, y)$, полученная с помощью методики со сканирующим анодом, для нанографитной пленки при токе 10 нА и напряжении 220 В. Наблюдаются две области с различными свойствами: область I (слева) – участок пленки не учувствовавший в эмиссии, область II (справа) – участок пленки, деградировавший в результате длительной эксплуатации. (б) Типичные вольтамперные характеристики отдельных эмиссионных центров в областях I и II.

3.3.3. Изменение структурно-морфологических свойств автокатодов при их эксплуатации

Анализ структурно-морфологических свойств автокатодов после их эксплуатации в различных режимах проводился с помощью РЭМ и спектроскопии комбинационного

рассеяния света. На Рис. 3.36а приведены результаты структурных исследований, которые были проведены после долговременных испытаний нанографитного автокатода, представленных в предыдущем разделе. Видно, что в области, из которой происходила эмиссия электронов (область II), РЭМ-изображение заметно ярче чем в области, которая не участвовала в эмиссии (область I). Изменение яркости могло бы быть связано с распылением и последующим осаждением материала сетки анода (медь) на поверхность автокатода в процессе его эксплуатации. Однако исследования с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии не выявили присутствия на поверхности пленки каких-либо неуглеродных включений.

Спектры комбинационного рассеяния в области I и II заметно отличались. В области II наблюдалось уширение двух основных линий, характерных для данного материала [205], на частотах 1580 см^{-1} (*G*-линия) и 1350 см^{-1} (*D*-линия). Также в области II наблюдалось значительное увеличение интенсивности *D*-линии, которая характеризует степень дефектности. Данные изменения в спектрах указывают на наличие аморфного углерода на поверхности пленки, который мог образоваться в результате катодного распыления. Наличие аморфной фазы может изменять вероятность вторичной эмиссии электронов, что объясняет изменение яркости РЭМ-изображений.

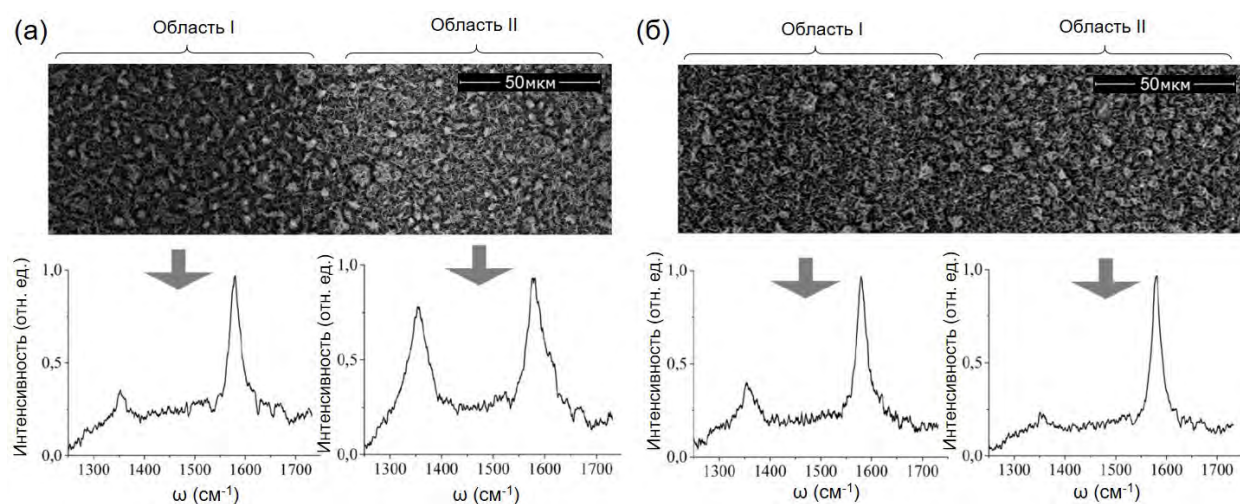


Рис. 3.36. (а) РЭМ-изображения и спектры комбинационного рассеяния света для участка нанографитной пленки содержащей границу раздела между областью II, из которой происходила автоэлектронная эмиссия при долговременных измерениях, и областью I, не участвовавшей в эмиссии. (б) РЭМ-изображения и спектры комбинационного рассеяния для того же участка нанографитной пленки после термического окисления при 400 °C .

Для удаления аморфного углерода с поверхности пленки был проведен процесс термического окисления пленки в воздушной атмосфере при 400 °C в течение 0,5 часа. В этих условиях аморфная фаза удаляется в результате окисления, тогда как упорядоченная графитная фаза остается стабильной [218]. Структурные исследования показали, что

окисление привело к исчезновению различий в яркости РЭМ-изображений, а также восстановлению спектра комбинационного рассеяния, как это видно из Рис. 3.36б. Однако исследования автоэлектронной эмиссии, проведенные после окисления, показали, что восстановления автоэмиссионных свойств катода не произошло.

Аналогичные изменения в спектрах комбинационного рассеяния света наблюдались и для образцов графитных катодов, которые эксплуатировались при относительно высоком уровне давления 10^{-3} Торр. Как было показано в разделе 3.3.1 в этом случае существенная деградация автоэмиссионных свойств происходит за время порядка нескольких минут. На Рис. 3.37а представлены вольтамперные характеристики для графитного катода до и после деградации, а также после проведения термического окисления деградировавшей пленки при 400°C . На Рис. 3.37б представлены соответствующие спектры комбинационного рассеяния. Видно, что после деградации наблюдалось значительное уширение *D* и *G*-линий, а также увеличение относительной интенсивности *D*-линии. При этом в результате термического окисления форма линий спектра полностью восстанавливалась, однако восстановления автоэмиссионных характеристик не наблюдалось. Таким образом, в процессе эксплуатации графитных автокатодов на их поверхности происходит образование тонкого слоя аморфного углерода в результате катодного распыления материала катода. Однако наличие данного слоя не влияет существенно на автоэмиссионные характеристики.

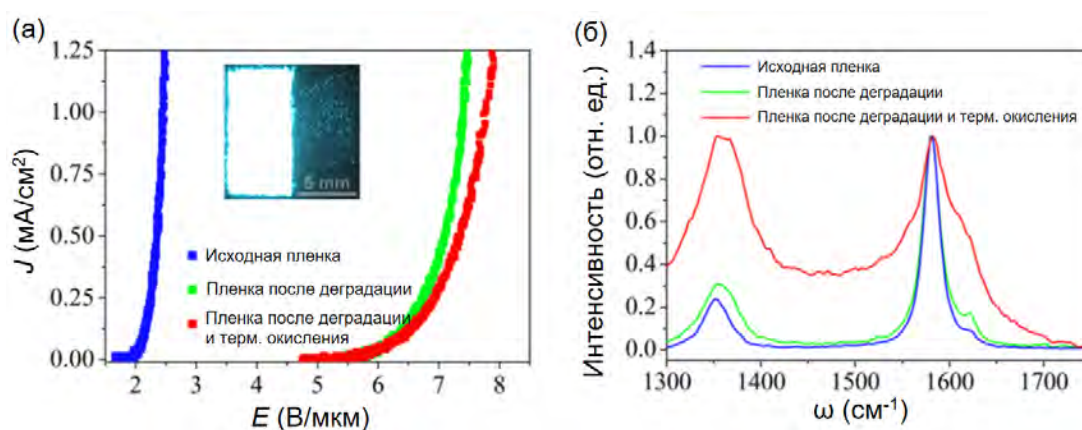


Рис. 3.37. (а) Вольтамперные характеристики и (б) спектры комбинационного рассеяния света для образца графитного автокатада, полученные до деградации, после деградации, а также после термического окисления, проведенного после деградации. На вставке в панели (а) показаны автоэмиссионные картины образца до деградации (слева) и после деградации (справа), полученные при одинаковых условиях. Деградация автоэмиссионных свойств произошла в результате эксплуатации автокатада при уровне давления 10^{-3} Торр и плотности автоэмиссионного тока 5 mA/cm^2 в течении 10 минут.

Как было показано выше, графитные пленки состоят из двух основных типов структур – углеродных наностенок и наносвитков. РЭМ-исследования поверхности графитных автокатодов после деградации автоэмиссионных свойств типично показывали отсутствие каких-либо заметных изменений в геометрии и структуре углеродных наностенок. Например, на Рис. 3.38 показаны РЭМ-изображения графитного катода после долговременной эксплуатации, который содержал одновременно деградировавшие (область II) и не деградировавшие (область I) участки. Видно, что общая морфология пленки не изменяется в процессе эксплуатации. Однако анализ подобных изображений не позволяет оценить изменения в геометрии наносвитков, находящихся на поверхности пленки, так как они могут быть визуализированы только при относительно высоком разрешении. Для проведения такой оценки на поверхность графитного катода наносилась пленка из оксида металла (TiO_2 или Al_2O_3) методом атомно-слоевого осаждения (atomic layer deposition, ALD). В результате углеродные наносвитки, покрытые такой пленкой, становились хорошо различимыми на РЭМ-изображениях (Рис. 3.39), и даже в обычный оптический микроскоп (Рис. 3.40). Методика и детали процесса атомно-слоевого осаждения описаны в следующем параграфе.

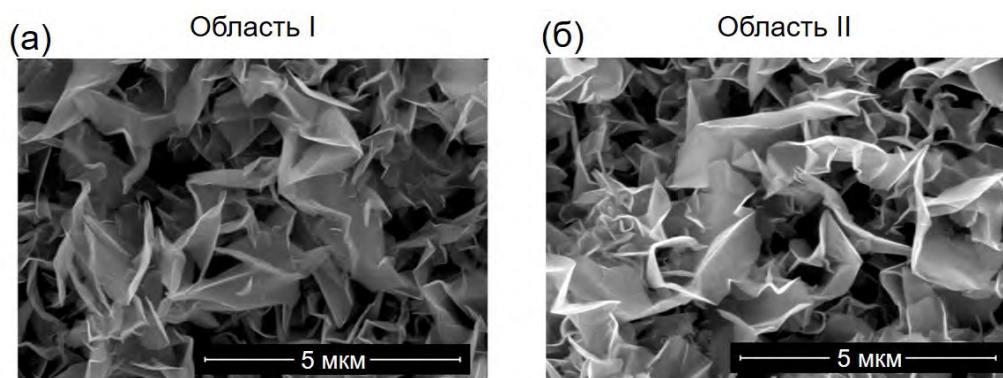


Рис. 3.38. РЭМ-изображения для областей I и II образца графитного автокатада после долговременной эксплуатации.

На Рис. 3.39 представлены изображения поверхности пленки после нанесения слоя TiO_2 толщиной 250 нм для графитного катода, использованного при долговременных испытаниях. Видно, что область I содержит наносвитки покрытые TiO_2 с высотой в диапазоне от 5 до 10 мкм и средним расстоянием между ними около 15 мкм. Это хорошо согласуется с результатами измерений карт распределения эмиссионных центров $z(x, y)$ в области I (Рис. 3.35а), где средний размер эмиссионного центра также составлял порядка 15 мкм. Таким образом, каждому эмиссионному центру на карте $z(x, y)$ соответствует отдельный углеродный наносвиток. В области II средняя высота наносвитков была значительно ниже, и в среднем не превышала высоту углеродных наностенок. Это означает,

что в процессе автоэлектронной эмиссии происходит «выравнивание» углеродных наноструктур по высоте, что приводит к выравниванию их геометрических коэффициентов усиления β . В результате автоэлектронная эмиссия может наблюдаться не только из углеродных наносвитков, но и из кромок наностенок. Это объясняет наблюдаемое заметное уменьшение среднего размера эмиссионного центра на карте $z(x, y)$ в области II, по сравнению с областью I. Уменьшение среднего значения β также объясняет наблюдаемое двукратное увеличение порогового поля (Рис. 3.35б).

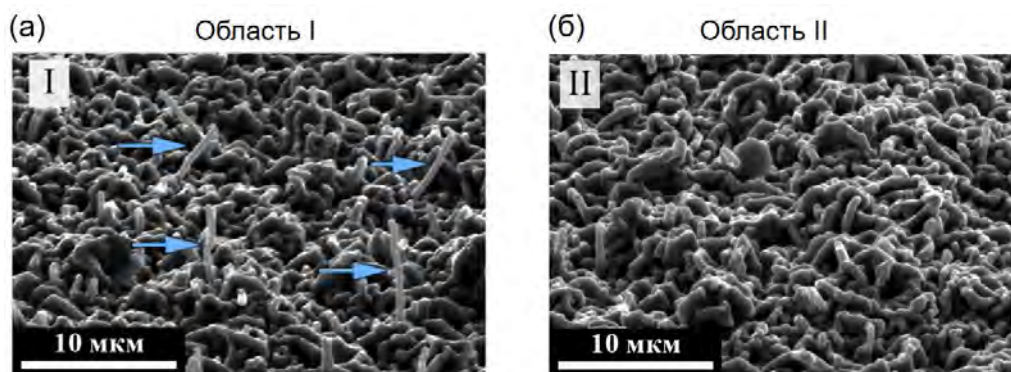


Рис. 3.39. РЭМ-изображения поверхности нанографитного автокатода, покрытого слоем TiO_2 (а) в области I, не участвовавшей в эмиссии, и (б) в области II, деградировавшей в ходе долговременной эксплуатации. Синие стрелки указывают на наносвитки, покрытые слоем TiO_2 .

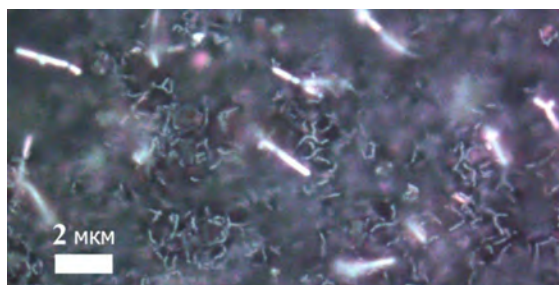


Рис. 3.40. Изображение поверхности нанографитного автокатода покрытого слоем TiO_2 , полученное с помощью оптического микроскопа.

Таким образом, в процессе эксплуатации нанографитных катодов происходит постепенное укорачивание наносвитков и снижение коэффициента усиления электрического поля в результате ионной бомбардировки. Для наглядной демонстрации данного процесса был проведен эксперимент с помощью сканирующей ионной микроскопии. На Рис. 3.41 показаны изменения в морфологии катода в результате облучения поперечного сечения нанографитной пленки сфокусированным пучком ионов галлия. Видно, что при облучении происходит уменьшение длины и деформация углеродных наносвитков, в то время как морфология наностенок остается неизменной.

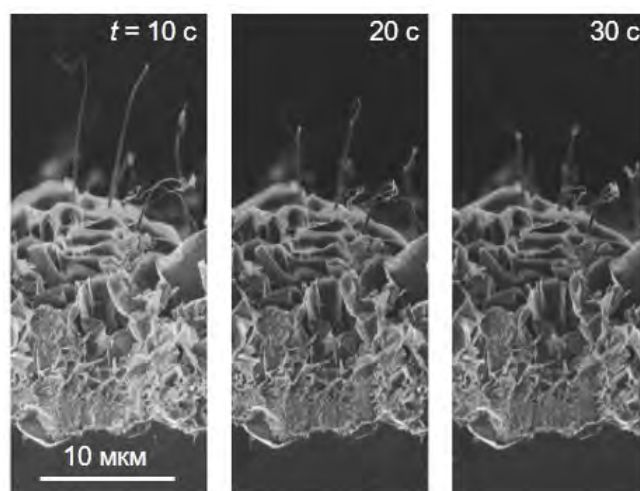


Рис. 3.41. Изображения сканирующей ионной микроскопии скола нанографитной пленки, демонстрирующие постепенное распыление наносвитков ионами. Облучение ионами происходило с помощью сфокусированного ионного пучка при токе 28 пА и ускоряющем напряжении 30 кВ. Изображения получены через 10, 20 и 30 с после начала облучения.

3.3.4. Эксплуатация автокатодов при высоком токе

Для определения величины максимальной плотности автоэмиссионного тока, которая может быть достигнута для нанографитных автокатодов была проведена серия измерений в диодной конфигурации с плоским анодом из нержавеющей стали (Рис. 3.42а). Измерения проводились для серии образцов нанографитных автокатодов, полученных при одинаковых оптимальных условиях, соответствующих максимальной плотности эмиссионных центров. В ходе эксперимента напряжение постепенно увеличивалось до достижения определенного значения усредненной плотности тока $J = J_{\max}$ (участок А-Б-В на Рис. 3.42б). Затем данное значение J поддерживалось постоянным с помощью обратной связи по току в течение часа (участок В-Г) с последующим постепенным снижением напряжения до нуля (участок Г-Д-А). В координатах Фаулера-Нордгейма вольтамперная характеристика, как правило, отклонялась от линейной зависимости в область более низких значений тока при уровне плотности тока J выше 50 – 100 мА/см² (Рис. 3.42в).

Зависимости напряженности поля от времени $E(t)$, соответствующие участку В-Г, для трех различных образцов нанографитных катодов при разных уровнях J_{\max} представлены на Рис. 3.42г. При $J_{\max} = 500$ мА/см² величина $E(t)$ линейно возрастала со временем (красная кривая). При этом в процессе измерений иногда наблюдались вакуумные пробои, которым соответствуют резкие перепады на графике $E(t)$, вызванные кратковременным отключением приложенного напряжения. Пробои не приводили к существенному изменению автоэмиссионных свойств катода, и после восстановления уровня напряжения автоэмиссионный ток возвращался к значениям, измеренным до

наступления пробоя. При $J_{\max} = 100 \text{ mA/cm}^2$ вакуумных пробоев не наблюдалось и возрастающая зависимость $E(t)$ выходила на насыщение за время порядка 60 минут (синяя кривая). При $J_{\max} = 25 \text{ mA/cm}^2$ зависимость $E(t)$ была практически постоянной.

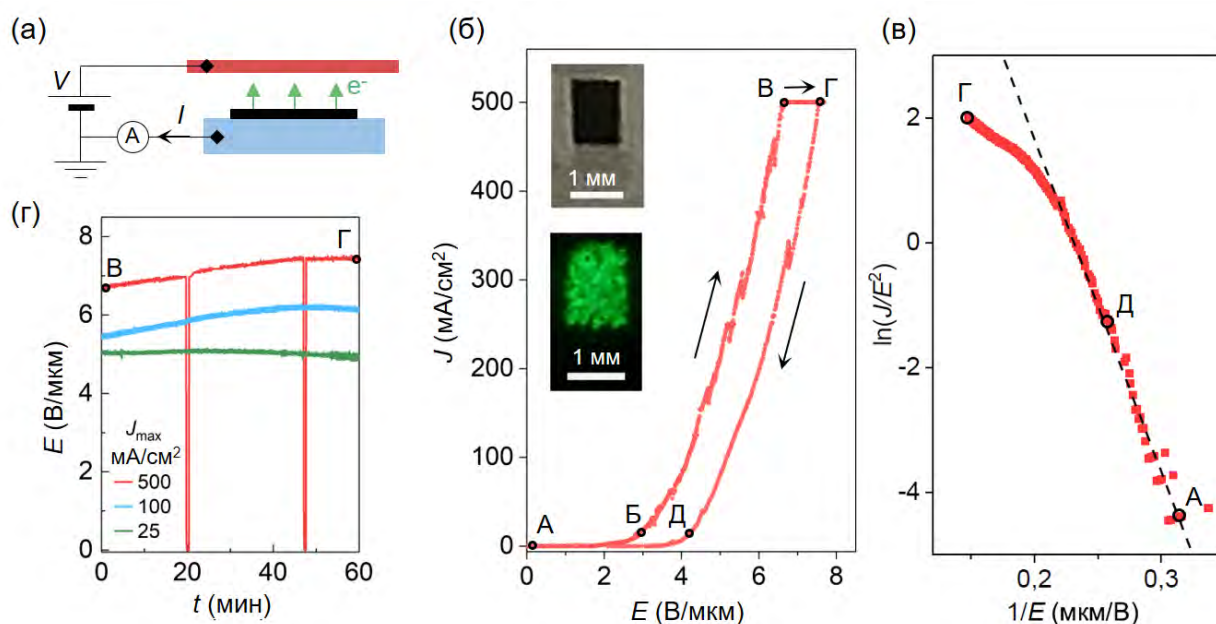


Рис. 3.42. Автоэмиссионные свойства нанографитных автокатодов, измеренные при уровне давления 10^{-5} Торр в режиме постоянного напряжения. Расстояние анод-катод составляло 500 мкм. (а) Схема эксперимента. (б) Зависимость средней плотности тока от напряженности поля $J(E)$ для образца автокатада площадью 1 мм². На верхней вставке показана фотография автокатада. На нижней вставке показана автоэмиссионная картина, полученная при плотности тока 10 мА/см². (в) Зависимость $J(E)$ в координатах Фаулера-Нордгейма для участка кривой Г-Д-А, представленной на панели (б). (г) Зависимости $E(t)$ при различных значениях $J_{\max} = 500, 100$ и 25 mA/cm^2 , измеренные для различных образцов нанографитных автокатодов с площадью 1, 4,5 и 16 мм² соответственно.

При увеличении плотности тока до уровня 500 – 1000 мА/см² частота вакуумных пробоев значительно возрастала, и деградация катода происходила значительно быстрее. При использовании импульсного напряжения с длительностью импульсов в диапазоне от 1 мкс до 100 мкс удавалось существенно снизить вероятность пробоев и скорость деградации, и повысить максимальный уровень плотности тока до уровня 1000 – 3000 мА/см². Скорость деградации свойств в этом случае определялась параметрами используемых импульсов напряжения, прежде всего их длительностью и частотой следования.

В экспериментах, проводившихся при высокой плотности тока эмиссии, зачастую наблюдалось яркое свечение отдельных точек на поверхности нанографитного катода (Рис. 3.43а). Такое свечение может объясняться локальным джоулевым разогревом отдельных эмиттеров. Необходимо отметить, что аналогичные эффекты наблюдались и в

экспериментах с автокатадами на основе ОУНТ и МУНТ (см. Рис. 3.43б, в). В случае эмиссии из нити МУНТ, закрепленной вертикально на катодном столике, был получен оптический спектр излучения. Аппроксимация спектра формулой Планка позволила оценить среднюю температуру эмитирующих нанотрубок, которая составила около 2200 К.

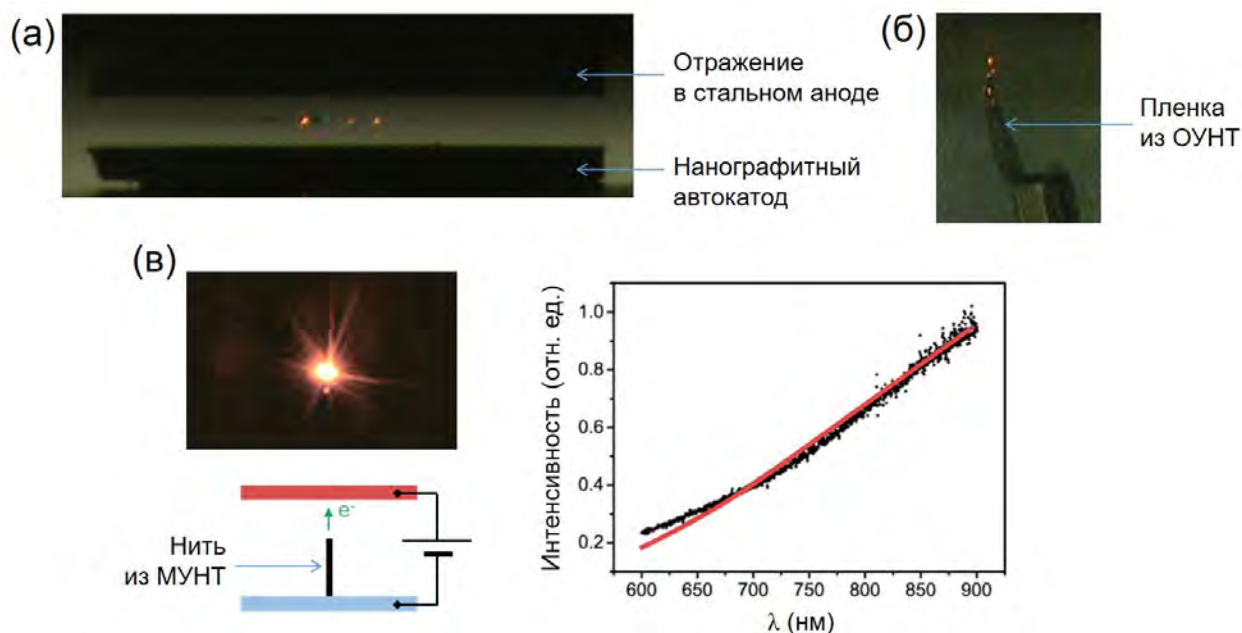


Рис. 3.43. (а) Фотография свечения автоэмиссионных центров на поверхности нанографитного автокатада. В качестве анода использовалась стальная полированная пластина, в которой отражалась поверхность нанографитной пленки. (б) Фотография свечения ОУНТ в процессе автоэлектронной эмиссии. (в) Фотография свечения окончания МУНТ-нити, схема эксперимента и оптический спектр излучения, аппроксимированный формулой Планка (красная линия) для излучения абсолютно черного тела.

С помощью методики со сканирующим анодом были проведены исследования, направленные на оценку величины максимального тока, достижимого для отдельных эмиттеров (эмиссионных центров), наблюдаемых на картах $z(x, y)$ и $V(x, y)$ для нанографитных автокатадов. Для этого зонд подводился в центр эмиссионного пятна и проводилось измерение его вольтамперной характеристики $I(V)$. Такие локальные вольтамперные характеристики, как правило, имели линейный вид в координатах Фаулера-Норгейма и были достаточно стабильны и воспроизводимы. Пример локальной вольтамперной характеристики для эмиссионного центра, отмеченного стрелкой на карте $V(x, y)$ на Рис. 3.44а, представлен на Рис. 3.44б. Автоэмиссионный ток для отдельных центров был стабилен вплоть до уровня в несколько микроампер. На вставке Рис. 3.44б показан пример измерения тока эмиссионного центра на уровне $6,0 \pm 1,5$ мкА в течение 60 мин при постоянном приложенном напряжении.

После превышения критического значения тока около 10 мкА обычно наблюдались множественные электрические пробой и последующая быстрая деградация автоэмиссионных характеристик в области исследуемого эмиссионного центра. В результате при повторном сканировании эмиссионный центр обычно полностью пропал с карты $V(x, y)$, как показано Рис. 3.44в. РЭМ-исследования показали, что структура пленки в месте расположения данного эмиссионного центра была сильно повреждена в результате вакуумного пробоя (Рис. 3.44г).

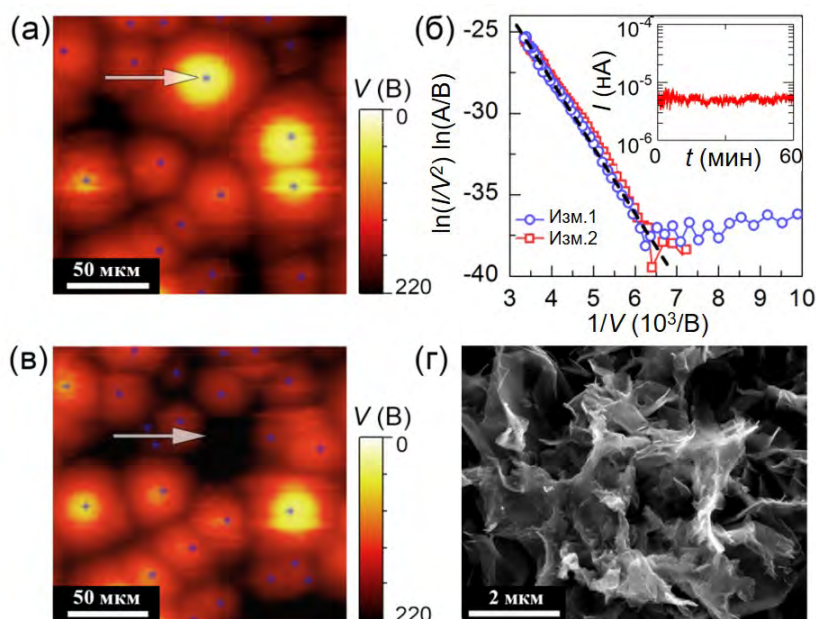


Рис. 3.44. (а) Карта $V(x, y)$ для нанографитного автокатода, полученная с помощью методики со сканирующим анодом при токе 1 нА и расстоянии анод-катод 20 мкм. (б) Типичные вольтамперные характеристики в координатах Фаулера-Нордгейма для эмиссионного центра, обозначенного белой стрелкой на панели (а). Приведены результаты двух последовательных измерений. Штриховой линией показана линейная аппроксимация зависимостей. На вставке показана зависимость тока от времени для данного эмиссионного центра при постоянном напряжении 430 В. (в) Карта $V(x, y)$ той же области образца, что и на панели (а), полученная после локальных измерений эмиссионного центра при токе выше критического значения 10 мкА. (г) РЭМ-изображение поврежденной области пленки, обозначенной стрелкой на панели (в).

Таким образом, проведенные исследования показывают, что максимальный локальный ток из отдельного эмиссионного центра для нанографитной пленки составляет $i_{\max} \approx 10$ мкА. При этом характерное расстояние между эмиссионными центрами составляет около 30 мкм (Рис. 3.44а), что соответствует плотности центров $n \approx 10^5$ см⁻². Отсюда, максимальная плотность тока, усредненная по всей площади катода, составляет $i_{\max} \times n \approx 1000$ мА/см², что находится в согласии с оценкой максимальной средней

плотности J_{\max} , полученной в интегральных измерениях автоэмиссионного тока, представленных на Рис. 3.42.

3.3.5. Максимальная плотность тока из многоэмиттерных автокатодов

Благодаря отсутствию энергетических затрат на возбуждение электронов и высокой плотности состояний вблизи уровня Ферми, локальная плотность тока автоэлектронной эмиссии с поверхности металлического острия j_{\max} может достигать значительной величины порядка 10^7 А/см² в режиме постоянного напряжения и до 10^9 А/см² в режиме коротких импульсов [41]. Однако в случае автокатода, состоящего из массива таких эмиттеров, максимальная усредненная плотность тока с его поверхности J_{\max} на практике оказывается на несколько порядков ниже. Это обусловлено тем, что площадь эмиссии для отдельного острия s , которая определяется в основном его радиусом вблизи окончания ($s \approx r^2$), существенно меньше, чем площадь поверхности катода S_0 , приходящаяся на каждый эмиттер, которая определяется характерным расстоянием между эмиттерами ($S_0 \approx L^2$) (Рис. 3.45).

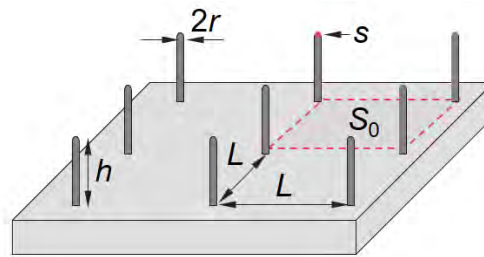


Рис. 3.45. Схематическое изображение многоэмиттерного катода, иллюстрирующее величины s и S_0 , то есть площадь эмиссии для отдельного острия и площадь поверхности катода, приходящейся на каждый эмиттер соответственно.

В разделе 3.2.6 была рассмотрена модель автокатода в виде массива одинаковых цилиндрических эмиттеров с высотой h и радиусом r , расположенных на плоской подложке на расстоянии L с плотностью $n = 1/L^2$. Было показано, что коэффициент усиления напряженности поля β примерно линейно возрастает с увеличением L вплоть до значения $\beta_0 \approx 0,7h/r$ которое достигается при $L \approx 2h$. В данной модели максимальная средняя плотность тока может быть записана в виде

$$J_{\max} = i_{\max} \times n = j_{\max} \times s / S_0 \approx j_{\max} \times (r/L)^2, \quad (3.4)$$

где i_{\max} – максимальный ток автоэлектронной эмиссии для одного эмиттера, который выражается через величину локальной плотности тока как $i_{\max} = j_{\max} s$. Для многоэмиттерных автокатодов на основе углеродных нанотрубок и других острых наноструктур, рассмотренных в данной главе, в первом приближении $r \sim 1$ нм и $L \sim 10$ мкм.

Отсюда коэффициент $(r/L)^2$, характеризующий снижение средней плотности тока по сравнению с локальной плотностью тока, оказывается порядка 10^{-8} .

Для увеличения максимальной плотности тока требуется повышение коэффициента $(r/L)^2$, которое может быть достигнуто путем увеличения радиуса r или уменьшения длины L . При этом будет происходить снижение коэффициента усиления поля β , так как $\beta \sim r^{-1}$, а $\beta(L) \sim L$ при $L < 2h$. С уменьшением β будет увеличиваться средняя напряженность поля между катодом и анодом E_{\max} , которую необходимо создать для получения максимальной плотности тока J_{\max} . Однако максимально допустимая напряженность электрического поля в вакуумном устройстве с автокатодом оказывается ограничена в силу ряда фундаментальных физических оснований, рассмотренных ниже.

Прежде всего, при уровне давления остаточных газов ниже 10^{-5} Торр, который типично достигается в отпаянных вакуумных приборах, значение напряженности поля, при котором происходит вакуумный пробой между двумя плоскими полированными металлическими электродами, составляет около $E_{\text{пр}} = 50$ В/мкм [219]. Для сравнения, пробой в воздухе при нормальных условиях происходит при 3 В/мкм [220]. На практике в составе вакуумных приборов с автокатадами зачастую используются различные функциональные элементы (вытягивающие апертуры и стеки, фокусирующие электроды и т.п.), напряженность электрического поля на поверхности которых может превышать среднюю напряженность поля в несколько раз, например, за счет краевых эффектов. Это означает, что предельная напряженность поля при которой высока вероятность пробоя может быть заметно меньше. Например, как было показано в разделе 3.2.5 (Рис. 3.23в), при использовании в качестве катода плоской железной фольги, напряженность поля, при которой начинают возникать электрические пробои, составляет около 20 В/мкм. Также важно отметить, что увеличение рабочей напряженности поля приводит к необходимости приложения более высоких напряжений, что увеличивает вероятность ионизации остаточных газов и энергию ионов, бомбардирующих катод. Таким образом, предельно допустимое значение средней напряженности электрического поля $E_{\text{пр}}$ для вакуумного устройства с автокатодом лежит в диапазоне от 20 до 50 В/мкм. Точное значение определяется конкретной конструкцией устройства, качеством обработки поверхностей электродов, а также условиями эксплуатации. При превышении $E_{\text{пр}}$ вакуумные пробои и интенсивная ионная бомбардировка будут приводить к быстрой деградации автокатаода и выходу из строя всего устройства.

Таким образом, приведенные соображения позволяют заключить, что характеристиками, которые накладывают основные физические ограничения на среднюю плотность тока из многоэмиттерного катода являются:

- i) максимальное значение тока из отдельного эмиттера в массиве i_{\max} и связанное с ним предельное значение локальной плотности тока j_{\max} ;
- ii) средняя напряженность поля E_{\max} , при которой достигается максимальный ток.

Значения i_{\max} и E_{\max} определяют значения геометрических параметров многоэмиттерного автокатода r , h и L , которые необходимы для достижения максимально возможной плотности тока. Ниже рассмотрены различные соотношения между параметрами r , h и L и обсуждаются критерии их оптимизации.

Случай $r \approx 1$ нм. Рассмотрим вначале случай углеродных нанотрубок или наносвитков, то есть эмиттеров с радиусом $r = 1 - 2$ нм. Как было показано в предыдущем разделе максимальный ток для одиночных эмиттеров такого типа в режиме постоянного напряжения составляет около 10 мкА. При площади эмиссии порядка $s \approx \pi r^2 \approx 10$ нм² данное значение тока соответствует локальной плотности тока $j_{\max} = i_{\max}/s \approx 10^8$ А/см².

Максимальная средняя плотность тока около $J_{\max} \approx 1$ А/см² для нанографитного автокатода достигается при напряженности поля $E_{\max} \approx 7$ В/мкм (Рис. 3.42). Плотность эмиссионных центров для нанографитных катодов с оптимальными характеристиками составляет порядка 10^5 см⁻², что соответствует характерному расстоянию между эмиттерами около $L_0 = 30$ мкм (Рис. 3.44), при характерной максимальной длине наносвитков $h_0 = 15$ мкм. Таким образом, расстояние между эмиттерами в нанографитной пленке близко к оптимальному значению $2h$, при котором достигается максимум плотности тока при заданной напряженности поля в модели одинаковых эмиттеров.

Для получения бóльшей средней плотности тока, например, 10 А/см², то есть превышающей экспериментально полученное значение на один порядок, согласно формуле (3.4), плотность эмиттеров необходимо увеличить в 10 раз до $n = 10^6$ см⁻², а расстояние между эмиттерами уменьшить соответственно в $\sqrt{10} \approx 3$ раза. Так как $\beta(L) \sim L$ (при $L < 2h$), то напряженность поля E_{\max} также увеличится в 3 раза и достигнет величины 21 В/мкм. К аналогичной оценке E_{\max} приводит рассмотрение массива эмиттеров с плотностью 10^6 см⁻² и высотой $h = h_0/3$, соответствующей оптимальному значению $L = 2h$. Величина $E_{\max} = 21$ В/мкм превышает нижнюю границу предельной напряженности поля $E_{\text{пр}}$. Это означает, что попытка расположить эмиттеры на расстоянии заметно меньшем чем $2h$, для получения более высокого тока, будет приводить к быстрой деградации катода в результате катодного распыления.

Таким образом, для случая цилиндрических эмиттеров с радиусом 1-2 нм, максимальная средняя плотность тока многоэмиттерного автокатода не может существенно превышать величину $J_{\max} = 1$ А/см². При этом для получения данного значения J_{\max} оптимальная высота эмиттеров составляет порядка $h = 10 - 20$ мкм, оптимальное аспектное

отношение $h/r \approx 10\,000$, а оптимальное расстояние между эмиттерами должно быть близко к $2h$, что соответствует плотности расположения эмиттеров около 10^5 см^{-2} .

Случай $r < 1 \text{ нм}$. В случае массива эмиттеров с радиусом менее 1 нм принципиальную роль будут играть эффекты размерного квантования. Как было показано в главе 2, в этом случае величина локальной плотности тока оказывается на несколько порядков меньше чем значения, предсказываемые теорией Фаулера-Нордгейма. Достижение заметного тока для такого эмиттера, потребует заметно бóльших значений средней напряженности поля чем в случае с $r \approx 1 \text{ нм}$, поэтому использование таких эмиттеров для создания многоэмиттерных автокатодов с высокой плотностью тока нецелесообразно.

Случай $r > 1 \text{ нм}$. Для эмиттеров, радиус которых превышает 1 нм возможно получение максимального тока более 10 мкА на один эмиттер. Например, для отдельных МУНТ с радиусом $r \approx 5\text{-}10 \text{ нм}$ предельная плотность тока достигаемая в эксперименте составляет $i_{\text{max}} = 100 - 200 \text{ мкА}$ [221,222]. Соответствующая локальная плотность тока $j_{\text{max}} = i_{\text{max}}/\pi r^2 \approx 10^8 \text{ А/см}^2$ в этом случае совпадает с оценкой, сделанной для случая углеродных наносвитков. Это, в частности, означает, что рассуждения приведенные для случая $r \approx 1 \text{ нм}$, справедливы и для $r > 1 \text{ нм}$, поэтому для обеспечения приемлемого значения средней напряженности поля E_{max} , с учетом определенного выше оптимального аспектного отношения $h/r \approx 10\,000$, высота эмиттера для случая $r = 5\text{-}10 \text{ нм}$ должна составлять порядка $h \approx 100 \text{ мкм}$, при расстоянии между эмиттерами $L \approx 2h \approx 200 \text{ мкм}$. Максимальная плотность тока при этих параметрах будет также составлять $J_{\text{max}} \approx 1 \text{ А/см}^2$.

Важным отличием от случая $r \approx 1 \text{ нм}$ будет абсолютное значение плотности расположения эмиттеров, которое для $r \geq 5 \text{ нм}$ составит $n = 1/L^2 \geq 10^3 \text{ см}^{-2}$. Полученная оценка плотности центров накладывает ряд ограничений при практическом использовании таких катодов. При низкой плотности центров более важной станет проблема однородности свойств от эмиттера к эмиттеру. Более того, формируемый электронный пучок будет менее однороден, что может ограничивать применимость таких катодов для ряда приложений. Также в рассматриваемом случае характерное расстояние между эмиттерами $L = 200 \text{ мкм}$ оказывается одного порядка с типичными расстояниями между элементами катодно-сеточных узлов, что может накладывать ограничения на их конструкцию.

Таким образом, проведенный анализ показывает, что предельная плотность тока для многоэмиттерных катодов на основе углеродных наноструктур с высоким аспектным отношением составляет порядка 1 А/см^2 . Это значение соответствует локальной плотности эмиссионного тока из отдельного эмиттера на уровне 10^8 А/см^2 , что на один порядок превышает максимальные плотности тока, обычно получаемые для металлических

эмиттеров в режиме постоянного напряжения [41]. В целом, благодаря их высокой механической прочности, тепло- и электропроводности, химической инертности, углеродные нанотрубки и родственные структуры (углеродные наносвитки, наноконусы и т.п.), 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. (см., например, обзор [156]). Необходимо также отметить ряд преимуществ нанографитных пленок перед автокатадами на основе углеродных нанотрубок:

- Эмиттеры в нанографитной пленке имеют надежный механический и электрический контакт с подложкой, обеспечиваемый прочными химическими связями, образуемыми непосредственно в процессе формирования материала.

- За счет конусообразной формы углеродные наносвитки обладают большей механической жесткостью и могут выдерживать большие пондеромоторные нагрузки, возникающие при приложении высокого электрического поля, чем углеродные нанотрубки. В частности, высокая прочность и жесткость наносвитков приводит к возможности напыления защитных слоев на их поверхность без существенного изменения их геометрии и автоэмиссионных свойств.

- В процессе автоэлектронной эмиссии при высоком токе происходит «выравнивание» углеродных наноструктур по высоте, и в результате автоэлектронная эмиссия может наблюдаться не только из углеродных наносвитков, но и из кромок наностенок. В определенных случаях это может использоваться для увеличения срока службы нанографитного автокатада и стабильности его работы.

- Площадь поперечного сечения наносвитков и наностенок больше, чем в случае отдельных углеродных нанотрубок, что приводит к более эффективному рассеянию джоулевого тепла в процессе автоэлектронной эмиссии.

В заключение данного раздела рассмотрим потенциально возможные способы преодоления установленного предельного значения средней плотности тока, составляющего порядка 1 А/см^2 , для многоэмиттерных автоэмиссионных катодов рассматриваемого типа. Как было отмечено выше, данный предел непосредственно следует из значения максимальной локальной плотности тока j_{max} и максимального значения средней напряженности поля E_{max} . Применяемые на практике способы преодоления физических ограничений на значения этих параметров обычно связаны с принципиальным изменением конструкции катода, либо с изменением режима работы устройства [4]. Так, например, гораздо большей локальной плотности тока возможно добиться при использовании коротких импульсов напряжения [41]. В этом случае эффекты, связанные с

нагревом эмиттера и ионной бомбардировкой, могут быть существенно снижены. Принципиальное снижение величины прикладываемого напряжения возможно при использовании триодной конструкции устройства, используемой, например, в катодах Спиндта (см. Рис. 3.1), в которых каждый эмиттер (например, углеродная нанотрубка) снабжен индивидуальным вытягивающим электродом, с помощью которого создается необходимое электрическое поле и контролируется его значение. При этом плотность расположения таких эмиттеров, и, соответственно, плотность усредненного тока не ограничиваются требованием разделения отдельных эмиттеров для достижения фокусировки электрического поля, существующего при использовании диодной конфигурации с общим вытягивающим электродом (анодом). Однако следует отметить, что сложность и стоимость изготовления таких катодов могут превышать условия экономической целесообразности. Одним из способов преодоления этих проблем может служить отказ от индивидуального контроля эмиссии отдельных эмиттеров и создание катодов Спиндта с единым вытягивающим электродом. Однако в этом случае возникает проблема обеспечения единообразия характеристик отдельных эмиссионных центров, так как при отклонении параметров одного из таких центров, ток его эмиссии может неконтролируемо возрастать, что будет приводить к локальному разрушению и выходу из строя всего катода. Практическое выполнение необходимых требований ведет к значительному ограничению площади таких катодов и снижению достижимых значений тока, получаемых с их помощью электронными пучками.

§3.4. Практическое применение автокатодов на основе нанографитных пленок

Несмотря на то, что основу современной электроники составляют твердотельные полупроводниковые устройства, существует ряд электронных приборов, использующих в своем составе различные электровакуумные устройства, которые невозможно (или нецелесообразно) заменить какими-либо твердотельными аналогами. К таким приборам относятся, например, рентгеновские трубки, различные СВЧ-устройства, электронные пушки для электронных микроскопов, литографов, ускорителей частиц и пр. Традиционно, в качестве источников свободных электронов в электровакуумных устройствах используются накальные катоды, принцип работы которых основан на явлении термоэлектронной эмиссии, заключающегося в испускании электронов твердыми телами в результате их разогрева до высокой температуры. Рассматриваемые в данной работе автоэмиссионные (холодные) катоды не требуют нагрева, и поэтому устройства на их основе обладают рядом преимуществ перед термоэмиссионными катодами. В частности, за

счет отсутствия нагревателя потребляемая мощность, габариты и масса устройства могут быть существенно снижены. Автоэмиссионные катоды имеют значительно более короткое время включения/выключения и меньшую инерционность, обладают существенно более узким распределением электронов по энергиям и позволяют получать более высокие плотности тока. Кроме этого, важной особенностью устройств на основе автоэлектронной эмиссии является их более высокая устойчивость к действию ионизирующих излучений по сравнению с современными твердотельными устройствами, что позволяет использовать их в экстремальных условиях.

В целом, автокатоды позволяют как заменить накальные катоды, так и создать новые типы устройств, используя их уникальные свойства. Однако необходимость создания сильного электрического поля на поверхности катода и другие особенности автоэлектронной эмиссии требуют изменения конструкции устройств по сравнению с устройствами, использующими накальные катоды, а также накладывают ряд ограничений на их характеристики. На сегодняшний день созданы прототипы различных устройств с использованием автоэмиссионных катодов, включая плоские дисплеи, катодолюминесцентные лампы, приборы СВЧ, рентгеновские трубки и многие другие [4,41]. Некоторые из этих устройств выпускаются серийно.

В данном параграфе представлены результаты работ, касающихся практического применения автоэмиссионных катодов на основе нанографитных пленок в нескольких разновидностях электровакуумных устройств. В первых двух разделах рассмотрены вопросы устойчивости нанографитных автокатодов к внешним воздействиям, возникающим при их практическом применении, а именно к термическому окислению и процессам нанесения защитных покрытий. Далее рассмотрены конструкции разработанных электронных пушек с нанографитными автокатадами. В заключительных трех разделах представлены примеры применения нанографитных пленок в катодолюминесцентных лампах, рентгеновских трубках и электронных пушках для космических аппаратов.

3.4.1. Устойчивость автокатодов к термическому окислению

Возможности практического применения автокатодов определяются не только их эмиссионными свойствами, но также и их способностью выдерживать разнообразные воздействия, возникающие в ходе производства электровакуумных устройств и в процессе их эксплуатации. К таким воздействиям относятся, например, изменение внешней температуры, электромагнитные помехи, различные механические воздействия и пр. Важным технологическим процессом при производстве отпаянных электровакуумных устройств является прогрев поверхностей, ограничивающих вакуумируемый объем, до

значительных температур около 450–500 °С, который требуется для обезгаживания, то есть удаления адсорбированных молекулярных слоев. Поэтому важной задачей является исследование устойчивости автокатада к такому прогреву, а также определение диапазона температур, не приводящих к изменению характеристик автокатада. В данном разделе представлены результаты такого рода исследований для автокатадов на основе нанографитных пленок.

Воздействие прогрева исследовалось для серии образцов нанографитных пленок, полученных при одинаковых условиях, с использованием кремниевых подложек размером 1 см × 1 см и толщиной 500 мкм. Прогрев (термическое окисление) образцов проводился в воздушной атмосфере при температуре от 300 до 800 °С и атмосферном давлении. Для этого образцы выдерживались в течении 20 минут в разогретой до фиксированной температуры печи. Автоэмиссионные характеристики образцов были исследованы в диодной конфигурации с использованием люминофорного экрана в качестве анода. Измерения проводились в режиме постоянного напряжения при давлении 10^{-6} Торр и комнатной температуре.

Изменения в структурных свойствах образцов исследовались с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света и РЭМ. Спектр комбинационного рассеяния исходной нанографитной пленки имел стандартный для данного типа материала вид [205] и состоял из двух основных линий на частотах 1580 см^{-1} (*G*-линия) и 1350 см^{-1} (*D*-линия). После выдержки образцов при температуре 300 °С существенных изменений в спектре комбинационного рассеяния не наблюдалось, как это видно из Рис. 3.46а. РЭМ-исследования этих образцов также не выявили существенных отличий в структуре, по сравнению с исходными образцами, которые не подвергались отжигу. Выдержка на воздухе при температуре 550 °С приводила к заметному уменьшению интенсивности *D*-линии (Рис. 3.46б). Данная линия связана с наличием дефектов в структуре нанографитного материала, поэтому наблюдаемое снижение ее интенсивности может быть связано с локальным окислением и удалением наиболее дефектных областей материала. РЭМ-исследования образцов показали, что в результате такого окисления происходит удаление с поверхности графитных микрокристаллитов (наностенок) небольших участков материала с характерным размером около 10 нм. Для образцов с температурой окисления 650 °С наблюдалось дальнейшее снижение относительной интенсивности *D*-линии (Рис. 3.46в). При этом на РЭМ-изображениях наностенок наблюдались сквозные отверстия с характерным размером 100 нм. Окисление при температуре 800 °С приводило к полному удалению нанографитной компоненты пленок, и спектр комбинационного рассеяния для данных образцов состоял из одной линии на

частоте 1330 см^{-1} , которая соответствует алмазу. На РЭМ-изображениях данных образцов наблюдалась поверхность кремниевой подложки с расположенными на ней алмазными микрокристаллитами, которые образуются на начальных этапах синтеза графитных пленок [205].

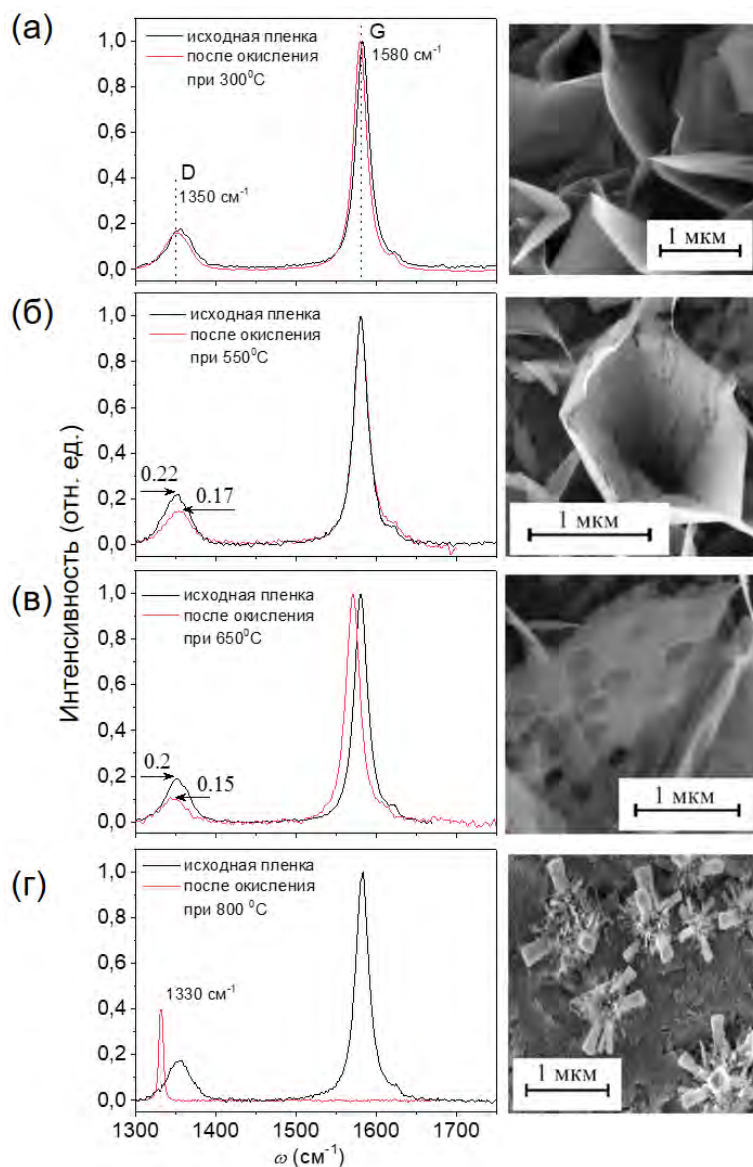


Рис. 3.46. Спектры комбинационного рассеяния света, полученные с использованием аргонового лазера на частоте волны $514,5\text{ нм}$, и РЭМ-изображения образцов графитных пленок после термического окисления при различной температуре T . (а) $T = 300\text{ °C}$. (б) $T = 550\text{ °C}$. (в) $T = 650\text{ °C}$. (г) $T = 800\text{ °C}$.

После термического окисления образцов проводилось измерение их автоэмиссионных свойств. Было установлено, что вольтамперные характеристики и картины распределения эмиссионных центров для образцов, окисленных при температуре вплоть до 650 °C , практически не отличаются от случая исходных пленок (Рис. 3.47а). Однако для образцов, окисленных при температуре 650 °C и выше, наблюдалось отслоение

нанографитной пленки от подложки. В результате во время автоэмиссионного эксперимента нанографитная пленка отрывалась от подложки и изгибалась в направлении анода под действием пондеромоторных сил, что приводило к короткому замыканию и невозможности дальнейших измерений (Рис. 3.47б). Наблюдаемое отслоение пленки может объясняться наличием промежуточного наноалмазного слоя, образующегося на кремниевой подложке в ходе начальной стадии процесса осаждения. В процессе термического окисления при температуре выше 650 °С наноалмаз выгорает и нанографитная пленка теряет контакт с подложкой.

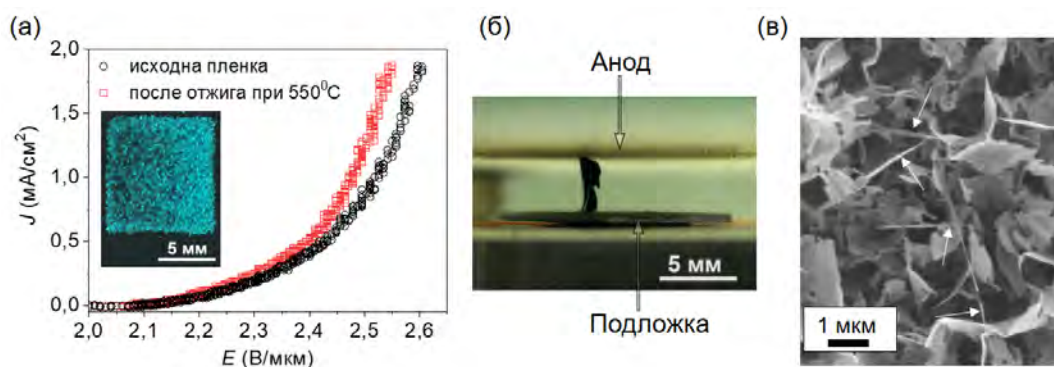


Рис. 3.47. (а) Вольтамперные характеристики нанографитной пленки до и после термического окисления. На вставке показана автоэмиссионная картина исходной нанографитной пленки до проведения термического окисления. (б) Фотография, демонстрирующая отслоение нанографитной пленки, отожженной при 650 °С, от подложки во время автоэмиссионного эксперимента. (в) РЭМ-изображение образца после термического окисления при 650 °С, демонстрирующее наличие наносвитков (показаны стрелками) на поверхности пленки.

Таким образом, несмотря на то, что в процессе термического окисления происходят заметные структурные изменения в нанографитных пленках, их автоэмиссионные свойства практически не изменяются. Как было показано выше, для исходных нанографитных пленок основной вклад в автоэмиссионный ток дают наносвитки за счет их высокого геометрического коэффициента усиления поля. Анализ РЭМ-изображений образцов показал, что наносвитки не разрушаются при температуре окисления вплоть до 650 °С, как это продемонстрировано на Рис. 3.47в. Это объясняет сохранение высокой плотности эмиссионных центров и низкого значения порогового поля для окисленных образцов.

3.4.2. Нанесение защитных покрытий

Нанесение защитного покрытия на поверхность автокатода является одним из способов повышения его стабильности и срока службы. Например, было показано, что нанесение диэлектрических наночастиц на поверхность приводит к снижению влияния

эффекта ионной бомбардировки и улучшению автоэмиссионных характеристик для пленочных автокатодов на основе углеродных нанотрубок и нанопроволок оксидов металлов [223,224]. В случае формирования сплошной диэлектрической пленки на поверхности многоэмиттерного автокатаода также можно ожидать улучшения теплоотвода от эмиттеров при высоких токах и повышения их механической прочности [225]. Более того, создание диэлектрических покрытий часто используется при изготовлении различных микроэлектронных приборов. Поэтому исследования, направленные на определение влияния защитных покрытий на свойства многоэмиттерных автокатодов, имеют важное практическое значение. В данном параграфе представлены результаты исследования автоэлектронной эмиссии из нанографитных пленок, покрытых тонким слоем оксида титана различной толщины.

В данном исследовании была использована серия образцов нанографитных пленок, полученных при одинаковых условиях на кремниевых подложках размером $1\text{ см} \times 1\text{ см}$ и толщиной 500 мкм . На образцы был нанесен слой оксида титана (TiO_2) различной толщины в диапазоне от 50 до 250 нм методом атомно-слоевого осаждения с помощью установки Veeco TFS 500. Технология атомно-слоевого осаждения подробно описана, например, в обзоре [226] и основана на проведении последовательных химических реакций между газообразными прекурсорами, поочередно вводящимися в вакуумную камеру, и поверхностью твердого тела. В качестве прекурсоров в данном случае использовалась вода и хлорид титана (TiCl_4). Осаждение проводилось при температуре $120\text{ }^\circ\text{C}$.

Исследования образцов с помощью РЭМ показали, что в результате атомно-слоевого осаждения углеродные наностенки равномерно покрываются слоем оксида титана, как это видно из Рис. 3.48.

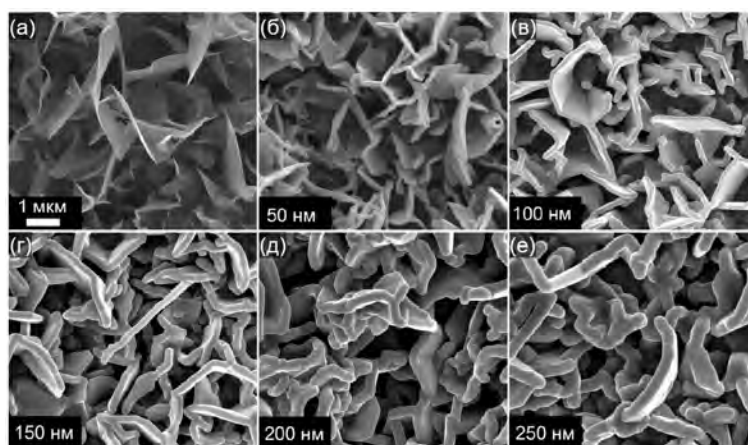


Рис. 3.48. РЭМ-изображения серии образцов нанографитных пленок, покрытых слоем оксида титана различной толщины W . Изображения представлены в одинаковом масштабе. (а) Исходная пленка. (б) $W = 50\text{ нм}$, (в) $W = 100\text{ нм}$, (г) $W = 150\text{ нм}$, (д) $W = 200\text{ нм}$, (е) $W = 250\text{ нм}$.

Наносвитки оказываются покрыты равномерно только в области основания. Вблизи их окончаний происходило формирование отдельных сферических частиц оксида титана, а сами окончания обычно оставались свободными (Рис. 3.49).

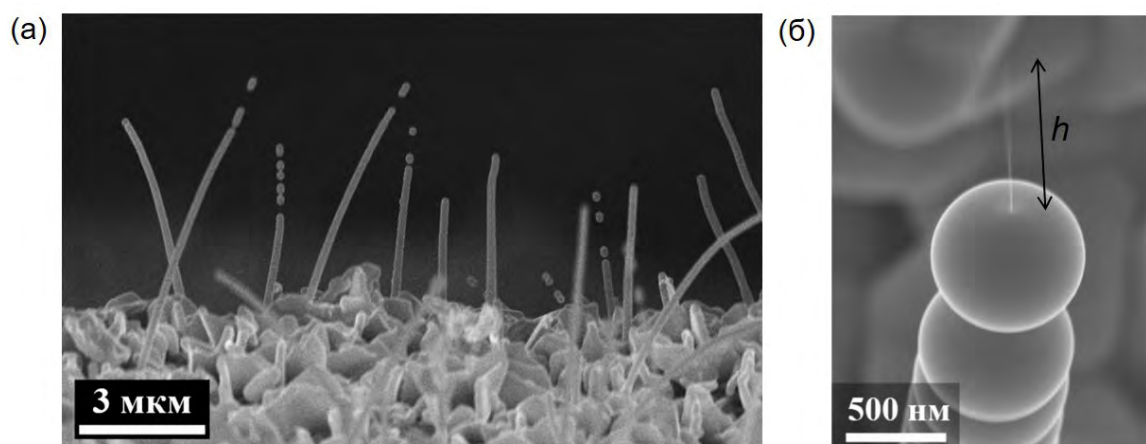


Рис. 3.49. (а) РЭМ-изображение образца покрытого слоем оксида титана толщиной 250 нм. В данном измерении образец был повернут таким образом, чтобы поверхность подложки была параллельна направлению электронного луча микроскопа. (б) Увеличенное изображение окончания углеродного наносвитка.

Автоэмиссионные характеристики образцов были исследованы в диодной конфигурации с использованием люминофорного экрана в качестве анода. Измерения проводились в режиме импульсного напряжения при давлении 10^{-6} Торр и комнатной температуре. Было установлено, что вольтамперные характеристики образцов сдвигаются в область более высоких напряжений с увеличением толщины слоя оксида титана (Рис. 3.50а). Пороговое поле экспоненциально увеличивалось с 2 В/мкм для исходной пленки до 7 В/мкм для пленки, покрытой слоем толщиной 250 нм (Рис. 3.50в), при этом плотность эмиссионных центров уменьшалась с $\sim 10^5$ см $^{-2}$ до $\sim 10^3$ см $^{-2}$ (Рис. 3.50а). Наклон вольтамперных характеристик в координатах Фаулера-Нордгейма возрастал с толщиной слоя оксида титана (Рис. 3.50б). Значение коэффициента усиления поля, вычисленное из наклона при значении работы выхода $\varphi = 5$ эВ, уменьшалось приблизительно в три раза с 3300 для исходной пленки до 1200 для образца, покрытого слоем толщиной 250 нм (Рис. 3.50г).

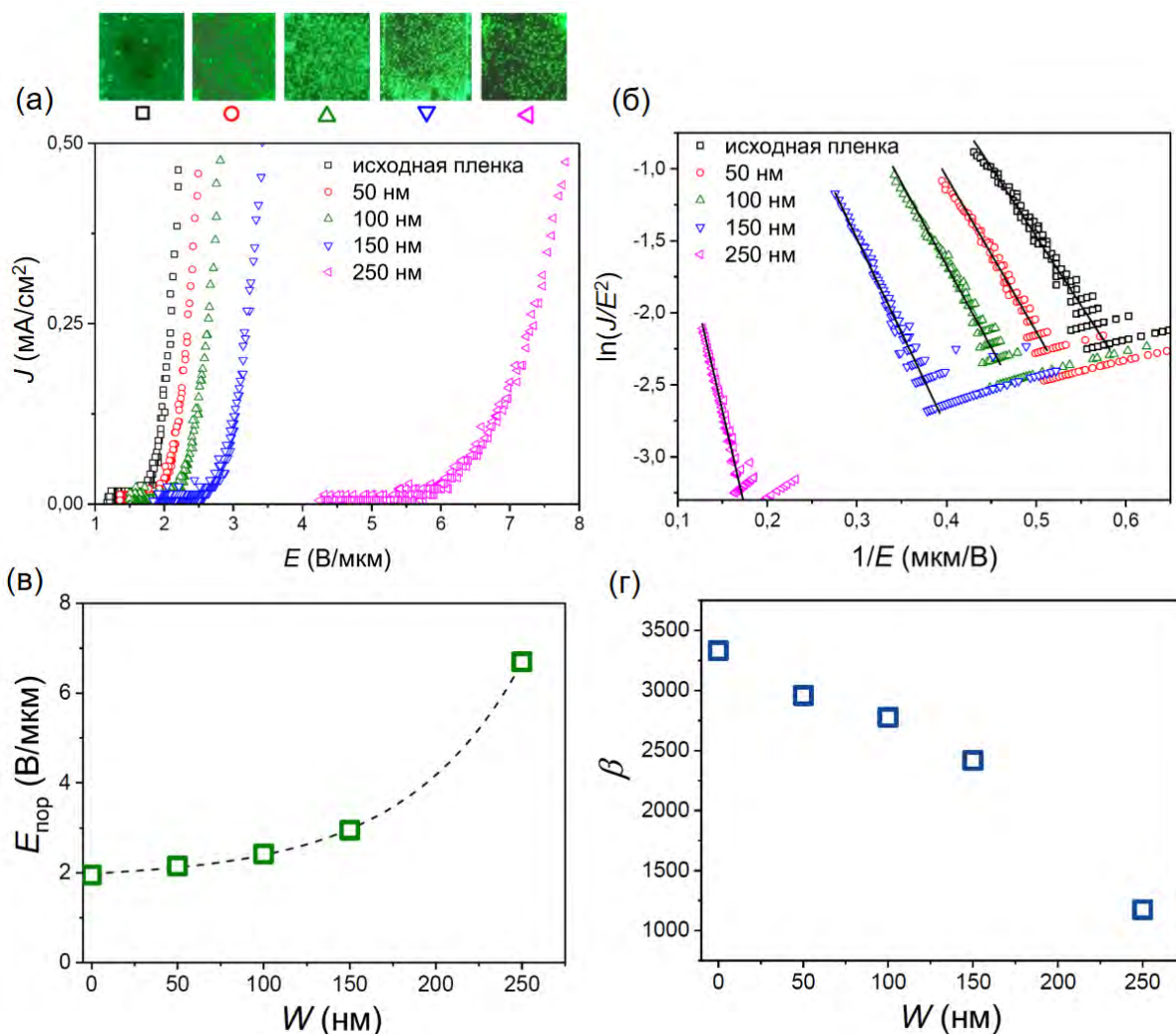


Рис. 3.50. (а) Зависимости средней плотности тока от напряженности поля $J(E)$ и соответствующие картины распределения эмиссионных центров для графитных пленок, покрытых слоем оксида титана различной толщины. (б) Зависимости $J(E)$, приведенные на панели (а), построенные в координатах Фаулера-Нордгейма. Сплошными линиями показана линейная аппроксимация зависимостей. (в) Зависимость пороговой напряженности поля (при $J = 0,1$ mA/cm²) от толщины слоя оксида титана. Штриховой линией показана аппроксимация данных экспоненциальной зависимостью. (г) Зависимость коэффициента усиления поля от толщины слоя оксида титана.

Представленные результаты показывают, что наблюдается постепенное изменение автоэмиссионных характеристик с увеличением толщины слоя оксида титана за счет снижения коэффициента усиления поля β . Снижение β можно объяснить увеличением эффективного радиуса наносвотков за счет увеличения степени их покрытия осажденным слоем. Для оценки величины этого эффекта был проведен численный расчет распределения электрического поля для модели (см. вставку на Рис. 3.51), в которой наносвоток был представлен цилиндром радиуса r , оканчивающимся полусферой, а слой оксида титана представлял собой коаксиальный цилиндр большего радиуса R . Результаты расчета

представлены на Рис. 3.51, на котором приведена зависимость β от величины части внутреннего цилиндра, выступающей из внешнего цилиндра, то есть от длины свободного окончания наноситка h (см. Рис. 3.49б). Видно, что заметное снижение β наблюдается только при h менее 1 мкм, при общей длине эмиттера $H=10$ мкм. Поэтому автоэмиссионные характеристики эмиттера будут оставаться практически неизменными даже если он покрыт внешним цилиндрическим слоем на величину вплоть до 90 % его длины. Данный результат объясняет тот факт, что несмотря на относительно большую толщину слоя оксида титана, значительно превышающую характерную толщину наностенок и диаметр наноситков, существенных изменений в автоэмиссионных характеристиках не наблюдается для образцов, покрытых слоем толщиной менее 100 нм.

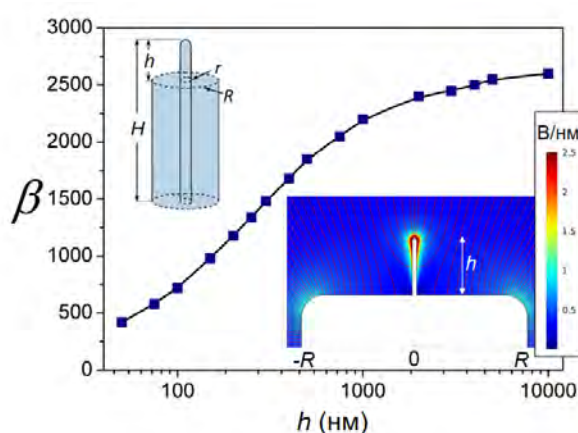


Рис. 3.51. Рассчитанная зависимость коэффициента усиления поля β от длины части эмиттера не покрытой слоем оксида титана h . Зависимость получена в результате численного решения задачи Лапласа в плоском конденсаторе, на одной из обкладок которого располагался эмиттер, изображенный на вставке сверху, при следующих значениях параметров: $H = 10$ мкм, $r = 2$ нм, $R = 250$ нм. На вставке снизу показано типичное распределение напряженности электрического поля в сечении системы вдоль оси эмиттера в области его окончания.

Таким образом, проведенное в данном разделе рассмотрение возможности нанесения защитных покрытий на нанографитные автокатоды показывает, что при толщине таких покрытий до 100 нм существенных изменений в их автоэмиссионных характеристиках не наблюдается. За счет своей высокой механической жесткости углеродные наноситки и наностенки оказываются стойкими к процессу атомно-слоевого осаждения. С практической точки зрения нанесение таких покрытий может заметно улучшить эксплуатационные характеристики нанографитных автокатодов: защитить поверхность от воздействия ионной бомбардировки, увеличить стабильность эмиссии за счет увеличения теплоотвода от эмиссионных центров, снизить влияние пондеромоторных сил в результате увеличения жесткости эмиттеров.

3.4.3. Конструкции электронных пушек с автокатадами

Для создания высокого электрического поля на поверхности пленочного многоэмиттерного автокатада большой площади в электронных пушках различного назначения традиционно используются вытягивающие электроды, выполненные в виде сетки, которая располагается параллельно поверхности автокатада на относительно небольшом расстоянии [4,227] (Рис. 3.52а). Сетка позволяет обеспечить равномерное распределение напряженности поля по всей поверхности пленочного автокатада при приложении к ней сравнительного небольшого управляющего напряжения. Существенный недостаток такой конструкции заключается в том, что часть электронов, эмитированных из катода, перехватывается сеткой, что снижает результирующий ток электронного пучка и общий к.п.д. устройства. Более того, при высоком токе катода перехват электронов может приводить к разогреву сетки до высоких температур и ее деформации. Данная проблема может быть решена удалением (или нанесением покрытий, подавляющих эмиссию) с поверхности катода эмиттеров в областях, ток из которых перехватывается сеткой (Рис. 3.52б). Однако обеспечение необходимой соосности отверстий сетки и эмитирующих областей под ними на большой площади катода оказывается достаточно сложной задачей, и на практике такая конструкция не позволяет полностью подавить перехват электронов сеткой [228,229]. Для решения проблем, возникающих при использовании вытягивающих сеток в составе электронных пушек с автокатадами большой площади, в данной работе были разработаны бессеточные конструкции с использованием вытягивающих электродов в виде апертур определенных форм и размеров.

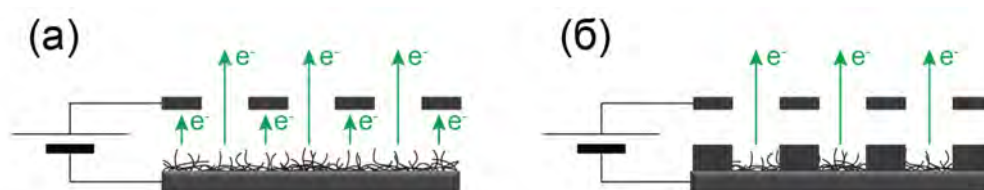


Рис. 3.52. (а) Схема электронной пушки с сеткой. (б) Схема с дополнительной «маской», подавляющей эмиссию из областей, ток которых перехватывается сеткой.

Бессеточная конструкция. На Рис. 3.53а и Рис. 3.53б показаны конструкции электронных пушек с двумя типами апертур прямоугольной и круглой формы соответственно. Конструкции включают следующие составные части: опорную пластину с нанографитными катодами прямоугольной (Рис. 3.53в) или круглой формы (Рис. 3.53г), фокусирующего электрода, изолирующей проставки (спейсера) и пластины с апертурами. Каждый катод вставляется в отверстие фокусирующего электрода. Пластина с отверстиями (апертурами) расположена над фокусирующим электродом и электрически изолирована от

пластины основания с помощью диэлектрического спейсера. Данная конструкция сочетает в себе особенности как катода Спиндта [230], состоящего из массива эмиттеров, так и пушки Пирса [231], в которой фокусирующий электрод используется для сужения электронного пучка. В предложенных конструкциях варьируя геометрию фокусирующих и вытягивающих электродов можно добиться высокого коэффициента пропускания апертур вплоть до 100 %, то есть полного прохождения потока эмитированных из катода электронов.

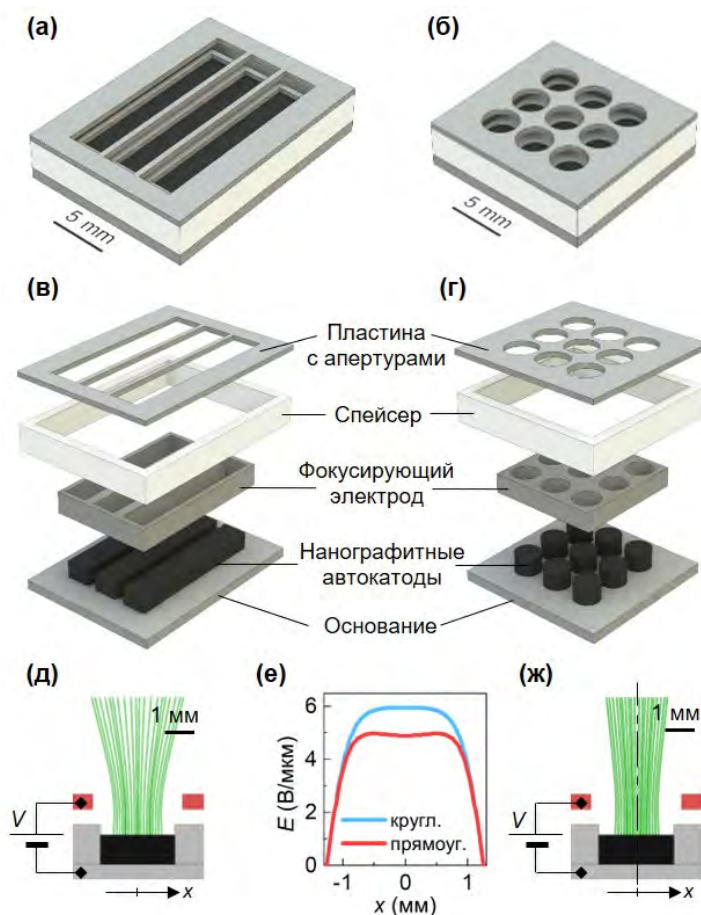


Рис. 3.53. Конструкция и результаты моделирования автоэмиссионной электронной пушки с нанографитными катодами. Показаны: (а, б) пушка в сборе и (в, г) отдельные ее компоненты для случая прямоугольной и круглой апертуры соответственно. (д, ж) Осевое сечение отдельного элемента пушки и смоделированные траектории электронов для прямоугольной и круглой апертуры соответственно. (е) Зависимость напряженности поля $E(x)$ вблизи поверхности нанографитного катода, рассчитанная при $V = 10$ кВ.

Для расчета характеристик автоэмиссионных пушек было проведено моделирование распределения электрического поля и траекторий электронов методом конечных элементов. Решалось уравнение Лапласа с краевыми условиями, определяемыми на границах электродов, после чего производился расчет траекторий эмитированных электронов с помощью решения уравнений классической механики движения электрона в

электрическом поле. Плотность траекторий электронов, начинающихся на поверхности катода, была пропорциональна типичной экспериментальной зависимости средней плотности тока J от напряженности поля.

Поперечные сечения и траектории электронов показаны на Рис. 3.53д и Рис. 3.53ж для отдельного элемента с прямоугольной и круглой апертурами соответственно. Геометрия электродов подбиралась таким образом, чтобы обеспечить постоянное значение напряженности поля $E(x)$ в центральной части катодов, как показано на Рис. 3.53е. В результате траектории электронов распределяются равномерно и проходят на значительном расстоянии от апертуры, обеспечивая коэффициент пропускания равный 100 %. Дополнительно в разработанной конструкции возможно увеличение эмитирующей площади и снижение степени фокусировки с помощью уменьшения высоты фокусирующего электрода.

Для проверки результатов моделирования были проведены эксперименты с использованием фокусирующего электрода по схеме, представленной на Рис. 3.54а. Нанографитная пленка наносилась на верхнее основание молибденового цилиндра диаметром 3 мм. Катод вставлялся в фокусирующий электрод, который представлял собой трубку из нержавеющей стали с внешним диаметром 4 мм. Проводилось измерение вольтамперных характеристик (Рис. 3.54б) и автоэмиссионных картин на люминофорном экране (аноде) в зависимости от расстояния d_0 между поверхностью катода и верхом фокусирующего электрода.

На Рис. 3.54в-з представлены автоэмиссионные картины и соответствующие им расчеты для двух различных расстояний между катодом и анодом. Диаметр электронного пучка, полученный при моделировании, был заметно меньше, чем в эксперименте, как показано штриховыми линиями на Рис. 3.54д и Рис. 3.54е. Данное расхождение связано с тем, что автоэлектронная эмиссия происходит не с плоской поверхности, а из эмиттеров в виде острия (наносвитков). Так как силовые линии поля перпендикулярны поверхности эмиттера, то из-за наличия кривизны в области острия эмитированные электроны приобретают некоторую тангенциальную составляющую скорости V_r , как показано на Рис. 3.54и. Величина V_r зависит от напряженности поля E , конкретной формы острия, угла наклона эмиттера и других параметров.

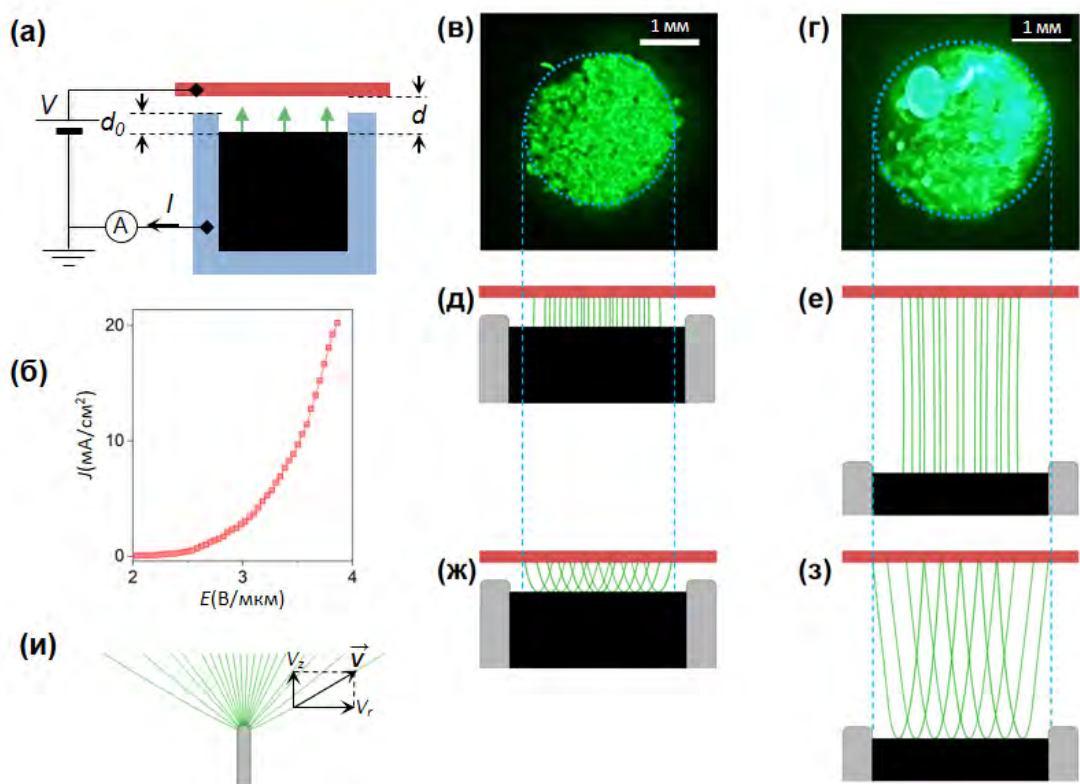


Рис. 3.54. (а) Схема эксперимента. (б) Зависимость средней плотности тока от напряженности поля при $d_0 = 200$ мкм. (в, г) Картины эмиссии, полученные при расстоянии анод-катод $d = 0,5$ мм и $d = 3$ мм соответственно. (д, е) Траектории электронов, рассчитанные при $V_r = 0$ м/с. (ж, з) Траектории электронов, рассчитанные при $V_r = 5 \times 10^6$ м/с. (и) Диаграмма, показывающая рассчитанные траектории электронов вблизи вершины остроконечного автоэлектронного эмиттера.

Были проведены расчеты, в которых начальная скорость электронов в горизонтальном направлении V_r была отличной от нуля (см. Рис. 3.54ж и Рис. 3.54з). Наилучшее совпадение диаметра эмиссионной картины с экспериментальным значением для напряженности поля $E = 4$ В/мм (при которой измерялись эмиссионные картины) было получено при $V_r = 5 \cdot 10^6$ м/с. В общем случае данный эффект «уширения пучка», связанный с ненулевым значением V_r , может приводить к захвату электронов вытягивающими электродами. Однако моделирование показало, что даже с учетом этого эффекта траектории проходят на значительном расстоянии от апертур в рассматриваемых конструкциях и их коэффициент пропускания остается равным 100 %.

Предложенные бессеточные конструкции электронных пушек позволяют получать электронные пучки большого сечения. Однако в некоторых электровакуумных устройствах требуется создание пучка с большими плотностями тока, достижимыми в результате сжатия формируемого катодом потока электронов. Для решения этой задачи была разработана разновидность бессеточной конструкции пушки, в которой катод,

фокусирующий электрод и апертура имеют кольцевую форму, которая обеспечивает сжатие потока электронов при его распространении вдоль оси устройства.

Конструкция с кольцевыми автокатадами. Схематическое изображение конструкции с кольцевыми электродами и расчетные траектории электронов показаны на Рис. 3.55а.

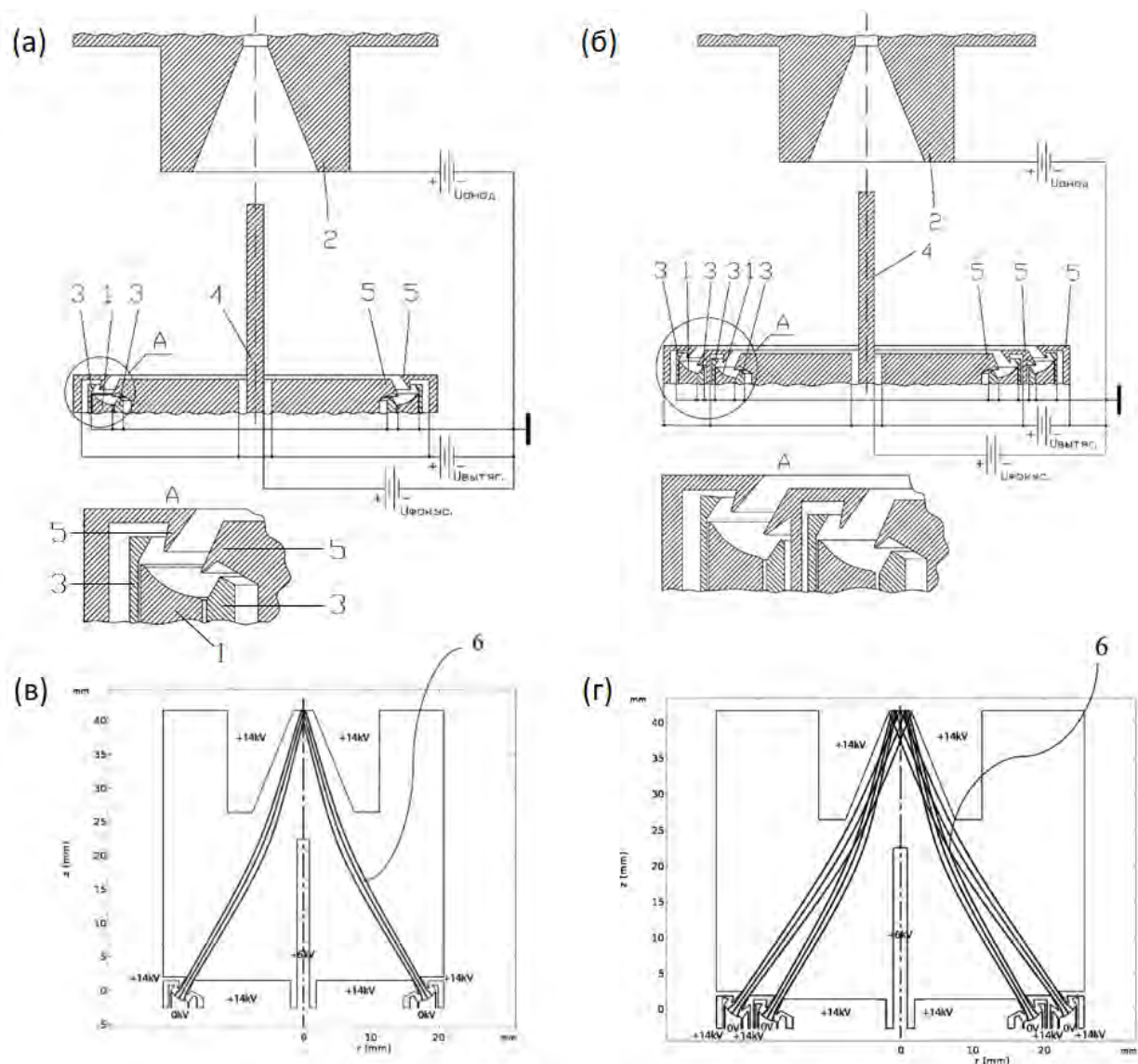


Рис. 3.55. Схематическое изображение электронной пушки с (а) одним и (б) двумя кольцевыми автокатадами. 1 – автокатады, 2 – анод, 3 – фокусирующие электроды, 4 – управляющий электрод, 5 – вытягивающие электроды, 6 – траектории электронов. Области рисунков, обозначенные окружностями «А», представлены также в увеличенном масштабе. (в, г) Рассчитанные траектории электронов.

Катод (1) представляет собой кольцо с вогнутой поверхностью, на которую наносится нанографитное покрытие. Катод охвачен парой соосных ему фокусирующих электродов (3), находящихся под потенциалом катода. Также соосно катоду расположена пара вытягивающих электродов (5), которые находятся под положительным относительно

катода потенциалом $U_{\text{вытяг.}}$ и создают на его поверхности необходимую для автоэлектронной эмиссии напряженность поля. Форма и взаимное расположение фокусирующих и вытягивающих электродов подбираются таким образом, чтобы обеспечить максимально однородное распределение поля по поверхности катода при заданной разности потенциалов. Соосно катоду, на определенном расстоянии от вытягивающих электродов, расположен анод (2), находящийся под положительным относительно катода потенциалом $U_{\text{анод}}$ и имеющий цилиндрическую форму с коническим пролетным каналом и выходным отверстием. Дополнительно, на оси пушки расположен управляющий электрод (4) цилиндрической формы, находящийся под потенциалом $U_{\text{управ}}$ и используемый для управления формой кольцеобразного пучка, распространяющегося в направлении анода. Форма и расположение анода и управляющего электрода подбираются из условия обеспечения необходимого сжатия (фокусировки) электронного пучка в пространстве пролетного канала анода. Конструкция пушки также может содержать несколько кольцевых катодов с соответствующей системой фокусирующих и вытягивающих электродов. Пример такой конструкции с двумя кольцевыми катодами, расположенными соосно в одной плоскости, представлен на Рис. 3.55б.

Подбор конкретной формы электродов представленных конструкций производился в результате моделирования распределения электрического поля и траекторий электронов методом конечных элементов, по методике, аналогичной той, которая была использована выше. На Рис. 3.55в представлен пример расчета траекторий электронов для конкретной конструкции электронной пушки с параметрами, предполагающими ее использование в составе усилительного клистрона непрерывного действия КУ-335. Для работы данного устройства требуется создание электронного пучка с общим током 0,7 А. При расчетах значения напряжений составляли $U_{\text{анод}} = U_{\text{вытяг.}} = 14$ кВ и $U_{\text{управ}} = 6$ кВ. Геометрия вытягивающих электродов подбиралась исходя из условия обеспечения значения напряженности поля на поверхности катода порядка 7 В/мкм, при котором плотность автоэмиссионного тока из нанографитного покрытия превосходит 0,3 А/см². При ширине кольцевого катода 2,5 мм и внешнем радиусе 20 мм эмитирующая площадь была равна 2,8 см². Таким образом, расчетная общая величина автоэмиссионного тока при этом составила более 0,8 А. Расчет траекторий в случае конструкции с двумя кольцевыми катодами представлен на Рис. 3.55г. За счет двукратного увеличения общей эмитирующей площади рабочая плотность тока нанографитного катода может быть снижена до 0,15 А/см².

3.4.4. Катодолюминесцентные лампы

Принцип действия катодолюминесцентных ламп основан на явлении катодолюминесценции, которое заключается в свечении некоторых веществ (катодолуминофоров) при их облучении потоком электронов или «катодными лучами», как называли электронные пучки при открытии этого эффекта. Эффективность преобразования энергии электронов в свет может достигать 20-30 % для существующих видов катодолуминофоров и теоретически может быть увеличена при использовании наноструктурированных катодолуминофоров с оптимальными свойствами [232]. Указанные значения эффективности сравнимы с эффективностью наиболее распространенных на сегодняшний день светодиодных источников, основанных на явлении электролюминесценции [233]. Учитывая, что энергетическая эффективность является ключевым параметром для источников света общего назначения, то, при условии необходимого развития технологии производства, катодолюминесцентные лампы могут потенциально составить конкуренцию используемым сегодня светодиодным и другим типам ламп. При этом преимущества катодолюминесцентных ламп включают и другие факторы, к которым относятся: экологическая безопасность материалов и технологий; обеспечение разнообразных спектральных характеристик, в том числе недоступных для светодиодов и ламп других типов; относительная простота и доступность технологий их изготовления.

В настоящее время разработаны разнообразные конструкции катодолюминесцентных ламп, отличающиеся формой, габаритами, способом формирования электронного пучка, устройством катодолюминесцентного излучателя и другими характеристиками (см., например, обзор [234]). Неотъемлемым элементом всех конструкций является источник электронов (катод). Наиболее перспективным для создания энергетически высокоэффективных источников света является использование автоэмиссионных катодов, для которых затраты энергии на создание потока электронов минимальны. Применение автокатодов в катодолюминесцентных лампах подразумевает создание электронных пучков с достаточно большим поперечным сечением, чтобы эффективно возбуждать катодолуминофор на поверхности большой площади. Поэтому целесообразным является использование катодов в виде массивов большого числа эмиттеров, имеющих форму острия или лезвия. Для применения в катодолюминесцентных источниках света важным требованием к материалам и технологиям изготовления таких автоэмиссионных катодов является их доступность и низкая стоимость. Также необходимо обеспечить высокую механическую прочность материала катода, стабильность

характеристик электронного пучка, а также возможность долговременной работы на протяжении тысяч часов. Перечисленные, а также некоторые другие, менее существенные требования, оказываются выполненными при использовании автокатодов на основе нанографитных пленок. В данном разделе представлен ряд оригинальных конструкций катодолюминесцентных ламп с многоэмиттерными автокатадами, а также практическая реализация некоторых из них с использованием нанографитных пленок. Прототипы представленных ламп были изготовлены совместно с НИИ «Платан» (г. Фрязино, Московская обл.).

При разработке конструкции катодолюминесцентной лампы с автокатодом необходимо учитывать ряд принципиальных ограничений, связанных с физическими принципами, лежащими в основе их работы. Во-первых, для эффективного возбуждения существующих катодолюминофоров, которые разрабатывались преимущественно для использования в электронно-лучевых трубках, рабочее напряжение лампы должно составлять относительно большую величину порядка $V_{кл} = 10$ кВ. Во-вторых, напряженность поля на поверхности катода, необходимая для получения требуемой плотности автоэмиссионного тока, для многоэмиттерных катодов, и, в частности, для нанографитных пленок, должна составлять порядка $E_{эм} = 5$ В/мкм. В случае использования наиболее простой диодной конструкции, состоящей из автокатада и анода с катодолюминофорным покрытием, указанные ограничения определяют характерное расстояние между электродами и влияют на общие габариты лампы.

Существующие конструкции ламп можно условно классифицировать по геометрической форме электродов. Основными типами можно считать плоские, цилиндрические и сферические конструкции [234]. В случае плоской конструкции напряженность поля между электродами определяется формулой для плоского конденсатора $E_k = V/R$, где R – расстояние между электродами, V – приложенное напряжение. В случае цилиндрического конденсатора, поле на внутренней обкладке (катоде) равно $E_k = V/[r \times \ln(R/r)]$, а в случае сферического конденсатора $E_k = V \times R/[r \times (R-r)]$, где r и R – радиус внутренней и внешней обкладки соответственно. При напряжении $V_{кл} = 10$ кВ значение напряженности $E_{эм} = 5$ В/мкм в случае плоского конденсатора достигается при $R = 2$ мм. В случае цилиндрического конденсатора с катодом радиуса $r = 0,5$ мм соответствующее расстояние между обкладками составит около $R = 25$ мм. Высокое значение прикладываемого напряжения требует достаточно большого расстояния между электродами и подводными контактами, из-за возможности возникновения электрического пробоя как в вакуумном промежутке, так и по поверхности разделяющих электроды изоляторов. В случае конструкций плоского типа зачастую на практике это

приводит к необходимости использования более низких напряжений, при которых эффективность свечения люминофора оказывается значительно снижена. Как показала проведенная выше оценка, для цилиндрической лампы характерное расстояние R между электродами можно увеличить на порядок по сравнению с плоским случаем, что позволяет прикладывать ускоряющие напряжения, соответствующие наиболее эффективному возбуждению катодлюминофора. Еще большего увеличения напряжения можно добиться при использовании сферической конструкции. Таким образом, для катодлюминесцентных ламп диодного типа предпочтительными являются цилиндрическая или сферическая конструкции.

Оригинальная конструкция катодлюминесцентной лампы, разработанная с целью объединения преимуществ цилиндрической и сферической конструкций, представлена на Рис. 3.56а. В данной конструкции на внутреннюю поверхность цилиндрической стеклянной колбы с полусферической торцевой частью наносится тонкое электропроводящее покрытие (анод), а также светоизлучающий слой катодлюминофора. Автокатод в виде металлического стержня с полусферическим торцом, на поверхность которого нанесено эмитирующее покрытие (например, нанографит), располагается на оси анодной части, так, что центры их полусферических частей совпадают. На Рис. 3.56б представлен характерный вид распределения напряженности поля, возникающего при приложении напряжения в пространстве между катодом и анодом. Величина напряженности поля на поверхности катода вблизи его цилиндрической и сферической частей близка к значениям, даваемым соответствующими формулам E_k для цилиндрического и сферического конденсатора. Плотность тока из сферической части катода оказывается несколько выше чем из его боковой поверхности. В то же время электроны, эмитированные из сферической части катода, распределяются по заметно большей площади поверхности анода, чем электроны, эмитированные из цилиндрической части. Поэтому плотность электронного пучка оказывается распределенной практически равномерно по поверхности анода. При этом кинетическая энергия электронов, достигающих анод, определяется величиной приложенного напряжения и оказывается одинаковой по всей площади анода.

При необходимости данная конструкция может быть дополнена отражателем, предназначенным для направления излученного лампой света в заданном направлении. На Рис. 3.56в показан пример такого отражателя в виде конического зеркала, расположенного так, чтобы свет излученный из цилиндрической части лампы направлялся преимущественно вдоль ее оси, то есть в том же направлении что и свет, излучаемый из ее сферической части.

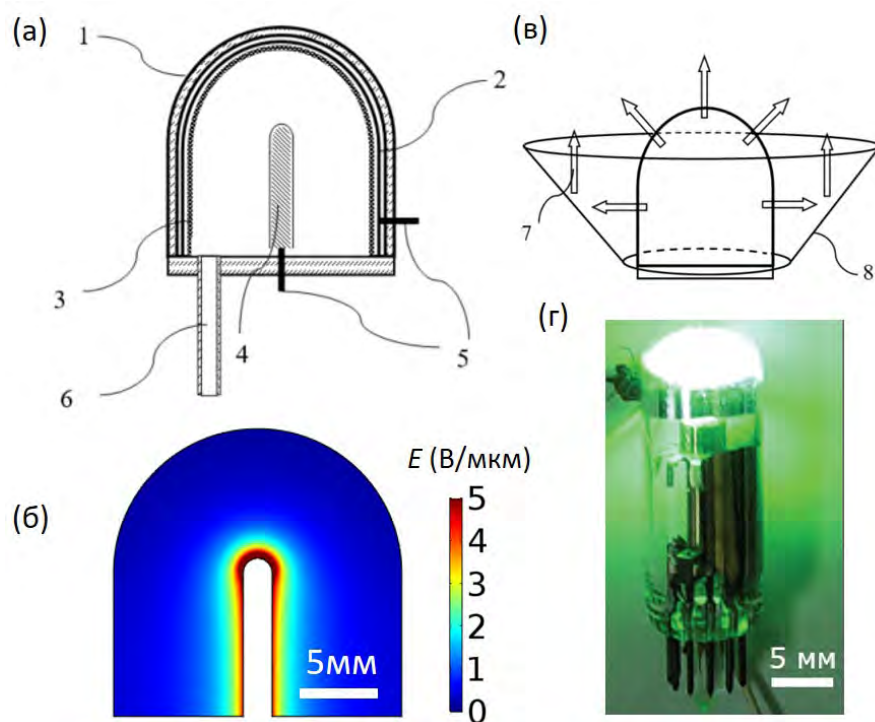


Рис. 3.56. (а) Схематическое изображение катодолумinesцентной лампы с автокатодом. 1 – стеклянный корпус, 2 – электропроводящее покрытие (анод), 3 – покрытие из катодолуминофора, 4 – автокатод, 5 – токовводы, 6 – трубка для вакуумирования лампы. (б) Расчетное распределение напряженности электрического поля в пространстве между катодом и анодом лампы. (в) Схема конструкции с отражателем. 7 – направление распространения света, 8 – отражатель. (г) Фотография прототипа лампы в работающем состоянии.

На Рис. 3.56г представлена фотография прототипа лампы разработанной конструкции, изготовленной с использованием зеленого катодолуминофора, в рабочем состоянии. Яркость свечения лампы составила 6×10^4 кд/м², что сравнимо с максимальными значениями, полученными для катодолумinesцентных ламп других типов [234]. Также данный прототип демонстрирует возможность практической реализации катодолумinesцентных ламп с относительно небольшими габаритами. Диаметр лампы, изображенной на Рис. 3.56г, составляет 1 см. Такие источники света, могут быть использованы, например, для создания информационных табло или для световой индикации. Однако для обычного освещения лампы подобной конструкции использовать нецелесообразно, ввиду их низкой энергетической эффективности, связанной с рядом недостатков.

Основной причиной низкой энергоэффективности лампы, представленной на Рис. 3.56, а также других ламп с аналогичной конструкцией, является потеря значительной части излучения, создаваемого в слое катодолумinesцентного материала и направленного в сторону противоположную направлению электронного потока. При этом теряется

наиболее интенсивная часть излучения, создаваемая в той части слоя катодолюминофора, которая обращена в сторону катода и непосредственно облучается электронами. Также недостатком является необходимость нанесения прозрачного проводящего слоя (например, оксида индия-олова, ИТО) на внутреннюю часть стеклянного корпуса. Этот недостаток может быть частично устранен с помощью более простого и дешевого нанесения тонкого проводящего слоя алюминия, однако такой слой будет частично отражать свет при его нанесении на внутреннюю часть стеклянной колбы или частично поглощать энергию электронов, при его нанесении поверх слоя катодолюминофора. И тот и другой варианты снижают общую энергоэффективность таких источников света.

Одним из вариантов конструкции катодолюминесцентной лампы, в котором указанные проблемы оказываются в значительной степени решены, можно считать цилиндрическую диодную лампу [235], изображенную на Рис. 3.57а. Диодная конструкция такой лампы обеспечивает отсутствие потерь электронов в связи с их оседанием на других электродах. Цилиндрическая форма лампы обеспечивает достижение необходимой напряженности поля на катоде, который выполнен в виде цилиндрического элемента небольшого радиуса, расположенного вдоль оси, при напряжении между анодом и катодом около 10 кВ. Бомбардировка люминофора электронами происходит со стороны, обращенной к выходному окну, что обеспечивает минимизацию потерь света на прохождение через какие-либо материалы. Кроме этого, выполнение анода в виде зеркально отражающего покрытия приводит к эффективному отражению той части света, которая излучается в слое люминофора в сторону противоположную выходному окну. Алюминиевая поверхность анода обеспечивает хорошую электропроводность и удаление электрического заряда из слоя люминофора. Конструкция такой диодной лампы обеспечивает механическую прочность всех элементов и достаточно проста для изготовления с использованием стандартных и хорошо отработанных технологий электровакуумного производства.

Описанная цилиндрическая диодная конструкция демонстрирует возможность оптимального использования автоэмиссионных катодов для получения света с помощью катодолюминесценции. Тем не менее эта конструкция также не лишена недостатков. К числу наиболее значительных относится использование для изготовления вакуумируемого корпуса лампы стеклянной трубки. Стекло имеет низкую теплопроводность, что снижает теплоотвод от поверхности анода (и от находящегося на нем слоя катодолюминофора), подвергающегося бомбардировке электронным пучком. Известно, что при повышении температуры эффективность свечения катодолюминофора существенно падает, что приводит к общему снижению светового потока и энергетической эффективности лампы.

Экспериментальные измерения указывают на то, что различия в яркости свечения цилиндрической лампы при температуре 45°C и 60°C составляют не более 10%. В диапазоне от комнатной температуры до, приблизительно, 60°C яркость свечения можно считать практически неизменной. В то же время более существенный нагрев выше 80°C приводит к заметному снижению яркости свечения, а значит и энергоэффективности работы лампы в целом. Для ограничения температуры катодолюминофора в процессе работы лампы приходится снижать интенсивность электронного пучка (т.е. средний тока катода) и использовать импульсный режим работы. Это обстоятельство приводит к снижению тока катода ниже возможных для него значений (что, с одной стороны, увеличивает ресурс катода, но, с другой стороны, не позволяет полностью использовать его потенциальные возможности), а также к необходимости использования высоковольтных импульсных источников питания.

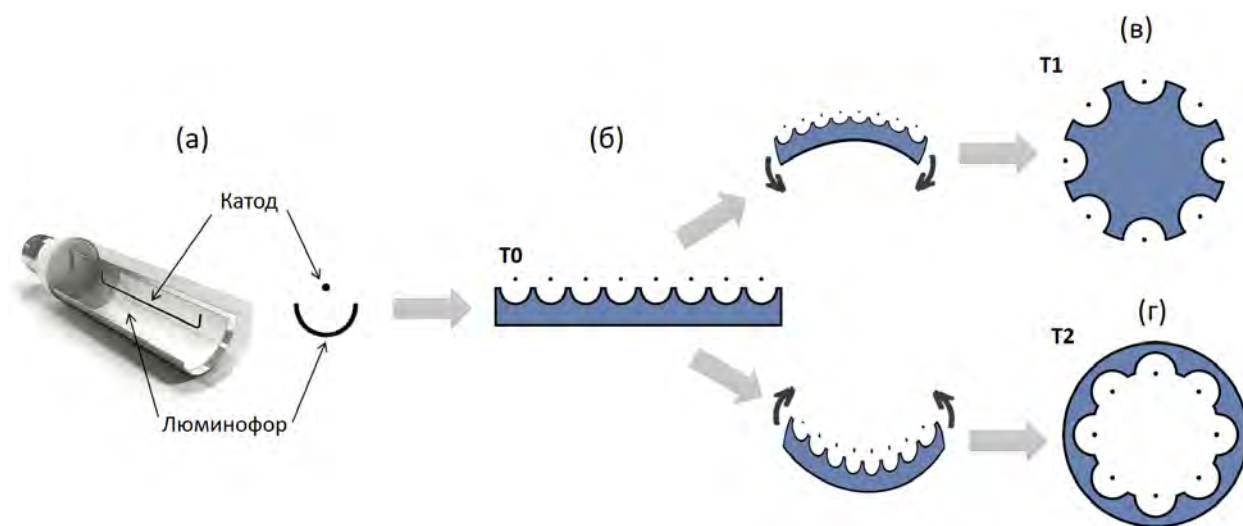


Рис. 3.57. (а) Внешний вид и схематическое изображение односегментного катодолюминесцентного источника света с цилиндрическим анодом. (б) Схематическое изображение источника света типа Т0, содержащего нескольких цилиндрических излучающих поверхностей, расположенных в одной плоскости. На (в) и (г) показаны схематические изображения источников света типа Т1 и Т2 соответственно.

С учетом особенностей катодолюминесцентных источников света наиболее целесообразно их использование для создания осветительных приборов дающих относительно большой общий световой поток. Измерения показали, что световой поток, даваемый цилиндрической лампой с оптимальным значением диаметра анода 2 см и длиной 5 см, составляет от 100 до 1000 Лм в зависимости от эффективности используемого катодолюминофора. Данные значения светового потока обеспечивает катод лампы, который покрыт нанографитной пленкой и имеет диаметр 1 мм и длину 5 см. Для практического использования целесообразно создание ламп, в которых будет использовано

несколько (около 10 шт.) таких автокатодов. Потребляемая мощность такой лампы будет лежать в диапазоне от 10 до 50 Вт, что является типичным значением для осветительных приборов общего назначения. Учитывая сформулированные выше соображения, создание таких ламп требует выполнения следующих основных условий:

i) увеличение общей излучающей поверхности при сохранении оптимальных условий возбуждения катодолюминесценции электронным пучком;

ii) обеспечение максимальной компактности лампы с увеличенной излучающей поверхностью;

iii) обеспечение оптимального температурного режима работы катодолуминофора.

Увеличения общей излучающей поверхности с сохранением всех преимуществ цилиндрических ламп, можно добиться при использовании нескольких таких ламп, расположенных рядом друг с другом в одной плоскости (или светоизлучающих сегментов, заключенных в единый вакуумный корпус), как показано на Рис. 3.57б. При этом люминофор может быть нанесен непосредственно на цилиндрические углубления в массивном металлическом основании (показано синим цветом на Рис. 3.57б), которое будет играть роль радиатора для отвода тепла. Недостатком такой конструкции будет ее относительно большой габарит. Существенно уменьшить габариты можно путем «сворачивания» линейной конструкции (тип Т0) вокруг оси, расположенной ниже (тип Т1) или выше (тип Т2) светоизлучающей стороны лампы, как показано на Рис. 3.57в и Рис. 3.57г. На Рис. 3.58 и Рис. 3.59 представлены примеры конструкций типа Т1 и Т2 с различной формой излучающей поверхности, для которых проводилось моделирование распределения электрического поля, расчет автоэмиссионного тока и траекторий электронов, моделирование хода оптических лучей и распределение температуры в процессе их работы. Для определенности при расчетах катоды имели форму и размеры аналогичные случаю цилиндрической лампы (Рис. 3.57а) с оптимальными характеристиками, то есть представляли собой отрезки проволоки с диаметром 1 мм. В ходе моделирования форма и размеры поверхности сегментов, а также относительное положение катодов, подбирались таким образом, чтобы обеспечить равномерное распределение плотности электронного пучка (а значит и интенсивности катодолюминесценции) по всей поверхности анода.

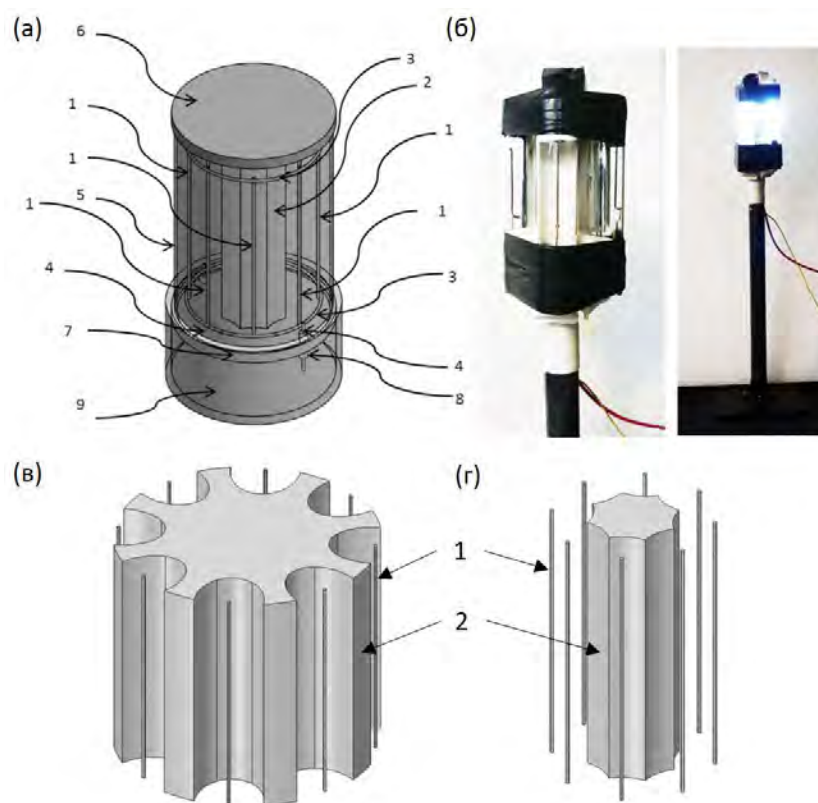


Рис. 3.58. (а) Схематическое изображение конструкции катодлюминесцентной лампы (тип Т1). (б) Фотографии макета лампы. (в, г) Варианты конструкции с различной формой светоизлучающей поверхности (анода). Обозначения на чертежах: 1 – автокатоды, 2 – анод, 3 – фиксирующие элементы, 4 – токовводы, 5 – корпус, 6, 7 – верхняя и нижняя крышки, 8 – изоляция токоввода, 9 – основание.

На Рис. 3.58а представлены схематические изображения одного из вариантов многосегментной лампы типа Т1. На Рис. 3.58б также представлен изготовленный макет лампы, который содержал четыре цилиндрических сегмента диаметром 2 см. В данной конструкции катоды (1) расположены вокруг анода (2), поверхность которого выполнена в виде сегментов с вогнутой поверхностью, расположенных напротив каждого из катодов. Анод выполняется из материала с высокой теплопроводностью (например, из алюминия). Герметичный корпус лампы образован прозрачной (стеклянной) трубой (5), а также верхней (6) и нижней (7) крышками. На и Рис. 3.58в и Рис. 3.58г представлены два возможных варианта выполнения сегментов лампы с оптимальной формой, обеспечивающей равномерное распределение электронного потока по поверхности анода. Моделирование распределения температуры, основанное на экспериментальных данных с односегментными цилиндрическими лампами, показало, что в процессе работы ламп с такой конструкцией происходит заметное увеличение температуры, превышающее критическое значение 60 °С. Поэтому такие лампы нуждаются в дополнительном принудительном охлаждении, которое может быть выполнено с использованием жидкого

или газообразного (например, воздух) хладагента. Целесообразно организовать контакт с хладагентом в центральной (приосевой) части лампы, в которой температура достигает максимальных значений. Такой контакт с хладагентом может быть выполнен различными способами, например, в виде трубы расположенной вдоль оси лампы, по которой прокачивается охлаждающая жидкость или газ.

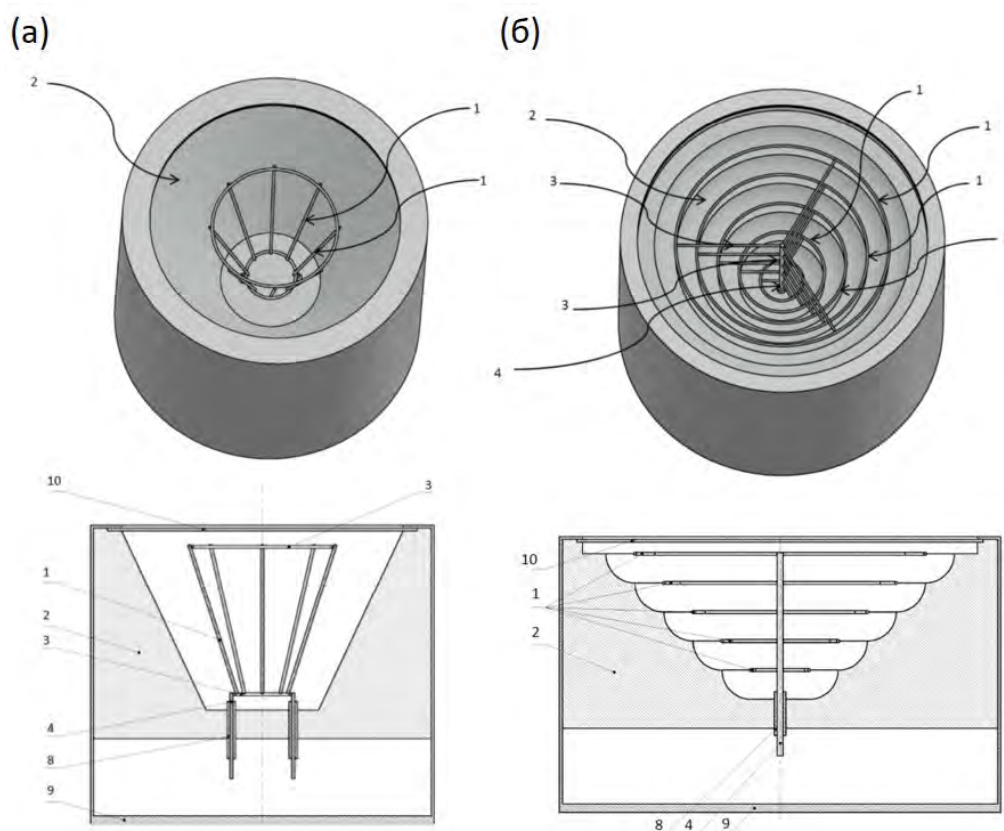


Рис. 3.59. (а, б) Схематическое изображение двух вариантов конструкции катодолуминесцентных ламп (тип Т2) и их осевые сечения. 1 – автокатоды, 2 – анод, 3 – фиксирующие элементы, 4 – токовводы, 8 – изоляция токовводов, 9 – элементы корпуса, 10 – прозрачное выходное окно.

Согласно проведенному математическому моделированию, радикальное улучшение тепловых параметров достижимо для конструкций ламп типа Т2 в связи с тем, что внешняя часть металлического корпуса в конструкциях этого типа контактирует непосредственно с воздухом окружающей среды, что приводит к эффективному отводу тепла. На Рис. 3.59 представлены два варианта конструкции катодолуминесцентных ламп типа Т2. В первом варианте (Рис. 3.59а) линейные катоды (1) расположены внутри конусообразного объема, образованного поверхностью анода (2). Во втором варианте (Рис. 3.59б) катоды выполнены в виде колец, которые располагаются напротив анодных сегментов (2) в форме тороидальных полостей, образующих конус с осью лампы. В таких лампах за счет конической формы анода создается направленный световой поток, который выводится

через прозрачное выходное окно (10). Результаты моделирования, показывают, что при уровне потребляемой мощности, аналогичной той, которая использовалась при моделировании ламп типа T1, температура корпуса и слоя катодолюминофора оказывается примерно равной температуре человеческого тела, что является очевидным преимуществом конструкций данного типа.

3.4.5. Электронные пушки для космических аппаратов

В настоящее время различные электрореактивные двигатели, в которых тяга создается за счет ионизации и ускорения топлива с использованием электрической энергии, вызывают постоянно растущий интерес в области освоения космоса (см., например, обзоры [10,11,236-238]). Принцип действия многих двигателей такого типа предполагает использование различного рода источников свободных электронов (катодов), которые используются как для ионизации топлива, так и для нейтрализации (компенсации) заряда ускоренных частиц [10,238]. Традиционно для этих целей применяются различного рода термоэмиссионные катоды, которые содержат нагревательные элементы, потребляющие значительное количество энергии и снижающие общий к.п.д. двигателя [11,237]. Автоэмиссионные катоды являются перспективной альтернативой термоэмиссионным катодам, так как не требуют нагрева, имеют меньшие габариты и обладают некоторыми другими преимуществами. В связи с этим в последнее время активно исследуются возможности практического применения автоэмиссионных катодов в различных космических аппаратах с электрореактивными двигателями [11,228,237,239]. В частности, для этих целей рассматривается использование многоэмиттерных катодов в виде тонкопленочных материалов, содержащих структуры с высоким аспектным отношением, такие как углеродные нанотрубки или различного рода нанопроволоки [11]. В данном разделе рассмотрены примеры использования автокатодов на основе нанографитных пленок в составе электронных пушек, предназначенных для использования в конкретных моделях космических аппаратов различного типа.

На Рис. 3.60 представлен пример использования электронной пушки с нанографитным автокатодом в космическом аппарате с прямоточным воздушным электрореактивным двигателем, использующим в качестве топлива окружающие газы, находящиеся в ионосфере (например, азот [240,241]), который предназначен для работы на сверхнизких околоземных орбитах. Данный двигатель имеет диаметр 100 мм и обеспечивает поток ионов с полным током около $I_0 \sim 200$ мА [242]. Ионы создаются в ионизационной камере и направляются наружу с помощью системы вытягивающей и ускоряющей сеток (Рис. 3.60а). Для компенсации заряда положительных ионов в двигателе

используется нейтрализатор в виде источника электронов (катода) накаливаемого типа с током нагрева $I_n \sim 12$ А, расположенный вблизи ускоряющей сетки. К.п.д. нейтрализатора составляет около $I_n/I_0 \approx 2\%$. В качестве альтернативы была предложена конструкция нейтрализатора в виде электронной пушки с кольцеобразными нанографитными автокатадами, которая может быть расположена снаружи корпуса двигателя, как показано на Рис. 3.60а.

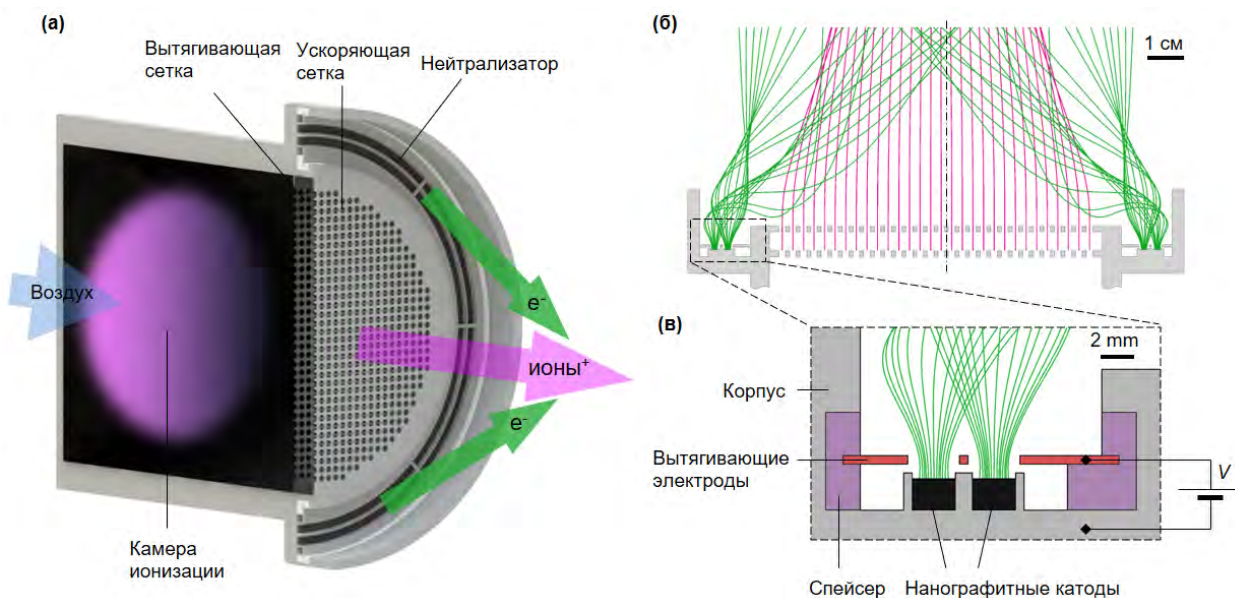


Рис. 3.60. (а) Схема электрореактивного двигателя с нейтрализатором на основе кольцевого нанографитного автокатада. (б) Осевое сечение нейтрализатора и рассчитанные траектории электронов и ионов, показанные зелеными и фиолетовыми линиями соответственно. Напряжение между вытягивающей и ускоряющей сетками при расчетах составляло 1 кВ, масса иона бралась равной массе молекулы азота. (в) Увеличенное изображение конструкции электронной пушки и рассчитанных траекторий электронов.

Конструкция предлагаемой электронной пушки является одним из вариантов бессеточной конструкции, представленной в данном параграфе. Осесимметричный электронный пучок, генерируемый такой пушкой, направлен вдоль ионного потока и обеспечивает эффективную нейтрализацию его заряда. На Рис. 3.60б показано поперечное сечение двигателя и рассчитанные траектории ионов и электронов для случая пушки с двумя кольцеобразными нанографитными автокатадами. Расчетная эмитирующая площадь для двух кольцевых катодов составляет около 13 см^2 , а требуемый для работы двигателя ток 200 мА достигается при значении средней плотности тока с поверхности катода 15 мА/см^2 . В эксперименте данное значение плотности тока достигается при напряженности поля около 3-4 В/мкм, что соответствует вытягивающему напряжению $V = 6-8$ кВ. Рабочие параметры нейтрализатора, такие как прикладываемое напряжение и плотность тока можно изменять в широких пределах путем масштабирования размеров

элементов пушки. Кроме того, количество кольцевых нанографитных катодов может быть увеличено для снижения средней плотности тока и увеличения срока службы нейтрализатора.

Предлагаемая конструкция электронной пушки обеспечивает эффективность и надежность нейтрализатора, необходимые для работы в космосе. В частности, он не содержит хрупких и ненадежных элементов, таких как тонкие сетки и спейсеры, которые зачастую входят в состав электронных пушек на основе углеродных нанотрубок [229,239]. Все компоненты предлагаемой конструкции могут быть изготовлены с использованием относительно простых методов механической обработки. Нанографитные катоды также отличаются высокой надежностью, в частности, они могут работать в условиях относительно низкого вакуума. В предлагаемой конструкции катоды расположены с тыльной (относительно направления движения) стороны космического аппарата и, таким образом, будут защищены от набегающего потока ионов и молекул, содержащихся в атмосфере на низких околоземных орбитах. В частности, ожидается, что катоды будут устойчивы к атомарному кислороду (один из наиболее химически активных элементов ионосферы), как это было показано ранее для катодов на основе углеродных нанотрубок [243]. Кроме того, рассмотренная выше возможность защиты поверхности нанографитных пленок путем нанесения тонкого слоя оксида металла (до 100 нм) без существенного изменения эмиссионных характеристик, может значительно повысить стойкость автокатаода к жестким условиям окружающей среды на низких околоземных орбитах и увеличить срок службы электронной пушки.

Другим примером практического применения нанографитных автокатодов является электронная пушка, которая была разработана для использования в космическом аппарате с двигателем, работающим по принципу электрического паруса (electric sail или E-sail). Принцип работы электрического паруса, предложенный в работе [244], заключается в использовании импульса ионизированных частиц солнечного ветра в качестве источника тяги. Для передачи импульса от положительно заряженных ионов космическому аппарату используется электростатическое зеркало большого диаметра, составленное из длинных проводящих тросов, которые «расправляются» за счет центробежных сил при вращении космического аппарата, как показано на схеме на Рис. 3.61а. Тросы заряжаются положительно с помощью электронной пушки, расположенной на борту космического аппарата, которая удаляет отрицательно заряженные электроны, направляя их в окружающее пространство. Налетающие ионы солнечного ветра отклоняются в электрическом поле, создаваемом положительно заряженными тросами, и теряют часть своего импульса, который передается космическому аппарату.

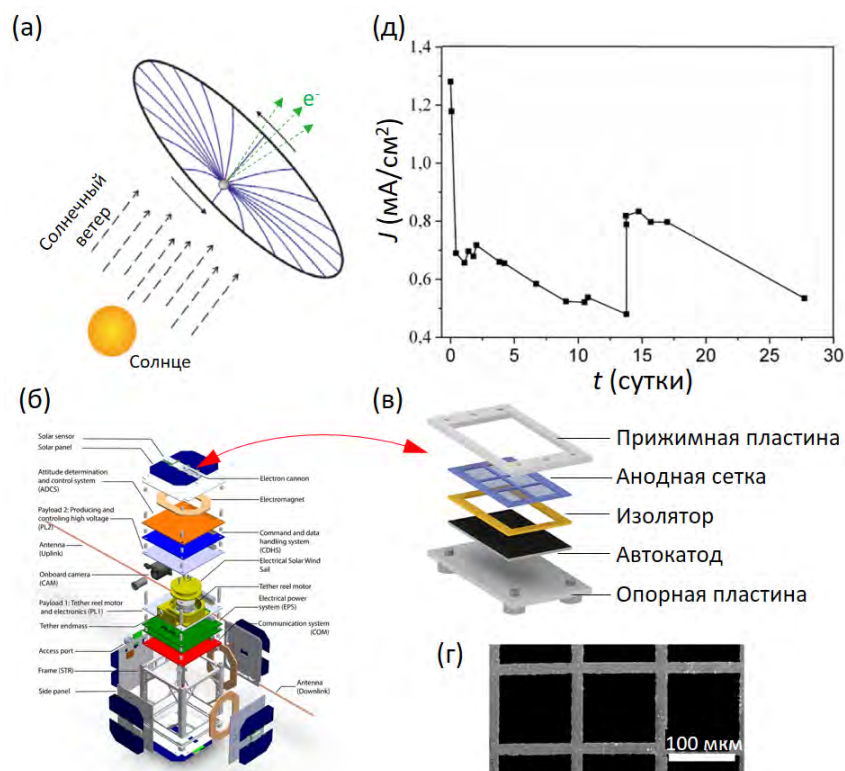


Рис. 3.61. (а) Схема иллюстрирующая принцип работы солнечного паруса. (б) Конструкция спутника с прототипом электрического паруса. (в) Схематическое изображение конструкции электронной пушки с нанографитным автокатодом. (г) РЭМ-изображение ячеек анодной сетки. (д) Зависимость средней плотности тока от времени для электронной пушки с нанографитным автокатодом. Резкое увеличение тока при $t = 14$ сут. связано с однократным увеличением значения напряжения, приложенного между катодом и сеткой, с 350 В до 380 В, которое было сделано для поддержания рабочего уровня тока пушки.

Для экспериментальной проверки принципа работы солнечного паруса в Тартуском университете (Эстония) был создан миниатюрный спутник класса CubeSat, имеющий форм-фактор куба со стороной 10 см [245], схематическое изображение конструкции которого представлено на Рис. 3.61б. Электронная пушка располагалась на одной из боковых сторон спутника (показано стрелкой). В качестве источника электронов в пушке было решено использовать нанографитные автокатоды, так как их эмиссионные характеристики позволяют минимизировать затраты энергии на создание потока электронов и сделать такую пушку достаточно компактной, что принципиально важно для такого типа миниатюрного спутника. Расчеты показали, что для проверки работоспособности прототипа электрического паруса, входящего в состав спутника, необходимо обеспечить непрерывную работу пушки в течение времени порядка 1000 часов при уровне тока 2-5 мА и напряжении 200-400 В.

Схематическое изображение конструкции электронной пушки с нанографитным автокатодом представлено на Рис. 3.61в. Анод был выполнен в виде сетки из нитрида

кремния с квадратными ячейками (Рис. 3.61г), покрытой слоем меди толщиной 1 мкм. Автокатод представлял собой никелевую пластину с длиной 22,4 мм, шириной 13,0 мм и толщиной 0,5 мм, на поверхность которой осаждалось нанографитное покрытие. Анод и катод разделялись изолятором из полиимида (каптона) толщиной 100 мкм.

Тестирование работы лабораторного прототипа пушки проводилось в условиях, приближенным к работе на околоземной орбите, при уровне давления 10^{-6} - 10^{-7} Торр. Между катодом и сеткой прикладывалось постоянное напряжение и измерялся автоэмиссионный ток катода. Были проведены долговременные измерения при рабочей плотности тока около 1 мА/см^2 . Результаты тестирования пушки при непрерывной работе в течение 28 суток (672 часа) представлены на Рис. 3.61д. Ток пушки постепенно снижался со временем. Как было показано выше данное снижение связано с необратимыми изменениями эмиссионной способности катода, которые происходят за счет разрушения наноразмерных эмиттеров (наносвитков), входящих в состав в нанографитной пленки, в результате ионной бомбардировки. Неизбежное снижение уровня тока, наблюдаемое при длительной эксплуатации, может быть компенсировано соответствующим увеличением напряжения, генерируемого управляющей электроникой. Так, на Рис. 3.61д показано, что для поддержания тока на уровне порядка 1 мА/см^2 , при $t = 14$ сут. было произведено однократное увеличение значения напряжения, приложенного между катодом и сеткой, на 8 % с 350 В до 380 В.

В целом проведенные лабораторные измерения показали, что электронная пушка с нанографитным автокатодом удовлетворяет всем требованиям, необходимым для работы разрабатываемого прототипа электрического паруса. Описанный выше космический аппарат был изготовлен и выведен на низкую околоземную орбиту в 2013 году. Однако в результате технического сбоя электроники тестирование работоспособности электронной пушки с нанографитным катодом в реальных условиях космоса провести не удалось.

3.4.6. Источники рентгеновского излучения

Источники рентгеновского излучения широко используются в технике, науке и медицине. Одним из основных направлений их применения являются различного рода структурные исследования, основанные на высокой проникающей способности рентгеновского излучения и его способности ионизировать атомы исследуемого вещества. Наиболее распространенным источником рентгеновского излучения служит рентгеновская трубка, принцип работы которой заключается в бомбардировке металлической мишени (анода) электронами, испущенными из катода и ускоренными сильным электрическим полем. В качестве катода традиционно используются термоэмиссионные источники

электронов, обладающие рядом недостатков, к основным из которых относится необходимость их нагрева до высокой температуры. Использование автоэмиссионных катодов, способных работать при комнатной температуре, позволяет значительно уменьшить габариты, снизить энергопотребление, а также увеличить быстродействие рентгеновских трубок (см., например, обзор [8]). В последнее время активно исследуются возможности использования автокатодов на основе углеродных нанотрубок для создания рентгеновских трубок прежде всего для медицинских применений [9,246]. Данное направление активно развивают такие компании как Micro-X (Австралия), Vatech (Корея), VEC Imaging (Германия), Nanox (Израиль) и некоторые другие.

Для демонстрации возможности применения нанографитных пленок, автоэмиссионные свойства которых не уступают катодам на основе углеродных нанотрубок, был изготовлен и протестирован прототип рентгеновской трубки, показанный на Рис. 3.62а. Прототип представлял собой стеклянный вакуумируемый корпус цилиндрической формы, на оси которого закреплялся плоский нанографитный автокатод. На расстоянии 300 мкм от катода располагалась металлическая сетка, используемая для управления автоэмиссионным током (Рис. 3.62б). На расстоянии 2 см от сетки располагался медный анод (мишень), плоскость которого была ориентирована под углом 45 градусов к оси трубки. Фотография изготовленного отпаянного экземпляра рентгеновской трубки представлена на вставке на Рис. 3.62в.

Для проведения измерений характеристик изготовленного прототипа рентгеновской трубки между катодом и сеткой прикладывалось относительно небольшое управляющее напряжение до 1000 В, при этом напряжение на аноде составляло от 10 до 25 кВ. Типичная зависимость тока катода и тока анода от напряжения на сетке при анодном напряжении 10 кВ показана на Рис. 3.62в. Были определены следующие основные характеристики рентгеновской трубки: рабочий ток в 1 мА достигался при напряжении сетки 600 В, коэффициент пропускания сетки (т.е. отношение тока катода к току анода) составлял порядка 80%, порог эмиссии составлял 350 В, что соответствует напряженности электрического поля 1,2 В/мкм.

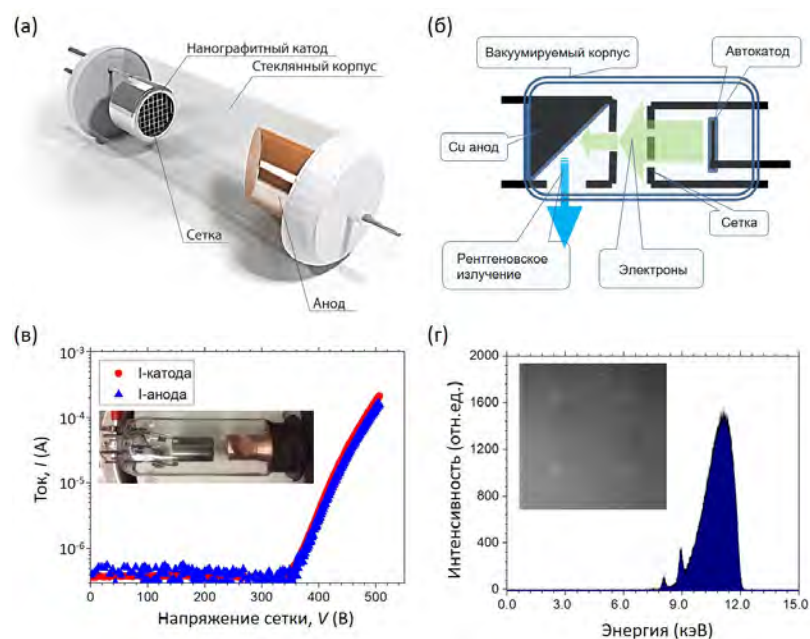


Рис. 3.62. (а) Внешний вид конструкции рентгеновской трубки с нанографитным автокатодом. (б) Схема, иллюстрирующая принцип работы рентгеновской трубки. (в) Зависимость тока катода и анода от напряжения на сетке при анодном напряжении 10 кВ для прототипа рентгеновской трубки, показанной на вставке. (г) Типичный спектр излучения прототипа рентгеновской трубки, полученный при напряжении на аноде 12 кВ и содержащий характеристические линии меди $K_{\alpha 1}$ и $K_{\beta 1}$ с энергиями 8,05 и 8,91 кэВ, а также широкий пик, соответствующий тормозному излучению. На вставке показано рентгеновское изображение тестового образца в виде алюминиевой пластины с четырьмя сквозными отверстиями.

Спектр рентгеновского излучения прототипа рентгеновской трубки, представленный на Рис. 3.62г, содержал характеристические линии меди $K_{\alpha 1}$ и $K_{\beta 1}$ с энергией 8,05 и 8,91 кэВ, а также широкий пик, соответствующий тормозному излучению. На вставке Рис. 3.62г показан типичный пример рентгеновского изображения, демонстрирующий работоспособность изготовленного прототипа. Изображение было получено с помощью цифрового плоскочувствительного детектора для одного из тестовых образцов, выполненного в виде алюминиевой пластины с 4 отверстиями. На изображении четко различим контраст за счет поглощения части рентгеновского излучения в толще пластины.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что нанографитные пленки могут быть успешно использованы для создания рентгеновских трубок. Важно указать, что в представленном прототипе катодно-сеточный узел может быть заменен на один из вариантов бессеточных конструкций электронных пушек, рассмотренных в данном параграфе. С помощью такой замены можно добиться фокусировки (сжатия) электронного пучка и, соответственно, увеличения интенсивности рентгеновского излучения, что

существенно расширит возможные области применения. Более того, использование бессеточных решений приведет к увеличению общего к.п.д. трубки, а также повысит ее надежность и срок службы.

§3.5. Выводы по главе 3

В данной главе представлены результаты исследования многоэмиттерных холодных катодов большой площади на основе различных наноматериалов, а также проанализированы потенциальные возможности их практического использования.

Представленный в данной главе 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. 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 и нанографитных пленок, а также пленок, состоящих из нановолокон различных оксидов металлов. Важной особенностью проведенных измерений 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 исследований. В результате было установлено, что автоэмиссионные характеристики исследованных материалов находятся в количественном согласии с разработанной численной моделью многоэмиттерного катода, основанной на теории Фаулера-Нордгейма. 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, данное 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.

Для выявления возможности практического использования холодных катодов на основе нанографитных пленок было проведено исследование их эмиссионных параметров в различных эксплуатационных условиях. 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 наносвистков), входящих в состав материала катода, в результате ионной бомбардировки. Было также установлено, что максимальная средняя плотность тока с поверхности нанографитного катода составляет около 1 А/см^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.

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 обладают рядом преимуществ перед другими наноуглеродными материалами, благодаря более прочной структуре 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 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ и нанесению защитных покрытий из оксида титана толщиной до 100 нм .

Также в данной работе была продемонстрирована возможность 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 и электронных пушек для космических аппаратов. Полученные в ходе испытаний характеристики прототипов устройств показали высокую перспективность использования нанографитных катодов в вакуумной электронике.

Глава 4. Автоэлектронная эмиссия из алмаза

Холодные катоды на основе алмазных материалов привлекают значительное внимание как с научной, так и с практической точки зрения благодаря уникальным свойствам присущим алмазу. Алмаз является аллотропной модификацией углерода, в которой углеродные атомы находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. В кристаллической решетке алмаза каждый атом находится в центре тетраэдра, образованного четырьмя другими ближайшими к нему атомами (Рис. 4.1а) [247]. Так как все четыре валентных электрона, находящиеся на внешней оболочке углеродного атома, участвуют в образовании сильных ковалентных σ -связей, то алмаз является широкозонным полупроводником. Ширина запрещенной зоны алмаза составляет около 5,5 эВ [247] (Рис. 4.1б). Сильные межатомные связи также определяют рекордные механические и тепловые свойства алмаза, его высокую химическую инертность и другие уникальные свойства.

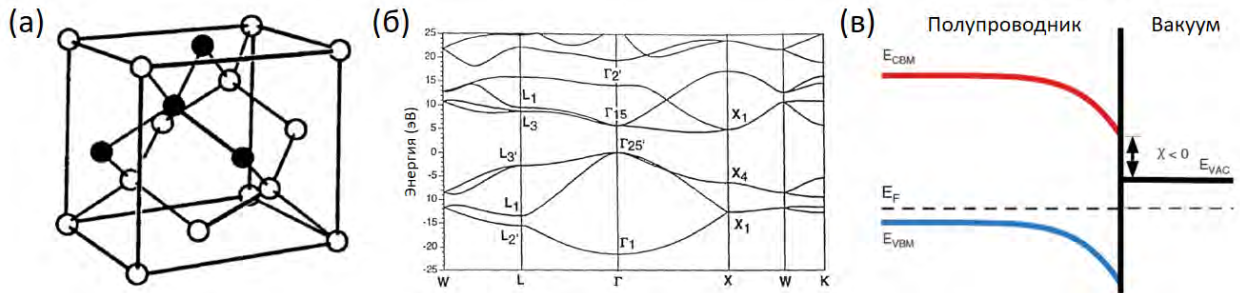


Рис. 4.1. (а) Элементарная ячейка кристаллической решетки алмаза. Межатомное расстояние составляет 0,154 нм, углы между соседними связями равны $109^{\circ}28'$. (б) Дисперсионные зависимости для электронов в кристалле алмаза [247]. (в) Зонная диаграмма, иллюстрирующая понятие отрицательного электронного сродства. E_{CBM} – уровень дна зоны проводимости, E_{VBM} – уровень потолка валентной зоны, E_F – уровень Ферми, E_{VAC} – уровень вакуума, χ – энергия сродства к электрону [248].

Автоэлектронная эмиссия из алмаза является предметом интенсивных исследований с начала 1990-х годов (см., например, обзоры [12,13]). В значительной степени высокий интерес к этой области был изначально мотивирован возможностью реализации на поверхности алмаза отрицательного сродства к электрону, то есть ситуации, когда уровень вакуума (уровень энергии покоящегося электрона вне материала) лежит ниже, чем дно зоны проводимости (Рис. 4.1в). Так, с помощью фотоэлектронной спектроскопии экспериментально было показано, что отрицательное сродство реализуется на гидrogenизированных поверхностях алмаза (100) и (111) [248,249], а также на атомарно-чистой поверхности (100) [250]. В силу отсутствия потенциального барьера, электроны, находящиеся в зоне проводимости алмаза, потенциально могут быть

эмитированы с поверхности, обладающей отрицательным сродством, при приложении сколь угодно малого напряжения. Однако на практике оказывается, что концентрация электронов в зоне проводимости и электропроводность чистого алмаза недостаточны для того, чтобы обеспечить устойчивую автоэлектронную эмиссию с его поверхности. Увеличить электропроводность возможно с помощью легирования и введения дефектов в структуру алмаза. В то же время включение большого количества дефектов в тело эмиттера зачастую приводит к нарушению условий, необходимых для реализации отрицательного сродства на его поверхности, а также снижает характеристики материала эмиттера (теплопроводность, химическую инертность, механическую прочность), которые представляют особый интерес для обеспечения высокой надежности и долговечности автоэлектронных эмиттеров. Поэтому, несмотря на значительное количество опубликованных работ по автоэлектронной эмиссии из легированного [251-253] или дефектного [254-256] алмаза, плоские автокатоды на основе алмазных пленок на настоящий момент не нашли широкого применения в вакуумной электронике. Также важно отметить, что механизм эмиссии из алмазных пленок, и, в частности, роль отрицательного (или низкого положительного) электронного сродства и неалмазных включений в структуре пленки, все еще в значительной степени остаются предметом обсуждений [12,13].

Наряду с плоскими алмазными пленками, также активно исследуются алмазные эмиттеры конусообразной или пирамидальной формы, основным методом создания которых является ионное травление монокристаллических или поликристаллических алмазных пленок [257-263]. В случае алмазного острия, транспорт носителей заряда от его основания к области эмиссии на окончании может происходить в приповерхностной области, которая, как правило, содержит большое количество дефектов и обладает относительно высокой электропроводностью [261]. Одновременно с этим такой эмиттер может сохранять выдающиеся и характерные для алмаза термические и механические свойства в своем объеме и, потенциально, отрицательное или низкое положительное сродство к электрону на его вершине. В результате алмазное острие может служить эффективным и стабильным автоэлектронным эмиттером и обеспечивать достаточно высокий эмиссионный ток. Так, в работе [261] было показано, что ток из отдельного алмазного острия может достигать уровня не менее 80 мкА. Однако необходимо отметить, что для таких алмазных эмиттеров в литературе отсутствуют указания на исследования эффектов, которые характерны для полупроводниковых эмиттеров, например, чувствительности автоэлектронной эмиссии к нагреву или освещению [264-270]. Более того, также нет данных о проведении систематического изучения модификации свойств

поверхности алмазного острия в процессе автоэлектронной эмиссии, что также является характерным явлением, наблюдаемым при исследовании полупроводниковых эмиттеров.

В данной главе представлены результаты изучения автоэлектронной эмиссии из алмазных иглоподобных кристаллитов микронных размеров. Первый параграф посвящен исследованию механизмов автоэлектронной эмиссии и электропроводности таких алмазных микроигл. Во втором параграфе представлены результаты исследования структурной модификации игл, происходящей в процессе автоэлектронной эмиссии при высоком токе. В третьем параграфе рассмотрено влияние оптического излучения на автоэлектронную эмиссию из таких алмазных катодов. Результаты, представленные в данной главе, опубликованы в работах [A25-A32, A40] из списка публикаций по теме диссертации.

§4.1. Автоэлектронная эмиссия из алмазных кристаллитов иглоподобной формы

4.1.1. Получение и свойства алмазных микроигл

Методика получения алмазных кристаллитов иглоподобной формы состояла из двух этапов. На первом этапе изготавливались поликристаллические алмазные пленки методом плазмохимического осаждения из газовой смеси водорода и метана, активированной разрядом постоянного тока. Осаждение производилось на кремниевые подложки. Полученные пленки содержали алмазные кристаллиты микронного размера, окруженные нанокристаллическим алмазом и разупорядоченным углеродом. На втором этапе такие пленки подвергались окислению в воздушной атмосфере при температуре порядка 600°C в течение нескольких часов. В результате окисления происходило селективное удаление менее упорядоченной нанокристаллической компоненты пленок. Оставшаяся после этой процедуры часть материала пленки представляла собой совокупность микрокристаллитов алмаза. При выполнении ряда условий эти кристаллиты могли быть изолированы друг от друга и имели форму, близкую к правильной прямоугольной пирамиде, вершина которой до отделения находилась на подложке, а основание совпадало с поверхностью пленки. Подробное описание данной методики приведено в работах [271,272]. Иглы имели монокристаллическую структуру с осью перпендикулярной грани (100) алмаза, что было подтверждено методами электронной дифракции [273]. Характерная толщина игл, исследованных в данной работе, составляла 1 – 2 мкм, а длина находилась в диапазоне 30 – 120 мкм. Для изучения автоэмиссионных свойств алмазная игла закреплялась на массивном держателе, в качестве которого, например, использовалась заостренная

вольфрамовая проволока с диаметром 125 мкм или 250 мкм. Электрический и механический контакт между алмазной иглой и держателем формировался при помощи методики осаждения материалов под действием сфокусированного ионного пучка (Focused Ion Beam-Induced Deposition – FIBID). В качестве осаждаемых материалов использовались платина или вольфрам. Типичные РЭМ-изображения закрепленных алмазных игл представлены на Рис. 4.2а, б.

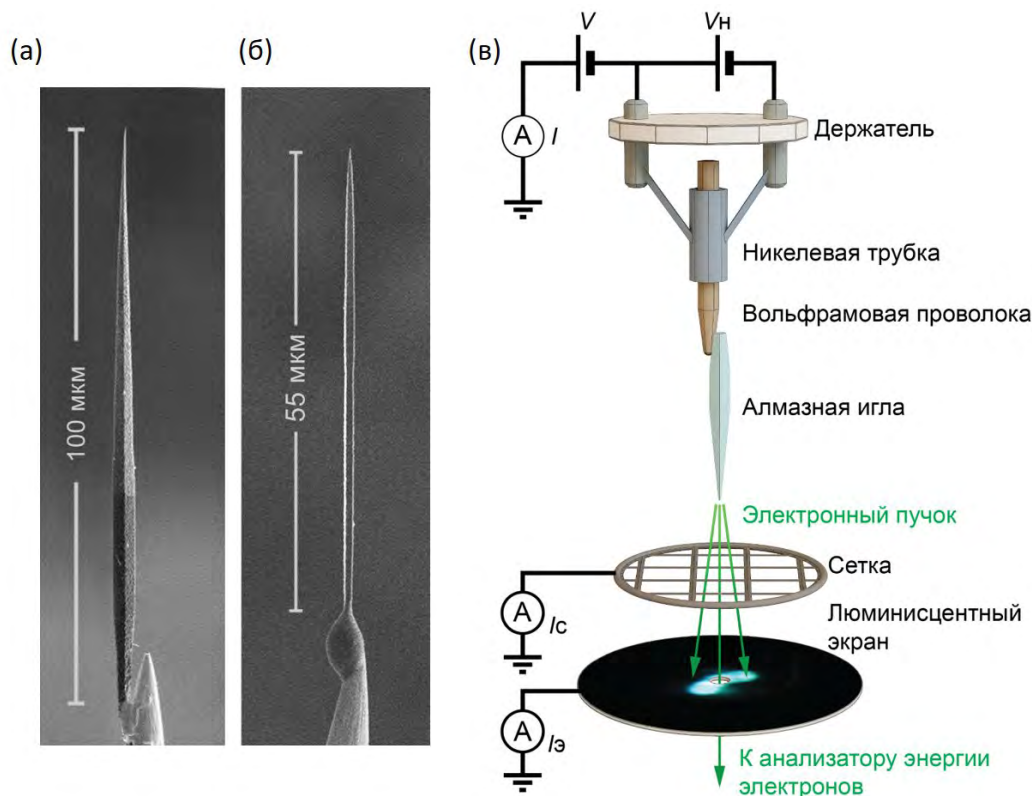


Рис. 4.2. (а, б) РЭМ-изображения образцов АИ-№1 и АИ-№2 алмазных игл, закрепленных на вольфрамовых держателях. Иглы АИ-№1 и АИ-№2 имели длину 100 мкм и 55 мкм, и толщину (в наиболее широкой части) 3 мкм и 0,85 мкм соответственно. Диаметр окончания для обоих образцов составлял менее 50 нм. (в) Схема измерений автоэмиссионных свойств алмазных игл.

4.1.2. Вольтамперные характеристики и энергетические спектры

Исследования автоэмиссионных свойств алмазных микроигл проводились при комнатной температуре и давлении остаточных газов в камере около 5×10^{-10} Торр с использованием сверхвысоковакуумной установки, оснащенной полусферическим анализатором энергии электронов. Вольфрамовая проволока с алмазной иглой закреплялась внутри никелевой трубки, приваренной с помощью двух танталовых проволок к контактам керамического держателя, как показано на Рис. 4.2в. Прикладывая между контактами держателя постоянное напряжение V_n порядка нескольких вольт, можно было

производить нагрев никелевой трубки протекающим током I_n и, таким образом, контролировать температуру образца T . Для определения абсолютных значений температуры предварительно проводилась калибровка и определение зависимости $T(I_n)$ с помощью термопары, прикрепленной к никелевой трубке. Для исследования автоэлектронной эмиссии прикладывалось постоянное высокое напряжение V между контактом держателя и вытягивающей сеткой, установленной на расстоянии 2 мм от вершины алмазной иглы и перпендикулярно ее оси. Полный автоэмиссионный ток I измерялся с помощью пикоамперметра со стороны катода. Электроны, эмитированные из окончания иглы, проходили через сетку и формировали автоэмиссионную картину на люминофорном экране, расположенном на расстоянии 2 см от сетки. Часть эмитированных электронов проходила через зондовое отверстие в экране диаметром 1 мм и улавливалась полусферическим анализатором энергий электронов, с помощью которого производилось измерение энергетического спектра $j(\varepsilon)$. В данном разделе на Рис. 4.3 - 4.6 представлены результаты, полученные с помощью данной методики, для двух образцов алмазных игл, обозначенных АИ-№1 и АИ-№2, РЭМ-изображения которых показаны на Рис. 4.2а. Аналогичные измерения проводились для более чем десяти различных алмазных игл, которые в целом демонстрировали качественно одинаковые автоэмиссионные характеристики.

Перед измерением автоэмиссионных свойств алмазные иглы выдерживались при температуре 900 К в течение 30 с для удаления с их поверхности молекул адсорбата. После прогрева, автоэмиссионные свойства игл, как правило, были стабильны и воспроизводимы. Результаты исследования вольтамперных характеристик и стабильности тока для образца АИ-№1 представлены на Рис. 4.3. Порог эмиссии составлял около 200 В при уровне тока 1 пА. Уровень тока 10 нА достигался при напряжении 1250 В. Во всем исследуемом диапазоне токов эмиссия была достаточно стабильна во времени (Рис. 4.3г). Автоэмиссионная картина, наблюдаемая на люминофорном экране, типично состояла из нескольких ярких пятен, как показано на вставке на Рис. 4.3б. В координатах Фаулера-Нордгейма вольтамперная кривая для алмазных игл имела нелинейный вид. Можно выделить три характерных области напряжений. При низких напряжениях (область I) наблюдался линейный ход вольтамперной кривой. При увеличении напряжения (область II) кривая отклонялась от линейной зависимости в область меньших значений тока, то есть наблюдался так называемый эффект «насыщения» автоэмиссионного тока. Наконец, при высоких напряжениях (область III) насыщение сменялось быстрым ростом уровня тока.

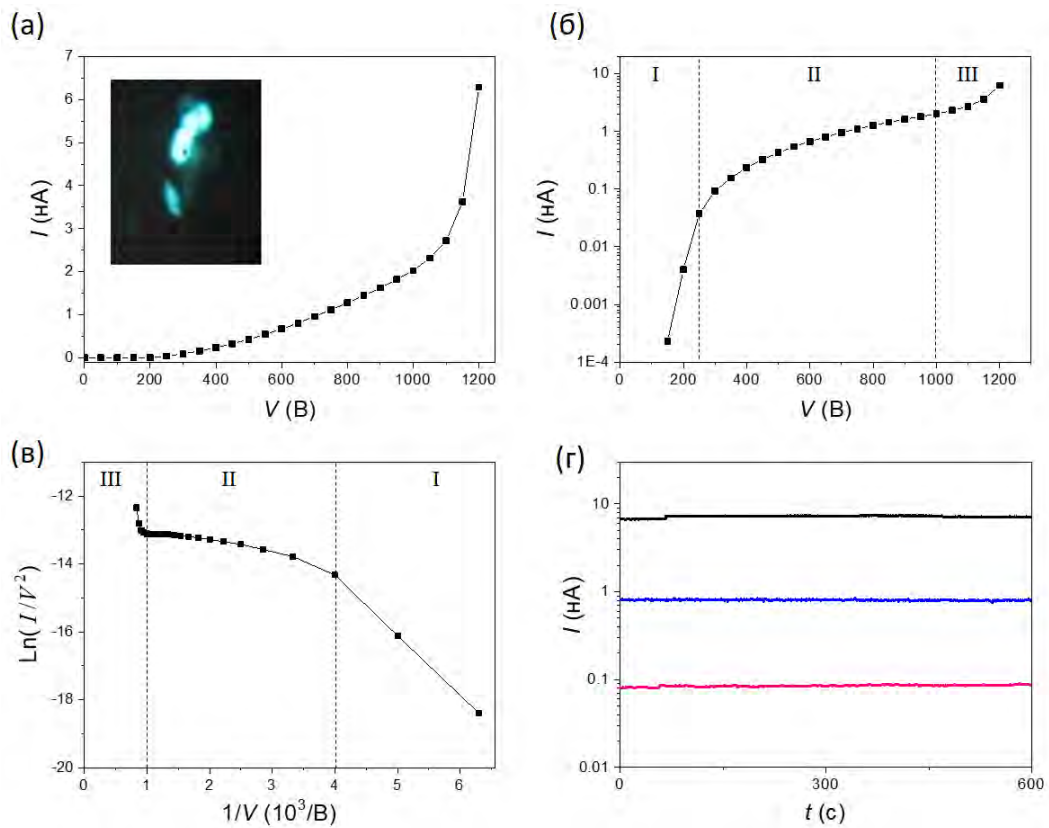


Рис. 4.3. Результаты исследования вольтамперных характеристик для образца АИ-№1 при комнатной температуре. (а, б) Вольтамперная характеристика в линейном и логарифмическом масштабе по оси ординат соответственно. На вставке в (а) показана автоэмиссионная картина, полученная при уровне тока 5 нА. (в) Вольтамперная характеристика в координатах Фаулера-Нордгейма. (г) Зависимость автоэмиссионного тока от времени для трех различных уровней тока 0,1, 1 и 10 нА.

Вместе с измерением полного тока также проводилось измерение энергетических спектров эмитированных электронов $j(\varepsilon)$ в зависимости от прикладываемого напряжения. Типично энергетический спектр для алмазных игл состоял из одного пика, смещенного относительно уровня Ферми катода в область меньших энергий. Расстояние между положением пика и уровнем Ферми определяется падением напряжения V_R , возникающим в алмазной игле из-за ее высокого электрического сопротивления R . На Рис. 4.4а представлен типичный энергетический спектр для образца АИ-№1, полученный при уровне тока 1 нА. Падение напряжения в данном случае составляло $V_R \approx 192$ В. Полученная в результате измерения серии спектров зависимость $V_R(V)$ имела вид близкий к линейному, как показано на Рис. 4.4б. Зависимость автоэмиссионного тока от падения напряжения $I(V_R)$ представлена на Рис. 4.4в. Данная зависимость характеризует электронный транспорт через алмазную иглу. Видно, что при низких V_R зависимость близка к линейной, то есть следует закону Ома. При увеличении V_R наблюдается отклонение в сторону больших токов, что свидетельствует об изменении механизма электропроводности.

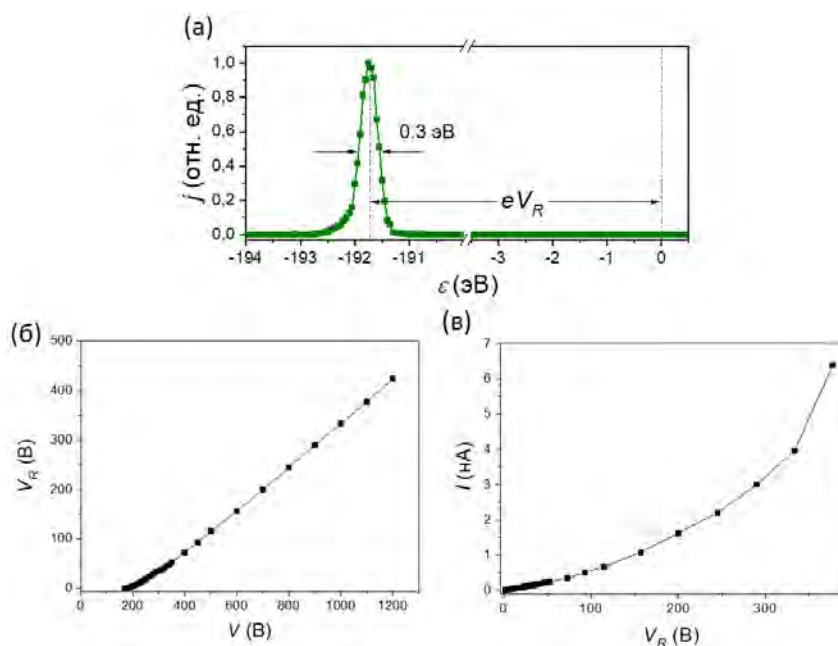


Рис. 4.4. Результаты исследования энергетических спектров эмитированных электронов для образца АИ-№1 при комнатной температуре. (а) Спектр, полученный при уровне тока 1 нА. Ширина пика на полувысоте составляет 0,3 эВ. Положение пика определяет падение напряжения V_R внутри иглы. (б) Зависимость падения напряжения V_R от прикладываемого напряжения V . (в) Зависимость автоэмиссионного тока от падения напряжения V_R .

Автоэмиссионные свойства алмазных игл были также исследованы в зависимости от температуры. Было обнаружено, что ток эмиссии увеличивается на два порядка в результате нагрева алмазных игл от 300 до 900 К, как это показано на Рис. 4.5 а. Во время измерения каждой вольтамперной характеристики температура образца поддерживалась постоянной. Следует отметить, что после данной серии измерений в вольтамперной характеристике образца наблюдались необратимые изменения, состоящие в заметном увеличении уровня тока в области насыщения (Рис. 4.5 б).

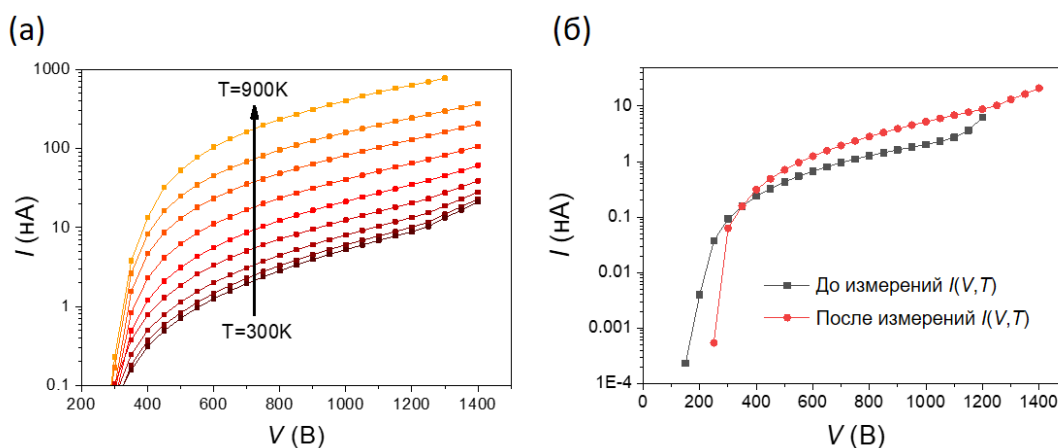


Рис. 4.5. (а) Серия вольтамперных характеристик образца АИ-№1 при различных температурах в диапазоне от 300 до 900 К. (б) Вольтамперные характеристики образца АИ-№1 при 300 К, полученные до и после измерений $I(V, T)$, представленных на панели (а).

На Рис. 4.6 приведено сравнение автоэмиссионных характеристик для образцов АИ-№1 и АИ-№2. Для обоих образцов зависимость тока от температуры (Рис. 4.6а) хорошо следовала закону Аррениуса $I \sim \exp(-E_a/k_B T)$, где E_a – энергия активации, k_B – постоянная Больцмана. В области насыщения при напряжении 700 В значения энергии активации составили 0,18 и 0,26 эВ для образцов АИ-№1 и АИ-№2 соответственно. С увеличением напряжения в области насыщения наблюдалось снижение энергии активации, которое составляло около 0,01 эВ.

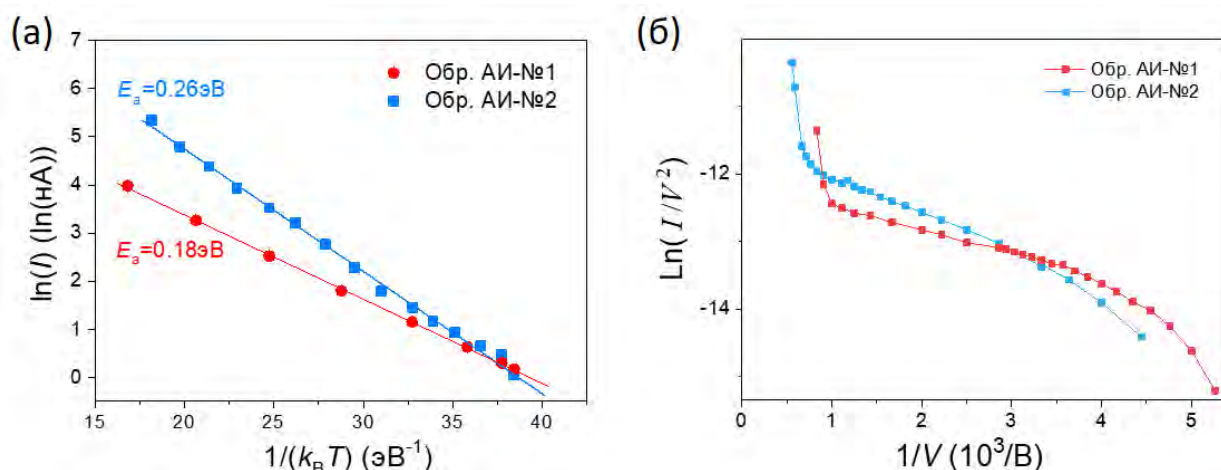


Рис. 4.6. (а) Зависимости $\ln(I)$ от $(k_B T)^{-1}$ и их линейная аппроксимация для образцов АИ-№1 и АИ-№2 при напряжении 700 В. (б) Вольтамперные характеристики для образцов АИ-№1 и АИ-№2 в координатах Фаулера-Нордгейма.

Для сравнения свойств эмиттеров на основе алмаза и других полупроводниковых материалов по той же методике были также проведены исследования автоэлектронной эмиссии из конусообразных эмиттеров на основе кремния р-типа, полученных методом ионного травления кремниевой пластины, как подробно описано в работе [274]. Диаметр основания и высота эмиттеров составляли около 4 мкм, а радиус окончания около 30 нм. Для исследования автоэмиссионных свойств использовался анод в виде вольфрамового острья, который располагался на расстоянии 20 мкм от вершины кремниевого эмиттера (Рис. 4.7а). Типичные вольтамперные характеристики представлены на Рис. 4.7б. Видно, что кремниевые эмиттеры демонстрируют нелинейный вид вольтамперной характеристики в координатах Фаулера-Нордгейма (Рис. 4.7б, красная кривая). А именно, как и в случае с алмазными иглами (см. Рис. 4.2в), наблюдаются три области напряжения с различным поведением тока, включая область насыщения (область II на рисунке Рис. 4.7б). В данной области автоэмиссионный ток был также чувствителен к температуре и к внешнему освещению. Для сравнения поверхность нескольких эмиттеров была предварительно обработана сфокусированным пучком ионов галлия для увеличения поверхностной проводимости. Использовались следующие параметры ионного пучка: ток 62 пА, энергия

20 кэВ, время экспозиции 2 с. Вследствие обработки эффекты насыщения и чувствительности к освещению полностью подавлялись, и вольтамперная характеристика приобретала линейный вид (Рис. 4.7б, зеленая кривая).

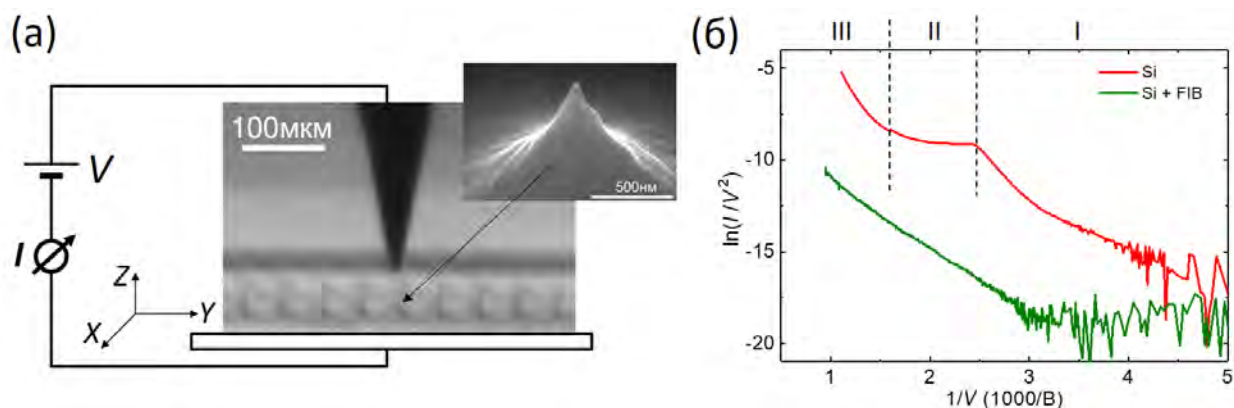


Рис. 4.7. (а) Оптическое изображение вольфрамового анода, расположенного над массивом кремниевых конусообразных эмиттеров. Также показана схема измерений и типичное РЭМ-изображение кремниевого эмиттера. (б) Вольтамперные характеристики необработанного кремниевого эмиттера (красная линия) и эмиттера, обработанного сфокусированным ионным пучком (зеленая линия), в координатах Фаулера-Нордгейма.

4.1.3. Механизмы автоэлектронной эмиссии и электропроводности

В данном разделе обсуждаются возможные механизмы автоэлектронной эмиссии и электропроводности алмазных микроигл на основе анализа экспериментальных зависимостей, представленных в предыдущем разделе. Анализ зависимостей автоэмиссионного тока от падения напряжения показывает, что характерное электрическое сопротивление R исследуемых алмазных игл лежит в диапазоне от 10^{11} до 10^{13} Ом. Оценка удельного сопротивления согласно приближенной формуле для сопротивления усеченного конуса [275] $R = (\rho L)/(\pi ab)$ (L – длина конуса, a , b – радиусы оснований) дает величину $\rho = 10^3$ - 10^5 Ом·м. Данное значение существенно ниже удельного сопротивления монокристаллического алмаза, которое может превышать 10^{14} Ом·м [276]. Одним из объяснений относительно высокой электропроводности алмазных игл может служить их легирование в процессе синтеза. Возможными легирующими примесями являются кремний, диффундирующий из материала подложки, и азот, поступающий из газовой среды. Наличие включений азота и кремния в алмазных иглах было подтверждено экспериментами по фото- и катодолюминесценции [277], в то время как наличие других легирующих примесей является маловероятным из-за условий эксперимента, а также исходя из независимых измерений с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Однако энергетические уровни электрически активных дефектов, связанных с примесями азота и кремния [278], расположены на расстоянии более 1 эВ

относительно зоны проводимости алмаза, что значительно превышает полученные оценки энергии активации $E_a \approx 0,2 - 0,3$ эВ. Поэтому наиболее вероятной причиной относительно высокой электропроводности исследуемых игл является наличие дефектов другого типа в кристаллической решетке, в том числе, дефектов, не связанных с примесями.

ПЭМ-исследования показывают, что в своем объеме исследуемые иглы имеют почти совершенную структуру монокристаллического алмаза. Различные дефекты (плоскости двойникования, дефекты упаковки и др.) в основном сосредоточены в приповерхностной области и не распространяются в сердцевину кристаллита [273]. Более того, поверхностный слой игл может содержать определенное количество неалмазного (графитоподобного) разупорядоченного углерода с высоким содержанием sp^2 -гибридизованных атомов. Так как исследуемые иглы были получены в результате селективного окисления неалмазной компоненты, содержащейся в исходных алмазных пленках, то некоторое остаточное количество sp^2 -углерода может оставаться на поверхности кристаллитов. Также необходимо отметить, что определенное количество sp^2 -углерода практически неизбежно присутствует на поверхности образцов алмаза, полученных методом осаждения из газовой фазы, независимо от конкретных условий получения или способа обработки [279,280].

Наличие sp^2 -гибридизованных атомов углерода в приповерхностном слое алмаза также может быть обусловлено процессами, происходящими во время автоэмиссионного эксперимента. В частности, об этом могут свидетельствовать необратимые изменения в автоэмиссионных характеристиках (уменьшение сопротивления, снижение эффекта насыщения тока и др.), происходящие в результате измерений при высокой температуре и высоком токе (см. Рис. 4.5б). Аналогичные необратимые изменения также наблюдались, например, для автоэлектронных эмиттеров на основе кремния и карбида кремния [264,265,268,269], и были объяснены образованием на их поверхности «проводящего слоя» в результате воздействия высоких температур и высоких полей, которые приводят к диффузии примесей и дефектов, или сегрегации углерода на поверхности (в случае карбида кремния). Наличие дефектов на поверхности также может приводить к инициации пробоя [264,281,282], созданию новых дефектов и соответствующему увеличению электропроводности проводящего слоя. Проведенные измерения показывают, что падение напряжения внутри алмазной иглы может составлять значительную величину. Для некоторых образцов наблюдаемое падение напряжения превышало 1000 В. При этом зависимость падения напряжения V_R от координаты вдоль оси иглы z является нелинейной функцией и быстро увеличивается к вершине иглы, так как распределение электрического сопротивления вдоль оси $R(z)$ обратно пропорционально площади поперечного сечения. Поэтому падение напряжения происходит преимущественно в области вблизи вершины на

расстоянии порядка нескольких микрометров. В результате электрическое поле вблизи вершины может достигать величины необходимой для инициации поверхностного пробоя, при котором происходит необратимая структурная трансформация приповерхностного слоя. В частности, в области пробоя происходит увеличение содержания sp^2 -углерода и соответствующее увеличение электропроводности [283]. В экспериментах с алмазными иглами такого рода пробой проявлялись в виде скачкообразного увеличения тока, после которого наблюдалось необратимое изменение вольтамперной кривой, снижение эффекта насыщения, а также уменьшение общего падения напряжения. Более того, как будет показано в следующем параграфе, при относительно высоком автоэмиссионном токе, порядка нескольких микроампер, может происходить нагрев окончания иглы до температуры выше 2000 К, который приводит к термической аморфизации и графитизации поверхностного алмазного слоя.

Таким образом, относительно высокая электропроводность алмазных игл связана с наличием структурных дефектов в приповерхностном слое, которые преимущественно образованы sp^2 -гибридованными атомами углерода. Такие « sp^2 -дефекты» определяют положение уровня Ферми на поверхности алмаза [279,280] и механизм электропроводности вдоль иглы. Для определения конкретного механизма электропроводности был проведен анализ зависимости тока от падения напряжения $I(V_R)$. Следуя работе [270], в которой проводился анализ аналогичных данных, полученных для эмиттеров на основе нанопроволок из карбида кремния, были рассмотрены три вероятных механизма электропроводности: механизм Пула-Френкеля (ПФ) [284], прыжковый механизм с переменной длиной прыжка (ПМ) [285] и механизм, связанный с токами, ограниченными пространственным зарядом (ТОПЗ) [286]. Также рассматривался механизм электропроводности, обусловленный возможным наличием барьера Шоттки [287] (БШ) в области контакта иглы и металлического держателя. Аналитические формулы для каждого механизма и соответствующие аппроксимации экспериментальных зависимостей $I(V_R)$ приведены на Рис. 4.8. Наилучшее соответствие с экспериментом было получено в случае механизма Пула-Френкеля, который заключается в создании носителей заряда путем ионизации примесных уровней (ловушек) в сильном электрическом поле. В данном случае роль примесных уровней могли играть электронные состояния, связанные с sp^2 -дефектами.

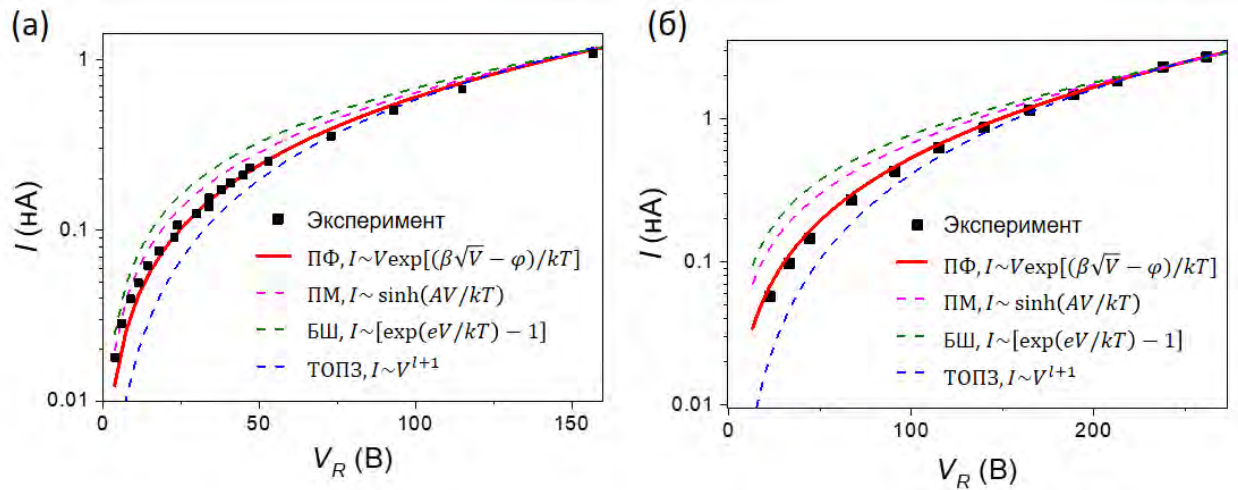


Рис. 4.8. (а, б) Зависимость автоэмиссионного тока от падения напряжения для образцов АИ-№1 и АИ-№2 соответственно. Аппроксимация экспериментальных данных с помощью различных моделей: Пула-Френкеля (ПФ), прыжкового механизма (ПМ), барьера Шоттки (БШ) и проводимости, ограниченной пространственным зарядом (ТОПЗ).

Зависимость тока от напряжения V , приложенного к образцу полупроводника, для механизма Пула-Френкеля описывается формулой [284]

$$I(V) \sim V \exp\left(\frac{\beta_{\text{ПФ}} \sqrt{V} - \varphi_{\text{ПФ}}}{k_B T}\right), \quad (4.1)$$

где $\varphi_{\text{ПФ}}$ – высота потенциального барьера ловушки, $\beta_{\text{ПФ}}$ – коэффициент, характеризующий понижение барьера за счет электрического поля, который определяется формулой

$$\beta_{\text{ПФ}} = \sqrt{\frac{e^3}{\pi \epsilon_0 \epsilon d}}, \quad (4.2)$$

где e – элементарный заряд, ϵ_0 – электрическая постоянная, ϵ – диэлектрическая проницаемость и d – толщина образца.

Согласно формуле (4.1) зависимость тока от падения напряжения в случае проводимости по механизму Пула-Френкеля должна быть линейна в координатах $\ln(I/V_R) - V_R^{1/2}$. На Рис. 4.9 видно, что в данных координатах экспериментальная кривая для алмазной иглы имеет четыре характерных участка. При низких падениях напряжения (область I) величина $\ln(I/V_R)$ практически не зависит от V_R , так как $I \sim V_R$, то есть выполняется закон Ома. При средних значениях V_R (область III) реализуется механизм Пула-Френкеля и кривая следует линейной зависимости с постоянным наклоном $S = 0,09 \text{ В}^{-1/2}$. В промежуточной области II наблюдается переход между двумя механизмами электропроводности. Наконец, при высоких V_R (область IV) наблюдается резкий рост тока.

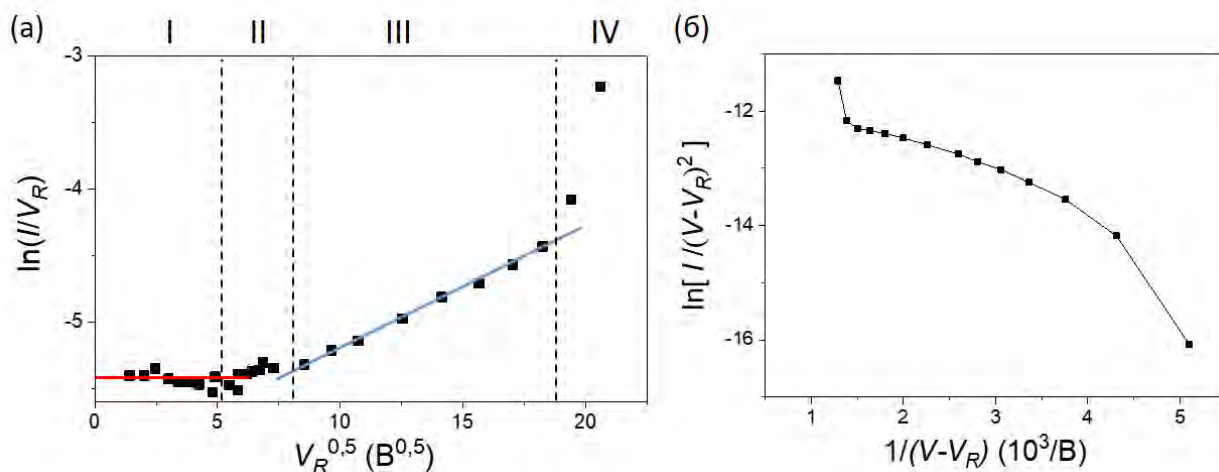


Рис. 4.9. (а) Зависимость $\ln(I/V_R)$ от $V_R^{1/2}$ для образца алмазной иглы АИ-№1. (б) Вольтамперная характеристика образца АИ-№1 в координатах Фаулера-Нордгейма, построенная с использованием эффективного напряжения $V_{эф} = V - V_R$, учитывающего падение напряжения в игле.

Таким образом, в зависимости от величины падения напряжения механизм электропроводности в алмазной игле качественно изменяется, что хорошо согласуется с общими представлениями о действии сильного электрического поля на электропроводность полупроводников [284] (Рис. 4.10). В частности, считается, что механизм Пула-Френкеля типично реализуется при напряженности поля выше $5 \cdot 10^3$ В/см. Из Рис. 4.9а следует, что для алмазной иглы падение напряжения в начале области II составляет порядка 50 В и средняя напряженность поля для данного образца, который имел длину около 100 мкм, может быть грубо оценена как $50 \text{ В}/100 \text{ мкм} = 5 \cdot 10^3$ В/см, что совпадает с приведенным выше характерным значением. Резкий рост тока в области IV согласно Рис. 4.10 можно объяснить процессами ударной ионизации, при которых энергия электронов в зоне проводимости становится достаточной для ионизации атомов решетки и создания пары электрон-дырка. Вновь созданные таким образом электроны также набирают энергию в электрическом поле и участвуют в ионизации и т.д. В результате наблюдается резкий рост количества носителей и соответствующий рост уровня тока в образце.

Предложенный механизм электропроводности для алмазных игл хорошо согласуется с результатами исследований поликристаллических алмазных пленок, для которых также характерен механизм Пула-Френкеля [288-290]. В работе [288] было показано, что электропроводность в таких пленках толщиной порядка 1 мкм осуществляется за счет разупорядоченного sp^2 -углерода, находящегося на границах алмазных кристаллитов. Также, как и в случае алмазных игл, при низких напряжениях вольтамперная характеристика следовала закону Ома, тогда как при высоких напряжениях

наблюдался быстрый нелинейный рост тока, который был объяснен авторами механизмом Пула-Френкеля.

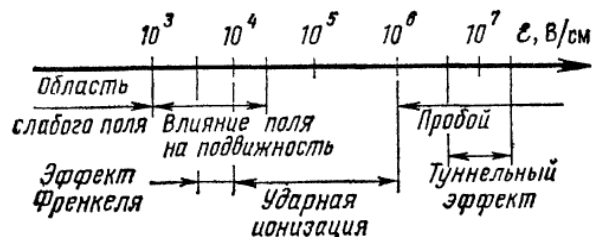


Рис. 4.10. Различные проявления действия сильного электрического поля на электропроводность полупроводников [284].

Согласно формуле (4.1), наклон вольтамперной характеристики, построенной в координатах $\ln(I/V_R) - V_R^{1/2}$, определяется выражением $S = \beta_{\text{пф}}/k_B T$. Аппроксимация экспериментальных данных линейной зависимостью в области II (см. Рис. 4.9а) приводит к значениям $S = 0,09 \text{ В}^{-1/2}$ и $S = 0,125 \text{ В}^{-1/2}$ для образцов АИ-№1 и АИ-№2 соответственно. Считая параметр d в формуле (4.2) равным длине иглы, из полученных значений наклона были вычислены значения диэлектрической проницаемости, которые составили $\epsilon = 9,6$ и $\epsilon = 9,2$ для образцов АИ-№1 и АИ-№2 соответственно. Близость полученных значений для двух алмазных игл различных размеров подтверждает адекватность проведенного анализа и указывает на то, что электрические характеристики игл, полученных и исследованных в одинаковых условиях, существенно не различаются. Однако абсолютные значения диэлектрической проницаемости заметно превышают значения, характерные для монокристаллического алмаза, которое составляет $\epsilon = 5,7$ [247]. Данное расхождение может быть связано с различными причинами. Во-первых, соотношение (4.1), впервые предложенное Я.И. Френкелем [291], предполагает ряд упрощений (оно получено в одномерном приближении, не учитывает статистику носителей заряда и др.), и поэтому в общем случае неприменимо для количественного анализа экспериментальных данных [292]. Во-вторых, электропроводность в алмазных иглах в основном происходит в приповерхностном слое, в котором значение диэлектрической проницаемости может значительно отличаться от его величины в объеме. В-третьих, как было указано выше, электрическое поле распределено неравномерно внутри иглы за счет ее сужающейся геометрической формы, что необходимо учитывать при анализе. Учет всех перечисленных факторов и количественный анализ экспериментальных данных представляет собой достаточно сложную задачу, решение которой затрудняет большое количество неизвестных параметров, включая точную форму иглы, в частности, структуру ее окончания, а также

электронные свойства поверхности, которые, как было указано выше, могут изменяться в процессе эксперимента.

Еще более сложной задачей является количественный анализ зависимости автоэмиссионного тока от приложенного напряжения. Как было показано выше, кривая $I(V)$ имеет нелинейную форму (Рис. 4.2в) и качественно отличается от зависимости, наблюдаемой для металлических эмиттеров, для которых характерен линейный вид в координатах Фаулера-Нордгейма. Нелинейность вольтамперной кривой может быть связана с высоким значением падения напряжения внутри иглы V_R , которое может составлять более 30% от величины напряжения V , прикладываемого между анодом и катодом. На Рис. 4.9б представлена вольтамперная характеристика образца АИ-№1 в координатах Фаулера-Нордгейма с использованием эффективного напряжения $V_{эф} = V - V_R$, то есть разности потенциалов между окончанием иглы и анодом. Видно, что высокая нелинейность кривой сохраняется, и замена на эффективное напряжение не приводит к ожидаемому «спрямлению» вольтамперной характеристики. Это означает, что наблюдаемая нелинейность и, в частности, эффект насыщения тока связаны с тем, что некоторые параметры системы, определяющие ток эмиссии, изменяются с приложенным напряжением. А именно, от напряжения могут зависеть коэффициент усиления поля, работа выхода и площадь эмиссии. Также на ток может влиять локальное изменение температуры эмиттера вследствие эффектов Джоуля и Ноттингема. Определение перечисленных параметров и нахождение автоэмиссионного тока является чрезвычайно сложной задачей, которая включает совместное решение задачи электропроводности внутри иглы и распределения электрического поля вблизи поверхности иглы в вакууме. Впервые, теория, объясняющая на качественном уровне эффект насыщения в полупроводниках, была разработана в работе Л.М. Баскина и соавторов [293]. Однако до настоящего времени количественного сопоставления теории и эксперимента для эмиттеров на основе полупроводниковых материалов практически не проводилось. Например, в недавней работе [294], была проведена попытка такого сравнения для кремниевого эмиттера, свойства которого были аналогичны свойствам кремниевых эмиттеров, представленных на Рис. 4.7. В работе [294] электронные характеристики материала эмиттера и его геометрия были известны с высокой точностью. Тем не менее для объяснения степени насыщения тока авторам приходилось использовать ряд феноменологических параметров, таких как скорость поверхностной генерации носителей и величина локальной температуры эмиттера, которые сильно влияли на результаты численного моделирования.

Исходя из существующей теории автоэлектронной эмиссии из полупроводников, можно дать следующее качественное объяснение наблюдаемому нелинейному поведению вольтамперной характеристики в координатах Фаулера-Нордгейма для алмазных игл (см. Рис. 4.2в). При низких напряжениях и токах (область I, Рис. 4.2в) падение напряжения внутри иглы незначительно и эмиссия электронов происходит из зоны проводимости, аналогично случаю эмиссии из металлов, и поэтому вольтамперная характеристика имеет линейный вид. При увеличении напряжения (область II) происходит проникновение электрического поля внутрь эмиттера, вызванное падением напряжения в игле, возникающим за счет протекания тока. Глубина проникновения поля увеличивается с напряжением, что приводит к снижению эффективного коэффициента усиления поля и насыщению автоэмиссионного тока. При высоких напряжениях (область III) наблюдается резкий рост тока, который, как было указано выше, можно объяснить процессами ударной ионизации, в результате которых увеличивается электропроводность иглы и снижается проникновение поля.

§4.2. Графитизация поверхности алмаза в процессе автоэлектронной эмиссии

В предыдущем параграфе было показано, что в процессе автоэлектронной эмиссии из алмазных микроигл при высоком токе и высокой температуре происходит уменьшение их сопротивления, снижение эффекта насыщения тока и другие эффекты, свидетельствующие об увеличении электропроводности поверхностного слоя иглы. В данном параграфе показано, что при достижении определенного уровня тока может происходить значительный нагрев окончания иглы, который приводит к термической аморфизации и графитизации поверхностного алмазного слоя. При проведении данных исследований изготовление образцов и измерение их автоэмиссионных свойств осуществлялось по методикам, описанным в предыдущем параграфе. В начале автоэмиссионного эксперимента проводилась «тренировка» образцов эмиттеров, которая заключалась в циклическом изменении напряжения и измерении соответствующих вольтамперных характеристик. Максимальный ток эмиссии постепенно увеличивался в каждом последующем цикле напряжения до достижения требуемого значения.

Исследование энергетических спектров эмитированных электронов показали, что за счет эффекта Джоуля, температура в области эмиссии существенно возрастает при достижении тока автоэлектронной эмиссии порядка 1 мкА. На Рис. 4.11б приведен типичный пример серии спектров, полученных при различном значении тока из образца алмазной иглы, РЭМ-изображение которой показано на Рис. 4.11а. На Рис. 4.11б также

представлены результаты аппроксимации спектров с помощью стандартной формулы для автоэлектронной эмиссии из металлов (формула (1.6)), из которой определялась локальная температура T в области эмиссии. Было установлено, что при токе до 10 нА температура близка к комнатной, $T = 300$ К, то есть в этом случае не происходит заметного нагрева эмиттера. Однако уже при 100 нА температура значительно возрастает и достигает значения 2480 К при уровне тока 5 мкА. При этом спектр смещается в сторону более низких энергий с увеличением тока, что связано с увеличением падения напряжения V_R внутри эмиттера.

На Рис. 4.11в представлены зависимости температуры и падения напряжения от времени при постоянном уровне тока 5 мкА. Видно, что в течение 10 мин температура падает ниже 2000 К, а падение напряжения уменьшается приблизительно на 40 %. Таким образом, электрическое сопротивление алмазной иглы, которое в первом приближении пропорционально V_R , уменьшается со временем при высоких уровнях тока автоэлектронной эмиссии. Поскольку интенсивность джоулевого нагрева уменьшается вместе с сопротивлением, то температура в области эмиссии также падает со временем.

Полученное значение $T \sim 2500$ К превышает температуру графитизации алмаза, которая по разным данным лежит в диапазоне 1400-2300 К [247,295]. Поэтому, при данных условиях, структура алмаза в области вершины должна трансформироваться в графит, что было подтверждено электронно-микроскопическими исследованиями, представленными ниже.

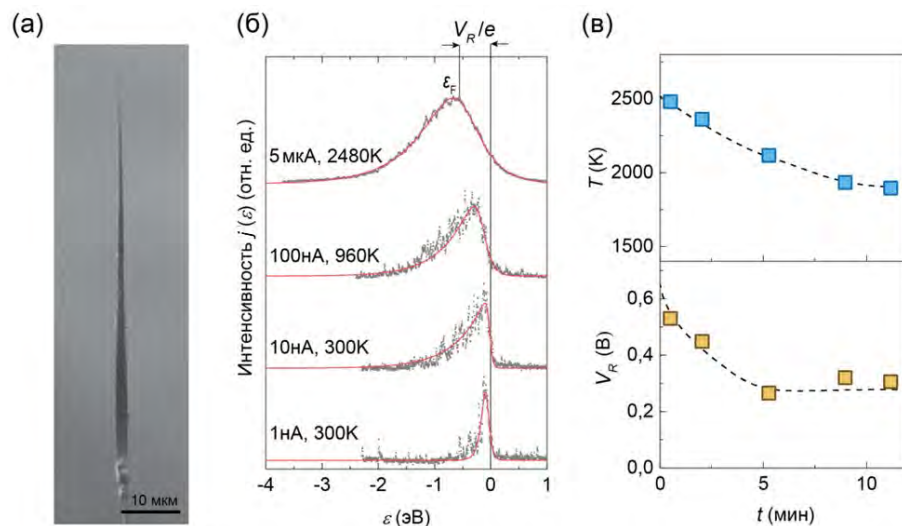


Рис. 4.11. (а) РЭМ-изображение алмазной иглы, закрепленной на заостренной вольфрамовой проволоке. (б) Энергетические спектры эмитированных электронов для алмазной микроиглы при различных уровнях автоэмиссионного тока. Каждый спектр нормирован на единицу. (в) Определенные из аппроксимации спектров зависимости температуры T и падения напряжения V_R в игле от времени при фиксированном значении эмиссионного тока 5 мкА.

На Рис. 4.12 представлены ПЭМ-изображения алмазной иглы, полученные после измерений, при которых автоэмиссионный ток удерживался на уровне 30 мкА в течение 10 мин. Видно, что в области вершины (Рис. 4.12в, д) и на боковой поверхности вблизи вершины (Рис. 4.12б) структура алмаза была трансформирована в слой аморфного углерода толщиной около 10 нм. При этом наблюдается графитизация приповерхностного слоя толщиной до 6 слоев графена. По мере удаления от вершины степень графитизации снижается, а толщина аморфного слоя уменьшается до 1–2 нм (Рис. 4.12г). Для сравнения на Рис. 4.12е, ж приведены типичные ПЭМ-изображения исходной (не графитизированной) алмазной иглы. Видно, что игла практически не содержит неалмазного углерода.

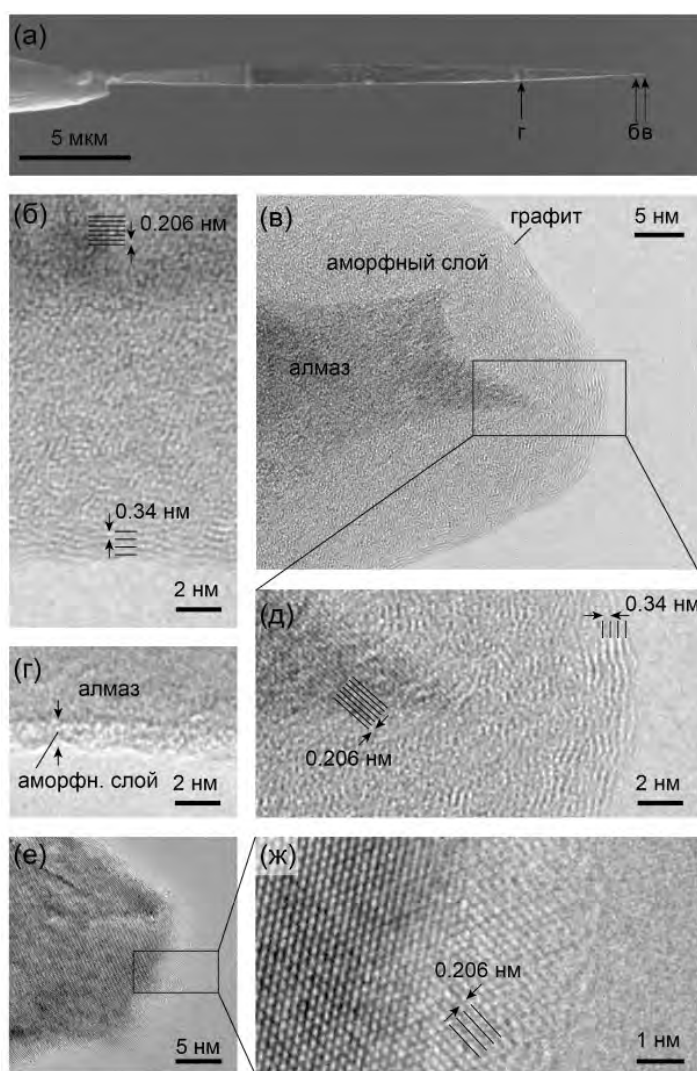


Рис. 4.12. (а) РЭМ-изображение алмазной иглы, закрепленной на заостренной вольфрамовой проволоке. (б-г) ПЭМ-изображения областей, отмеченных стрелками на панели (а). (д) Увеличенное изображение области, отмеченной в (в). (е, ж) Типичные ПЭМ-изображения одной из исходных (не графитизированной) алмазной иглы. Межслоевые расстояния 0,206 нм и 0,34 нм соответствуют плоскости (111) алмаза и плоскости (0002) графита соответственно.

Таким образом, в результате нагрева алмазной иглы в процессе автоэлектронной эмиссии происходит графитизация ее поверхностного слоя. Локальная температура, зависящая от плотности тока, а также свойств и геометрии острия, максимальна в области вершины и снижается к основанию иглы. Поэтому толщина преобразованного приповерхностного слоя быстро уменьшается по мере удаления от вершины. В целом степень графитизации определяется максимальным током эмиссии, достигнутым в эксперименте. Важно отметить, что графитизация и соответствующее увеличение рабочего тока является постепенным и контролируемым процессом, в отличие от случая эмиттеров в виде металлического острия, для которых джоулев нагрев приводит к резкому росту тока и, как следствие, к вакуумному пробою из-за явления заострения эмиттера, вызванного поверхностной миграцией под действием электрического поля. В случае алмазных игл этого не происходит, так как поверхностная миграция ковалентно связанных атомов углерода значительно слабее, чем в металле.

Для определения влияния графитизации на электронные свойства микроигл было проведено сравнение свойств серии из четырех алмазных игл (Рис. 4.13), выдержанных при различном токе. Образцы обозначены как АИ_{*i*}, где *i* – максимальный автоэмиссионный ток (в микроамперах), при котором выдерживалась игла.

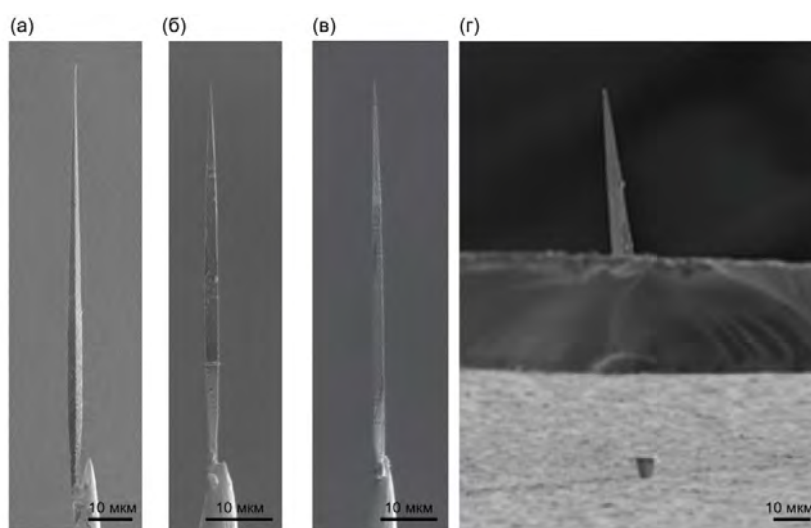


Рис. 4.13. РЭМ-изображения серии алмазных игл. (а, б, в, г) Образцы, обозначенные в тексте АИ_{0,02}, АИ₃₀, АИ₁₅₀, АИ₂₅₅ соответственно.

На Рис. 4.14а показаны вольтамперные характеристики игл 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. Нормализация напряжения проведена для наглядности при сравнении вольтамперных кривых. Для образцов АИ_{0,02}, АИ₃₀ и АИ₁₅₀ также были измерены

зависимости падения напряжения от автоэмиссионного тока (Рис. 4.14б), которые характеризуют электропроводность игл.

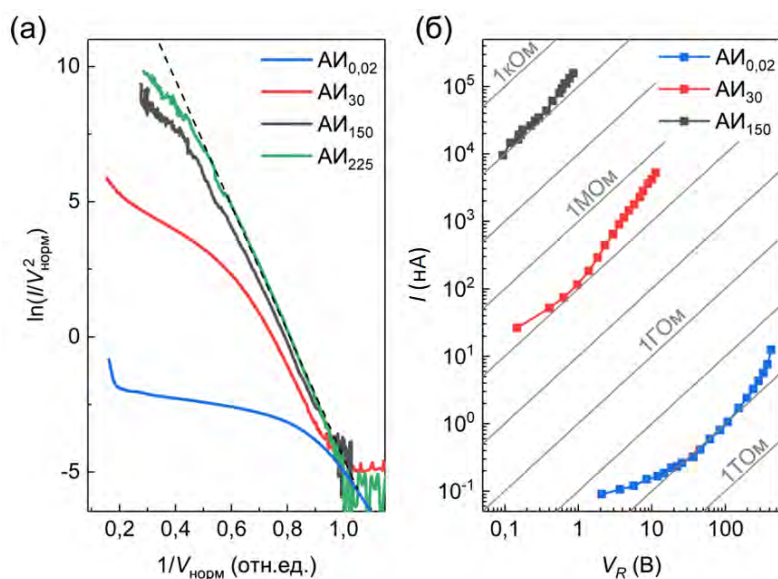


Рис. 4.14. (а) Вольтамперные характеристики серии образцов алмазных игл в координатах Фаулера-Нордгейма. Штриховая линия представляет собой линейную аппроксимацию экспериментальной кривой для образца АИ₂₂₅. (б) Зависимость автоэмиссионного тока от падения напряжения для серии образцов алмазных игл. Серые линии следуют закону Ома $I = V_R/r$, где r – кратные значения сопротивлений, отличающиеся на один порядок для соседних линий.

Вольтамперная характеристика для образца АИ_{0,02} имела нелинейный вид (синяя кривая на Рис. 4.14а), характерный для полупроводниковых эмиттеров, как это было подробно рассмотрено выше. Для образца АИ₃₀ наблюдалось гораздо менее выраженное насыщение тока и меньшее падение напряжения V_R до 10 В при токе до 5 мкА. Для образца АИ₁₅₀ падение напряжения не превышало 1 В, а отклонение вольтамперной характеристики от прямой наблюдалось только при высоких уровнях тока более 15 мкА. Таким образом, с увеличением максимального тока и, следовательно, с увеличением степени графитизации поверхности наблюдается сильное изменение проводимости иглы, и кривая электропроводности становится близкой к линейной (серые линии на Рис. 4.14б следуют закону Ома). Сопротивления данной серии игл изменялись в широком диапазоне от ~ 100 ГОм для образца АИ_{0,02} до ~ 10 КОм для образца АИ₁₅₀.

В случае образца АИ₂₂₅ алмазная игла была закреплена внутри отверстия в плоской кремниевой пластине путем создания платинового контакта с помощью методики осаждения под действием сфокусированного ионного пучка, как показано на Рис. 4.15а и Рис. 4.13г. Такой способ крепления позволял избежать разрушения контакта при больших

токах и напряжениях, как это зачастую наблюдалось для игл, закрепленных на вольфрамовых проволоках.

Измерения автоэлектронной эмиссии для данного образца проводились с использованием анода в виде вольфрамового цилиндра диаметром 150 мкм, расположенного коаксиально на расстоянии 100 мкм от вершины иглы. На Рис. 4.15а показана вольтамперная характеристика, измеренная до максимального тока 225 мкА, и соответствующая аппроксимация зависимостью Фаулера-Нордгейма. Видно, что экспериментальная кривая сильно отклоняется от теоретической зависимости только при высоком токе более 20 мкА. На Рис. 4.15б показана временная стабильность тока в различных точках вольтамперной кривой. Существенный рост флуктуаций тока наблюдается в диапазоне 100 нА – 1 мкА. Выше 1 мкА уровень шума постепенно снижался с увеличением тока. Долговременная стабильность при высоком токе на уровне 100 мкА продемонстрирована на Рис. 4.15в. Видно, что уровень тока стабилен, по крайней мере, на временах порядка 100 мин.

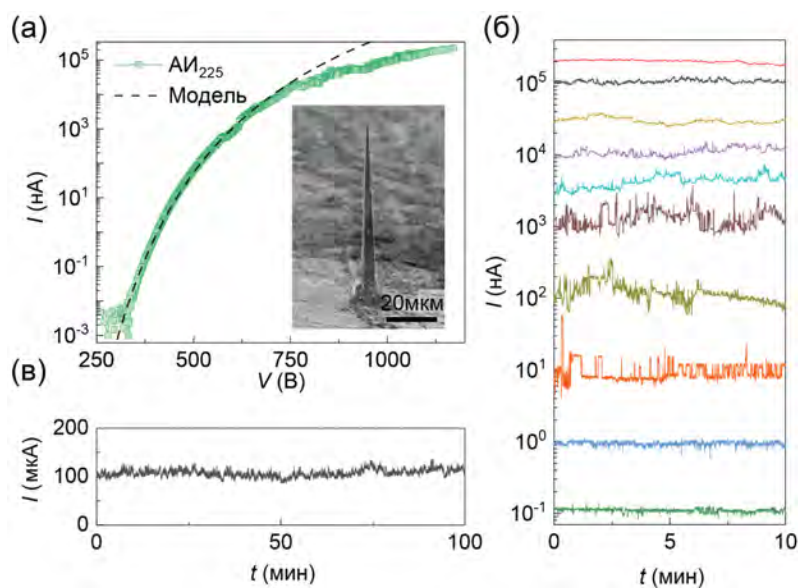


Рис. 4.15. (а) Вольтамперная характеристика для образца АИ₂₂₅ и ее аппроксимация с помощью формулы Фаулера-Нордгейма $I(V) \sim aV^2 \exp(-b/V)$. На вставке показано РЭМ-изображение данного образца. (б) Зависимость автоэмиссионного тока от времени при различных напряжениях. Красная кривая (при уровне тока порядка 200 мкА) была получена с использованием резистора номиналом 1 МОм, подключенного последовательно образцу для защиты измерительного оборудования от возможных пробоев при высоком токе. (в) Измерение стабильности эмиссии при среднем уровне тока 100 мкА в течение 100 минут.

Автоэмиссионные свойства образцов АИ₁₅₀ и АИ₂₂₅, то есть алмазных игл с высокой степенью графитизации поверхности, близки к свойствам многостенных углеродных нанотрубок. Как и в экспериментах с данными образцами, отклонение от зависимости

Фаулера-Нордгейма (т.н. «насыщение») в области высокого напряжения наблюдается и для отдельных углеродных нанотрубок [221,296]. Такое поведение обычно объясняется неметаллическим характером эмиттера (то есть эффектом проникновения поля, наличием локализованных состояний и др.) или возникновением пространственного заряда в вакуумном промежутке [6]. Флуктуации тока, представленные на Рис. 4.15б, также типичны для углеродных нанотрубок [140,297]. При малых токах порядка 1 нА эмиссия из нанотрубок с чистой поверхностью обычно достаточно стабильна [140]. Выше 10 нА ток испытывает заметные резкие скачки, связанные с модификацией структуры вершины нанотрубки на атомном масштабе, происходящей под действием высокого поля. Наконец, в области выше 1 мкА ток стабилизируется за счет сильного нагрева вследствие эффекта Джоуля, который приводит к десорбции всех слабосвязанных поверхностных молекул.

Сходство автоэмиссионных свойств алмазных игл и многостенных углеродных нанотрубок хорошо коррелирует со структурными исследованиями, представленными на Рис. 4.12. Структуру графитизированной алмазной иглы в области вершины можно рассматривать как многостенную углеродную нанотрубку с алмазной сердцевиной. С одной стороны, такая структура имеет хорошо упорядоченные графеновые слои на поверхности и, следовательно, демонстрирует качественно такие же автоэмиссионные характеристики, как и нанотрубки. С другой стороны, благодаря рекордной теплопроводности алмазный сердечник обеспечивает эффективное рассеивание джоулева тепла. Поэтому максимальный ток и стабильность эмиссии могут быть выше, чем в случае нанотрубки. Исследования автоэлектронной эмиссии в камере просвечивающего электронного микроскопа показывают, что разрушение структуры нанотрубок (резкое сокращение длины, отслоение графеновых слоев и т. д.) обычно наблюдается при токах в несколько десятков микроампер [222]. В то же время графитизированные алмазные иглы продемонстрировали стабильную работу при значительно бóльших токах, превышающих 200 мкА.

§4.3. Фотоиндуцированные эффекты при автоэлектронной эмиссии из алмазных микроигл

В данном параграфе представлены результаты исследования автоэлектронной эмиссии из алмазных микроигл при одновременном освещении их лазерным излучением. В рамках данного исследования была проведена серия экспериментов с использованием лазерных источников с различными параметрами. Принципиальные схемы экспериментов представлены на Рис. 4.16. Во всех экспериментах лазерное излучение фокусировалось на

иглу с помощью системы линз и других оптических элементов, расположенных вне вакуумной камеры. Эксперименты проводились при использовании непрерывного и импульсного лазерного излучения. При этом наблюдалась определенная зависимость эмиссионных свойств микроигл от характерной длительности импульсов, которая обсуждается ниже. В экспериментах по схеме «А» (см. Рис. 4.16) производилось облучение непрерывным лазером, причем фокусное пятно примерно совпадало с размером иглы. В схемах «Б» использовалось импульсное лазерное излучение (длина импульса около 500 фс), которое также освещало всю поверхность иглы. Данный эксперимент проводился в двух конфигурациях: для исследования электронной (схема «Б_э») и ионной (схема «Б_и») эмиссии. В последнем случае вакуумная камера заполнялась газообразным гелием, атомы которого ионизировались вблизи окончания иглы под действием высокого электрического поля. В эксперименте по схеме «В» пучок импульсного лазера фокусировался непосредственно на окончание иглы и не взаимодействовал с остальным объемом иглы. Параметры лазерного излучения были аналогичны случаю «Б». Наконец, в схеме «Г» облучение иглы наносекундным лазером проводилось со стороны основания при одновременном наблюдении электронной эмиссии из ее окончания. В этих экспериментах использовались образцы игл, закрепленных в отверстии в кремниевой пластине. Длина волны лазера в этом случае варьировалась в широких пределах от 210 до 400 нм.

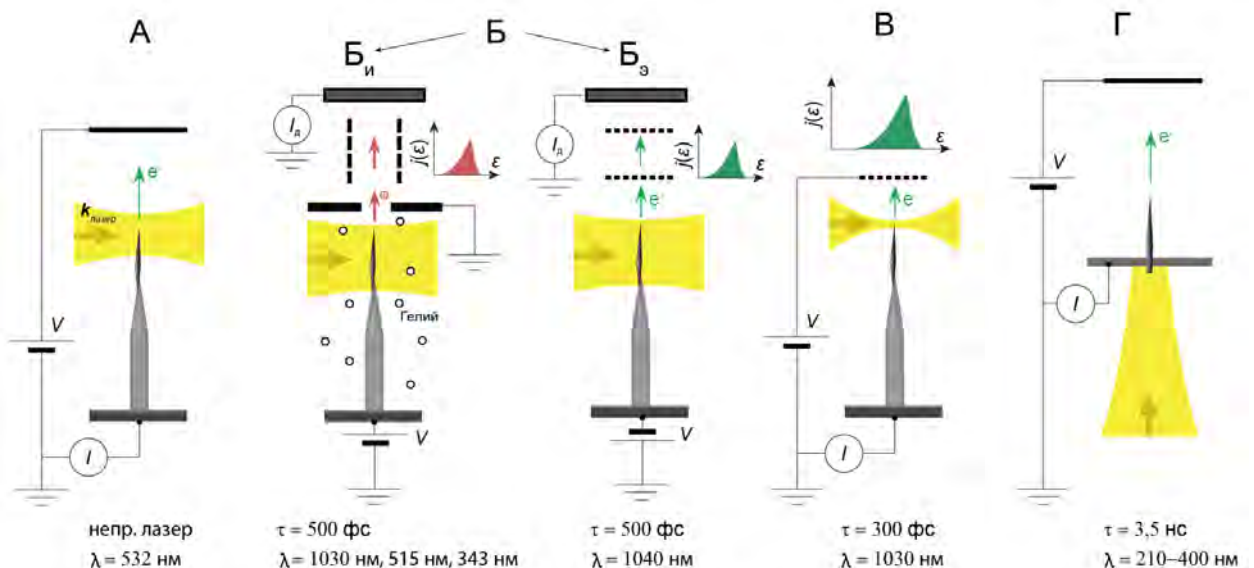


Рис. 4.16. Различные схемы экспериментов по исследованию влияния лазерного излучения на эмиссию электронов из алмазных микроигл. Желтым цветом схематически показан лазерный пучок. В экспериментах использовалось лазерное излучение с различной длительностью импульса τ и различной длиной волны λ .

4.3.1. Автоэлектронная эмиссия из алмазных микроигл под действием непрерывного лазерного излучения

Исследования автоэлектронной эмиссии из алмазных микроигл под действием непрерывного лазерного излучения проводились при комнатной температуре и давлении остаточных газов в камере около 5×10^{-10} Торр с использованием установки, которая описана в разделе 4.1.1 (см. Рис. 4.2). Лазерное излучение с длиной волны 532 нм и максимальной мощностью 5 мВт фокусировалось в области окончания алмазной иглы, закрепленной на вольфрамовом держателе. Лазерный пучок был перпендикулярен оси иглы и поляризован параллельно этой оси. Размер фокусного пятна составлял порядка 20 мкм, что соответствует максимальной плотности мощности порядка 1000 Вт/см^2 . На Рис. 4.17 представлены результаты измерений для образца АИ-№1 (см. РЭМ-изображения образца на Рис. 4.1а). При освещении происходило заметное увеличение автоэмиссионного тока, причем максимальное изменение наблюдалось в области насыщения (область II на Рис. 4.17б). Это продемонстрировано на Рис. 4.17в, на котором представлена зависимость относительного увеличения тока, определяемого по формуле $\delta I = (I - I_0)/I_0$, где I_0 – темновой ток в отсутствие освещения, I – ток при освещении. При постоянном приложенном напряжении, относительное изменение тока возрастало прямо пропорционально мощности лазера, как показано на Рис. 4.17г.

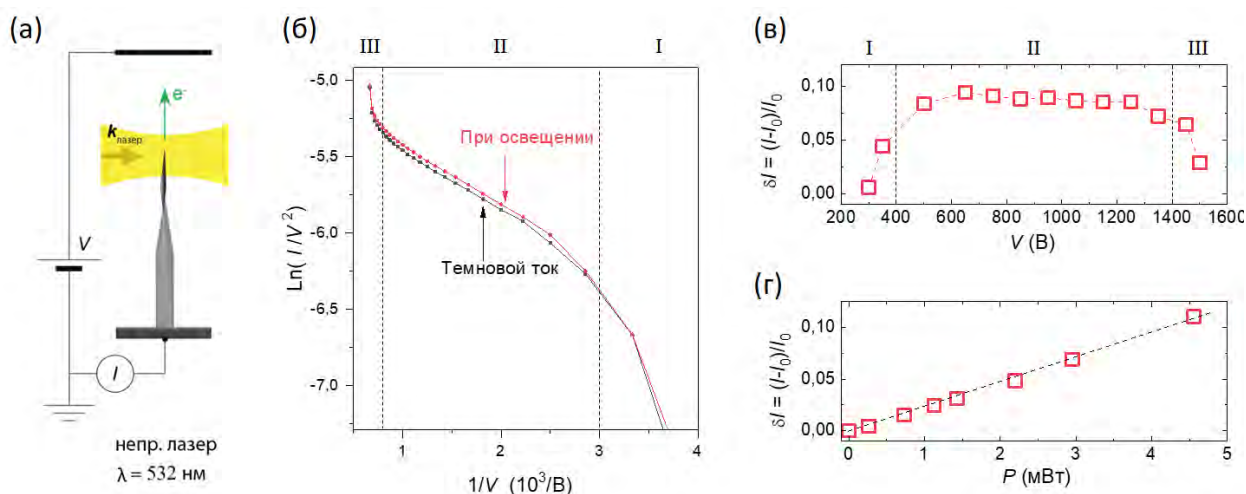


Рис. 4.17. (а) Схема эксперимента. (б) Вольтамперные характеристики в координатах Фаулера-Нордгейма. (в) Относительное увеличение тока при мощности лазерного излучения 4 мВт в зависимости от прикладываемого напряжения. (г) Зависимость относительного увеличения тока от мощности лазерного излучения, полученная при напряжении $V = 700 \text{ В}$.

Увеличение чувствительности к освещению в области II свидетельствует о том, что изменение величины автоэмиссионного тока связано с изменением сопротивления иглы.

Как было показано выше, в области I падение напряжения внутри иглы мало, поэтому изменение сопротивления, индуцированное освещением, не приводит к заметному изменению тока. В области II падение напряжения значительно увеличивается, и ток становится чувствительным даже к небольшому изменению сопротивления, аналогично тому, как это происходит при нагреве иглы. В области III чувствительность к освещению спадает, так как ток в основном определяется процессами ударной ионизации, которые не зависят от освещения.

Уменьшение сопротивления иглы с освещением может быть связано как с нагревом иглы и/или металлического держателя, так и с увеличением концентрации носителей тока в игле за счет явления фотопроводимости. Линейная зависимость увеличения тока от мощности излучения (Рис. 4.17г) свидетельствует о том, что сопротивление в основном изменяется за счет фотопроводимости, в результате однофотонного поглощения [298]. В случае нагрева автоэлектронного эмиттера обычно наблюдается нелинейная зависимость его температуры и автоэмиссионного тока от мощности лазера [299]. Это хорошо согласуется с наблюдаемым для алмазных игл нелинейным ростом автоэмиссионного тока с температурой при их нагреве, как это было описано выше (Рис. 4.6а). Более того, измерения, проведенные в работе [300] для эмиттера в виде чистого вольфрамового острия с использованием аналогичной схемы и параметров эксперимента, показали, что температура и ток эмиссии изменяются незначительно при мощностях лазера до 250 мВт, что существенно превышает те значения, которые использовались в эксперименте с алмазными иглами.

Длина волны лазерного излучения, использованного в эксперименте, составляла 532 нм. Соответствующая энергия фотонов 2,3 эВ значительно меньше запрещенной зоны алмаза (5,5 эВ), поэтому поглощение излучения могло происходить за счет возбуждения электронов с примесных уровней или уровней, связанных с наличием « sp^2 -дефектов» в приповерхностном слое. В объеме алмазные иглы содержат примеси, связанные с азотом и кремнием [301], энергии фотоионизации которых в основном не превышают 2,3 эВ [302,303], поэтому все они могут вносить вклад в фотопроводимость.

4.3.2. Электропроводность алмазных микроигл под действием импульсного лазерного излучения

Эксперименты по исследованию электропроводности алмазных игл под действием сверхкоротких лазерных импульсов проводились в установке, реализующей методы автоионной микроскопии и атомно-зондовой томографии, подробно описанной в работах [304,305]. Схема эксперимента представлена на Рис. 4.18а. Алмазная игла, закрепленная на

вольфрамовой проволоке, располагалась в вакуумной камере на держателе, который охлаждался до температуры 80 К. Держатель находился под положительным потенциалом V до 15 кВ. Вблизи окончания иглы находилась вытягивающая апертура, находящаяся под нулевым потенциалом. Вакуумная камера заполнялась газообразным гелием, атомы которого ионизировались вблизи окончания иглы в результате воздействия высокого электрического поля. Образовавшиеся ионы гелия проходили через апертуру, серию электростатических линз и попадали на ионный детектор. Электростатические линзы использовались для определения кинетической энергии ионов ϵ_i методом задерживающего потенциала [304]. В результате определялось падение напряжения внутри иглы по формуле $V_R = V - \epsilon_i/e$. Ток, протекающий через иглу, был равен измеряемому ионному току, который определялся скоростью ионизации атомов гелия в области вершины иглы. Ионный ток зависел не только от прикладываемого напряжения V , но и от давления газа P_{He} , которое варьировалось в диапазоне от 10^{-8} до 5×10^{-5} мбар. Измерение ионного тока производилось с помощью детектора, состоящего из двух микроканальных пластин и люминофорного экрана, к которому подключался пикоамперметр. Измеряемый ток I_d был равен ионному току, умноженному на коэффициент усиления микроканальных пластин, который был известен с точностью до одного порядка и имел величину около 10^6 .

Установка была оснащена лазерной системой, генерирующей импульсы с длительностью 500 фс и частотой следования 100 кГц (период следования 10 мкс). Длина волны излучения составляла 1030 нм, 515 нм или 343 нм. Лазерный пучок направлялся перпендикулярно оси алмазной иглы и фокусировался на ее поверхности. Размер фокусного пятна составлял порядка 40 мкм, так что алмазная игла освещалась по всей ее длине. Лазерное излучение было линейно поляризовано параллельно оси иглы.

В работе [304] с использованием эмиттеров на основе MgO в аналогичном эксперименте было показано, что каждый лазерный импульс генерирует определенное количество носителей тока (электронов и дырок), концентрация которых спадает в течение времени между импульсами (10 мкс) за счет процессов рекомбинации. При этом концентрация носителей накапливается за несколько импульсов до некоторого среднего равновесного значения и далее остается постоянной. Процесс накопления происходит достаточно быстро по сравнению со значением времени отклика ионного детектора, которое находилось в миллисекундном диапазоне. В результате импульсное лазерное воздействие при измерениях сводится к увеличению средней концентрации носителей, которому соответствует определенное изменение падения напряжения внутри алмазной иглы.

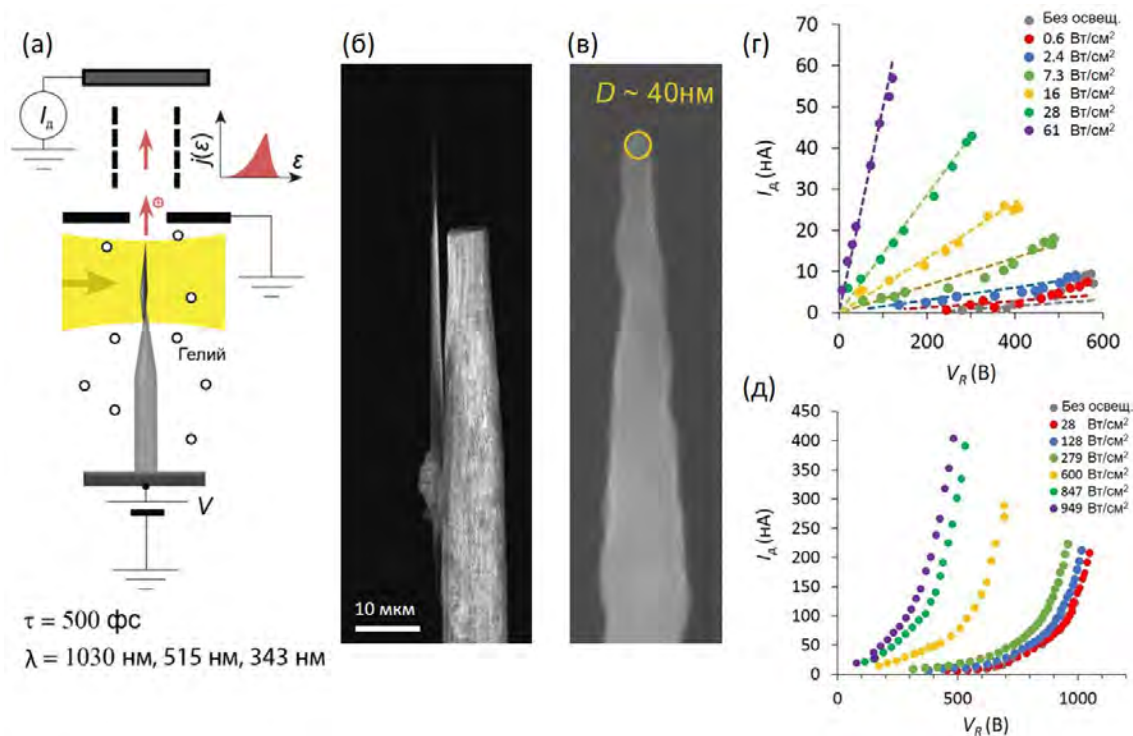


Рис. 4.18. (а) Схема эксперимента. (б, в) РЭМ-изображения образца АИ-№3. Длина иглы составляет 56 мкм, радиус кривизны окончания составляет около 20 нм. (г) Вольтамперные характеристики образца при низком токе, полученные при различной средней плотности мощности лазерного излучения до 61 Вт/см² при длине волны 1030 нм. Данные зависимости были получены при постоянном напряжении $V = 5 \text{ кВ}$ в результате изменения давления P_{He} в диапазоне от 10^{-8} до 5×10^{-5} мбар. Пунктирными линиями показана линейная аппроксимация экспериментальных данных. (д) Вольтамперные характеристики образца при высоком токе, полученные при различной средней плотности мощности лазерного излучения до 949 Вт/см² при длине волны 1030 нм. Данные зависимости были получены при постоянном давлении $P_{\text{He}} = 4 \times 10^{-5}$ мбар в результате изменения напряжения V от 5 до 10 кВ.

На Рис. 4.18г, д представлены результаты измерения вольтамперной характеристики $I_d(V_R)$ при различной мощности лазерного излучения с длиной волны 1030 нм для образца алмазной иглы АИ-№3, изображения которой приведены на Рис. 4.18б, в. Видно, что падение напряжения в игле достигает заметной величины и превышает 1000 В. При низком токе (Рис. 4.18г) кривая $I_d(V_R)$ близка к линейной зависимости, угол наклона которой обратно пропорционален сопротивлению иглы. То есть в этом случае электропроводность иглы осуществляется в согласии с законом Ома.

При высоком токе (Рис. 4.18д) наблюдается отклонение от линейной зависимости. Как было показано выше (см. раздел 4.1.3), основным механизмом электропроводности в алмазных иглах при высоком токе является механизм Пула-Френкеля, в случае которого зависимость тока от падения напряжения должна быть линейна в координатах

$\ln(I_D/V_R) - V_R^{1/2}$. Экспериментальные зависимости из Рис. 4.18д представлены в этих координатах на Рис. 4.19. Видно, что для каждого значения мощности лазерного излучения полученные кривые линейны при высоких значениях падения напряжения. При уменьшении падения напряжения кривые постепенно стремятся к горизонтальным асимптотам $I_D/V_R = const$, которые соответствуют закону Ома. Таким образом, электропроводность алмазных игл хорошо описывается моделью Пула-Френкеля при высоких напряжениях и законом Ома при низких напряжениях. Эти результаты находятся в хорошем согласии с результатами измерений автоэлектронной эмиссии без освещения, представленными в разделе 4.1.2 (см. Рис. 4.9а). Следует отметить, что переход между двумя механизмами электропроводности в алмазных иглах, наблюдаемый при промежуточных значениях падения напряжения (область II на Рис. 4.19б) оказывается более плавным, чем в случае плоских алмазных пленок [288]. Это отличие может быть объяснено неоднородным распределением электрического поля внутри алмазной иглы. За счет сужающейся геометрической формы падение напряжения в области вершины иглы оказывается гораздо выше, чем у основания. Поэтому при низких токах электропроводность по механизму Пула-Френкеля возникает в области окончания иглы и постепенно распространяется к основанию с увеличением уровня тока. Это приводит к плавному переходу между двумя линейными участками, наблюдаемыми на вольтамперной кривой (Рис. 4.19б).

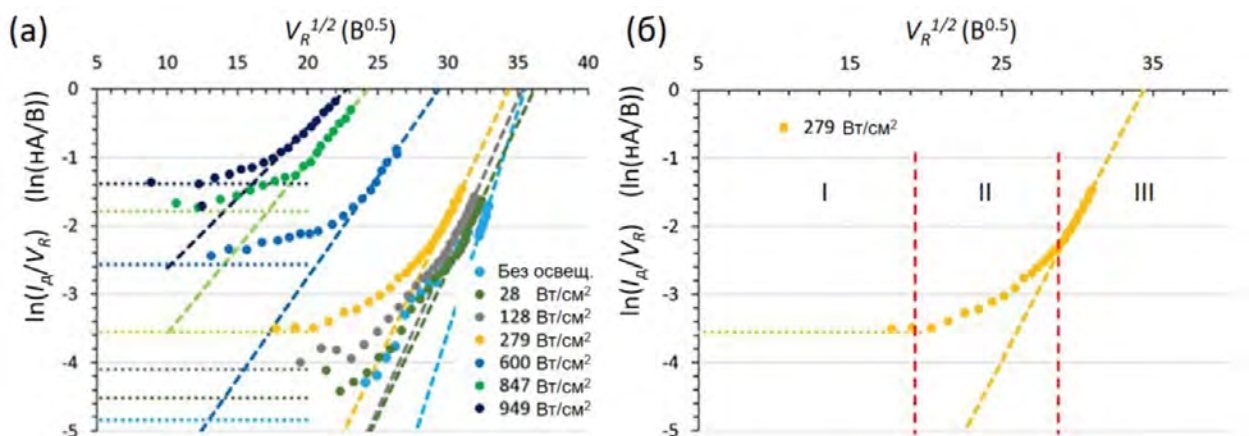


Рис. 4.19. (а) Вольтамперные характеристики, представленные на Рис. 4.18д, в координатах $\ln(I_D/V_R) - V_R^{1/2}$. (б) Вольтамперная характеристика при средней плотности мощности 279 Вт/см^2 . Штриховыми линиями показана линейная аппроксимация зависимостей в области высоких значений падения напряжения (область III на панели (б)) в соответствии с механизмом Пула-Френкеля. Пунктирными линиями показаны горизонтальные асимптоты $I_D/V_R = const$, которые соответствуют закону Ома.

Зависимость вольтамперных характеристик от плотности мощности лазерного излучения W позволяет сделать определенные выводы о механизме поглощения в

исследуемых алмазных иглах. Наклон вольтамперных кривых $\alpha = dI_d/dV_R$ при низких токах экспоненциально увеличивается с мощностью излучения W (Рис. 4.18г). Так как измеряемый ток I_d пропорционален току, протекающему через алмазную иглу, то наклон $\alpha(W)$ обратно пропорционален сопротивлению иглы R , которое в свою очередь обратно пропорционально средней концентрации носителей тока в игле n . Таким образом, относительное изменение концентрации носителей в результате освещения можно вычислить по формуле

$$\frac{\Delta n}{n_0} = \frac{\alpha(W)}{\alpha_0} - 1,$$

где Δn – изменение концентрации носителей в результате освещения, n_0 – концентрация носителей без освещения, $\alpha(W)$ – наклон вольтамперной характеристики при плотности мощности излучения W , α_0 – наклон вольтамперной характеристики без освещения. На Рис. 4.20а представлена зависимость $\Delta n/n_0$ от средней плотности мощности $\langle W \rangle$ для различных длин волн лазерного излучения в логарифмических координатах. Видно, что при всех длинах волн график следует линейной зависимости, то есть $\Delta n/n_0 \sim \langle W \rangle^N$, где N – наклон зависимости $\log_{10}(\Delta n/n_0)$ от $\log_{10}(\langle W \rangle)$. Полученная степенная зависимость характерна для процесса многофотонного поглощения. Из общей теории взаимодействия лазерного излучения с веществом [306] следует, что вероятность многофотонного возбуждения электрона прямо пропорциональна интенсивности излучения в степени N , где N – количество поглощенных фотонов. В результате анализа полученных для алмазной иглы данных было установлено, что $N = 2,0 \pm 0,5$ для длины волны 1030 нм и $N = 1,5 \pm 0,5$ для 515 нм и 343 нм. Полученные значения показывают, что в основном реализуются однофотонные и двухфотонные процессы поглощения. Длинам волн 1030 нм, 515 нм и 343 нм соответствуют энергии фотонов 1,2 эВ, 2,4 эВ и 3,6 эВ. Так как запрещенная зона алмаза составляет около 5,5 эВ, то поглощение в данном случае не связано с прямым возбуждением электронов из валентной зоны в зону проводимости. Поэтому можно заключить, что процесс поглощения связан с возбуждением электронов с примесных уровней. Следует отметить, что исследования при большей мощности лазерного излучения, в которых возможно наблюдение насыщения поглощения на этих уровнях, были затруднены тем, что при увеличении мощности происходил заметный нагрев алмазной иглы и снижение скорости ионизации гелия, а также наблюдалось прямое полевое испарение углеродных атомов из окончания иглы.

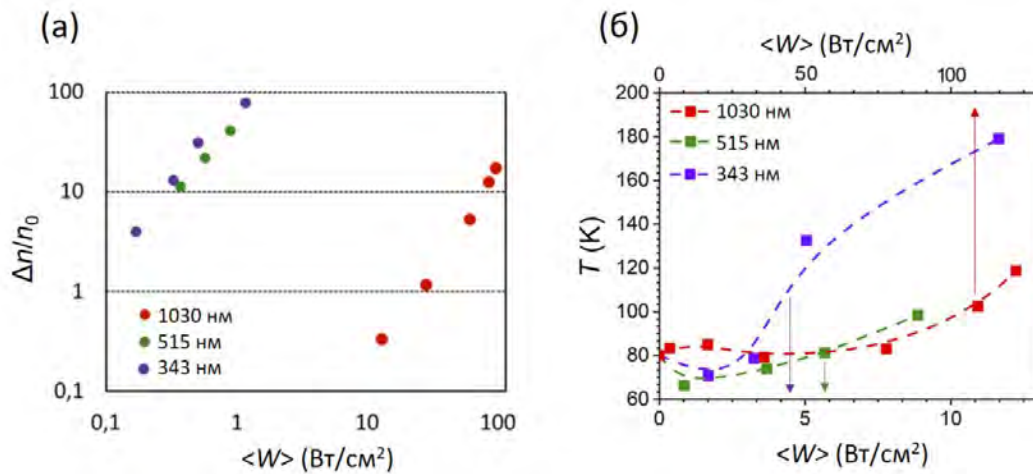


Рис. 4.20. (а) Зависимость относительного изменения концентрации носителей тока в алмазной игле от средней плотности мощности лазерного излучения. (б) Зависимость температуры образца от средней плотности мощности. Нижняя шкала для длин волн 515 нм и 343 нм. Верхняя шкала для длины волны 1030 нм.

Анализ вольтамперных характеристик также позволяет сделать оценку нагрева образца в результате лазерного воздействия. Как было показано выше, для каждого значения мощности лазерного излучения вольтамперные кривые хорошо аппроксимируются прямолинейной зависимостью в координатах $\ln(I_d/V_R) - V_R^{1/2}$ в области высоких значений падения напряжения (Рис. 4.19а), при которых реализуется механизм проводимости Пула-Френкеля. Согласно формуле (4.1) угол наклона этой прямой обратно пропорционален температуре образца и определяется выражением $\gamma = \beta_{\text{ПФ}}/k_B T$, где $\beta_{\text{ПФ}}$ – коэффициент, зависящий от диэлектрической проницаемости и длины образца. Таким образом, можно оценить относительное изменение температуры в результате воздействия лазерного излучения по формуле

$$\frac{\Delta T}{T_0} = \frac{\gamma_0}{\gamma(W)} - 1,$$

где ΔT – изменение температуры образца в результате освещения, $T_0 = 80$ К, $\gamma(W)$ – наклон вольтамперной характеристики при средней плотности мощности излучения W , γ_0 – наклон вольтамперной характеристики без освещения. Вычисленная таким образом зависимость температуры образца $T = T_0 + \Delta T$ от средней плотности мощности $\langle W \rangle$ представлена на Рис. 4.20б. Видно, что при низкой мощности наблюдается небольшое снижение температуры, которое можно объяснить изменением коэффициента $\beta_{\text{ПФ}}$, за счет увеличения эффективной длины участка образца, в котором реализуется механизм Пула-Френкеля. При увеличении мощности, наблюдается увеличение температуры на 30 К для длин волн 515 нм и 1030 нм, и на 100 К для 343 нм. Данное изменение температуры приводит к значительному изменению сопротивления образца, так как ток сильно зависит от

температуры согласно закону Аррениуса $I \sim \exp(-1/k_B T)$ (см. Рис. 4.6а). Таким образом, при высоких значениях падения напряжения и высокой мощности лазерного излучения изменение концентрации носителей в алмазных иглах происходит как за счет фотопроводимости, так и за счет нагрева.

4.3.3. Автоэлектронная эмиссия из алмазных микроигл под действием короткоимпульсного лазерного излучения

Эксперименты по исследованию автоэлектронной эмиссии из алмазных игл под действием коротких лазерных импульсов проводились при давлении 3×10^{-10} Торр и комнатной температуре. Схема эксперимента представлена на Рис. 4.21а. Алмазная игла, закрепленная на вольфрамовой проволоке, располагалась на расстоянии порядка 3 см от анализатора энергии электронов, состоящего из концентрических полусферических сеток, с помощью которых методом задерживающего потенциала измерялся энергетический спектр эмитированных электронов $j(\varepsilon)$. При проведении экспериментов к вольфрамовому держателю иглы прикладывалось напряжение V отрицательной полярности. Детектор электронов, расположенный за анализатором энергий, состоял из двух микроканальных пластин, люминофорного экрана и ПЗС-камеры. Эмиссионная картина, наблюдаемая с помощью данного детектора, состояла из отдельных точек, соответствующих соударениям электронов с люминофорным экраном. Ток детектора I_d определялся как количество точек на изображении, отнесенное ко времени сбора изображения ПЗС-камерой, которое составляло 300 нс. Установка была оснащена лазерной системой, генерирующей импульсы на длине волны 1040 нм (энергия кванта 1,2 эВ) с длительностью в диапазоне от 500 фс до 700 фс и перестраиваемой частотой следования до $f = 3$ МГц. Линейно поляризованный лазерный пучок направлялся перпендикулярно оси алмазной иглы и фокусировался на ее поверхности. Размер фокусного пятна составлял порядка 45 мкм, так что алмазная игла освещалась практически по всей ее длине.

На Рис. 4.21-4.23 представлены результаты измерений, проведенных с использованием описанной установки, для образца алмазной иглы АИ-№3, изображения которого приведены на Рис. 4.18б, в. В этих экспериментах образец вначале выдерживался при относительно высоком напряжении вплоть до $V = 1000$ В, в результате чего происходила стабилизация автоэмиссионных свойств и снижение сопротивления образца за счет преобразования поверхностного слоя алмаза в аморфный углерод, как это было описано в предыдущем параграфе. Поэтому в данном случае падение напряжения внутри иглы при исследовании электронной эмиссии было относительно мало и не оказывало влияния на автоэмиссионный ток. Вольтамперная характеристика, измеренная после

процесса стабилизации, была линейна в координатах Фаулера-Нордгейма (Рис. 4.21б). Порог эмиссии составлял около 280 В. Для оценки соответствующего значения напряженности поля можно воспользоваться эмпирическим выражением (см. формулу (1.9)) для эмиттера в виде острия $E = V/(kr)$, где r – радиус окончания эмиттера, k – параметр, зависящий от конкретной формы острия и обычно имеющий значение около 5. Данная формула в случае образца АИ-№3, для которого радиус окончания составлял порядка 20 нм (см. Рис. 4.18в), приводит к значению пороговой напряженности поля $E = 2,8$ В/нм. Соответствующая плотность тока, вычисленная по формуле Фаулера-Нордгейма при значении работы выхода 5 эВ, составляет заметную величину порядка $0,1$ А/см², что свидетельствует о правомерности проведенной оценки напряженности поля.

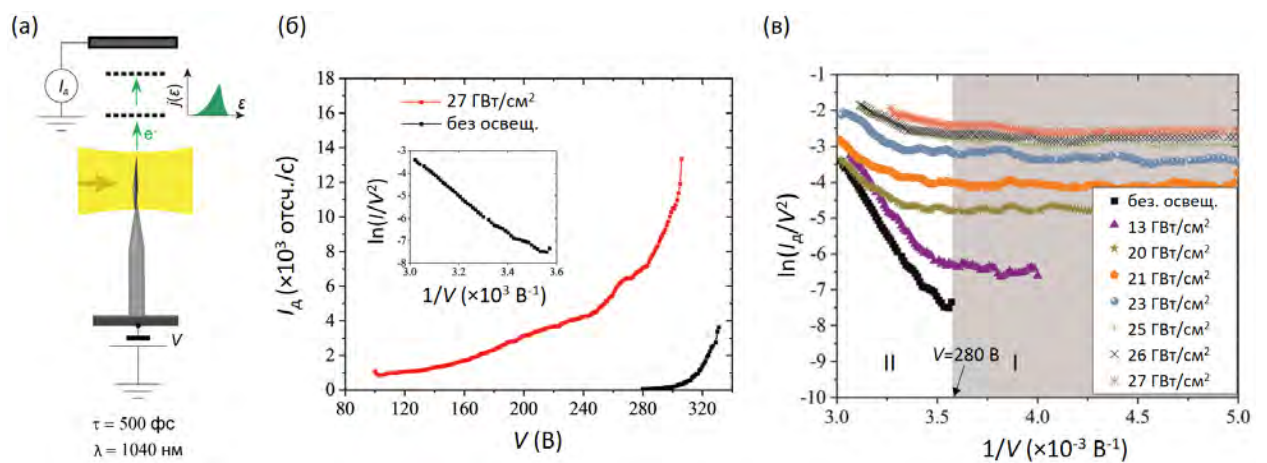


Рис. 4.21. (а) Схема эксперимента. (б) Сравнение вольтамперных характеристик без освещения и при плотности мощности излучения 27 ГВт/см² и частоте следования импульсов $37,5$ кГц. На вставке показана вольтамперная кривая без освещения в координатах Фаулера-Нордгейма. (в) Вольтамперные характеристики в координатах Фаулера-Нордгейма при различной плотности мощности и частоте $37,5$ кГц.

При освещении иглы импульсным лазерным излучением наблюдалось значительное увеличение эмиссионного тока. Так, для приложенного напряжения 300 В и плотности мощности излучения 27 ГВт/см² ток возрастал в 50 раз (Рис. 4.21б). Более того, эмиссия электронов наблюдалась при напряжениях существенно ниже порога автоэлектронной эмиссии. Серия вольтамперных характеристик в координатах Фаулера-Нордгейма при различной плотности мощности излучения представлена на Рис. 4.21в. Можно выделить два различных режима эмиссии. В области низких напряжений, не превышающих порог автоэлектронной эмиссии (область I), наклон вольтамперных кривых близок к нулю. При увеличении напряжения выше порогового (область II) наклон увеличивается, и наблюдается поведение близкое к линейному, как в случае эмиссии без освещения.

Для выявления механизма эмиссии было проведено измерение энергетических спектров эмитированных электронов при различном приложенном напряжении и интенсивности излучения. При низком напряжении 30 В (соответствующая расчетная напряженность поля $E = 0,3$ В/нм) и плотности мощности излучения 18 ГВт/см² спектр был смещен относительно уровня Ферми на величину $\varepsilon_{\text{пор}} = 4,15$ эВ и содержал несколько пиков (Рис. 4.22а). Максимум первого пика находился на уровне $4,8$ эВ, что совпадает с учетверенным значением энергии кванта лазерного излучения $4 \times 1,2$ эВ. Такой тип спектра характерен для явления многофотонной фотоэлектронной эмиссии [307], которое состоит в передаче электрону энергии определенного числа фотонов, в результате которого оказывается возможно его надбарьерное прохождение в вакуум (Рис. 4.22б). Приложенное поле при этом приводит к уменьшению работы выхода за счет эффекта Шоттки на величину $\varphi_{\text{ш}} = \sqrt{e^3 E / 4\pi \varepsilon_0}$, которое при $0,3$ В/нм составляет $0,65$ эВ. Отсюда, считая, что эффективная работа выхода определяется положением края энергетического спектра $\varphi_{\text{эфф}} = \varepsilon_{\text{пор}} - \varepsilon_{\text{Ф}}$ [307], можно оценить работу выхода эмиттера, как $\varphi = \varphi_{\text{эфф}} + \varphi_{\text{ш}} = 4,8$ эВ. Данное значение находится в хорошем согласии со значением работы выхода из аморфного углерода, которое обычно находится в пределах от 4 до 5 эВ [308,309], а также близко к работе выхода из графита, которая составляет $4,5 - 4,7$ эВ [310-313].

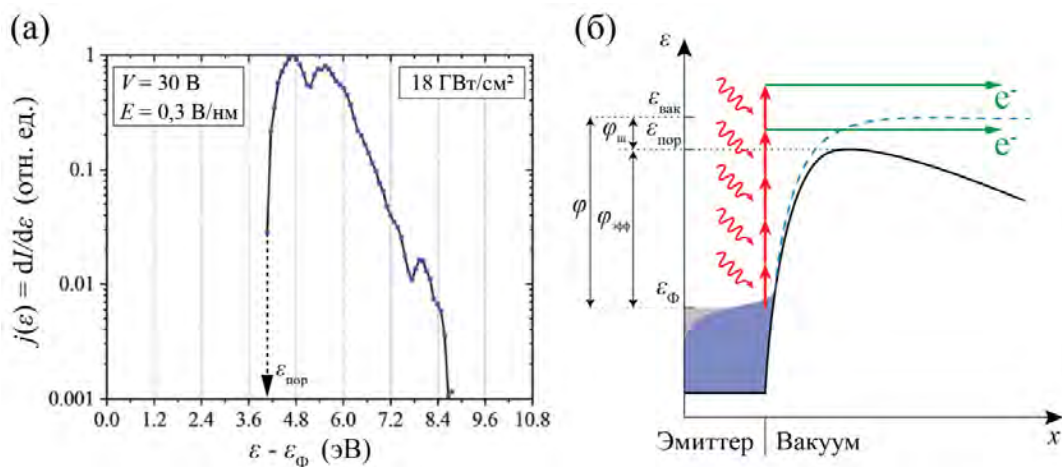


Рис. 4.22. (а) Энергетический спектр эмитированных электронов при напряжении 30 В и плотности мощности 18 ГВт/см² (частота следования импульсов $f = 100$ кГц) и (б) соответствующая диаграмма, иллюстрирующая процесс многофотонной фотоэлектронной эмиссии.

При увеличении напряженности поля ширина потенциального барьера вблизи поверхности эмиттера уменьшается, и становится вероятным процесс многофотонной фотостимулированной автоэлектронной эмиссии, при котором электрон, поглотивший несколько фотонов туннелирует через барьер вблизи его вершины (Рис. 4.23в). Типичная серия энергетических спектров для данного случая при напряженности поля 1 В/нм,

представлена на Рис. 4.23а, б. В данном случае понижение работы выхода составляет $\varphi_{\text{ш}} = 1,2$ эВ и эффективная работа выхода составляет $\varphi_{\text{эфф}} = \varphi - \varphi_{\text{ш}} = 3,6$ эВ. Видно, что при низком значении плотности мощности излучения (красные точки на Рис. 4.23а) спектр состоит из двух выраженных пиков, расстояние между которыми совпадает с энергией фотона 1,2 эВ. При этом низкоэнергетический пик лежит ниже $\varphi_{\text{эфф}}$ и соответствует подбарьерному прохождению электрона, то есть процессу фотостимулированной автоэмиссии, а высокоэнергетический пик находится выше $\varphi_{\text{эфф}}$ и соответствует трехфотонной фотоэмиссии. С увеличением интенсивности излучения вероятность фотоэмиссии возрастает, при этом относительная интенсивность пика фотостимулированной автоэлектронной эмиссии становится значительно меньше (оранжевые точки на Рис. 4.23а), так как она определяется прежде всего шириной барьера, которая не зависит от интенсивности излучения и определяется напряженностью поля. Необходимо также отметить, что при высокой плотности мощности в спектре отчетливо наблюдаются энергетические пики, соответствующие поглощению бóльшего числа фотонов вплоть до шести (Рис. 4.23б).

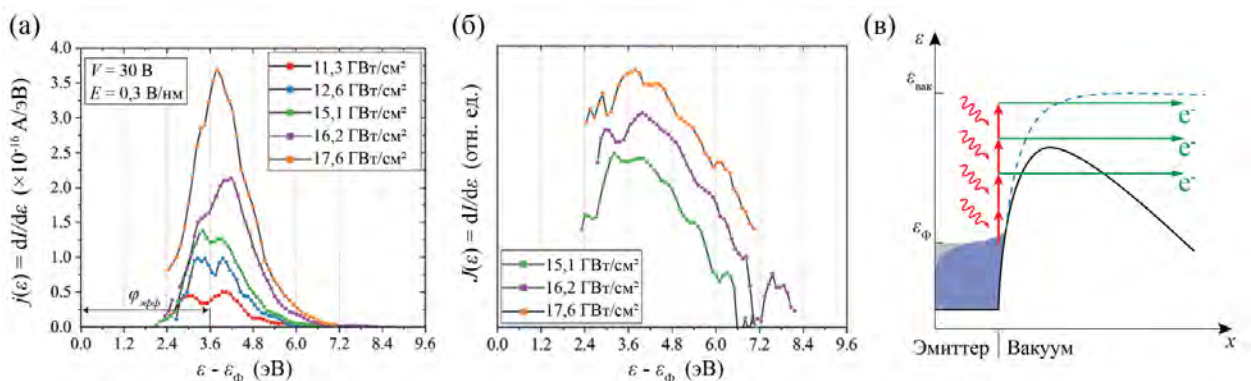


Рис. 4.23. (а, б) Энергетические спектры эмитированных электронов при различной плотности мощности лазерного излучения ($f = 100$ кГц) при напряжении 100 В в линейном и логарифмическом масштабе по оси ординат и (в) соответствующая диаграмма, иллюстрирующая процессы многофотонной фотоэлектронной (надбарьерной) эмиссии и фотостимулированной многофотонной автоэлектронной (подбарьерной) эмиссии.

В случае, когда напряжение превышает пороговое значение для автоэлектронной эмиссии, в энергетическом спектре появляется пик на уровне Ферми, соответствующий туннелированию электронов без участия фотонов (Рис. 4.24б). Серия спектров для данного случая при напряженности поля 3 В/нм представлена на Рис. 4.24а. Видно, что спектр состоит из «автоэмиссионного» пика, который не зависит от мощности излучения, и «фотоэмиссионного» пика, амплитуда которого возрастает с мощностью. В данном случае понижение работы выхода составляет $\varphi_{\text{ш}} = 2,1$ эВ, и эффективная работа выхода равна $\varphi_{\text{эфф}} = \varphi - \varphi_{\text{ш}} = 2,7$ эВ. Так как максимум фотоэмиссионного пика находится значительно

ниже $\varphi_{эфф}$, то в данном случае большая часть фотовозбужденных электронов переходит в вакуум в результате подбарьерного туннелирования.

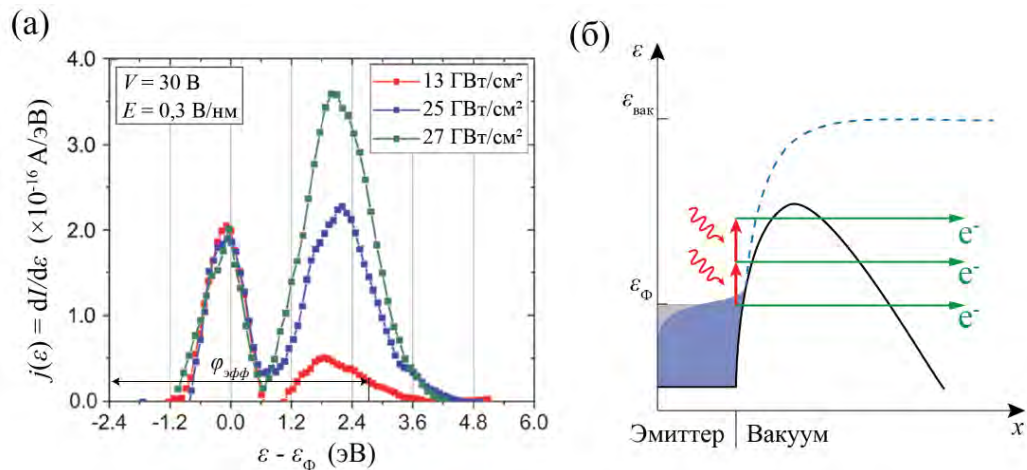


Рис. 4.24. (а) Энергетические спектры эмитированных электронов при различной плотности мощности лазерного излучения ($f = 37,5 \text{ кГц}$) при напряжении 300 В и (б) соответствующая диаграмма, иллюстрирующая процессы автоэлектронной и фотостимулированной автоэлектронной эмиссии.

Аналогичные зависимости в энергетических спектрах [307,314] и вольтамперных кривых [315], как правило, наблюдаются и для металлических эмиттеров при их облучении короткими мощными лазерными импульсами. При этом переход от режима многофотонной (надбарьерной) фотоэмиссии к режиму фотостимулированной (подбарьерной) автоэмиссии также наблюдается при увеличении напряженности поля до величины около 1 В/нм [316]. Более того, фотоэмиссионный ток для алмазной иглы подчинялся общим для многофотонных процессов зависимостям [306], а именно

$$I_N \sim F^N, \quad (4.3)$$

$$I_N \sim \cos^{2N}(\theta), \quad (4.4)$$

где I_N – величина фототока при N -фотонном процессе, F – интенсивность излучения, θ – угол поляризации излучения. Зависимость фототока от плотности мощности излучения в логарифмических координатах представлена на Рис. 4.25а. Зависимость достаточно хорошо аппроксимируется линейной функцией, так как $\ln(I_N) \sim N \ln(F)$ согласно формуле (4.3), с наклоном $N = 4$, что совпадает с оценкой количества фотонов, участвующих в фотоэмиссии, проведенной по энергетическим спектрам, представленным на Рис. 4.23б. Зависимость фототока от угла поляризации следовала формуле (4.4) при N в диапазоне от 4 до 5 (Рис. 4.25б). Данные значения также находятся в хорошем согласии с энергетическими спектрами, измеренными при тех же параметрах лазерного излучения, которые приведены на Рис. 4.25в. Видно, что первые два максимума находятся вблизи

значений энергии 4,8 эВ и 6 эВ, которые соответствуют четырех- и пятифотонному процессу с энергией фотона 1,2 эВ. Также важно отметить, что результаты, представленные на Рис. 4.23б, в, были получены при относительно высокой частоте следования импульсов 2,35 МГц. Тот факт, что наблюдаются выраженные энергетические пики, соответствующие многофотонным процессам, свидетельствует о том, что не происходит заметного нагрева эмиттера лазерным излучением, который иногда наблюдается для металлических эмиттеров при сходных экспериментальных условиях [317]. Отсутствие нагрева в данном случае можно объяснить более высоким значением коэффициентов теплопроводности и температуропроводности для алмаза по сравнению с металлами. Следует отметить, что данная особенность алмазных эмиттеров может представлять высокий практический интерес при использовании их в качестве источников сверхкоротких импульсов свободных электронов.

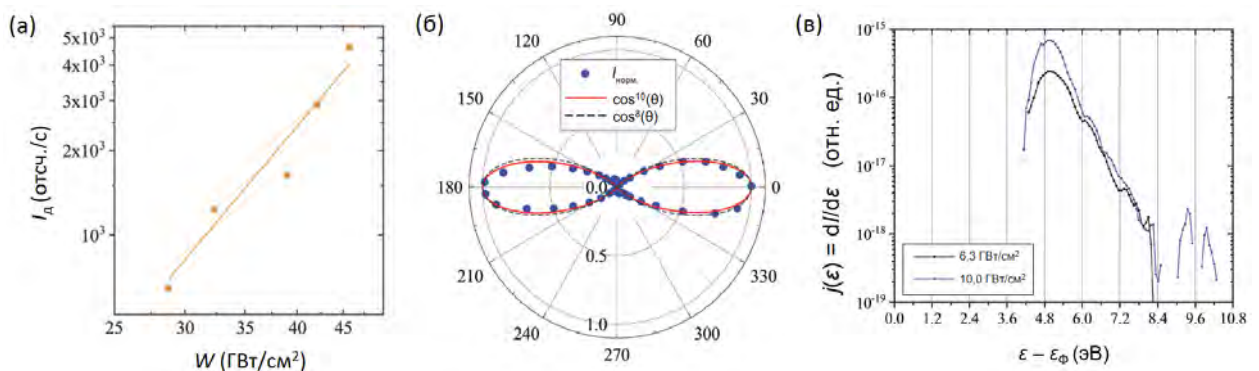


Рис. 4.25. (а) Зависимость фототока от плотности мощности излучения в логарифмических координатах, полученная при напряжении 100 В, и частоте следования импульсов 37,5 кГц. Сплошная линия – аппроксимация зависимости линейной функцией с наклоном равным 4. (б) Нормированная зависимость эмиссионного тока от угла поляризации при напряжении 100 В, мощности излучения 10 $\text{ГВт}/\text{см}^2$ и частоте 2,35 МГц. Сплошной и штрихованной линией показаны аппроксимации с помощью формулы (4.4). (в) Энергетические спектры эмитированных электронов при напряжении 100 В и частоте 2,35 МГц.

4.3.4. Эффект насыщения электронной эмиссии при импульсном освещении окончания алмазной микроиглы

В данном разделе рассмотрены результаты экспериментов, в которых мощными субпикосекундными лазерными импульсами освещалось только окончание алмазной микроиглы, в то время как в остальной ее части наблюдалось относительно высокое падение напряжения, которое приводило к эффекту насыщения эмиссии электронов. Эксперименты проводились при давлении 2×10^{-10} Торр и комнатной температуре в сверхвысоковакуумной установке, подробно описанной в работе [317]. Схема эксперимента представлена на Рис. 4.26а. Алмазная игла, закрепленная на вольфрамовой

проволоке, располагалась на расстоянии нескольких миллиметров от анализатора энергии электронов, состоящего из апертуры, сетки и микроканальной пластины. Энергетический спектр измерялся методом задерживающего потенциала с разрешением порядка 1 эВ. Падение напряжения внутри иглы определялось положением спектра относительно уровня Ферми, аналогично тому, как это было показано на Рис. 4.3а. Между апертурой и вольфрамовым держателем иглы прикладывалось постоянное напряжение V . Ток измерялся с точностью порядка 10 пА с помощью пикоамперметра, подключенного к вольфрамовому держателю. Установка была оснащена лазерной системой, генерирующей импульсы на длине волны 1030 нм (энергия кванта 1,2 эВ) с длительностью 300 фс и частотой следования 1 МГц. Линейно поляризованный лазерный пучок направлялся перпендикулярно оси алмазной иглы и фокусировался на ее окончании. Направление поляризации совпадало с осью иглы. Размер фокусного пятна в этом случае составлял около 3 мкм.

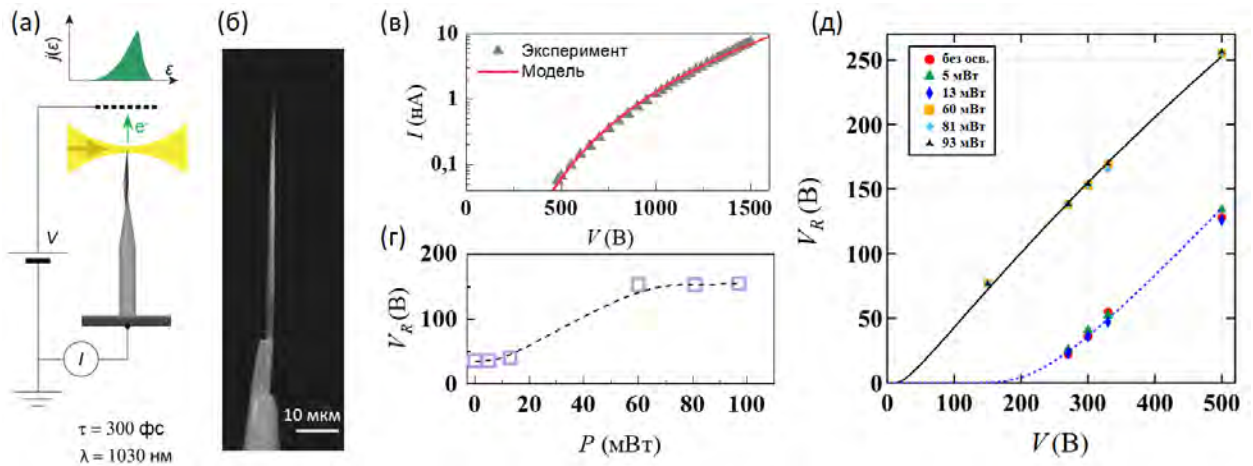


Рис. 4.26. (а) Схема эксперимента. (б) РЭМ-изображение образца АИ-№4. (в) Вольтамперная характеристика автоэлектронной эмиссии и ее аппроксимация с помощью формулы Фаулера-Нордгейма. (г) Зависимость падения напряжения от средней мощности излучения при напряжении 300 В. Пунктирная линия приведена для наглядности. При $P = 20\text{--}60$ мВт значения V_R не были измерены из-за экспериментальных ограничений, так как в данном диапазоне происходило значительное увеличение размера эмиссионной картины, который превосходил размер детектора (микроканальной пластины) анализатора энергии электронов. (д) Зависимость падения напряжения от приложенного напряжения при различных значениях средней мощности излучения. Длительность лазерных импульсов составляла 300 фс, частота следования 1 МГц.

В начале эксперимента для стабилизации автоэмиссионного тока алмазная игла очищалась от адсорбатов в результате облучения лазером при высоком значении средней мощности излучения 120 мВт и положительном потенциале 2500 В на вольфрамовом держателе иглы. В данных измерениях использовался образец алмазной АИ-№4,

РЭМ-изображение которого приведено на Рис. 4.26б. После стабилизации тока, зависимости $I(V)$ и $V_R(V)$, представленные на Рис. 4.26в и Рис. 4.26д (красные точки) соответственно, были аналогичны зависимостям, полученным для других образцов алмазных игл (см. Рис. 4.2в и Рис. 4.4д). Падение напряжение составляло $V_R \approx 100$ В при токе 100 пА. Зависимость $V_R(V)$ имела вид прямой, пересекающей ось абсцисс вблизи значения 200 В. Для аппроксимации зависимостей $V_R(V)$ и $I(V)$ в данном случае была использована формула Пула-Френкеля $I_{\text{ПФ}} = AV_R \exp(BV_R^{0.5})$ для тока внутри иглы и формула Фаулера-Нордгейма $I_{\text{ФН}} = C(V - V_R)^2 \exp[-D/(V - V_R)]$ для автоэмиссионного тока. Коэффициенты A , B , C , D являлись подгоночными параметрами. Аппроксимация проводилась с соблюдением условия $I_{\text{ПФ}} = I_{\text{ФН}}$ для каждого значения приложенного напряжения. Наилучшее согласие с экспериментом было получено при $A_0 = 3,04 \times 10^{-5}$ нА/В, $B_0 = 0,239$ В $^{-0.5}$, $C_0 = 7,49 \times 10^{-5}$ нА/В 2 , $D_0 = 1895$ В.

При освещении эмиссионный ток нелинейно возрастал с мощностью излучения за счет многофотонной эмиссии, аналогично тому, как это наблюдалось в экспериментах при освещении иглы по всей длине (см. раздел 4.3.3). Однако при значении средней мощности излучения $P_{\text{пор}} = 60$ мВт рост тока прекращался, то есть происходило насыщение электронной эмиссии. Вместе с этим наблюдалось насыщение и в зависимости падения напряжения от мощности излучения, как показано на Рис. 4.26г. При этом зависимость $V_R(V)$ имела вид прямой, пересекающей ось абсцисс вблизи 0 В (Рис. 4.26д). Аппроксимация зависимости $V_R(V)$ при варьировании параметра D и фиксированных значениях параметров $A = A_0$, $B = B_0$ и $C = C_0$ дала значение $D_{\text{пор}} = 73$ В. Параметр D определяет наклон вольтамперной кривой в координатах Фаулера-Нордгейма, так что $D \sim \varphi^{3/2}/\beta$, где φ – работа выхода, β – коэффициент усиления поля. В предположении, что освещение не влияет на коэффициент усиления, изменение эффективной работы выхода в результате освещения составляет $(D_0/D_{\text{пор}})^{2/3} \sim 10$, что является следствием увеличения энергии электронов за счет многофотонного поглощения.

Таким образом, во время лазерного импульса происходит резкое возрастание эмиссионного тока, за счет процессов многофотонного поглощения и многофотонной фотоэмиссии. В отличие от случая освещения иглы по всей ее длине (см. раздел 4.3.3), плотность носителей тока в данных измерениях возрастает только в области окончания иглы, в то время как в остальной части иглы происходит существенное падение напряжения. Поэтому ток эмиссии в течении импульса оказывается ограниченным сопротивлением алмазной иглы. Более того, после окончания лазерного импульса ток автоэлектронной эмиссии будет значительно снижен по сравнению с темновым током, так как для восстановления равновесного значения плотности заряда на окончании иглы

требуется значительное время порядка постоянной RC , где R – сопротивление иглы и C – электрическая емкость эмиттера. В результате высокое сопротивление алмазной иглы приводит к эффекту насыщения эмиссионного тока в зависимости от мощности излучения, и, как следствие, к насыщению падения напряжения внутри иглы. Следует отметить, что данный эффект не наблюдается для хорошо проводящих металлических эмиттеров, традиционно используемых в качестве сверхбыстрых фотоэлектронных источников [307,314-316]. Хотя этот эффект является нежелательным в случае необходимости генерации больших токов, он также может играть положительную роль, состоящую в стабилизации тока, который может значительно флуктуировать во времени в результате смещения фокуса лазера, нестабильности самого лазерного излучения и других причин.

4.3.5. Фотостимулированная эмиссия электронов при импульсном освещении основания алмазной микроиглы

В данном разделе рассмотрены результаты экспериментов, в которых проводилось освещение только основания алмазной микроиглы при одновременном наблюдении электронной эмиссии из ее окончания. В этих экспериментах алмазная игла закреплялась внутри отверстия в кремниевой пластине с помощью осаждения платинового контакта, как показано на Рис. 4.27а, б. Создание таких образцов проводилось с помощью двулучевого электронно-ионного растрового микроскопа, оснащенного микроманипулятором и системой осаждения металлических контактов. В центральной части пластины кремния толщиной 250 мкм и размером 5 мм × 5 мм с помощью механической шлифовки создавалось сферическое углубление диаметром около 3,5 мм и минимальной остаточной толщиной в центре углубления около 30 мкм. Отверстие для закрепления иглы создавалось в центре углубления с помощью сфокусированного ионного пучка. Игла помещалась в отверстие и наносился платиновый контакт по его периметру, как показано на Рис. 4.27а. Исследование электронной эмиссии проводилось при комнатной температуре и давлении 7×10^{-10} Торр. Между кремниевой пластиной с закрепленной иглой (катодом) и плоским полированным алюминиевым анодом помещалась пластинка слюды («спейсер») толщиной 40 мкм с круглым отверстием диаметром 2,2 мм, так что ось иглы проходила через центр отверстия. Для наблюдения автоэлектронной эмиссии между кремниевой пластиной и алюминиевым анодом прикладывалось постоянное напряжение V . Средний ток катода измерялся с помощью пикоамперметра, подсоединенного к катоду, с характерным временем интегрирования сигнала 0,1 с. Для исследования фотостимулированной эмиссии электронов тыльная сторона кремниевой пластины освещалась импульсным лазерным излучением, сфокусированным в пятно диаметром порядка 1 мм с центром в месте

крепления алмазной иглы (Рис. 4.27в). Лазер работал при плотности импульсной мощности не выше 200 кВт/см^2 . Длительность импульса и частота следования импульсов составляли $3,5 \text{ нс}$ и 10 Гц соответственно. Длина волны изменялась в пределах от 210 нм до 400 нм (соответствует энергии фотона $h\nu$ от $5,9 \text{ эВ}$ до $3,1 \text{ эВ}$). Так как толщина кремниевой пластины вокруг алмазной иглы составляла около 50 мкм , то, учитывая высокий коэффициент поглощения кремния и платины в указанном диапазоне длин волн, пластина-держатель была полностью непрозрачна для оптического излучения.

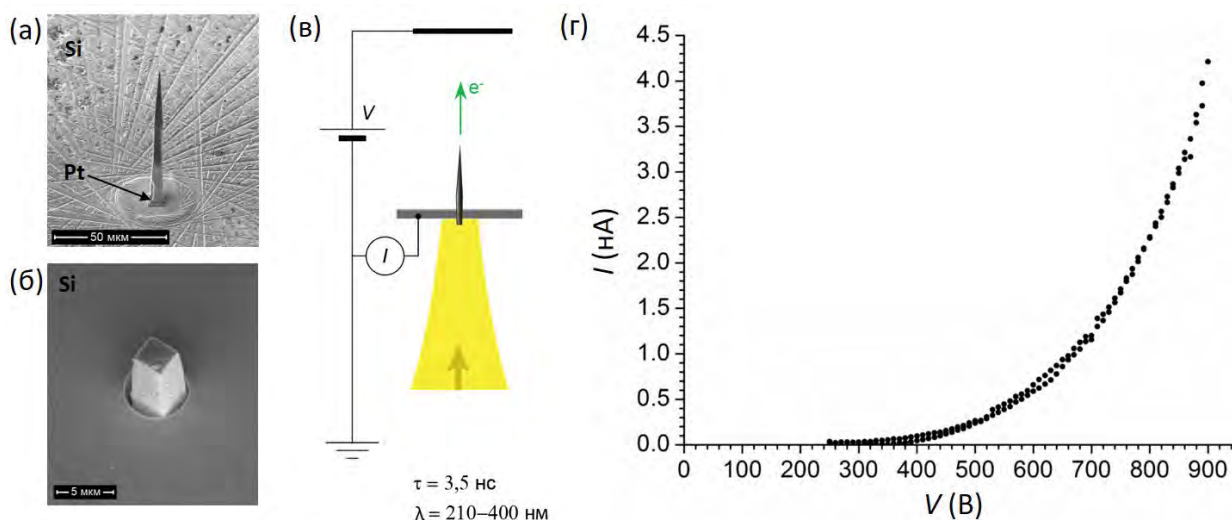


Рис. 4.27. (а, б) РЭМ-изображения образца АИ-№5 в виде алмазной микроиглы, закрепленной в отверстии в кремниевой пластине, с лицевой и тыльной стороны соответственно. (в) Схема эксперимента. (г) Вольтамперная характеристика образца без освещения.

В начале эксперимента было проведено несколько циклов изменения напряжения в диапазоне от 0 В до 1600 В без освещения, в результате чего происходила стабилизация автоэмиссионных свойств образца и вольтамперная характеристика становилась хорошо воспроизводимой при последовательных измерениях (Рис. 4.27г). Максимальный ток в ходе процесса стабилизации составлял 120 нА . Как было показано в предыдущем параграфе (см. Рис. 4.11б) при токах порядка 100 нА происходит заметный разогрев окончания алмазного эмиттера до температуры порядка 900 К , достаточный для десорбции всех слабосвязанных молекул адсорбата. Однако при этом не происходит существенных изменений в электропроводящих свойствах эмиттера, так как указанная температура ниже порогового значения температуры, достаточной для графитизации алмаза.

Освещение образца с тыльной стороны импульсным лазерным излучением приводило к существенному увеличению эмиссионного тока, как показано на Рис. 4.28а для длины волны 210 нм ($h\nu = 5,9 \text{ эВ}$). Эмиссионный ток I , измеряемый с помощью пикоамперметра, усреднялся по времени с временем интегрирования $0,1 \text{ с}$.

Фотостимулированный ток I_{ϕ} , определяемый как разность значений среднего тока I при освещении и без освещения, линейно зависел от плотности мощности излучения, как показано на Рис. 4.28б. Аналогичная линейная зависимость наблюдалась для всех значений $h\nu$, превосходящих величину запрещенной зоны алмаза (5,5 эВ). Важно отметить, что измерение фотостимулированного тока с помощью осциллографа показало, что длительность импульса тока по порядку величины совпадает с длительностью импульса лазерного излучения.

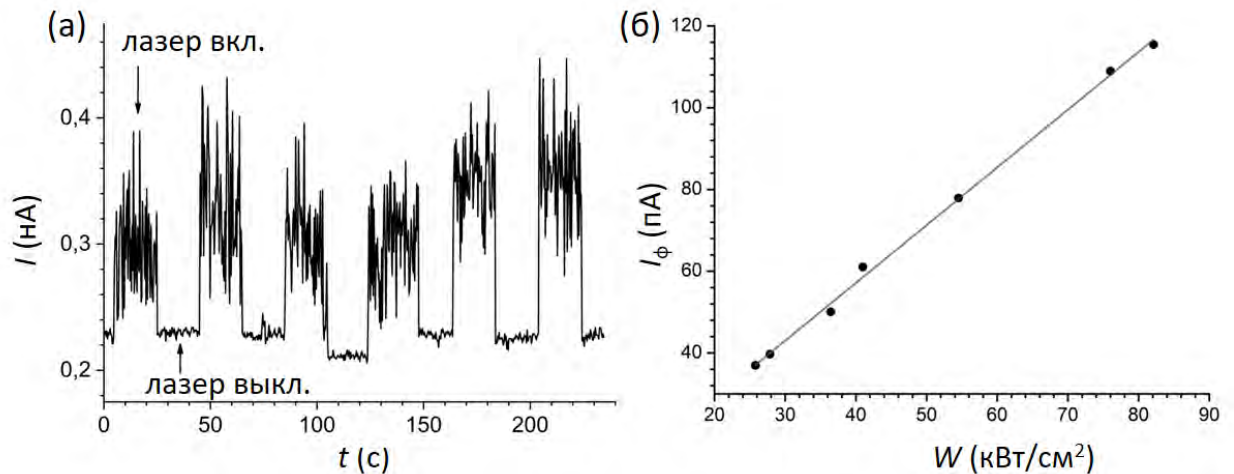


Рис. 4.28. (а) Зависимость тока от времени при последовательном включении и выключении импульсного лазерного освещения на длине волны 210 нм в течение нескольких 20-секундных интервалов. Интенсивность лазерного излучения изменялась от импульса к импульсу, так что флуктуации фотостимулированного тока составляли порядка 20 %. (б) Зависимость амплитуды фотостимулированного тока I_{ϕ} от плотности мощности излучения на длине волны 210 нм при напряжении 500 В. Сплошной линией показана линейная аппроксимация зависимости с наклоном 1,4 пА/(кВт/см²) и пороговым значением мощности (точкой пересечения с осью абсцисс) $W = 0$ кВт/см².

В ходе эксперимента была измерена зависимость эмиссионного тока от длины волны лазерного излучения, по которой определялась абсолютная спектральная чувствительность в диапазоне $h\nu$ от 4,0 эВ до 5,9 эВ (Рис. 4.29а) по формуле $R = I_0/(W_0S)$, где I_0 – мгновенный фотостимулированный ток, вычисленный из значения усредненного тока ($I_0 = I_{\phi} \times 0,1 \text{ с} / 10 \text{ нс}$); W_0 – плотность мощности на поверхности образца, измеренная с учетом коэффициентов пропускания используемых линз и вакуумного смотрового окна; S – освещаемая площадь поверхности основания иглы, которая составляла около 30 мкм², согласно РЭМ-изображениям, представленным на Рис. 4.27б. Видно, что максимальное значение чувствительности около 40 мА/Вт достигается при максимальной энергии фотона 5,9 эВ. С уменьшением энергии фотона до 4 эВ чувствительность снижается на три порядка величины. Первая производная зависимости $R(h\nu)$ в диапазоне $h\nu$ от 4 до 5 эВ имеет

практически постоянную величину около 3,5 мА/(Вт эВ) (см. вставку на Рис. 4.29а). Существенное увеличение производной наблюдается при значениях $h\nu > 5,3$ эВ, то есть на 0,2 эВ ниже значения запрещенной зоны в алмазе (5,5 эВ). Также была измерена зависимость чувствительности от приложенного напряжения при фиксированной плотности мощности, представленная на Рис. 4.29б. Видно, что при низких напряжениях наблюдается линейный рост чувствительности, который сменяется насыщением при напряжении порядка 600 В.

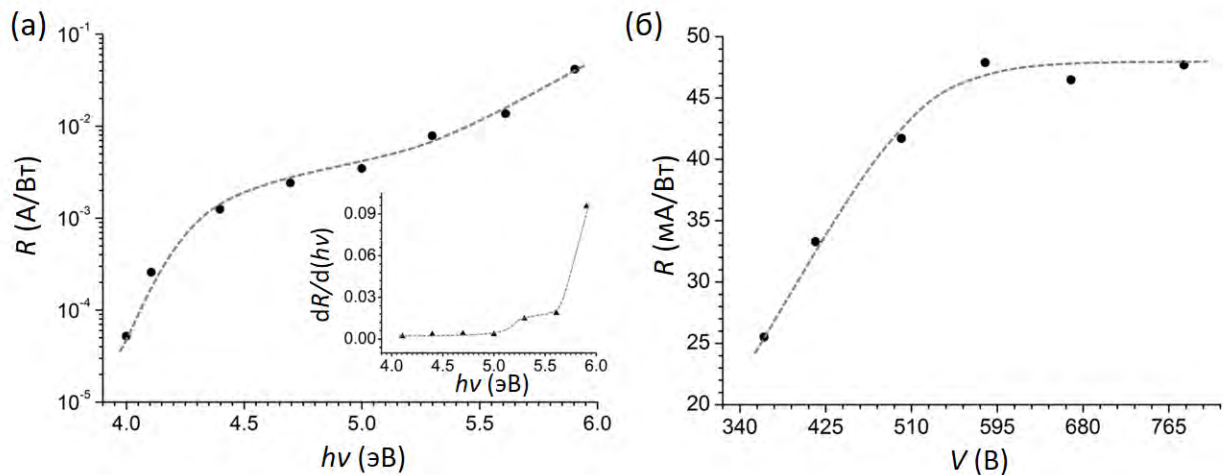


Рис. 4.29. (а) Зависимость абсолютной спектральной чувствительности от энергии фотона, полученная при фиксированном значении напряжения 500 В. На вставке показана первая производная данной зависимости. (б) Зависимость абсолютной спектральной чувствительности от приложенного напряжения для излучения с энергией фотонов 5,9 эВ и плотности мощности 73 кВт/см². Пунктирные линии на графиках – аппроксимации данных сплайн-функциями, которые приведены для наглядности.

Представленные данные на Рис. 4.27 – 4.29 свидетельствуют о том, что импульсное освещение основания алмазной иглы значительно влияет на ток электронной эмиссии наблюдаемый из ее окончания. Изменение эмиссионного тока можно объяснить уменьшением сопротивления иглы в результате фотовозбуждения носителей тока в ее объеме. Линейная зависимость фототока от интенсивности излучения (Рис. 4.28б) соответствует процессу однофотонного поглощения (см. формулу 4.3). Коэффициент поглощения напрямую влияет на фоточувствительность. Поэтому полученные кривые спектральной чувствительности (Рис. 4.29а) находятся в хорошем качественном согласии с типичной спектральной зависимостью коэффициента поглощения для алмаза, полученного методом осаждения из газовой фазы. В частности, как правило, наблюдается быстрый рост коэффициента поглощения при комнатной температуре, начиная со значений энергий на 0,2 – 0,3 эВ ниже величины запрещенной зоны алмаза [318,319]. Более того, фоточувствительность ультрафиолетовых детекторов на основе алмаза также

демонстрирует аналогичное поведение [320]. Данная особенность обычно объясняется процессом поглощения квантов света с образованием экситонов, то есть связанных состояний электрона и дырки, которое приводит к росту коэффициента поглощения в алмазе при комнатной температуре для энергий $h\nu > 5,25$ эВ [321].

Глубина проникновения ультрафиолетового излучения в объем алмаза быстро снижается с увеличением энергии фотонов [322]. При $h\nu = 5,5$ эВ (длина волны $\lambda = 225$ нм) характерная глубина проникновения составляет $L = 500$ мкм; при $h\nu = 5,6$ эВ ($\lambda = 222,5$ нм): $L = 100$ мкм; при $h\nu = 5,9$ эВ ($\lambda = 210$ нм): $L = 3$ мкм. Так как общая длина алмазной иглы в данном случае составляет 80 мкм, то для $h\nu \leq 5,6$ эВ излучение поглощается во всем объеме иглы, что приводит к эффективному уменьшению сопротивления иглы и росту эмиссионного тока. При больших значениях $h\nu$ поглощение в основном происходит в области основания иглы, поэтому в представленных экспериментах, по-видимому, реализуется механизм, позволяющий носителям тока, возбужденным в результате освещения, распространяться от основания в направлении к окончанию иглы. Одним из таких механизмов может являться диффузия свободных экситонов, образовавшихся в результате поглощения света, с их последующей диссоциацией. Длина диффузии экситонов в алмазе при низкой концентрации носителей может достигать 50 мкм [323]. На этой длине экситоны могут рекомбинировать. Однако, в условиях протекания тока, в алмазной игле создается достаточно высокое электрическое поле, которое может приводить к ионизации экситонов [324] с образованием свободных носителей и соответствующему уменьшению сопротивления иглы. Данный механизм может служить объяснением наблюдаемой в эксперименте зависимости фотостимулированного тока от напряжения, приведенной на Рис. 4.29б. При увеличении приложенного напряжения электрическое поле внутри иглы возрастает, что приводит к увеличению вероятности ионизации экситона и росту тока. При определенном напряжении все экситоны, созданные в результате освещения, ионизируются и наблюдается насыщение тока фотостимулированной эмиссии.

§4.4. Выводы по главе 4

В данной главе представлены результаты исследования электронной эмиссии из алмазных холодных катодов, которые представляли собой микроразмерные монокристаллы алмаза иглоподобной формы. 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.

Было установлено, что вольтамперные характеристики автоэлектронной эмиссии из алмазных микроигл имеют нелинейный вид в координатах Фаулера-Нордгейма 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 алмазных микроигл содержали участок с относительно низкой скоростью возрастания тока с напряжением – так называемую область насыщения, 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.

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. 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, который может быть объяснен процессами ударной ионизации.

Эксперименты при относительно высоком автоэмиссионном токе 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. 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.

Также в данной главе представлены результаты исследования автоэлектронной эмиссии из алмазных микроигл при одновременном 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 иглы, 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 субпикосекундных импульсов изменение электропроводности иглы 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.

Глава 5. Автоэлектронная эмиссия из углеродных наноструктур в режиме кулоновской блокады

В данной главе рассматриваются результаты экспериментального и теоретического исследования эффектов, обусловленных явлением кулоновской блокады, которые наблюдались при автоэлектронной эмиссии из наноразмерных углеродных структур. Как обсуждалось в главе 1, механизм автоэлектронной эмиссии заключается в туннелировании электронов сквозь треугольный потенциальный барьер, возникающий вблизи поверхности твердого тела в сильном электрическом поле (Рис. 5.1). Теория Фаулера-Нордгейма, в которой проводится решение квантовомеханической задачи о туннелировании сквозь такой барьер, достаточно хорошо описывает вольтамперные характеристики и энергетические спектры эмитированных электронов, получаемые в эксперименте для чистой металлической поверхности [36]. Однако механизм эмиссии и, соответственно, измеряемые в эксперименте характеристики могут качественно изменяться если на поверхности эмиттера находится тот или иной наноразмерный объект, например, адсорбированный атом или молекула, атомный кластер и т.п. Для описания процесса эмиссии в присутствии нанобъекта может быть рассмотрена задача о прохождении электрона через два последовательных потенциальных барьера: «внутреннего» барьера между твердым телом и нанобъектом, находящимся на его поверхности, и «внешнего» треугольного барьера.

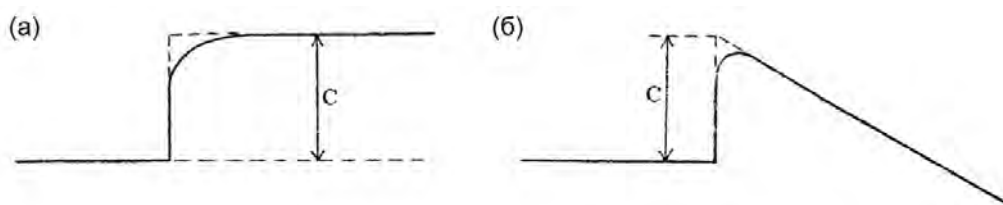


Рис. 5.1. Схематическое изображение зависимости потенциальной энергии электрона от расстояния на границе раздела металл-вакуум (а) до и (б) после приложения напряжения. C – величина работы выхода. Сплошной (пунктирной) линией показан случай с учетом (без учета) сил электростатического изображения. Из оригинальной статьи Фаулера и Нордгейма [39].

Впервые задача о прохождении электрона через двухбарьерную структуру применительно к процессу автоэлектронной эмиссии была рассмотрена для случая атома, адсорбированного на поверхности металла [185,186]. Было показано, что туннелирование электронов из металла происходит преимущественно с уровней, энергия которых совпадает с энергией дискретных электронных состояний атома (Рис. 5.2). То есть в этом случае реализуется так называемое резонансное туннелирование. В энергетическом спектре

эмитированных электронов при этом наблюдаются пики, соответствующие дискретным энергетическим уровням атома.

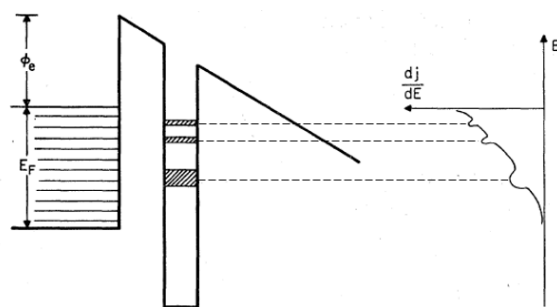


Рис. 5.2. Схематическое изображение потенциального барьера на границе металл-вакуум в присутствии адсорбированного атома и характерный вид энергетического спектра эмитированных электронов [185].

Экспериментально эффект резонансного туннелирования был подробно исследован в 1970-х годах для случая адсорбции различного рода атомов [76,184] и многоатомных молекул [325] на поверхности металлов. Позднее аналогичные эффекты наблюдались в эмиссии из наноразмерных кластеров (нановыступов), сформированных на поверхности металлических эмиттеров [326,327], а также и для углеродных наноструктур, в частности графена [104] и углеродных нанотрубок [140,160] (см., например, Рис. 5.3). Следует отметить, что резонансное туннелирование впервые экспериментально наблюдалось и исследовалось именно в системах с автоэлектронными эмиттерами, и лишь позднее было реализовано в твердотельных полупроводниковых устройствах [328].

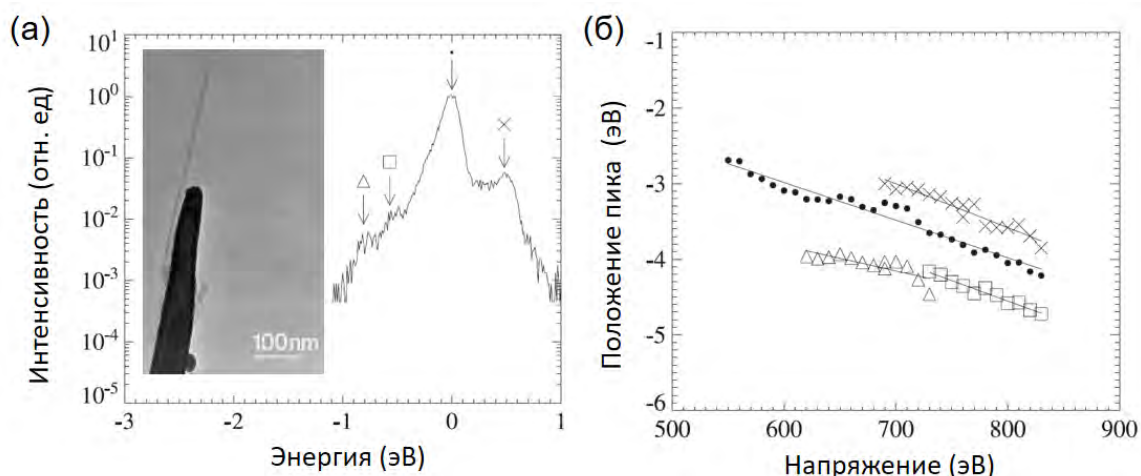


Рис. 5.3. (а) Энергетический спектр эмитированных электронов для углеродной нанотрубки, РЭМ-изображение которой показано на вставке [160]. (б) Зависимость положения максимумов пиков, наблюдаемых в спектре, от приложенного напряжения.

В конце 1980-х годов был открыт и подробно исследован другой, качественно отличный от резонансного туннелирования, эффект, получивший название «одноэлектронного туннелирования», который также возникает при транспорте электронов через туннельные барьеры и связан с дискретностью переносимого электронами заряда e [329-331]. Для описания данного эффекта можно рассмотреть туннельный переход, выполненный, например, в виде двух проводников малого сечения, разделенных тонким слоем диэлектрика, который может быть представлен в виде плоского конденсатора с емкостью C . При приложении напряжения V на обкладках конденсатора возникает заряд $Q = CV$, при этом энергия системы определяется выражением $Q^2/2C$. В отличие от заряда конденсатора Q , который создается внутри проводников в результате смещения электронного газа относительно положительных ионов решетки и изменяется непрерывно с напряжением, туннелирование электронов через слой диэлектрика происходит по отдельности, то есть заряд в этом случае изменяется дискретно. В результате туннелирования одного электрона заряд конденсатора изменяется на величину e и становится равным $Q - e$. Процесс такого «одноэлектронного туннелирования» энергетически выгоден только в том случае, если соответствующее изменение энергии системы оказывается отрицательным, что выполняется при условии $Q > e/2$ или $V = Q/C > e/2C$. Таким образом, при напряжениях в диапазоне от $-e/2C$ до $e/2C$ туннелирования электронов не происходит и соответственно ток через туннельный переход не возникает. Данный эффект отсутствия тока в туннельном переходе при низких напряжениях получил название «кулоновской блокады» (от английского «Coulomb blockade») [330,331].

В случае если наноразмерный объект с малой емкостью расположен между двумя электродами, и связан с ними через туннельные контакты (Рис. 5.4а), одноэлектронный характер туннелирования в такой двухбарьерной системе приводит к ступенчатой зависимости туннельного тока от напряжения, которая получила название «кулоновской лестницы» (от английского «Coulomb staircase») (Рис. 5.4в). Следует отметить, что зачастую эффекты одноэлектронной зарядки и резонансного туннелирования наблюдаются совместно в одной и той же двухбарьерной системе [332].

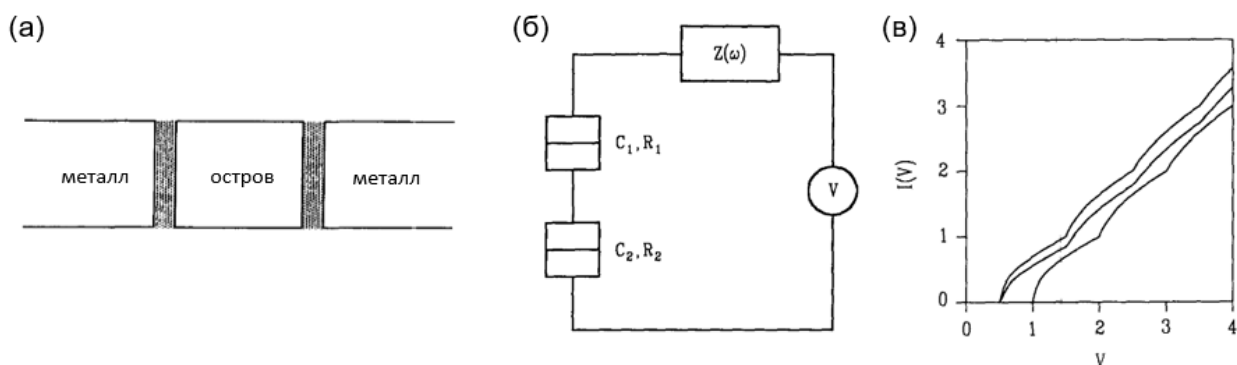


Рис. 5.4. (а) Схематическое изображение двухбарьерной системы, состоящей из нанобъекта («острова»), соединенного с двумя электродами с помощью туннельных контактов. (б) Эквивалентная электрическая схема, содержащая два туннельных перехода с емкостями C_1, C_2 и сопротивлениями R_1, R_2 , подключенных к источнику напряжения. $Z(\omega)$ – импеданс окружения (подводящих электродов). (в) Вольтамперные характеристики двухбарьерной системы, имеющие ступенчатый вид (так называемая «кулоновская лестница»), рассчитанные для различных значений Z (см. [331]).

Различные эффекты, возникающие в системах с одноэлектронным туннелированием, были подробно исследованы в твердотельных полупроводниковых устройствах (см., например, обзор [330]). Однако, как и в случае резонансного туннелирования, одноэлектронные эффекты потенциально могут наблюдаться и в вакуумных системах с автоэлектронными эмиттерами. Впервые такая возможность была исследована теоретически в работе О.Е. Райчева в 2006 году [333], в которой рассматривался автоэлектронный эмиттер, состоящий из нанобъекта, отделенного от тела катода туннельным переходом (Рис. 5.5а). В отличие от твердотельных систем, второй туннельный барьер в такой системе, формируемый в вакууме вблизи поверхности нанобъекта, имеет треугольную форму, и его характеристики сильно зависят от приложенного напряжения (Рис. 5.5б). Было показано, что непрерывное изменение прикладываемого напряжения, вызывает дискретное изменение заряда нанобъекта, которое приводит к дискретному изменению электрического поля и эмиссионного тока. В результате вольтамперная характеристика такого эмиттера имеет «ступенчатый» (или «волнообразный») вид, который аналогичен случаю «кулоновской лестницы», наблюдаемой для твердотельных систем (Рис. 5.4в). Экспериментально подобные вольтамперные характеристики наблюдались в ряде исследований автоэлектронных эмиттеров на основе углеродных нанотрубок и некоторых других материалов [140,166,334-336] (Рис. 5.5г). Однако в этих работах, для объяснения получаемых вольтамперных зависимостей в основном использовались модели, связанные с резонансным туннелированием, в то время как эффекты одноэлектронной зарядки рассматривались

достаточно редко [166]. Как и в случае с твердотельными системами, эффекты одноэлектронной зарядки и резонансного туннелирования, которые могут наблюдаться при автоэлектронной эмиссии из наноразмерных эмиттеров, достаточно трудно разделить с помощью измерения только вольтамперных характеристик [332]. Для полноценного сравнения с теорией, кроме измерения вольтамперных характеристик, прежде всего необходимо экспериментальное микроскопическое исследование геометрии и структуры эмиттера. Также эффективным инструментом для идентификации механизма эмиссии электронов могут служить измерения энергетических спектров эмитированных электронов. Такие комплексные исследования, которые показали возможность реализации автоэлектронной эмиссии в режиме кулоновской блокады, а также и в смешанном режиме в присутствии резонансных эффектов представлены в данной главе.

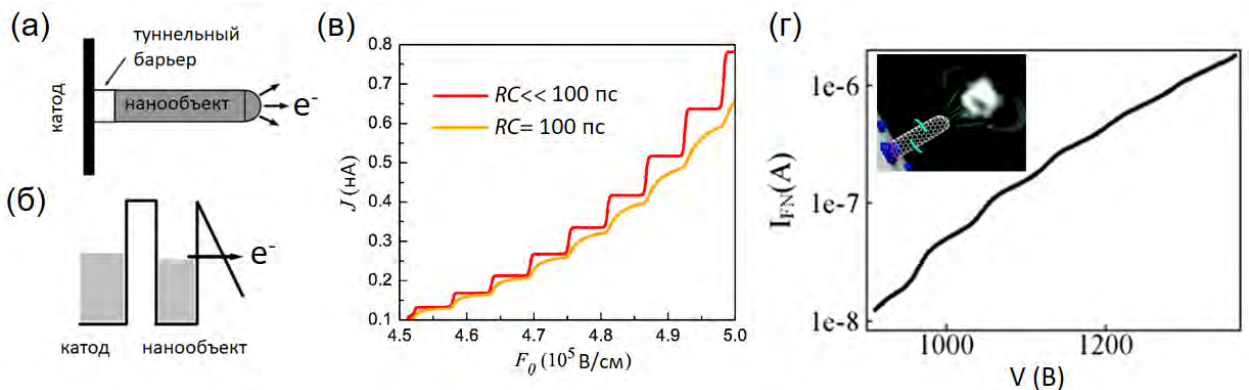


Рис. 5.5. (а) Схематическое изображение и (б) соответствующая энергетическая диаграмма для автоэлектронного эмиттера, состоящего из нанообъекта, отделенного от катода туннельным барьером. (в) Рассчитанные вольтамперные характеристики для различных значений емкости C и сопротивления R туннельного барьера [333]. (г) Экспериментальная вольтамперная характеристика ступенчатого вида для эмиттера в виде короткой углеродной нанотрубки [166].

В первом параграфе данной главы представлена математическая модель электронного транспорта в системе с наноразмерным автоэлектронным эмиттером в режиме кулоновской блокады. Во втором параграфе представлены экспериментальные результаты исследования углеродных наноразмерных эмиттеров, сформированных в процессе автоэлектронной эмиссии на окончании алмазных микроигл. Также представлены результаты численного моделирования измеряемых в эксперименте зависимостей на основе модели, представленной в первом параграфе. В третьем параграфе, рассмотрены результаты исследования эмиттеров на основе углеродных нанотрубок, которые также продемонстрировали особенности, характерные для одноэлектронного режима автоэлектронной эмиссии. В четвертом параграфе проведено обобщение полученных данных, их сравнение с работами других авторов, а также рассмотрены перспективы

практического использования исследуемых эффектов. Результаты, представленные в данной главе, опубликованы в работах [A33-A35] из списка публикаций по теме диссертации.

§5.1. Модель электронного транспорта в системе с наноразмерным автоэлектронным эмиттером в режиме кулоновской блокады

В данном параграфе представлена модель, описывающая процесс автоэлектронной эмиссии с учетом эффектов кулоновской блокады и резонансного туннелирования. Рассматриваемая система представляет собой наноразмерный автоэлектронный эмиттер (наноэмиттер), сформированный на металлическом острие, которое расположено на значительном расстоянии от плоского металлического анода (Рис. 5.6а). Наноэмиттер отделен от острия тонким изолирующим слоем, через который электроны могут проходить за счет туннельного эффекта. Острие обеспечивает усиление электрического поля, необходимое для возникновения автоэлектронной эмиссии. В модели считается, что электрическое поле эффективно локализовано, так что эмиссия электронов происходит только с поверхности наноэмиттера, а не с других областей поверхности катода. Аналогичная система была рассмотрена в работе О.Е. Райчева [333]. Однако представленная в данном параграфе модель учитывает не только эффекты одноэлектронной зарядки, но также и эффекты резонансного туннелирования, и включает в себя теорию О.Е. Райчева, как частный случай. Кроме этого, с помощью данной модели проводится вычисление как вольтамперных характеристик, так и энергетических спектров эмиттированных электронов, которые используются для сравнения с экспериментальными данными.

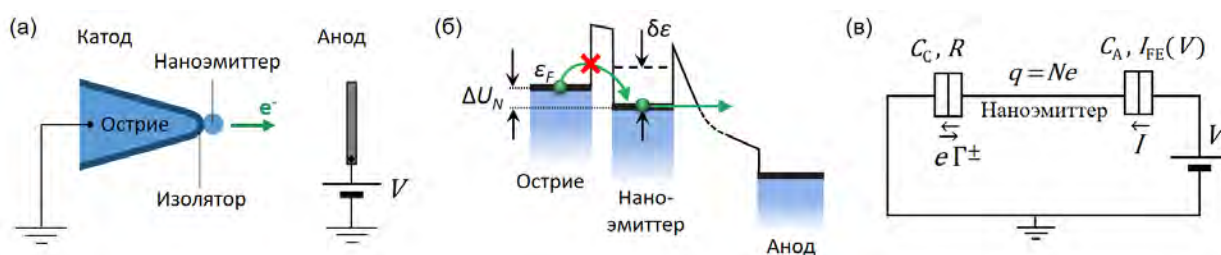


Рис. 5.6. (а) Схематическое изображение системы с наноразмерным автоэлектронным эмиттером, отделенным от катода слоем изолятора. (б) Энергетическая диаграмма и (в) эквивалентная электрическая схема системы. На схеме использовано общепринятое обозначение туннельного перехода в виде разделенного на две части прямоугольника [337].

Энергетическая диаграмма системы, иллюстрирующая зависимость потенциальной энергии электрона от расстояния в одномерном приближении, представлена на Рис. 5.6б.

Она содержит два потенциальных барьера: «внутренний» трапециевидный барьер между острием и наноэмиттером, возникающий за счет наличия изолирующего слоя, и «внешний» треугольный барьер, возникающий вблизи поверхности наноэмиттера при приложении напряжения. Соответствующая эквивалентная электрическая схема состоит из двух туннельных переходов, как показано на Рис. 5.6в. Внутреннему барьеру соответствует электрическая емкость C_C (емкость наноэмиттера относительно острия) и характерное электрическое сопротивление R . Внешнему барьеру соответствует емкость C_A (емкость наноэмиттера относительно анода), а сопротивление барьера зависит от приложенного напряжения и характеризуется вольтамперной характеристикой автоэлектронной эмиссии $I_{FE}(V)$. Важно отметить, что сильная экспоненциальная зависимость $I_{FE}(V)$, отличает рассматриваемую систему от традиционных твердотельных одноэлектронных систем, в которых свойства туннельных переходов обычно считаются независимыми от прикладываемого напряжения.

Электрический заряд наноэмиттера q определяется количеством электронов N , туннелировавших на него из острия через внутренний барьер под действием приложенного напряжения. Так как процесс туннелирования носит случайный характер, то при фиксированном напряжении наноэмиттер может находиться в состояниях с различным N . Для определения потока электронов через внешний барьер, то есть тока автоэлектронной эмиссии, который измеряется в эксперименте, необходимо установить распределение вероятностей P_N нахождения наноэмиттера в состоянии с N электронами при заданном значении приложенного напряжения V .

В рамках традиционного подхода, используемого при исследовании эффектов одноэлектронной зарядки (см., например, работы [330,331]), транспорт в такой системе можно описать с помощью основного кинетического уравнения, которое в данном случае записывается как

$$\frac{\partial P_N}{\partial t} = Q_{N+1} - Q_N, \quad (5.1)$$

где

$$Q_N = P_N(\Gamma_N^- + I_N/e) - P_{N-1}\Gamma_N^+.$$

Здесь Γ_N^- – количество электронных переходов в единицу времени (частота туннелирования) из наноэмиттера, находящегося в состоянии с N электронами, в острие; Γ_N^+ – частота туннелирования из острия в наноэмиттер, находящийся в состоянии с $N - 1$ электронами; I_N – парциальный ток автоэлектронной эмиссии из наноэмиттера в состоянии с N электронами.

В стационарном случае с учетом принципа детального равновесия система уравнений (5.1) сводится к условию $Q_N = 0$, то есть

$$e\Gamma_N^- P_N + I_N P_N = e\Gamma_N^+ P_{N-1}. \quad (5.2)$$

Данное уравнение имеет простой физический смысл, состоящий в том, что в стационарном случае среднее количество электронов, покидающих наноэмиттер в результате туннелирования в вакуум или в острие (левая часть уравнения), должно быть равно среднему количеству электронов, туннелирующих на наноэмиттер из острия (правая часть уравнения). Так как электроны не переходят из вакуума на наноэмиттер, то правая часть уравнения не содержит члена, характеризующего автоэмиссионный ток.

В случае сильного эффекта размерного квантования, когда характерное расстояние между дискретными энергетическими уровнями в наноэмиттере превосходит энергию тепловых флуктуаций $k_B T$, частоты туннелирования и парциальный ток определяются следующими выражениями [338]:

$$\begin{aligned} \Gamma_N^- &= \sum_k \Gamma_k (1 - f(\varepsilon_k + \Delta U_N)) g_N(\varepsilon_k), \\ \Gamma_N^+ &= \sum_k \Gamma_k (1 - g_N(\varepsilon_k)) f(\varepsilon_k + \Delta U_N), \\ I_N &= \sum_k I_{FE}(\varepsilon_k, E_N), \end{aligned} \quad (5.3)$$

где ε_k – значения энергии дискретных уровней в наноэмиттере; Γ_k – частота туннелирования, определяемая сопротивлением внутреннего туннельного контакта; $f(\varepsilon) = 1/(1 + \exp(\varepsilon/k_B T))$ – распределение Ферми-Дирака для электронов внутри острия; $g_N(\varepsilon)$ – функция распределения по состояниям в наноэмиттере; $I_{FE}(\varepsilon_k, E_N)$ – парциальный ток автоэлектронной эмиссии, соответствующий уровню ε_k ; E_N – электрическое поле на поверхности наноэмиттера; ΔU_N – изменение кулоновской энергии при переходе системы между состояниями с N и $N - 1$ электронами.

В случае слабого эффекта размерного квантования, можно провести суммирование в (5.3) по всем дискретным уровням ε_k . В приближении равновесного распределения электронов по энергиям в наноэмиттере, то есть при $g_N(\varepsilon) = f(\varepsilon)$, суммирование дает [339]:

$$\begin{aligned} \Gamma_N^- &= \frac{1}{e^2 R} \frac{\Delta U_N}{1 - \exp(-\Delta U_N/k_B T)}, \\ \Gamma_N^+ &= \Gamma_N^- \exp(-\Delta U_N/k_B T), \\ I_N &= I_{FE}(E_N), \end{aligned} \quad (5.4)$$

где R – сопротивление внутреннего туннельного перехода и $I_{FE}(E)$ – зависимость тока автоэлектронной эмиссии от напряженности поля на поверхности наноэмиттера.

Анализ эквивалентной схемы системы, приведенной на Рис. 5.6в показывает, что энергия электростатического взаимодействия (кулоновская энергия) в состоянии с N электронами и приложенном напряжении V определяется выражением [330]

$$U_N = \frac{1}{2C}(Ne - C_A V)^2, \quad (5.5)$$

где $C = C_A + C_C$ – суммарная емкость наноэмиттера. В результате изменение кулоновской энергии при переходе между состояниями с N и $N-1$ электронами дается выражением

$$\Delta U_N = U_N - U_{N-1} = \delta\varepsilon(N - 1/2 - C_A V/e). \quad (5.6)$$

Здесь введено обозначение величины

$$\delta\varepsilon = e^2/C, \quad (5.7)$$

которая в литературе зачастую носит название энергии зарядки (от английского «charging energy») [330].

Решение основной системы уравнений модели (5.2) дает распределение вероятностей P_N . Суммируя по всем состояниям можно вычислить общий эмиссионный ток и средние частоты туннелирования электронов между наноэмиттером и острием при фиксированном напряжении V :

$$I = \sum_N I_N P_N, \quad (5.8)$$

$$\Gamma^\pm = \sum_N \Gamma_N^\pm P_N. \quad (5.9)$$

Распределение электронов по энергиям также может быть вычислено как сумма распределений, соответствующих каждому состоянию

$$J(\varepsilon, V, T) = \sum_N J_N(\varepsilon - \Delta U_N, E_N, T) P_N, \quad (5.10)$$

где $j_N(\varepsilon, E, T)$ – полное распределение электронов по энергиям зависящее от напряженности поля E и температуры T , которое при заданном напряжении V смещено на величину ΔU_N относительно уровня Ферми в металлическом острие ($\varepsilon = 0$).

Таким образом, представленная модель позволяет провести вычисление автоэмиссионного тока и энергетического спектра эмитированных электронов в зависимости от напряжения для рассматриваемой системы с наноразмерным автоэлектронным эмиттером. В следующих двух параграфах проводится сравнение экспериментальных зависимостей и результатов численного моделирования. В ходе сравнения будут подробно рассмотрены различные режимы транспорта, описываемые

представленной моделью, а также характерные значения входящих в нее параметров. Необходимо отметить, что согласно традиционной теории, описывающей одноэлектронные системы, для экспериментального наблюдения кулоновской блокады параметры рассматриваемой системы должны удовлетворять следующим общим условиям [330]:

$$\delta\varepsilon \geq 10k_B T, \quad (5.11)$$

$$R > R_k. \quad (5.12)$$

Условие (5.11) устанавливает ограничение на характерное значение энергии зарядки нанобъекта, которое должно превосходить энергию тепловых флуктуаций $k_B T$, по крайней мере на один порядок. Второе условие (5.12) определяет нижнюю границу для значения сопротивления туннельного перехода между нанобъектом и острием, которое должно превосходить величину $R_k = h/e^2 \sim 25,8$ кОм. Постоянная R_k носит название кванта электрического сопротивления (константа фон Клитцинга). Данное условие можно получить из соотношения неопределенностей $\Delta E \Delta t > h$, при $\Delta E = e^2/C$ (энергия зарядки), а $\Delta t = R_k C$ (характерное время зарядки нанобъекта). Физический смысл соотношения в данном случае заключается в том, что туннельный барьер с достаточно низкой прозрачностью (высоким сопротивлением) может эффективно подавлять квантовомеханическую неопределенность в местоположении электрона, который оказывается локализован на нанобъекте [330]. Другими словами, сопротивление туннельного барьера не должно быть слишком низким, так чтобы электроны, туннелирующие на нанобъект, можно было считать эффективно локализованными на нем.

§5.2. Автоэлектронная эмиссия из углеродных наноструктур, формируемых на окончании алмазных микроигл

В данном параграфе представлены результаты экспериментального исследования автоэмиссионных и структурно-морфологических свойств углеродных наноструктур, которые были сформированы на окончании алмазных микроигл в процессе автоэлектронной эмиссии. Полученные экспериментальные вольтамперные характеристики и энергетические спектры эмитированных электронов проанализированы в рамках представленной модели автоэлектронной эмиссии в режиме кулоновской блокады.

5.2.1. Исследование вольтамперных характеристик

В главе 4 было показано, что в процессе автоэлектронной эмиссии из алмазных микроигл при высоком токе порядка 100 мкА происходит графитизация

приповерхностного слоя алмаза нанометровой толщины. В результате автоэмиссионные свойства алмазных игл с графитизированной поверхностью становятся аналогичны свойствам многостенных углеродных нанотрубок. В ходе этих экспериментов было обнаружено, что при промежуточном уровне тока в диапазоне от 1 до 10 мкА, структурная модификация поверхности игл может приводить к качественным изменениям в их автоэмиссионных характеристиках. А именно, в ряде случаев наблюдались периодические колебания в зависимостях автоэмиссионного тока и энергетического спектра электронов от прикладываемого напряжения. Для подробного исследования этих эффектов была разработана методика проведения постепенной структурной модификации поверхности алмазных микроигл в процессе автоэлектронной эмиссии, описанная ниже.

Принципиальная схема эксперимента приведена на Рис. 5.7а. Исследования проводились при комнатной температуре и давлении остаточных газов в камере около 5×10^{-10} Торр с использованием сверхвысоковакуумной установки, оснащенной полусферическим анализатором энергии электронов. Как и в экспериментах по изучению процессов графитизации, алмазная игла закреплялась на заостренной вольфрамовой проволоке и помещалась на расстоянии 0,5 мм от сеточного анода, за которым располагался анализатор энергии.

Для ограничения автоэмиссионного тока последовательно катоду подсоединялся балластный резистор с сопротивлением R_b в диапазоне от 100 ГОм до 1 МОм. Методика измерений состояла в медленном увеличении прикладываемого постоянного напряжения от нуля до значения, при котором достигался определенный уровень автоэмиссионного тока, обеспечивающий заметное падение напряжения на балластном резисторе, более 30 % от прикладываемого напряжения. Далее напряжение постепенно снижалось до нуля и проводилось аналогичное измерение при меньшем значении балластного сопротивления. Скорость изменения напряжения составляла порядка 1 – 10 В/с так, что один цикл изменения напряжения занимал около 10 минут.

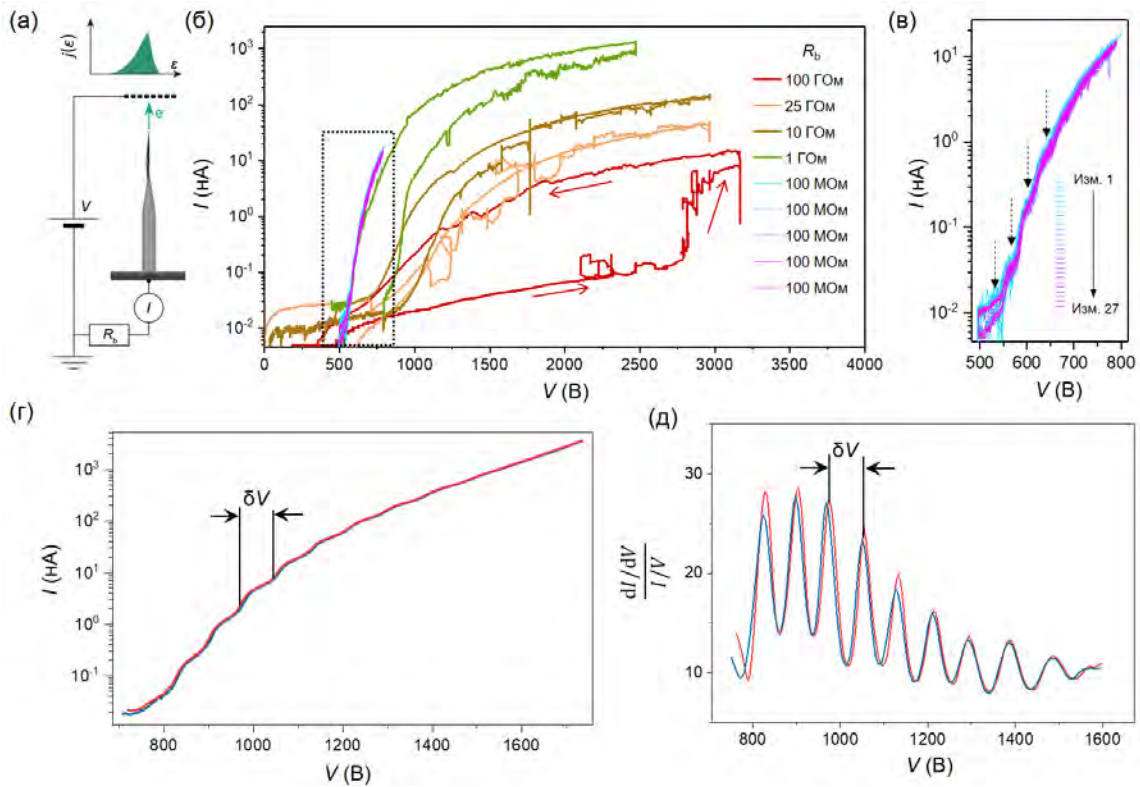


Рис. 5.7. Эволюция вольтамперных характеристик в процессе исследования автоэлектронной эмиссии из алмазной микроиглы. (а) Схема эксперимента. (б) Серия последовательно измеренных вольтамперных характеристик, полученных при уменьшении сопротивления балластного резистора R_b . Стрелками показано направление изменения напряжения вдоль вольтамперной кривой. (в) Показанная отдельно, серия вольтамперных характеристик, обведенных на панели (б) пунктирной рамкой. Стрелками показаны минимумы в волнообразных колебаниях тока. (г) Стабильные вольтамперные характеристики (показаны два последовательных измерения), измеренные до уровня тока 3,5 мкА. (д) Зависимость производной тока по напряжению, нормированной на полную проводимость, вычисленная по вольтамперным характеристикам, приведенным на панели (г).

На Рис. 5.7б представлена типичная серия вольтамперных характеристик, полученная в результате применения описанной методики для одной из исследованных алмазных игл. В первом цикле напряжения при использовании балластного резистора 100 ГОм заметный ток порядка 1 нА возникал при напряжении около 3000 В. Эмиссия электронов была нестабильна, наблюдались резкие скачки тока и заметный гистерезис в вольтамперной характеристике. В следующих циклах напряжения, при уменьшении балластного сопротивления и соответствующего увеличению максимального тока, петля гистерезиса уменьшалась, и процесс эмиссии в целом становился стабильнее. После проведения цикла при максимальном токе в 1 мкА (при балластном сопротивлении 1 ГОм) наблюдались качественные изменения в характере вольтамперной кривой. А именно, на типичную для автоэлектронной эмиссии экспоненциальную зависимость накладывались

периодические волнообразные колебания тока, которые достаточно хорошо воспроизводились при последовательных измерениях, как показано на Рис. 5.7 в. Период колебаний в данном случае составлял около 40 В. Уровень тока, при котором колебания были различимы, не превышал 10 нА. Далее была проведена следующая серия циклов напряжения, в которых максимальный автоэмиссионный ток был постепенно увеличен вплоть до нескольких микроампер. При этом вновь наблюдались резкие скачки в токе, которые приводили к смещению вольтамперной кривой и изменению периода волнообразных колебаний. В целом, в результате данных циклических измерений, колебания тока становились более выраженными, а сами вольтамперные характеристики становились более стабильными и воспроизводимыми. Это продемонстрировано на Рис. 5.7г, на котором приведена вольтамперная характеристика (показаны два последовательных измерения) вплоть до тока 3,5 мкА. Для анализа волнообразных колебаний тока, удобно исследовать производную тока по напряжению, нормированную на полную проводимость (отношение тока к напряжению), то есть величину $(dI/dV)/(I/V)$. Зависимость данной величины от напряжения является осциллирующей функцией с ярко выраженными максимумами (Рис. 5.7д). Нормировка на полную проводимость, производилась для того, чтобы исключить из рассмотрения экспоненциальный рост в зависимости производной тока от напряжения. Расстояние между максимумами определяет период колебаний тока δV , который в данном случае составлял около 80 В.

С помощью описанной методики была исследована серия различных алмазных игл. На Рис. 5.8 приведены репрезентативные примеры вольтамперных характеристик и соответствующие зависимости нормированной производной тока, полученные для восьми образцов алмазных игл, обозначенных соответственно №1 - №8. Период колебаний δV для различных образцов изменялся в диапазоне от 8 до 250 В. В следующих разделах свойства некоторых из этих образцов будут рассмотрены более подробно.

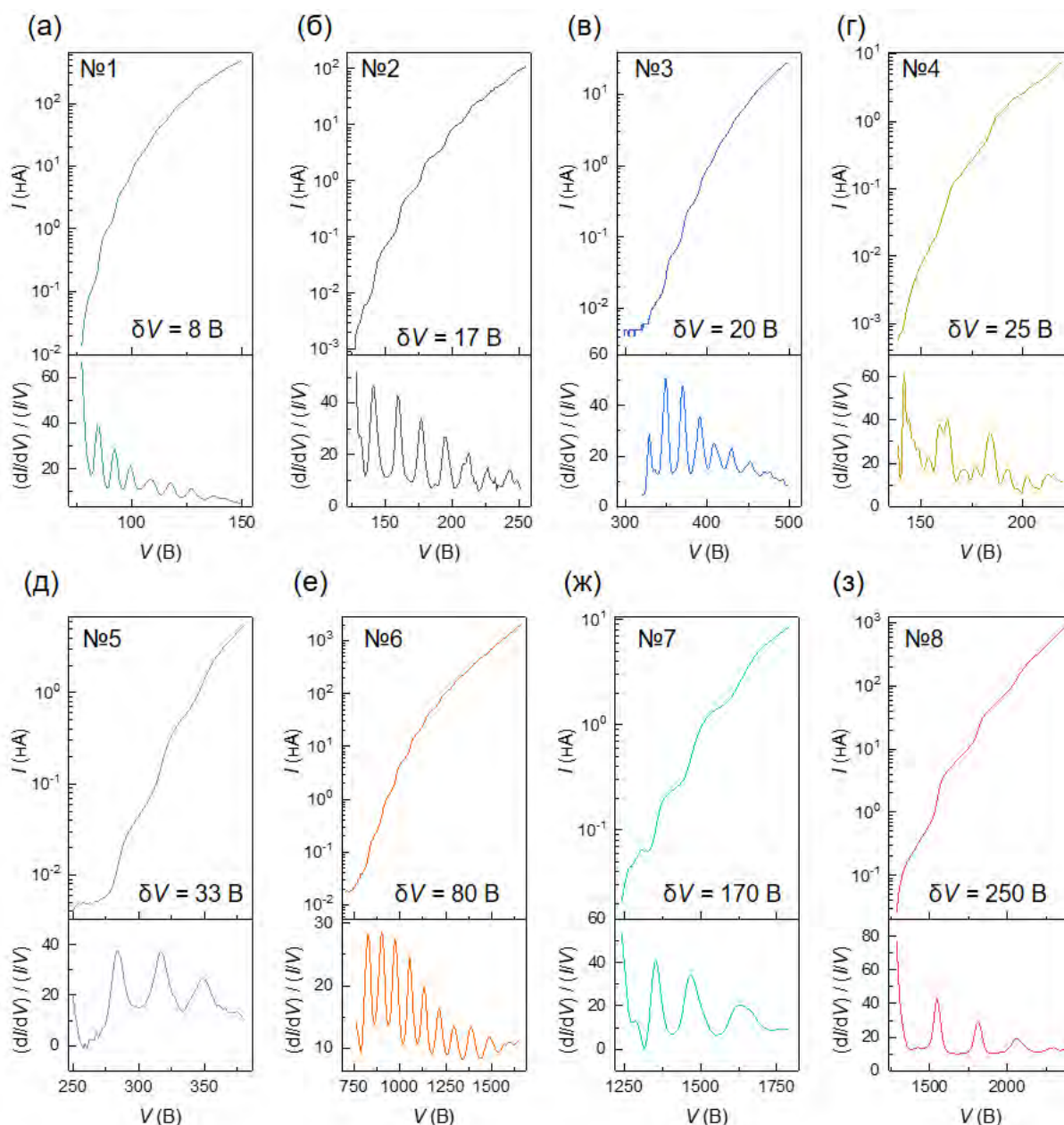


Рис. 5.8. (а-з) Вольтамперные характеристики и соответствующие зависимости производной тока по напряжению, полученные для серии восьми образцов алмазных микроигл.

5.2.2. Структурные исследования

Для объяснения наблюдаемых в эксперименте зависимостей было проведено исследование структуры алмазных игл после проведения измерений автоэлектронной эмиссии, описанных в предыдущем разделе. На Рис. 5.9 представлены автоэмиссионные характеристики и соответствующие ПЭМ-изображения для одной из исследованных алмазных игл (образец №1). Максимальный ток для данного образца составлял 7 мкА. Представленные вольтамперные характеристики были получены непосредственно перед тем, как образец извлекался из вакуумной камеры для дальнейших структурных

исследований. Было обнаружено, что в результате эмиссионного эксперимента поверхностный слой алмаза толщиной около 10 нм был трансформирован в аморфный углерод, как показано пунктирной линией на Рис. 5.9в. Более того, на окончании иглы сформировалась протяженная структура, оканчивающаяся цилиндрическим наноразмерным выступом. Данный выступ, который в дальнейшем будет называться «нанопроволокой», согласно полученным ПЭМ-изображениям (Рис. 5.9г) имел диаметр $1,5 \pm 0,2$ нм и длину $7 \pm 0,5$ нм. Атомная структура в центральной части иглы оставалась неизменной и соответствовала монокристаллическому алмазу, что было установлено с помощью электронной дифракции (Рис. 5.9д).

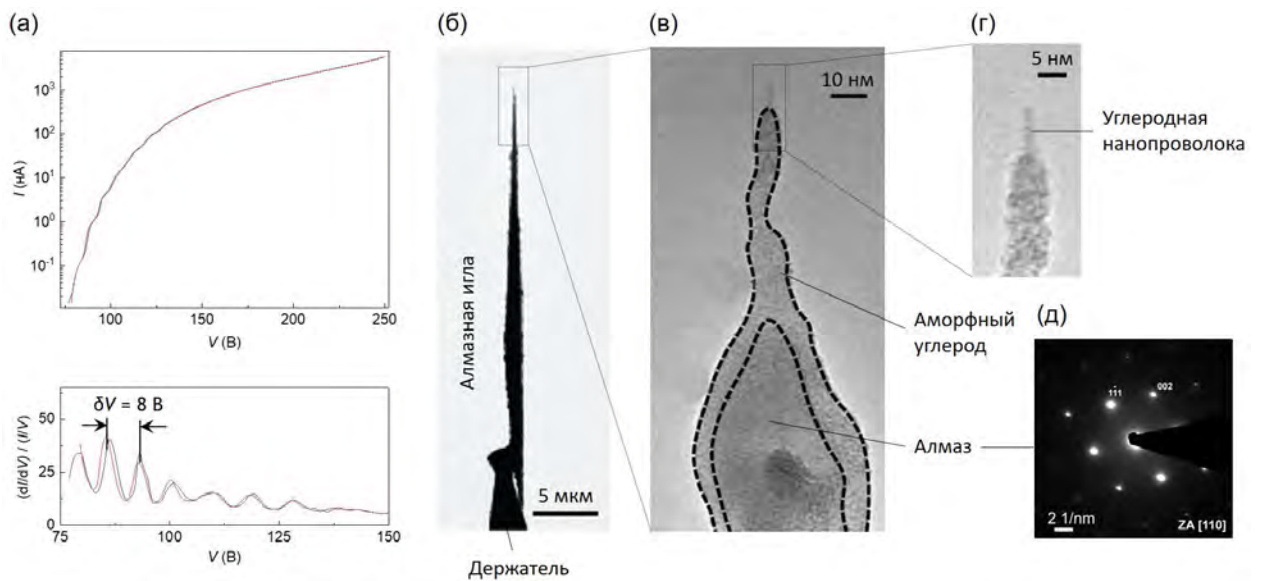


Рис. 5.9. Результаты исследований для образца алмазной иглы №1. (а) Вольтамперная характеристика и зависимость производной тока от напряжения. Представлены результаты двух последовательных измерений. (б) Обзорное ПЭМ-изображение образца. (в) ПЭМ-изображение области вблизи окончания иглы. Пунктирной линией обозначена граница слоя аморфного углерода. (г) ПЭМ-изображение острия. (д) Дифракционная картина, полученная для центральной части иглы, вне области выделенной пунктиром на панели (в).

Формирование микроразмерных [340] и наноразмерных [326,341] выступов конусообразной формы является хорошо известным явлением при автоэлектронной эмиссии из металлических эмиттеров, которое объясняется миграцией поверхностных атомов, вызванной воздействием сильного электрического поля и высокой температуры. Аналогичные процессы происходят и при автоэлектронной эмиссии из алмазной иглы. Как было показано в главе 4, за счет интенсивного нагрева вследствие эффекта Джоуля, температура в области эмиссии при токе в несколько микроампер достаточна для преобразования структуры алмаза в аморфный углерод. Более того, благодаря высокому

градиенту электрического поля происходит миграция поверхностных атомов к окончанию иглы, что приводит к формированию протяженной аморфной структуры на окончании. При достаточно высоком эмиссионном токе атомы углерода на вершине эмиттера преимущественно переходят в состояние sp^2 -гибридизации, что может приводить к инициации роста углеродной нанопроволоки. Такой процесс возможен, поскольку для углеродных атомов с sp^2 -гибридизацией энергетически выгодно формирование протяженных тубулярных структур [342], а не конусообразных выступов, как в случае металлов [341]. При определенной длине нанопроволоки электрическое поле на ее вершине становится достаточным для полевого испарения атомов углерода [130]. Таким образом, как и для случая нановыступов на металлических эмиттерах, равновесная длина нанопроволоки при фиксированных внешних условиях определяется балансом процессов поверхностной миграции и полевого испарения [326].

Площадь поперечного сечения нанопроволоки, показанной на Рис. 5.9г, составляет около $1,8 \text{ нм}^2$. Максимальный ток, который достигался в эксперименте составлял 7 мкА . Соответствующая данному значению средняя плотность тока в нанопроволоке составляла около $7 \text{ мкА}/1,8 \text{ нм}^2 \approx 4 \text{ мкА}/\text{нм}^2$. Данное значение плотности тока достаточно, чтобы вызвать нагрев, необходимый для превращения аморфного углерода в упорядоченные графитовые слои. Возможность такого преобразования была напрямую продемонстрирована, например, в работах по *in situ* наблюдению за структурой нанопроволок из аморфного углерода с помощью ПЭМ высокого разрешения [342,343]. В этих работах аморфные углеродные нанопроволоки с диаметром порядка 10 нм были преобразованы в упорядоченные тубулярные структуры, аналогичные многостенным углеродным нанотрубкам, при пропускании тока порядка 100 мкА , то есть при средней плотности тока около $1 \text{ мкА}/\text{нм}^2$.

Как следует из ПЭМ-изображения на Рис. 5.9г, нанопроволока располагалась на вершине цилиндрической структуры с диаметром около 6 нм , поэтому максимальная плотность тока в этой области составляла около $0,25 \text{ мкА}/\text{нм}^2$, то есть в 16 раз ниже, чем в нанопроволоке. Это означает, что степень графитизации аморфного углерода в области, находящейся непосредственно под нанопроволокой, была значительно ниже, чем в самой нанопроволоке. Как показывают теоретические [309] и экспериментальные [344] исследования, электронные свойства аморфного углерода, такие как проводимость, плотность носителей заряда, ширина запрещенной зоны, работа выхода, изменяются в широких пределах в зависимости от соотношения атомов углерода находящихся в состоянии sp^3 - и sp^2 -гибридизации. В частности, различие в величине работы выхода может превосходить 1 эВ [309]. В результате, за счет разницы в степени графитизации, на стыке

нанопроволоки и нижележащего слоя аморфного углерода возможно возникновение достаточно высокого потенциального барьера, аналогичного барьеру Шоттки, возникающему на границе раздела металла и полупроводника [333,345]. В случае, когда высота барьера существенно превышает среднюю энергию тепловых флуктуаций, нанопроволока оказывается электрически изолирована от аморфного слоя. При этом электроны с определенной вероятностью могут переходить на нанопроволоку, а также в обратном направлении, за счет туннелирования через сформированный потенциальный барьер. Таким образом, в рассматриваемой системе формируется двухбарьерная структура, аналогичная рассмотренной в предыдущем параграфе, в которой возможна реализация условий требуемых для возникновения эффектов одноэлектронной зарядки и кулоновской блокады.

Возможность создания туннельных переходов на основе слоев аморфного углерода с различным содержанием sp^3 - и sp^2 -гибридизованных атомов была продемонстрирована ранее, например, в работах [20,346]. Важно отметить, что в зависимости от выбранного максимального уровня тока, использованного при формировании нанопроволоки, можно было в определенных пределах контролировать степень графитизации эмиттера и соответственно сопротивление формируемого туннельного барьера. Например, для образца №2 с сопротивлением туннельного перехода 600 кОм максимальный уровень тока составлял около 10 мкА, тогда как для образца №3 с сопротивлением 3 МОм ток не превышал 2,5 мкА. Оценка сопротивления туннельного перехода проводилась в результате анализа экспериментальных данных на основе численного моделирования, как это описано в следующих разделах.

5.2.3. Исследование энергетических спектров эмитированных электронов

Проведенный структурный анализ показал, что возникновение волнообразных колебаний автоэмиссионного тока в вольтамперной характеристике связано с формированием на окончании алмазной иглы протяженной цилиндрической наноструктуры – нанопроволоки. Как показали проведенные эксперименты, эмиттеры с такими углеродными нанопроволоками демонстрируют высокую стабильность и воспроизводимость автоэмиссионных характеристик. Это позволяет подробно исследовать зависимость энергетического спектра эмитируемых электронов от прикладываемого напряжения. Такие данные представляют особую важность, так как позволяют судить о механизме эмиссии электронов. Характерный пример такого рода измерений представлен на Рис. 5.10а-в. На рисунках показаны результаты исследования зависимости

автоэмиссионного тока и энергетического спектра от прикладываемого напряжения для образца №2.

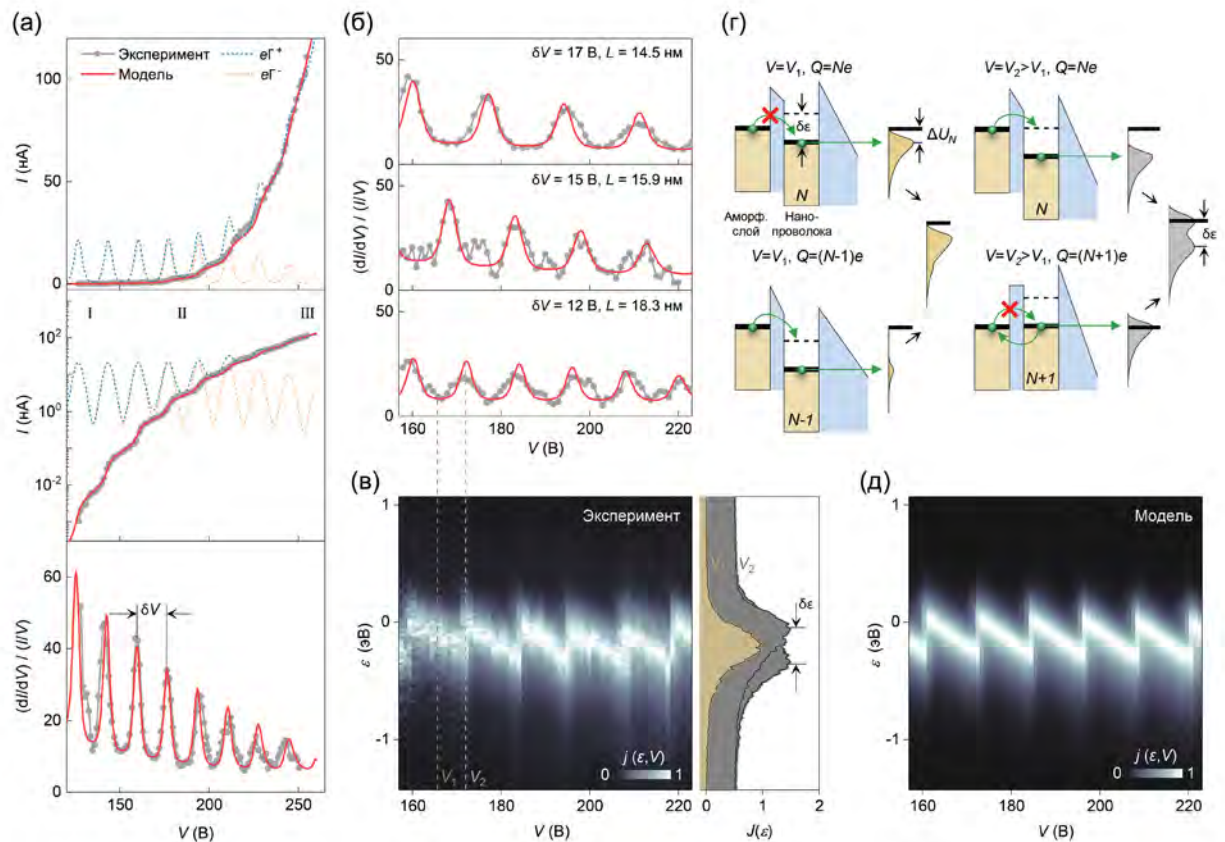


Рис. 5.10. Результаты измерений и моделирования для образца № 2. (а) Экспериментальные и рассчитанные вольтамперные характеристики в линейных (верхняя панель) и полулогарифмических (средняя панель) координатах, а также соответствующая зависимость производной тока от напряжения (нижняя панель). (б) Три последовательных измерения зависимости производной тока от напряжения с различным периодом δV и соответствующие расчетные кривые для различных значений длины нанопроволоки L . (в) Экспериментальная карта $j(\varepsilon, V)$, отражающая зависимость энергетического спектра эмитированных электронов от приложенного напряжения. (г) Энергетические диаграммы системы при двух значениях напряжения $V_{1,2}$ (показанных пунктиром на панели (в)) и различных значениях заряда нанопроволоки Q . (д) Рассчитанная карта $j(\varepsilon, V)$, соответствующая экспериментальным измерениям, показанным на панели (в). Значения параметров модели, использованных при моделировании: $C = 459$ зФ, $C_A = 13,5$ зФ, $R = 0,6$ МОм, $RC = 0,28$ пс, $L = 18,3$ нм, $D = 1,2$ нм, $k_E = 0,25$, $k_T = 2,5$.

Экспериментальная вольтамперная характеристика и соответствующая зависимость нормированной производной тока $(dI/dV)/(I/V)$ от напряжения, полученные после проведения процесса формирования нанопроволоки, представлены на Рис. 5.10а. Для данного образца, при превышении критического тока $I_{кр} = 100$ нА эмиссия электронов становилась нестабильной (Рис. 5.11а), что связано с изменением геометрии

нанопроволоки. В частности, резкое уменьшение (увеличение) тока может быть связано с укорочением (удлинением) нанопроволоки. В работах других авторов аналогичные зависимости наблюдались в экспериментах с углеродными нанотрубками, в которых резкое понижение тока было связано с уменьшением длины нанотрубки [164,347]. Изменяя напряжение в области соответствующей $I > I_{кр.}$, было возможно изменять период колебаний тока δV . При этом после уменьшения тока ниже $I_{кр.}$ вольтамперная характеристика оставалась стабильной и воспроизводимой, как показано на Рис. 5.11б. Пример, использования такой модификации эмиттера представлен на Рис. 5.10б. На рисунке приведены результаты трех последовательных измерений с различными значениями периода колебаний 17, 15 и 12 В. Следует отметить, что критическое значение тока $I_{кр.}$ различалось для разных образцов. Например, для образца №1, результаты для которого представлены на Рис. 5.9, вольтамперная характеристика оставалась хорошо воспроизводимой вплоть до нескольких микроампер. В то же время при превышении уровня тока 30 мкА, волнообразные колебания тока, как правило, необратимо исчезали для всех исследованных образцов, что было связано с разрушением нанопроволоки в результате перегрева и сильной графитизацией поверхности иглы.

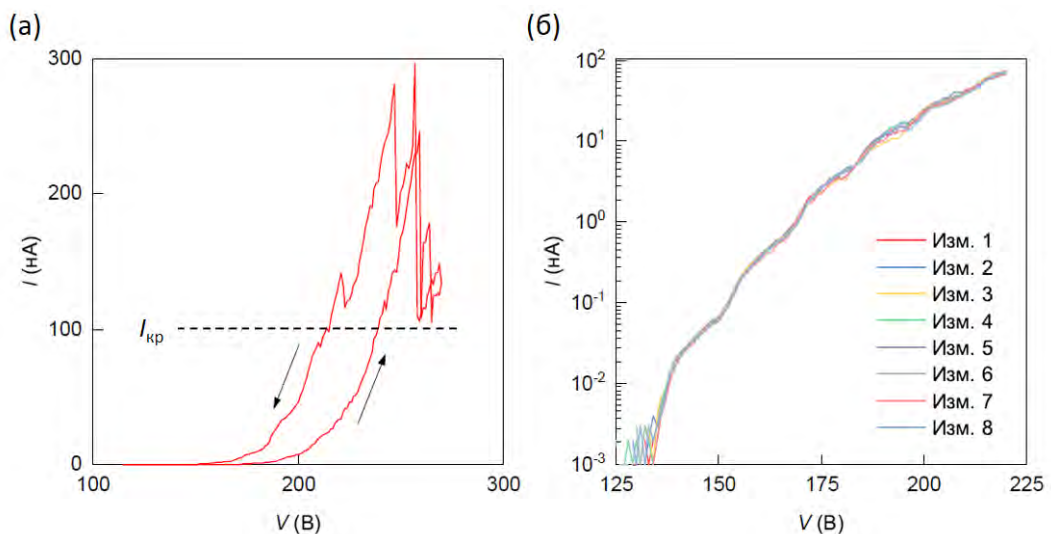


Рис. 5.11. (а) Вольтамперная характеристика образца №2, демонстрирующая нестабильность автоэмиссионного тока выше критического уровня $I_{кр.}$ (б) Воспроизводимые вольтамперные характеристики, измеренные ниже уровня $I_{кр.}$ Представлены результаты восьми последовательно проведенных измерений.

Результаты измерения энергетических спектров представлены на Рис. 5.10в, для случая периода колебаний $\delta V = 12$ В. Данные представлены в виде двумерной карты $j(\varepsilon, V)$, где ε – кинетическая энергия электронов, измеренная относительно уровня Ферми катода. Спектр $j(\varepsilon)$ при каждом значении напряжения был нормирован на единицу. Можно видеть, что в области между двумя максимумами в зависимости производной тока спектр

состоит из одного пика, как показано на сечении карты при $V = V_1$. Пик смещается вниз по энергии с увеличением напряжения до тех пор, пока не достигается максимум в зависимости производной тока при напряжении $V = V_2$. При этом в спектре появляется второй пик с максимумом вблизи $\varepsilon = 0$ эВ. Данный пик также начинает смещаться с дальнейшим увеличением напряжения, а низкоэнергетический пик полностью исчезает. Таким образом, с увеличением прикладываемого напряжения положение максимума пика совершает характерные колебания пилообразной формы с периодом δV .

Установленная зависимость энергетического спектра от напряжения может быть объяснена в рамках представленной в предыдущем параграфе модели электронного транспорта в двухбарьерной системе, которая согласно структурным исследованиям может возникать за счет формирования туннельного барьера между нанопроволокой и нижележащим слоем аморфного углерода. Соответствующие энергетические диаграммы для случая двух напряжений V_1 и V_2 показаны на Рис. 5.10г, на которых схематически изображены зоны проводимости для нанопроволоки и аморфного слоя, а также потенциальные барьеры на границе нанопроволока/аморфный слой и нанопроволока/вакуум. Заряд нанопроволоки Q при фиксированном напряжении может изменяться за счет туннелирования электронов через потенциальные барьеры. Согласно формуле (5.6) изменение энергии системы ΔU при туннелировании электрона на нанопроволоку определяется величиной энергии зарядки $\delta\varepsilon$, которая обратно пропорциональна электрической емкости нанопроволоки. При напряжении V_1 система находится в основном в двух состояниях с зарядом eN и $e(N-1)$. В N -электронном состоянии перенос электрона из аморфного слоя на нанопроволоку энергетически невыгоден, так как при добавлении электрона уровень Ферми в нанопроволоке смещается на величину энергии зарядки $\delta\varepsilon$ (как показано пунктирной линией на схеме) и, таким образом, оказывается выше уровня Ферми в аморфном слое. Поэтому система остается в N -электронном состоянии до тех пор, пока электрон не туннелирует в вакуум. В $(N-1)$ -электронном состоянии туннелирование электрона в вакуум менее вероятно, чем туннелирование из аморфного слоя в нанопроволоку. В результате при $V = V_1$ эмиссия электронов происходит преимущественно из N -электронного состояния, а спектр состоит из одного пика, смещенного относительно уровня Ферми в аморфном слое на величину ΔU_N , представляющую собой разность кулоновской энергии системы для нанопроволоки с N и $N-1$ электронами. Уровень Ферми в нанопроволоке, определяемый ΔU_N , смещается вниз с увеличением напряжения согласно формуле (5.6). При $V = V_2$ он выравнивается с уровнем Ферми в аморфном слое (то есть $\Delta U_N = \delta\varepsilon$) и переход в $(N+1)$ -электронное состояние становится энергетически выгодным. В этом случае эмиссия электронов

происходит из двух состояний с N и $N + 1$ электронами на нанопроволоке и, соответственно, в энергетическом спектре наблюдаются два пика, отстоящих друг от друга на величину $\delta\varepsilon$. Согласно формуле (5.6) период колебаний в зависимости спектра от напряжения, то есть изменение напряжения необходимое для увеличения среднего заряда нанопроволоки на один элементарный заряд, определяется емкостью нанопроволоки относительно анода по формуле:

$$\delta V = e/C_A. \quad (5.13)$$

Таким образом, на качественном уровне представленная модель автоэлектронной эмиссии в режиме кулоновской блокады хорошо объясняет наблюдаемые в эксперименте волнообразные отклонения в вольтамперных характеристиках, а также пилообразные изменения положения максимума энергетического спектра от приложенного напряжения. В следующем разделе представлены результаты численного моделирования данных зависимостей для различных образцов алмазных игл.

5.2.4. Моделирование автоэлектронной эмиссии в режиме кулоновской блокады

С использованием модели электронного транспорта в двухбарьерной системе, описываемой уравнениями (5.1) - (5.10), был выполнен численный расчет вольтамперных характеристик и энергетических спектров и проведено сопоставление с экспериментальными результатами, полученными для различных образцов алмазных игл. Для использования уравнений модели вычислялись входящие в них емкостные параметры системы и распределение напряженности электрического поля на окончании эмиттера. Для этого проводилось решение уравнения Лапласа методом конечных элементов в пространстве между катодом и анодом с соответствующими граничными условиями. Линейные размеры элементов модели полностью соответствовали реальным размерам, полученным с использованием РЭМ-изображений алмазной иглы и оптических изображений вольфрамового держателя, катода и анода использованной установки.

На Рис. 5.12 и Рис. 5.13 представлены результаты расчета для образца №1, ПЭМ-изображения которого приведены на Рис. 5.9. На основе ПЭМ-изображений была построена трехмерная модель эмиттера. Углеродная нанопроволока была представлена цилиндром, оканчивающимся полусферой. Для вычисления емкости нанопроволоки относительно анода C_A поверхность катода, держателя и всего эмиттера считалась эквипотенциальной с потенциалом $U = 0$ В, а поверхность анода имела потенциал $U = 80$ В, в соответствии с характерным экспериментальным значением напряжения. В результате было вычислено распределение потенциала (Рис. 5.12) и получено значение для емкости

$C_A = 21 \pm 2$ зФ ($1 \text{ зФ} = 10^{-21} \text{ Ф}$). Погрешность связана с неопределенностью в измерении диаметра нанопроволоки с помощью ПЭМ-изображений, который составлял $D = 1,5 \pm 0,2$ нм. В соответствии с моделью электронного транспорта (см. формулу 5.13) период колебаний тока в двухбарьерной системе, соответствующий вычисленному значению емкости, равен $\delta V = e/C_A = 7,6 \pm 0,5$ зФ, что находится в отличном соответствии с экспериментальным значением $\delta V = 8$ В, определенным по вольтамперной характеристике (Рис. 5.9а). Таким образом, предложенная модель эмиттера и электронного транспорта в системе демонстрируют количественное согласие с экспериментальными данными.

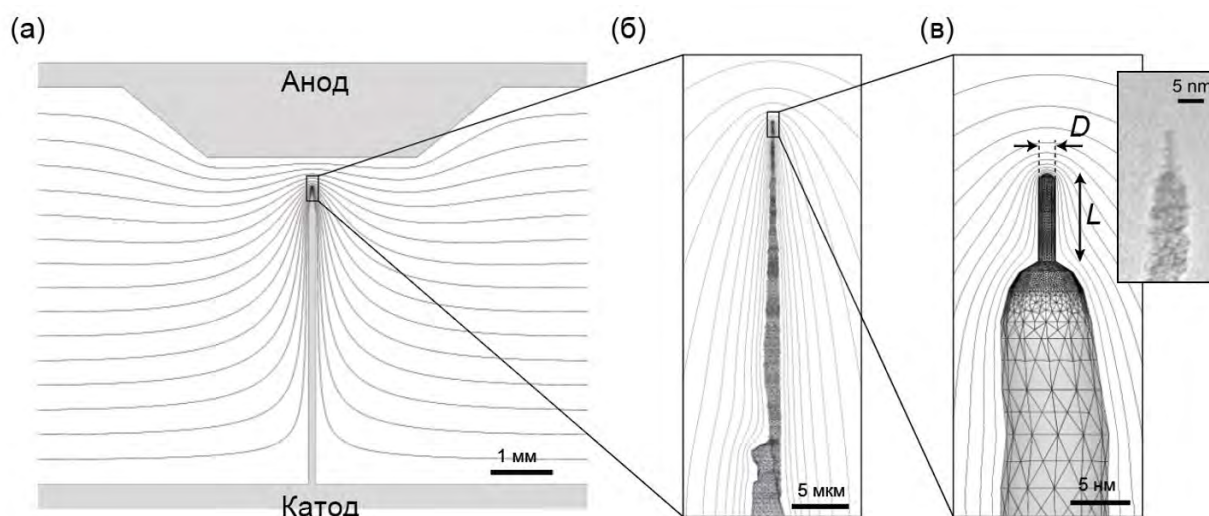


Рис. 5.12. Результаты моделирования распределения электрического поля для образца № 1 при напряжении между катодом и анодом 80 В. (а) Сечение пространства между катодом и анодом с рассчитанными эквипотенциальными линиями. Разность потенциалов между соседними линиями составляет $\Delta U = 5$ В. (б) Трехмерная модель вольфрамового держателя с алмазной иглой и рассчитанные эквипотенциальные линии ($\Delta U = 3$ В). (в) Трехмерная модель вершины эмиттера с нанопроволокой и рассчитанные эквипотенциальные линии ($\Delta U = 1$ В). На вставке показано соответствующее ПЭМ-изображение окончания эмиттера.

В большинстве экспериментов с образцами алмазных игл геометрия нанопроволоки изменялась во время исследований автоэмиссионных свойств, поэтому было невозможно сопоставить вольтамперную характеристику с ПЭМ-изображениями высокого разрешения, и провести количественное сравнение с экспериментом, как это было сделано выше для образца №1. В таких случаях общая геометрия иглы при моделировании определялась по РЭМ-изображениям, а размеры нанопроволоки (диаметр D и длина L , см. Рис. 5.12в), расположенной на ее окончании, являлись подгонными параметрами модели. Данные параметры подбирались таким образом, чтобы расчетные значения емкости C_A и полной емкости нанопроволоки $C = C_A + C_C$ (C_C – взаимная емкость нанопроволоки и остальной

части катода) совпадали с экспериментальными значениями, определенными по периоду колебаний δV и энергии зарядки $\delta \epsilon$, которые были известны из измеренных вольтамперных характеристик и энергетических спектров. Значение C_C в модели, определялось как емкость туннельного перехода, возникающего между нанопроволокой, которая считалась металлической, и нижерасположенным слоем аморфного углерода, имеющего полупроводниковые свойства. Возможность возникновения кулоновской блокады в аналогичных системах с барьером Шоттки была ранее продемонстрирована, например, в измерениях с помощью сканирующей туннельной микроскопии для металлических наночастиц на кремнии [348]. Для расчета распределения потенциала с учетом потенциального барьера в модель был введен обедненный слой, расположенный непосредственно под нанопроволокой, аналогично тому, как это делается при расчетах наноразмерных контактов Шоттки [345]. Границы области обеднения определялись из условия равенства нулю напряженности поля за ее пределами. Важно отметить, что электронный транспорт в наноразмерных контактах Шоттки, как правило, в основном обусловлен процессами туннелирования, а не термоэлектронной эмиссией [345], что свидетельствует о справедливости использования приближения туннельного барьера в модели. Обедненный слой характеризовался постоянной относительной диэлектрической проницаемостью ϵ_r . При расчетах использовалось значение $\epsilon_r = 9$. Данная оценка относительной диэлектрической проницаемости в поверхностном слое алмазных игл была сделана ранее в главе 4. Значение концентрации носителей в поверхностном слое соответствовало типичному значению для аморфного углерода и составляло $N_d = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [344].

Пример расчета распределения потенциала и напряженности электрического поля, с учетом обедненного слоя, представлен на Рис. 5.13а, б. Вычисленная граница обедненного слоя показана пунктирной линией на Рис. 5.13б. При решении краевой задачи значение потенциала на поверхности нанопроволоки отличалось от потенциала катода и определялось количеством электронов N на нанопроволоке. Таким образом, граничным условием на поверхности нанопроволоки было постоянство интегрального поверхностного заряда $Q = Ne$. В остальной части эмиттера за исключением области обеднения потенциал был равен $U_s = 0 \text{ В}$, а на поверхности анода потенциал составлял $U_a = 80 \text{ В}$. В результате моделирования определялась зависимость напряженности поля E на вершине нанопроволоки от прикладываемого напряжения $V = U_a - U_s$ и числа электронов на нанопроволоке N . Полученная зависимость $E(N, V)$ была далее использована в модели зарядового транспорта для определения тока автоэлектронной эмиссии. Также в результате аналогичных расчетов определялся геометрический коэффициент усиления поля $\beta = E/V$, в

отсутствие эффекта одноэлектронной зарядки. В этом случае заряд нанопроволоки мог принимать дробные значения, и краевое условие на поверхности нанопроволоки заключалось в равенстве ее потенциала потенциалу эмиттера U_3 .

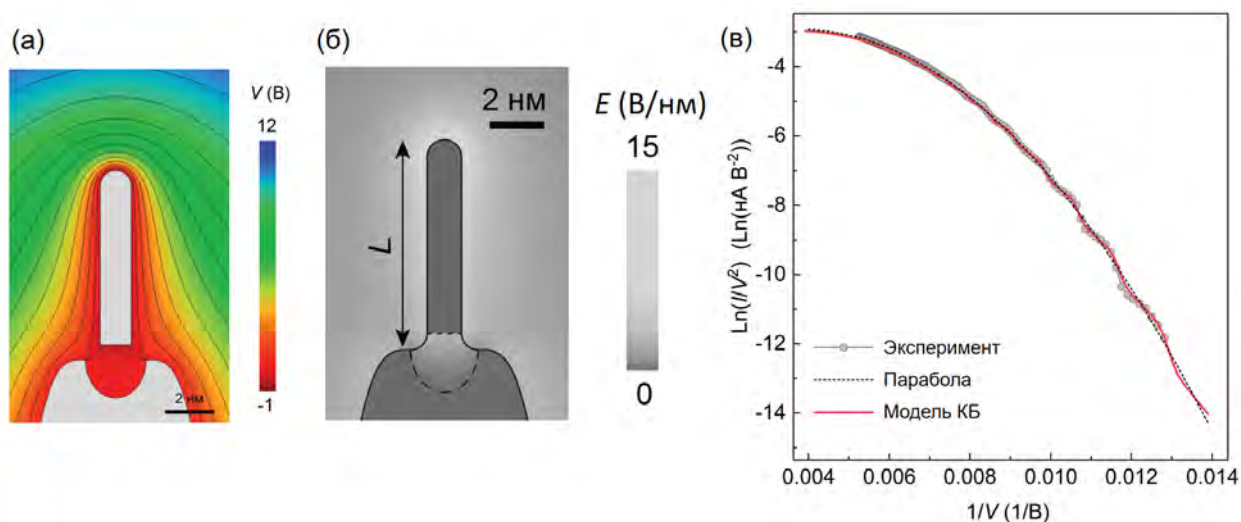


Рис. 5.13. Результаты моделирования распределения электрического поля для образца №1 с учетом обедненного слоя. (а) Распределение потенциала и (б) напряженности электрического поля при напряжении анод-катод $V = 80$ В и заряде нанопроволоки $Q = Ne = C_A V$. (в) Вольтамперная характеристика образца в координатах Фаулера-Нордгейма. Показаны экспериментальные значения (серые точки), аппроксимация параболической зависимостью (пунктирная линия) и аппроксимация, полученная в результате моделирования с учетом эффекта кулоновской блокады (красная линия). Значения параметров модели, использованных при моделировании: $C = 424$ зФ, $C_A = 20$ зФ, $R = 0,2$ МОм, $RC = 0,08$ пс, $L = 7,3$ нм, $D = 1,5$ нм.

Для расчета автоэмиссионного тока из нанопроволоки проводилась аппроксимация экспериментальных вольтамперных характеристик с помощью модифицированной формулы Фаулера-Нордгейма, справедливой для эмиттеров с малым радиусом кривизны (см. раздел 1.2.1) [53], которая задается следующим выражением:

$$I_{\text{мод}}(E) = aE^2 \exp(-b/E - c/E^2), \quad (5.14)$$

где a, b, c - постоянные подгоночные коэффициенты, а $E = \beta V$, где β - геометрический коэффициент усиления поля. Данная формула отличается от стандартной формулы Фаулера-Нордгейма, полученной для плоской поверхности, дополнительным квадратичным членом в показателе степени. На Рис. 5.13в показан пример аппроксимации вольтамперной характеристики образца №1 (пунктирная кривая) в координатах Фаулера-Нордгейма, в которых формула (5.14) имеет вид параболы. В результате аппроксимации получалась аналитическая формула, определяемая параметрами a, b, c , для тока в отсутствие эффектов, связанных с одноэлектронной зарядкой эмиттера, то есть без учета

волнообразных колебаний. Полученная аналитическая формула использовалась для вычисления парциальных токов $I_N = I_{\text{мод}}(E(N, V))$, входящих в основную систему уравнений (5.2) модели электронного транспорта. Решение основной системы уравнений давало распределение вероятностей состояний P_N , используя которые вычислялся общий ток по формуле (5.8). Решение проводилось для значений напряжения в диапазоне, использованном в эксперименте, и в результате вычислялась вольтамперная характеристика.

Для расчета энергетических спектров эмитированных электронов использовалось стандартное выражение для распределения эмитированных электронов по энергиям $P(\varepsilon, E, T)$ (формула (1.6)) для модели автоэлектронной эмиссии из металла. Данное выражение, также как и зависимость Фаулера-Нордгейма, рассчитывалось в приближении эмиссии с плоской поверхности и не учитывало малый радиус кривизны нанопроволоки. Это приводило к тому, что аппроксимация экспериментальных спектров, полученных для автоэлектронной эмиссии из нанопроволок, с помощью функции $P(\varepsilon, E, T)$ дает ошибочные значения напряженности поля и температуры. В частности, значения напряженности поля оказывались значительно занижены по сравнению с рассчитанными в результате моделирования, а значения температуры завышены по сравнению температурой, при которой проводились измерения. Поэтому при моделировании в формуле $P(\varepsilon, E, T)$ температура T и напряженность поля E заменялись соответственно на $k_E E$ и $k_T T$, где k_E и k_T являлись подгоночными коэффициентами. Результирующие спектры, учитывающие все N -электронные состояния системы, вычислялись по формуле (5.10). Работа выхода при этих вычислениях составляла 5 эВ, что является типичным значением для эмиттеров на основе графита.

Вычисленные с помощью представленной модели вольтамперные характеристики и энергетические спектры находились в хорошем согласии с экспериментальными данными. В данном разделе на Рис. 5.10, 5.13 - 5.15 представлены характерные примеры аппроксимации экспериментальных зависимостей. Эти результаты были получены в рамках модели без учета эффекта размерного квантования, то есть использовались формулы (5.4) для коэффициентов, входящих в кинетическое уравнение (5.2). Влияние эффектов размерного квантования рассмотрены в следующем разделе. Основные параметры системы, использованные при моделировании, приведены в подписях к рисункам.

На Рис. 5.13в представлена рассчитанная вольтамперная характеристика (красная линия) для образца №1. В этом случае размеры нанопроволоки были известны из ПЭМ-изображений, поэтому подгоночными параметрами являлась полная емкость

нанопроволоки и сопротивление туннельного контакта, которые составили $C = 424$ зФ и $R = 200$ КОм соответственно. Энергия зарядки составила $\delta\varepsilon = e^2/C = 0,38$ эВ. Полученное значение заметно превосходит характерное значение энергии тепловых флуктуаций при комнатной температуре $k_B T \approx 0,025$ эВ. Таким образом, общие условия (формулы (5.11) и (5.12)), накладываемые на параметры системы для наблюдения кулоновской блокады $\delta\varepsilon > 10 k_B T$ и $R > R_k$, в данном случае надежно выполняются.

На Рис. 5.10 представлены рассчитанные вольтамперные характеристики, зависимости производной тока от напряжения, а также энергетические спектры для образца №2. В этом случае значение энергии зарядки определялось по спектрам ($\delta\varepsilon = 0,35$ эВ), а варьируемыми параметрами модели являлись размеры нанопроволоки и сопротивление туннельного контакта. Как видно из Рис. 5.10а, полученные модельные кривые (красные линии) достаточно хорошо воспроизводят волнообразные колебания в вольтамперной характеристике и осцилляции в зависимости производной тока. При аппроксимации экспериментальных данных, полученных при измерениях, в которых изменялся период колебаний δV (Рис. 5.10б), все параметры модели были фиксированными за исключением длины нанопроволоки L . Хорошее соответствие модели и эксперимента, полученное в результате варьирования только одного параметра L , подтверждает предположение о том, что изменение периода колебаний тока в экспериментах может быть связано с изменением длины нанопроволоки. Рассчитанная карта энергетических спектров $j(\varepsilon, V)$ (Рис. 5.10д) также находится в хорошем согласии с экспериментальными данными (Рис. 5.10в).

Для выявления особенностей механизма электронного транспорта в системе, также были рассчитаны частоты туннелирования между аморфным слоем и нанопроволокой Γ^\pm (формула 5.9), которые связаны с автоэмиссионным током соотношением $I = e(\Gamma^+ - \Gamma^-)$. Зависимости $e\Gamma^\pm(V)$ представлены на Рис. 5.10а пунктирными линиями. Можно выделить три характерных области напряжения. При низких напряжениях (область I) обе зависимости $e\Gamma^\pm$ значительно превышают ток I . То есть на один акт эмиссии электрона в вакуум приходится гораздо большее число актов туннелирования через внутренний барьер. При промежуточных напряжениях (область II) внешний барьер становится более прозрачным, и частота туннелирования из аморфного слоя в нанопроволоку Γ^+ увеличивается с увеличением тока I , тогда как частота туннелирования в обратном направлении Γ^- остается неизменной. При высоких напряжениях (область III) частота туннелирования Γ^+ возрастает так, что величина $e\Gamma^+$ становится сравнимой с током эмиссии I , а $e\Gamma^-$ постепенно снижается с напряжением. Аналогичное поведение $\Gamma^\pm(V)$ наблюдалось для всех образцов, однако абсолютные значения Γ^\pm могли существенно различаться. Для

оценки величины Γ^\pm для различных образцов можно использовать величину обратную постоянной времени эквивалентной цепи, то есть $\Gamma^\pm \sim (RC)^{-1}$. Для всех исследованных образцов величина RC заметно варьировалась и лежала в широком диапазоне от 25 фс до 1,5 пс. Далее будут рассмотрены два репрезентативных случая для высокого и низкого значения RC , показанные на Рис. 5.14 и 5.15 соответственно.

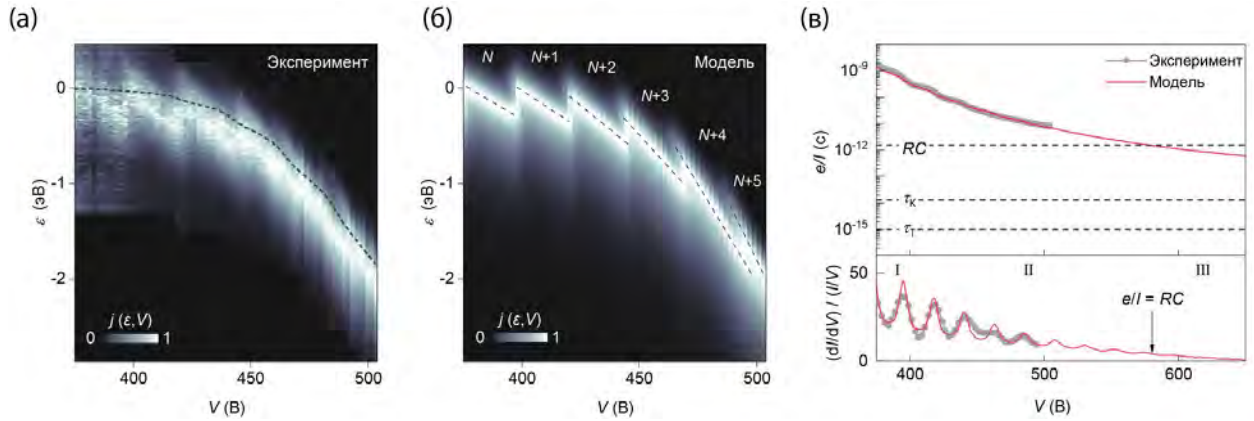


Рис. 5.14. Результаты измерений и моделирования для образца № 3 с высоким значением $RC = 1,5$ пс. (а) Экспериментальная карта энергетических спектров $j(\epsilon, V)$. Пунктирной линией показана зависимость изменения энергии электрона eIR_0 , связанная с падением напряжения внутри алмазной иглы с сопротивлением R_0 . (б) Рассчитанная карта $j(\epsilon, V)$ полученная при значении $RC = 1,5$ пс. Штриховые линии показывают положение максимумов энергетических пиков, соответствующих состояниям системы с различным числом электронов на нанопроволоке. (в) Зависимость $e/I(V)$ и соответствующая зависимость нормированной производной тока, $(dI/dV)/(I/V)$, а также их аппроксимация (красные линии). Пунктирные линии представляют характерные временные интервалы для процессов, происходящих в системе: RC – постоянная времени эквивалентной цепи (характерное время зарядки наноземиттера); $\tau_k = R_k C \approx 3 \times 10^{-14}$ с – интервал времени, связанный с характерной кулоновской энергией системы; $\tau_T \approx 1 \times 10^{-15}$ с – характерное время процесса туннелирования [330]. Значения параметров модели, использованных при моделировании: $C = 506$ зФ, $C_A = 7,1$ зФ, $R = 3$ МОм, $RC = 1,52$ пс, $L = 11,5$ нм, $D = 1,5$ нм, $k_E = 0,4$, $k_T = 2,5$.

На Рис. 5.14 представлены результаты для образца №3 с высоким значением постоянной времени $RC = 1,5$ пс, которое обусловлено высоким сопротивлением туннельного контакта $R = 3$ МОм, определенным в результате моделирования. В эксперименте для данного образца наблюдался сдвиг положения максимума энергетического спектра с напряжением, который был связан с дополнительным падением напряжения в объеме иглы IR_0 , возникающим из-за ее относительно высокого сопротивления $R_0 \sim 90$ МОм. Также было обнаружено, что энергетические пики, соответствующие состояниям с разным числом электронов, могут наблюдаться синхронно в при относительно высоких значениях напряжения. Так, из Рис. 5.14б видно, что пики в

энергетических спектрах, соответствующие двум различным состояниям, обозначенными как $N + 4$ и $N + 5$, наблюдаются одновременно при напряжениях в диапазоне от 480 до 500 В. В этой области напряжений частоты туннелирования через оба потенциальных барьера в системе становятся сравнимыми, то есть $e/I \sim RC$, где величина e/I имеет физический смысл среднего времени между двумя последовательными актами эмиссии электронов в вакуум. Зависимость e/I и соответствующая зависимость производной тока от напряжения представлены на Рис. 5.14в. Видно, что колебания тока, связанные с эффектом кулоновской блокады, исчезают в области напряжений, в которой выполняется условие $e/I < RC$. В этой области несколько состояний сосуществуют при каждом фиксированном значении напряжения. В энергетическом спектре это проявляется в виде нескольких энергетических пиков наблюдаемых одновременно. Это приводит к затуханию колебаний в токе с увеличением напряжения. На графике $e/I(V)$ также приведены уровни двух других характерных временных интервалов для рассматриваемой системы: время $\tau_K = R_K C \approx 3 \times 10^{-14}$ с, связанное характерной кулоновской энергией системы, и время туннелирования $\tau_T \approx 1 \times 10^{-15}$ с. Общая теория одноэлектронных явлений [330] утверждает, что условие $RC \gg \tau_K \gg \tau_T$ является необходимым для наблюдения эффекта кулоновской блокады. Приведенный выше анализ показывает, что для исследуемой системы, один из барьеров в которой имеет треугольную форму, через который электроны могут туннелировать в вакуум, должно также выполняться условие $e/I \gg RC$.

На Рис. 5.15 представлены результаты для образца №8 с низким значением постоянной времени $RC = 25$ фс. Наиболее важной особенностью в автоэмиссионных характеристиках для данного образца являлось сильное уширение энергетических спектров в области высоких напряжений, как это видно из Рис. 5.15а. Так как ток в этой области составлял значительную величину более 100 нА, то данное уширение может быть связано с разогревом эмиттера вследствие эффекта Джоуля. Для оценки температуры эмиттера была проведена аппроксимация спектров с помощью стандартного выражения для распределения эмитированных электронов по энергиям для металлов $P(\varepsilon, E, T)$ (формула (1.6)), с учетом коэффициентов k_E и k_T (поправки к напряженности поля и температуре, связанные с нанометровым радиусом кривизны нанопроволоки), как это описано выше в данном разделе. Для токов ниже 1 нА считалось, что температура эмиттера не увеличивается значительно, то есть $T \sim 300$ К. В результате аппроксимации спектров при $I < 1$ нА был определен коэффициент $k_T = 2,5$, который далее использовался при аппроксимации спектров при $I > 1$ нА. Для примера, на Рис. 5.15в представлены результаты аппроксимации спектров при токе 10 нА и 100 нА. Заметное уширение спектра при 100 нА связано с увеличением температуры до $T = 700$ К.

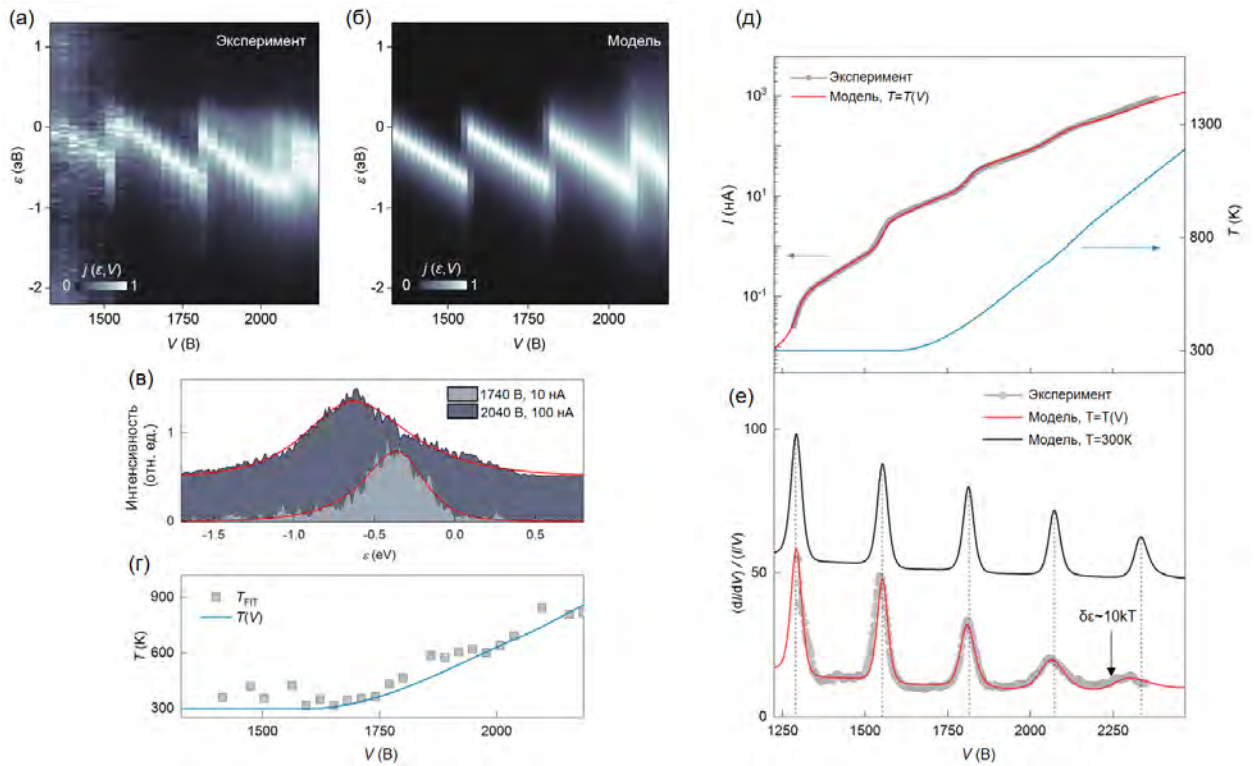


Рис. 5.15. Результаты измерений и моделирования для образца № 8 с низким значением $RC = 0,025$ пс. (а) Экспериментальная карта энергетических спектров электронов $j(\epsilon, V)$. (б) Рассчитанная карта $j(\epsilon, V)$, полученная при значении $RC = 0,025$ пс с использованием зависимости $T(V)$. (в) Результаты аппроксимации энергетических спектров при уровне тока 10 нА и 100 нА. (г) $T_{\text{FIT}}(V)$ – значения температуры, полученные в результате аппроксимации экспериментальных спектров при различных напряжениях V . $T(V)$ – зависимость температуры эмиттера от напряжения, полученная с использованием значений $T_{\text{FIT}}(V)$. (д) Вольтамперная характеристика эмиттера и зависимость $T(V)$. Красная линия – зависимость, полученная в результате моделирования с учетом температурной кривой $T(V)$. (е) Зависимость нормированной производной тока от напряжения соответствующая данным, представленным на панели (д). Черной линией показана кривая, полученная без учета $T(V)$. Значения параметров модели, использованных при моделировании: $C = 246$ зФ, $C_A = 0,62$ зФ, $R = 0,1$ МОм, $RC = 0,025$ пс, $L = 3,3$ нм, $D = 1$ нм, $k_E = 0,17$, $k_T = 2,5$.

Полученная в результате аппроксимации экспериментальных спектров (Рис. 5.15а) зависимость температуры эмиттера от напряжения $T(V)$ представлена на Рис. 5.15г. С использованием данной зависимости было проведено моделирование спектров энергии и вольтамперной характеристики, результаты которого представлены на Рис. 5.15б, д соответственно. Модельная вольтамперная кривая и соответствующая зависимость производной тока по напряжению достаточно аккуратно воспроизводят экспериментальные зависимости. Важно отметить, что период колебаний тока не является константой и уменьшается при высоком токе за счет увеличения температуры эмиттера.

Это продемонстрировано на Рис. 5.15е, на котором приведена модельная кривая, вычисленная с учетом зависимости $T(V)$ и кривая вычисленная при $T = 300$ К. Также видно, что увеличение температуры приводит к затуханию колебаний тока, которые практически полностью исчезают при $T > T_0 = 850$ К. Таким образом, в отличие от системы с высоким значением постоянной времени RC , рассмотренного выше, в этом случае эффекты одноэлектронной зарядки подавляются за счет увеличения энергии тепловых флуктуаций $k_B T$, которая становится сравнима с энергией зарядки $\delta\varepsilon$, а именно при $T > T_0$ нарушается условие $\delta\varepsilon > 10k_B T$ (см. формулу (5.11)).

5.2.5. Влияние квантового размерного эффекта

В предыдущих разделах данного параграфа было показано, что в результате структурной модификации поверхности алмазных микроигл в процессе автоэлектронной эмиссии происходят качественные изменения в их вольтамперных характеристиках и энергетических спектрах, которые обусловлены эффектом кулоновской блокады. Однако в ходе проведения такой поверхностной модификации при определенных условиях могут возникать и другие особенности в измеряемых зависимостях, связанные с квантовым размерным эффектом. Причем, как будет показано ниже, в определенных случаях эти эффекты могут наблюдаться совместно.

На Рис. 5.16 схематично представлены различные возможные стадии структурной модификации алмазной микроиглы в процессе автоэлектронной эмиссии и соответствующие энергетические диаграммы, иллюстрирующие механизм электронного транспорта с учетом эффектов кулоновской блокады и размерного квантования. Первоначально при низком уровне автоэмиссионного тока на вершине алмазной иглы могут формироваться наноразмерные структуры за счет миграции слабосвязанных поверхностных атомов под действием электрического поля. Самоорганизация такого рода наноструктур является хорошо известным явлением для автоэлектронных эмиттеров, поверхность которых не проходила предварительную очистку (например, с помощью нагрева), и наблюдается для углеродных нанотрубок [140,160], графена [104], вольфрамовых игл [21,326,341], молибденовых конусообразных структур [327] и других типов эмиттеров. При этом электроны туннелируют в вакуум в присутствии дискретных энергетических состояний (разделенных характерной энергией $\Delta\varepsilon$, см. Рис. 5.16а), возникающих из-за квантового размерного эффекта в такой наноструктуре. Наличие дискретного энергетического спектра, проявляющегося в спектре эмитированных электронов, позволяет называть такого рода наноструктуры квантовыми точками [21]. При увеличении эмиссионного тока такие квантовые точки обычно разрушаются, а

поверхностный слой алмаза толщиной несколько нанометров трансформируется в аморфный углерод. Как было показано выше, в этом случае на окончании эмиттера может быть сформирована углеродная нанопроволока, которая оказывается изолирована от нижележащего аморфного слоя потенциальным барьером, что приводит к наблюдению кулоновской блокады автоэмиссионного тока (характеризуемой «энергией зарядки» $\delta\epsilon$, см. Рис. 5.16б).

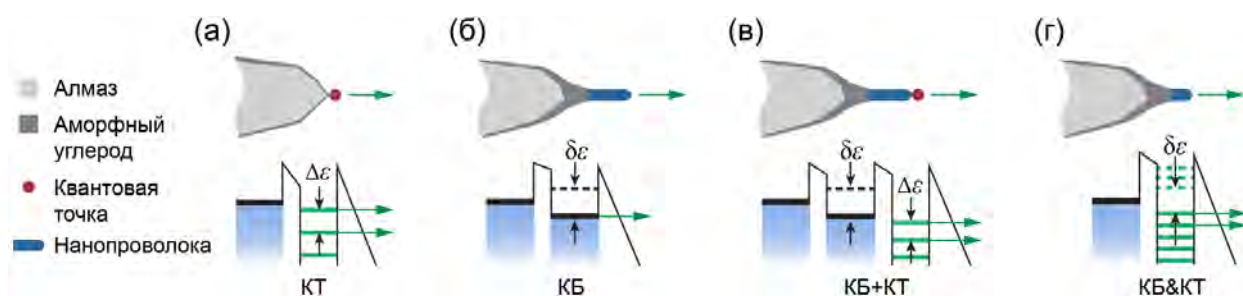


Рис. 5.16. Схематические изображения окончания эмиттера на основе алмазной иглы и соответствующие энергетические диаграммы для различных этапов процесса структурной модификации в процессе автоэлектронной эмиссии. Введены обозначения: «КТ» – режим эмиссии в присутствии квантовой точки; «КБ» – эмиссия из углеродной нанопроволоки в режиме кулоновской блокады; «КБ+КТ» – эмиссия в присутствии квантовой точки на окончании нанопроволоки; «КБ&КТ» – эмиссия из короткой нанопроволоки, проявляющей свойства квантовой точки.

В процессе структурной модификации также потенциально возможно формирование структур, в которых эффекты кулоновской блокады и размерного квантования наблюдаются совместно. В случае формирования квантовой точки непосредственно на вершине нанопроволоки будет возникать структура с тремя последовательными потенциальными барьерами (см. Рис. 5.16в), при этом явления одноэлектронной зарядки и квантования энергии будут независимо оказывать влияние на транспорт электронов. Возникновение дискретных энергетических состояний возможно и в самой нанопроволоке (Рис. 5.16г), когда ее длина достаточно мала, а именно, когда она сравнима с длиной волны де Бройля [338]. В этом случае может наблюдаться взаимное влияние эффектов кулоновской блокады и размерного квантования, поскольку оба эффекта проявляются в одной и той же структуре.

В данном разделе представлены результаты измерения вольтамперных характеристик и энергетических спектров электронов, которые свидетельствуют, что все описанные выше режимы электронного транспорта могут наблюдаться для автоэлектронных эмиттеров на основе алмазных игл. Серия репрезентативных измерений, соответствующих режимам «КТ», «КБ» и «КТ+КБ» (данные обозначения введены на Рис. 5.16), представлена в подразделах А, Б и В соответственно, для одного из образцов

алмазных игл (образец №2). Режим «КТ&КБ» продемонстрирован для другого образца иглы (образец №4) в подразделе Г.

А. Автоэлектронная эмиссия из алмазной иглы при низком токе (режим «КТ»)

В измерениях с алмазными иглами, для которых не проводилась предварительная очистка поверхности, вначале автоэлектронная эмиссия типично происходит в присутствии наноструктур – квантовых точек (Рис. 5.16а), которые формируются в результате процесса самосборки. Это может приводить к сильной нестабильности эмиссии при низком токе. При увеличении тока до уровня порядка 100 нА такие наноструктуры становятся более устойчивыми, и соответственно их автоэмиссионные характеристики становятся относительно стабильными. Для примера, на Рис. 5.17 показана зависимость эмиссионного тока от времени и соответствующие энергетические спектры при фиксированном напряжении. Видно, что со временем ток и форма спектра постепенно стабилизируются.

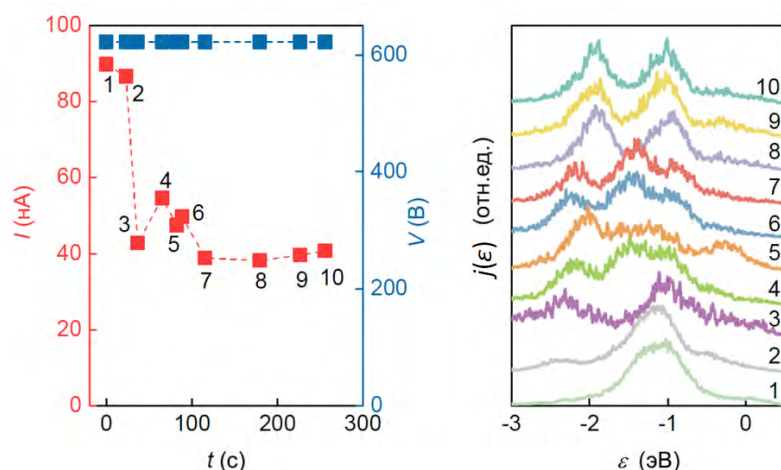


Рис. 5.17. Зависимость автоэмиссионного тока от времени при постоянном напряжении и соответствующие энергетические спектры эмитированных электронов, демонстрирующие постепенную стабилизацию эмиссии при первоначальных измерениях с алмазными иглами. Представленные данные получены для образца алмазной иглы №2.

Результаты измерений, полученные после такой стабилизации, показаны на Рис. 5.18а, на котором представлена зависимость энергетического спектра электронов $j(\epsilon)$ от напряжения, соответствующая вольтамперная характеристика $I(V)$ и положение максимумов энергетических пиков $\epsilon_{\text{пик}}(V)$, наблюдаемых на каждой кривой $j(\epsilon)$. В данном примере спектр содержит два хорошо разделенных пика, которые линейно смещаются с напряжением. Кроме того, при высоком напряжении в спектре возникает третий пик. Такое поведение хорошо согласуется с моделью автоэлектронной эмиссии, учитывающей локализованные состояния электронов в квантовой точке (Рис. 5.16а). Каждый энергетический пик соответствует определенному дискретному энергетическому

состоянию, уровень энергии которого линейно смещается с напряжением за счет проникновения электрического поля внутрь квантовой точки (см., например, [326,349]).

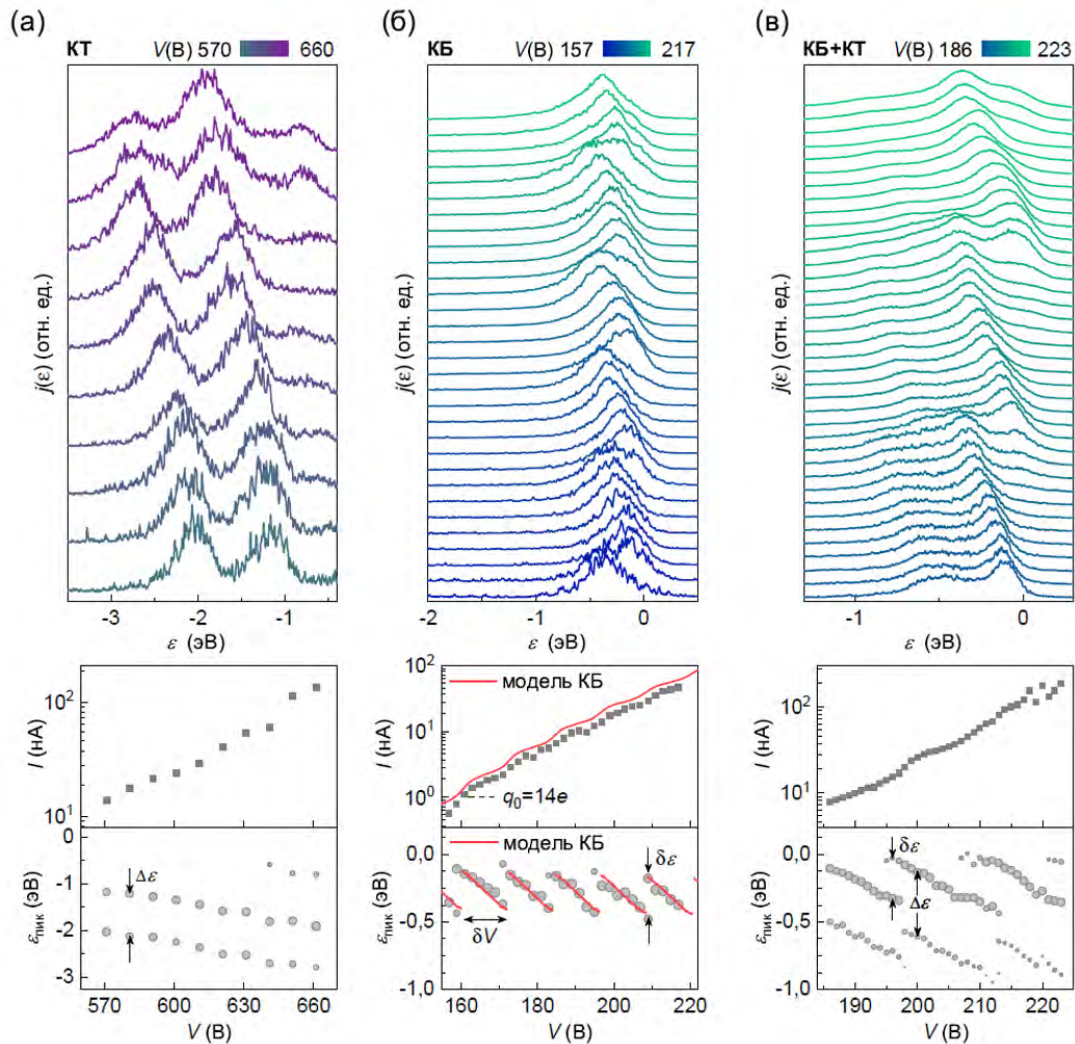


Рис. 5.18. (а-в) Зависимости энергетического спектра электронов $j(\varepsilon)$ от напряжения V , соответствующая вольтамперная характеристика $I(V)$ и положение максимумов энергетических пиков $\varepsilon_{\text{пик}}(V)$, наблюдаемых на каждой кривой $j(\varepsilon)$, для различных стадий структурной модификации, показанных на Рис. 16а-в соответственно. Каждый спектр $j(\varepsilon)$ нормирован на единицу. Размеры точек в зависимостях $\varepsilon_{\text{пик}}(V)$ пропорциональны амплитудам пиков, которые были получены в результате аппроксимации спектров. Красными линиями на панели (б) изображены зависимости, полученные с использованием модели транспорта в режиме кулоновской блокады, при значениях параметров: $C = 510$ зФ, $C_A = 13,5$ зФ, $R = 0,2$ МОм, $RC = 0,1$ пс, $T = 300$ К. Модельная зависимость $I(V)$ на панели (б) смещена по оси ординат вверх для наглядности. Представленные данные получены для образца алмазной иглы №2.

Б. Автоэлектронная эмиссия из нанопроволоки (режим «КБ»)

На Рис. 5.18б показаны экспериментальные результаты после увеличения автоэмиссионного тока до 5 мкА и формирования углеродной нанопроволоки. В этом

случае электронный транспорт происходил в режиме кулоновской блокады. В вольтамперной характеристике наблюдались периодические волнообразные колебания тока. При этом энергетический спектр состоял из одного пика, положение максимума которого совершало пилообразные колебания с напряжением. Колебания имели амплитуду $\delta\varepsilon$ (энергия зарядки) и период δV , как показано на зависимости $\varepsilon_{\text{пик}}(V)$. Модель автоэлектронной эмиссии в режиме кулоновской блокады, представленная выше, хорошо воспроизводила экспериментальные данные, как показано на Рис. 5.18б (красные линии). Таким образом, эффект кулоновской блокады, наблюдаемый для нанопроволок, и квантовый размерный эффект, наблюдаемый для квантовых точек, по-разному проявляются в характеристиках автоэлектронной эмиссии, и, измеряя энергетические спектры, можно однозначно их различить.

В. Автоэлектронная эмиссия из квантовой точки, сформированной на окончании нанопроволоки (режим «КБ+КТ»)

Аналогично первоначальным измерениям с алмазными иглами при низком токе, наноразмерные структуры, демонстрирующие дискретный вид энергетического спектра, характерный для квантовых точек, могут формироваться и при автоэлектронной эмиссии из нанопроволок. Как было указано выше, такие квантовые точки формируются в результате миграции слабосвязанных поверхностных атомов под действием электрического поля при относительно невысоком токе менее 100 нА. Поскольку адсорбционные слои накапливаются на поверхности эмиттеров даже в условиях сверхвысокого вакуума [140], то процесс самосборки таких квантовых точек возможен и после очистки поверхности эмиттера, происходившей в процессе формирования нанопроволоки вследствие джоулевого нагрева. Пример изменения автоэмиссионных характеристик эмиттера с нанопроволокой в результате формирования квантовой точки показан на Рис. 5.19. На рисунке представлены два последовательных измерения значения тока и соответствующих данным значениям энергетических спектров, проведенных при фиксированном напряжении. В первом измерении спектр состоял из одного пика. Во втором измерении спектр качественно изменился, и приобрел форму, содержащую три пика, наложенных друг на друга. Зависимости автоэмиссионных характеристик от напряжения после такого изменения формы спектра представлены на Рис. 5.19в. В спектрах наблюдаются синхронные пилообразные колебания для двух отдельных энергетических пиков, отстоящих друг от друга на фиксированную величину $\Delta\varepsilon$. В вольтамперной характеристике наблюдаются волнообразные колебания, однако важно отметить, что автоэмиссионный ток становится нестабильным при уровне около 100 нА, что связано с

нестабильностью структуры квантовой точки. При дальнейшем увеличении тока квантовая точка разрушается, в то время как нанопроволока может демонстрировать стабильные свойства вплоть до уровня в несколько микроампер.

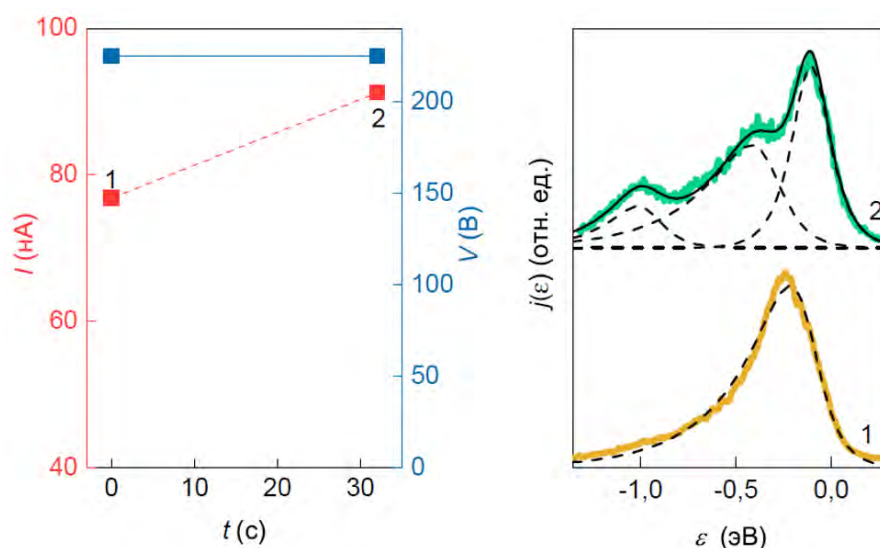


Рис. 5.19. Два последовательных измерения автоэмиссионного тока и соответствующих энергетических спектров эмитированных электронов при фиксированном напряжении, демонстрирующие формирование квантовой точки на вершине нанопроволоки. Данные измерения были проведены между измерениями, результаты которых приведены на Рис. 5.18б и Рис. 5.18в. Черные пунктирные линии соответствуют отдельным пикам в спектрах. Аппроксимация пиков проводилась с использованием стандартной формулы теории Фаулера-Нордгейма для распределения эмитированных электронов по полным энергиям (см. формулу (1.6)). Сплошная черная линия (для спектра 2) представляет собой сумму трех пиков, полученных в результате аппроксимации. Представленные данные получены для образца алмазной иглы №2.

Сравнение данных до и после образования квантовой точки (см. Рис. 5.18б и Рис. 5.18в соответственно) показывает, что происходит заметное увеличение наклона вольтамперной кривой и связанное с этим более чем двукратное увеличение тока при высоком значении V около 220 В. В то же время период δV и амплитуда $\delta \epsilon$ колебаний в зависимостях $\epsilon_{\text{пик}}(V)$ в обоих случаях практически одинаковы. Такой характер изменений можно качественно объяснить в рамках энергетической диаграммы для системы нанопроволка/квантовая точка, изображенной на Рис. 5.16в. Электроны туннелируют в вакуум в присутствии дискретных состояний квантовой точки с уровня Ферми в нанопроволке, который совершает колебания с увеличением приложенного напряжения в результате эффекта кулоновской блокады. Поскольку размер квантовой точки значительно меньше характерных размеров нанопроволоки, то емкостные характеристики системы существенно не изменяются в результате ее формирования. Поэтому амплитуда $\delta \epsilon$ и период

δV колебаний, которые определяются значениями емкостей C и C_A (см. формулы (5.7) и (5.13)), практически не изменяются. С другой стороны, форма барьера на границе с вакуумом и механизм эмиссии претерпевают существенные изменения в присутствии квантовой точки, что объясняет наблюдаемые изменения в уровне тока и наклоне вольтамперной характеристики.

Г. Автоэлектронная эмиссия из нанопроволоки, проявляющей свойства квантовой точки (режим «КБ&КТ»)

В данном подразделе рассмотрен случай автоэлектронной эмиссии из нанопроволок малого размера (см. схему на Рис. 5.16г), в которых квантовый размерный эффект оказывается значителен и его проявления могут быть зарегистрированы экспериментально.

При проведении автоэмиссионных измерений размер нанопроволоки можно косвенно оценить из экспериментальных данных путем экстраполяции волнообразных колебаний тока к $V = 0$ В. Это позволяет определить характерную величину заряда нанопроволоки q_0 , как отношение $q_0 \approx eV_0/\delta V$, где V_0 – напряжение, соответствующее определенному току I_0 . Величина заряда пропорциональна емкости нанопроволоки и поэтому может служить для оценки ее размера. Например, из вольтамперной характеристики, представленной на Рис. 5.18б, следует, что $q_0 \approx 14e$ (при $I_0 = 1$ нА). Как показал эксперимент, признаки квантового размерного эффекта могут проявляться для образцов игл, демонстрирующих вдвое меньшие значения q_0 , как показано на Рис. 5.20. Видно, что для представленной на рисунке вольтамперной характеристики $q_0 \approx 7e$ (см. Рис. 5.20а). В данном случае ограничения в разрешении электронной спектроскопии не позволяли наблюдать дискретные энергетические пики, как в случае квантовых точек, из-за меньшего значения величины $\Delta\epsilon$. Однако в вольтамперных характеристиках наблюдались качественные отличия от случая автоэлектронной эмиссии в «чистом» режиме кулоновской блокады. А именно, волнообразные колебания в вольтамперной характеристике имели более сложную форму с двумя характерными периодами. Это хорошо заметно в зависимости нормированной производной тока $(dI/dV)/(I/V)$ от напряжения, представленной на Рис. 5.20б. Видно, что на серию пиков с высокой амплитудой, находящихся друг от друга на расстоянии порядка 25 В, накладываются менее интенсивные пики с приблизительно втрое меньшим периодом повторения. Качественно объяснить такое поведение автоэмиссионного тока можно в рамках аналогии с электронным транспортом в твердотельной системе, содержащей полупроводниковую квантовую точку, соединенную туннельными барьерами с макроскопическими электродами – стоком и истоком. Как было показано теоретически [338] и

экспериментально [350,351], при условии сильной асимметрии в свойствах туннельных переходов в такой системе могут возникать аналогичные колебания в полной проводимости, характеризуемые двумя периодами, которые определяются величиной энергии зарядки $\delta\epsilon$ (связанной с эффектом кулоновской блокады) квантовой точки и характерной энергией между дискретными энергетическими уровнями $\Delta\epsilon$. Однако в случае аналогичной системы с автоэлектронным эмиттером на основе квантовой точки, рассматриваемой в данной работе, физический механизм транспорта имеет качественные отличия, связанные со свойствами треугольного барьера на поверхности эмиттера, сопротивление которого экспоненциально зависит от приложенного напряжения.

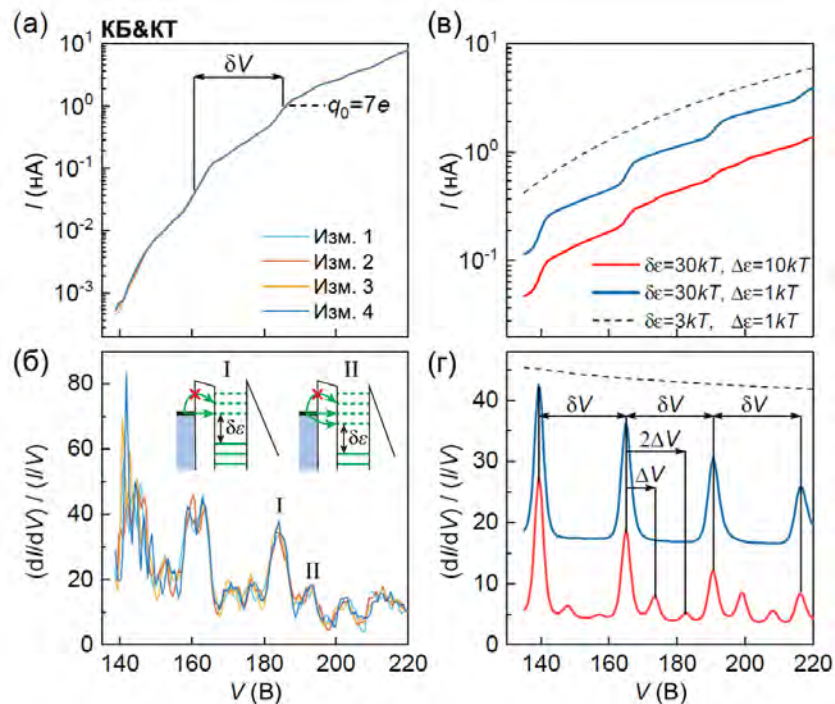


Рис. 5.20. (а) Экспериментальные вольтамперные характеристики и (б) соответствующие зависимости производной тока от напряжения, полученные для образца №4. Представлены результаты четырех последовательных измерений, которые демонстрируют хорошую воспроизводимость особенностей, наблюдаемых в поведении уровня автоэмиссионного тока с напряжением. На вставках на панели (б) показаны энергетические диаграммы, иллюстрирующие процесс туннелирования электронов. (г, д) Соответствующие результаты моделирования в рамках модели, учитывающей эффекты кулоновской блокады и размерного квантования, для различных значений $\delta\epsilon$ и $\Delta\epsilon$. Значения параметров модели, использованных при моделировании: $C_A = 6,3 \times 10^{-21}$ Ф, $C = 2 \times 10^{-19}$ Ф, $\Gamma_0 = 4,8 \times 10^9$ с $^{-1}$, $k_j = 1,3 \times 10^{-19}$ см 2 , $\alpha_V = 4,5 \times 10^7$ м $^{-1}$, $\alpha_N = 8,2 \times 10^8$ В/м, $T = 300$ К.

Для интерпретации экспериментальных результатов были проведены численные расчеты на основе модели электронного транспорта в двухбарьерной системе, описываемой уравнениями (5.1) - (5.10), с учетом эффекта размерного квантования, то есть с

использованием формул (5.3) для коэффициентов, входящих в кинетическое уравнение (5.2). Параметры, входящие в формулы (5.3), вычислялись в рамках следующих предположений. Уровни энергии в эмиттере считались эквидистантными: $\varepsilon_k = k\Delta\varepsilon$. Заселение уровней подчинялось равновесному распределению Ферми-Дирака: $g_n(\varepsilon_k) = f(\varepsilon_k)$. Частоты туннелирования Γ_k для всех уровней считались одинаковыми, то есть: $\Gamma_k = \Gamma_0 = \text{const}$. Парциальный ток полевой эмиссии для каждого уровня ε_k считался пропорциональным стандартному распределению электронов по энергиям $P(\varepsilon, E, T)$ (формула (1.6)), и вычислялся по формуле $I_{N,k}(\varepsilon_k, E_N, T) = k_j \Delta\varepsilon P(\varepsilon_k, E_N, T)$, где k_j – подгоночный параметр, связанный с площадью эмиссии, геометрией и электронными свойствами эмиттера. Для вычисления напряженности поля на окончании эмиттера использовалась формула $F_N = \alpha_V V + \alpha_N N$, где α_V и α_N – параметры, определяемые геометрией нанопроволоки и электродов. Работа выхода считалась равной 5 эВ.

На Рис. 5.20в, г представлены результаты расчета вольтамперных характеристик для различных значений температуры. В случае, когда энергия тепловых колебаний $k_B T$ существенно меньше, чем оба значения энергий $\delta\varepsilon$ и $\Delta\varepsilon$, расчетная вольтамперная характеристика (красная линия на Рис. 5.20в) имеет экспоненциальную форму, на которую накладываются волнообразные колебания с двумя различными периодами. Наилучшее согласие с экспериментом было достигнуто при $\delta\varepsilon/\Delta\varepsilon = 3$. Соответствующая кривая производной тока $(dI/dV)/(I/V)$ содержит периодически расположенные пики с относительно большой амплитудой, отстоящие друг от друга на величину δV , и дополнительные пики с меньшей амплитудой, смещенные на целое число интервалов напряжения $\Delta V = (\Delta\varepsilon/\delta\varepsilon)\delta V$ от каждого основного пика (Рис. 5.20г). В области низких значений напряжения дополнительные пики имеют минимальную амплитуду, а кривая производной тока близка к кривой, смоделированной для случая слабого размерного эффекта, когда $\Delta\varepsilon \approx k_B T$, то есть для «чистого» режима кулоновской блокады. В области высоких значений напряжения амплитуды основных и дополнительных пиков становятся сравнимыми. Важно отметить, что в экспериментальной зависимости пики не являются эквидистантными (Рис. 5.20б), то есть параметры δV и ΔV увеличиваются с напряжением. Это можно объяснить изменением емкостных характеристик нанопроволоки (в частности емкости C_A , поскольку она определяет δV) из-за полупроводниковых свойств углеродного эмиттера. Из-за ограниченной концентрации носителей, электрическое поле проникает в нанопроволоку и лежащий ниже нее слой аморфного углерода, вследствие чего значения емкостей потенциальных барьеров могут уменьшаться с ростом напряжения. Хорошее совпадение с экспериментально наблюдаемыми положениями пиков было достигнуто введением в

модель медленного линейного снижения величины C_A на 12% в диапазоне экспериментальных значений напряжения, как показано на Рис. 5.21.

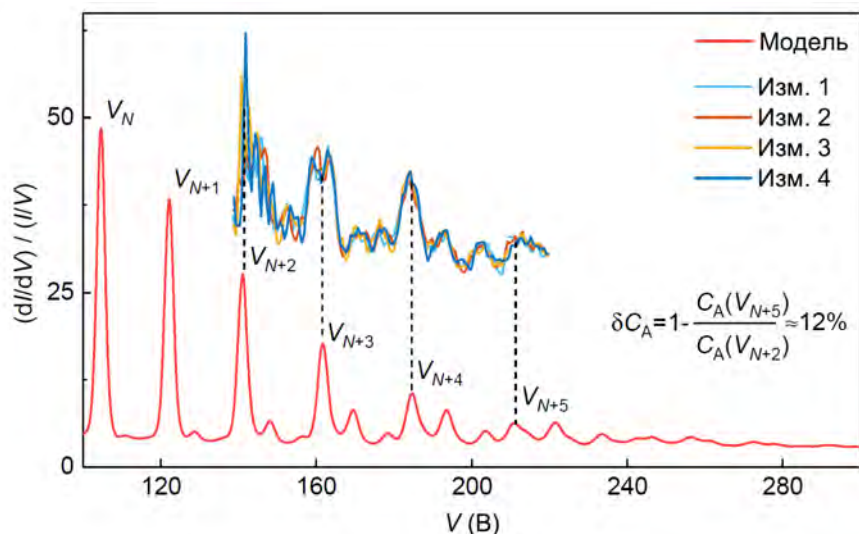


Рис. 5.21. Результаты моделирования кривой производной тока в зависимости от напряжения с учетом линейной зависимости параметра $C_A(V) = C_{A0} - k_C V$, где $C_{A0} = 1,33 \times 10^{-20}$ Ф, $k_C = 1,82 \times 10^{-23}$ Ф/В. Значения остальных параметров модели совпадали со значениями, использованными при получении результатов, представленных на Рис. 5.20г. Также представлены экспериментальные кривые из Рис. 5.20б, которые смещены по вертикали для наглядности.

Физический механизм, объясняющий наблюдаемое поведение автоэмиссионных характеристик, схематически проиллюстрирован на энергетических диаграммах на Рис. 5.20б. Схема I соответствует основному пику в кривой производной тока, когда для туннелирования в нанопроволоку доступен только один энергетический уровень, совпадающий с уровнем Ферми в аморфном слое. Уровни смещаются вниз с ростом напряжения из-за изменения кулоновской энергии системы ΔU_N . При совмещении положения второго энергетического уровня с уровнем Ферми в аморфном слое (схема II) резко возрастает вероятность туннелирования через внутренний барьер (между нанопроволокой и аморфным слоем) и наблюдается дополнительный пик в кривой производной тока. При дальнейшем увеличении напряжения третий уровень становится разрешенным для туннелирования и так далее, пока полный сдвиг в кулоновской энергии ΔU_N не достигнет величины энергии зарядки $\delta \epsilon$ и не появится следующий основной пик. При малых значениях напряжения дополнительные пики имеют низкую амплитуду, так как электронный транспорт определяется менее прозрачным внешним (треугольным) барьером, который зависит только от числа электронов на нанопроволоке и не зависит от числа доступных для туннелирования дискретных уровней. Амплитуда дополнительных пиков увеличивается с увеличением напряжения, поскольку прозрачность внешнего

барьера становится сравнима с прозрачностью внутреннего. При высоких значениях напряжения колебания затухают, поскольку различные N -электронные состояния становятся равновероятными. В этой области вольтамперная характеристика и кривая производной тока следуют зависимости, которая была получена для случая, когда обе энергии $\delta\epsilon$ и $\Delta\epsilon$ сравнимы с энергией тепловых колебаний $k_B T$ (показана штриховой линией на Рис. 5.20в, г).

§5.3. Автоэлектронная эмиссия из углеродных нанотрубок в режиме кулоновской блокады

В главе 2 (см. раздел 2.2.1) было показано, что в результате «тренировки» автоэлектронных эмиттеров на основе одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) в ряде случаев их вольтамперные характеристики приобретали волнообразный вид, аналогичный тому, который наблюдался в экспериментах с эмиттерами на основе алмазных микроигл, описанных выше. В данном параграфе представлены результаты исследования автоэмиссионных свойств и структурных характеристик данных образцов ОУНТ, которые свидетельствуют о том, что в этом случае также реализуется режим электронного транспорта, обусловленный эффектом кулоновской блокады.

Описание методики создания образцов ОУНТ было представлено в разделе 2.2.1. На Рис. 5.22 показаны типичные РЭМ-изображения образцов, для изготовления которых использовались ОУНТ-пленки толщиной около 300 нм.

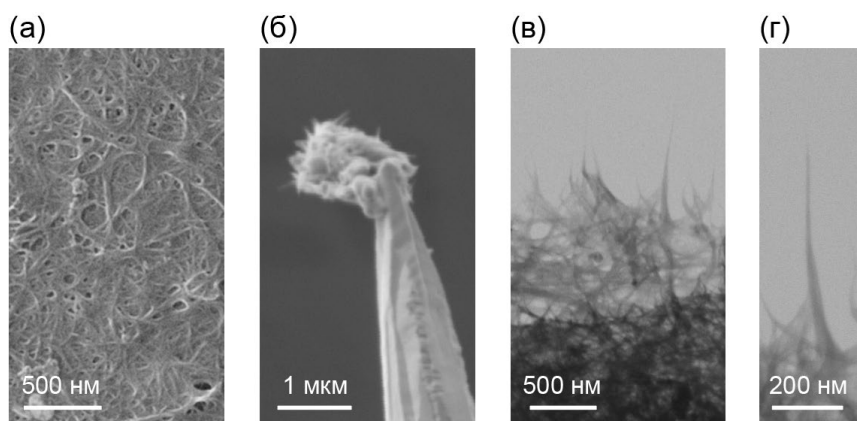


Рис. 5.22. РЭМ-изображения образцов эмиттеров на основе ОУНТ-пленки. (а) Вид сверху на пленку, перенесенную на плоскую кремниевую подложку. (б) Микроразмерный фрагмент пленки, закрепленный на заостренной вольфрамовой проволоке. (в) Типичное изображение края пленки. (г) Увеличенное изображение конусообразного пучка нанотрубок на краю пленки.

Для исследования автоэлектронной эмиссии на основе таких пленок были изготовлены образцы двух типов. Первый тип образцов представлял собой пленку, перенесенную на плоскую проводящую подложку из низкоомного кремния (Рис. 5.22а). Второй тип образцов представлял собой небольшой фрагмент пленки микрометрового размера, закрепленный на держателе в виде заостренной вольфрамовой проволоки (Рис. 5.22б) путем напыления платинового микроконтакта. Край пленки содержал выступающие конусообразные пучки нанотрубок длиной порядка 1 мкм, как показано на Рис. 5.22в, г.

Изготовленные образцы исследовались с помощью методик, описанных в главе 1. Образцы первого типа были исследованы на установке, реализующей методику сканирующей анодной автоэмиссионной микроскопии. Анод в виде вольфрамовой иглы располагался на расстоянии 20 мкм от поверхности пленки и проводилось измерение автоэмиссионного тока в зависимости от прикладываемого постоянного напряжения (Рис. 5.18а). Образцы второго типа исследовались с помощью установки на основе полусферического анализатора энергии электронов, которая также была использована при исследовании образцов алмазных микроигл, как описано в предыдущем параграфе. Пленка нанотрубок, закрепленная на вольфрамовом острие, располагалась на расстоянии 0,5 мм от металлического сетчатого анода, за которым располагался энергоанализатор. В этом случае кроме измерения вольтамперных характеристик, также проводилось измерение энергетических спектров эмитированных электронов (Рис. 5.23б). Все измерения проводились при комнатной температуре и давлении не хуже 1×10^{-9} Торр.

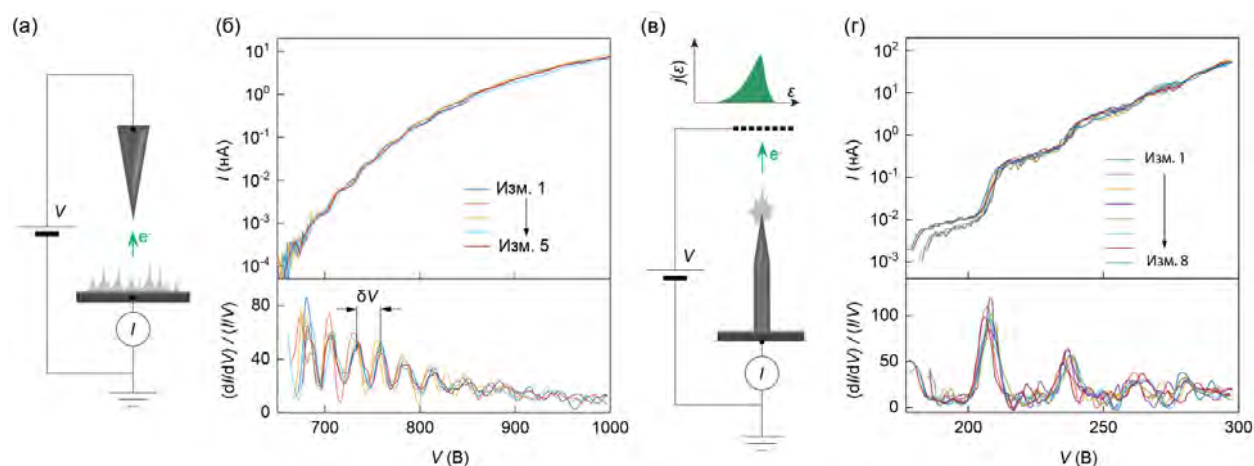


Рис. 5.23. (а) Схема эксперимента и (б) вольтамперные характеристики, полученные в нескольких последовательных измерениях, для образца ОУНТ-пленки на плоской подложке. (в) Схема эксперимента и (г) вольтамперные характеристики для образца в виде фрагмента ОУНТ-пленки, закрепленной на вольфрамовом держателе. Также представлены соответствующие зависимости производной тока $(dI/dV)/(I/V)$, вычисленные по вольтамперным характеристикам.

Для всех исследованных образцов в первоначальных измерениях автоэмиссионный ток из нанотрубок был нестабилен из-за наличия на их поверхности адсорбатов. Для стабилизации эмиссии производилась процедура «тренировки» в виде серии циклов напряжения, типичный пример которой представлен на Рис. 5.24. В ряде случаев в результате «тренировки» в вольтамперных характеристиках наблюдались волнообразные колебания, которые были достаточно стабильны и воспроизводимы при последовательных измерениях при токе до 100 нА. При превышении данного значения типично наблюдались резкие изменения в уровне тока и изменение вида вольтамперной характеристики. Примеры волнообразных вольтамперных кривых, полученных на обеих установках, показаны на Рис. 5.23б, г. Соответствующие кривые нормированной производной тока по напряжению $(dI/dV)/(I/V)$ имеют вид периодических колебаний с периодом δV . Исследования на установке со сканирующим анодом показали, что период колебаний может варьироваться в пределах от 10 до 100 В в зависимости от конкретного места на поверхности пленки, в котором производились измерения.

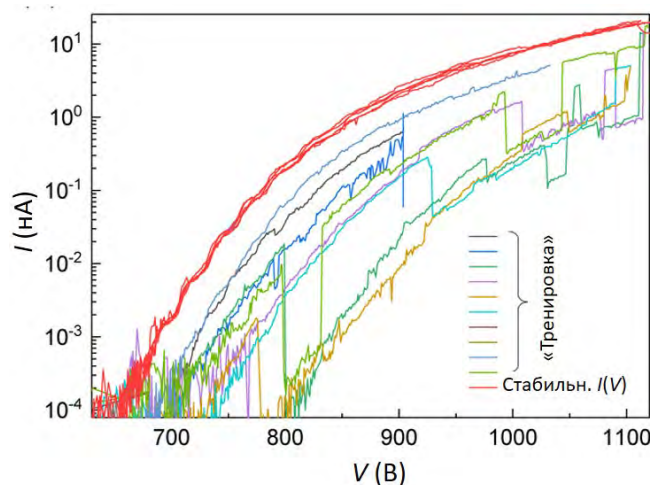


Рис. 5.24. Серия вольтамперных характеристик, полученная в ходе проведения последовательных циклов напряжения, для образца ОУНТ-пленки на плоской подложке.

На Рис. 5.25а представлена зависимость энергетического спектра эмитированных электронов от напряжения, соответствующая вольтамперной характеристике с волнообразными колебаниями тока, показанной на Рис. 5.26а. Каждый спектр нормирован на единицу. Кинетическая энергия электронов ϵ отсчитывается относительно уровня Ферми катода.

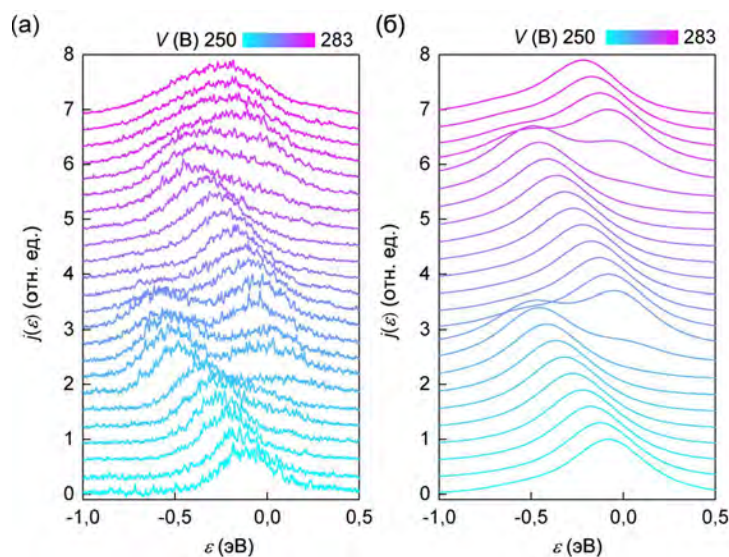


Рис. 5.25. (а) Экспериментальная зависимость энергетического спектра эмитированных электронов от приложенного напряжения, измеренная для образца ОУНТ, показанного на Рис. 5.22б. (б) Соответствующие рассчитанные зависимости, полученные в результате численного моделирования.

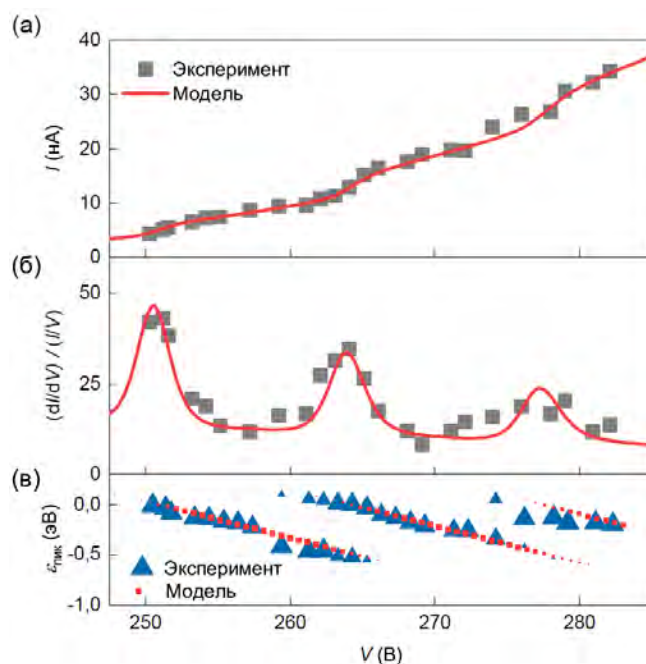


Рис. 5.26. (а) Вольтамперная характеристика и (б) соответствующая зависимость производной тока, полученные одновременно со спектрами $j(\varepsilon)$, показанными на Рис. 5.25а. (в) Зависимость положения максимумов энергетических пиков $\varepsilon_{\text{пик}}(V)$ в спектрах $j(\varepsilon)$. Также показаны рассчитанные зависимости (красные линии и точки), полученные в результате моделирования с использованием модели электронного транспорта в режиме кулоновской блокады.

Из Рис. 5.25а видно, что при $V = 250$ В энергетический спектр содержит один пик при $\varepsilon \approx 0$ эВ. Этот пик смещается с увеличением напряжения, и когда положение

максимума пика достигает $\varepsilon \approx -0,5$ эВ его интенсивность быстро спадает до нулевого значения. При этом в спектре возникает новый пик при $\varepsilon \approx 0$ эВ, который продолжает смещаться при дальнейшем увеличении напряжения, и данный процесс повторяется снова. Наблюдается корреляция между зависимостью положения максимума пика (Рис. 5.26в) и соответствующей зависимостью производной тока от напряжения (Рис. 5.26б). При появлении каждого нового пика в спектре, достигается максимум в зависимости производной тока. Следует отметить, что площадь под спектром (интегральное количество отсчетов спектрометра) была пропорциональна полному току, измеренному на катоде. Эта линейная корреляция между полным током и количеством отсчетов, косвенно свидетельствует о том, что автоэлектронная эмиссия преимущественно происходила из одного точечного эмиттера (то есть одной нанотрубки), который вносил вклад в общий ток, и свойства которого измерялись спектрометром.

Наблюдаемое периодическое смещение положения пика в энергетическом спектре с напряжением достаточно необычно для полевых эмиттеров на основе углеродных нанотрубок. Зачастую в экспериментах наблюдается качественно отличное поведение, заключающееся в непрерывном линейном сдвиге одного или нескольких энергетических пиков с напряжением [160,352] (см. Рис. 5.3б). Этот сдвиг обычно объясняется смещением дискретных энергетических уровней, соответствующих локализованным электронным состояниям в окончании нанотрубки [353] или состояниям, которые связаны с наличием адсорбатов на поверхности [354]. С другой стороны, наблюдаемые волнообразные колебания тока в вольтамперных характеристиках и периодическое изменение положения спектра в целом аналогичны представленным выше экспериментальным результатам, полученным при автоэлектронной эмиссии из углеродной нанопроволоки, сформированной на окончании алмазной иглы, и поэтому могут быть также объяснены влиянием эффекта кулоновской блокады. В случае эмиссии из нанотрубок во время первоначальных измерений при циклическом изменении напряжения (Рис. 5.24) происходит интенсивная поверхностная миграция адсорбированных молекул или слабосвязанных углеродных атомов под действием электрического поля [341], в результате которой на окончании нанотрубки может происходить образование аморфной наноструктуры (нановыступа), электрически изолированной от самой нанотрубки туннельным переходом. Природа такого туннельного перехода может быть связана, например, с возникновением барьера типа Шоттки между хорошо проводящей нанотрубкой, с электронными свойствами близкими к металлическим, и аморфным нановыступом, обладающим полупроводниковыми свойствами. Кроме того, электрическая изоляция нановыступа может быть связана с наличием на поверхности нанотрубок плохо

проводящего остаточного слоя полимера или поверхностно-активных веществ, которые используются при очищении порошков нанотрубок. Таким образом, в результате формирования нановыступа на окончании нанотрубки может возникать система с двумя туннельными барьерами на границе нанотрубка/нановыступ и нановыступ/вакуум, в которой может наблюдаться эффект кулоновской блокады.

Используя модель, представленную в первом параграфе данной главы, было проведено численное моделирование вольтамперных характеристик и энергетических спектров углеродной нанотрубки с нановыступом. Геометрия модели и результаты расчета распределения электрического поля представлены на Рис. 5.27 и Рис.5.28 для двух типов образцов, рассмотренных выше.

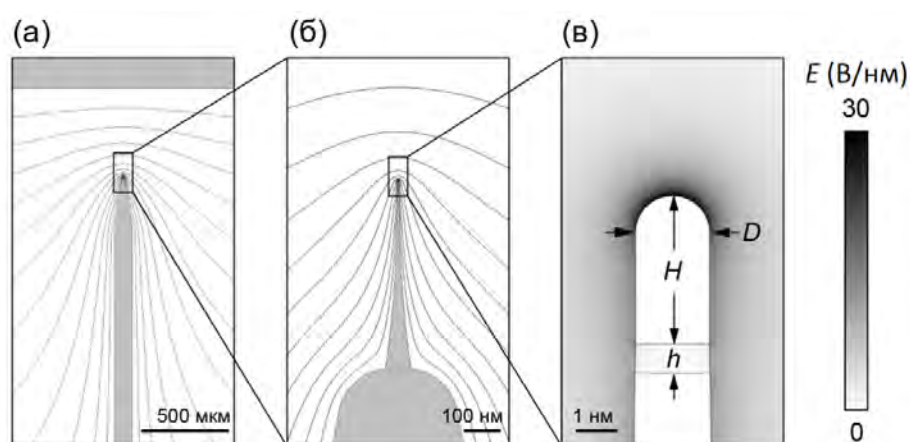


Рис. 5.27. Расчет распределения электрического поля для образца на основе фрагмента пленки ОУНТ, закрепленного на металлическом держателе, при напряжении $V = 260$ В. (а) Сечение пространства между катодом и плоским анодом и рассчитанное распределение эквипотенциальных линий электрического поля. Разность потенциалов между соседними линиями составляет $\Delta U = 20$ В. (б) Увеличенное изображение в области вершины эмиттера, показывающее модель конусообразного пучка нанотрубок и эквипотенциальные линии ($\Delta U = 5$ В). (в) Распределение напряженности электрического поля вблизи цилиндрического нановыступа с полусферическим окончанием на вершине нанотрубки.

В модели, представленной на Рис. 5.27, катод состоял из металлического заостренного держателя с конусообразной структурой на окончании (Рис. 5.27б), которая представляла собой пучок нанотрубок, аналогичный показанному на РЭМ-изображении на Рис. 5.22г. Конусообразная структура оканчивалась нанотрубкой в виде цилиндра соответствующего диаметра, на свободном конце которого располагался нановыступ, имеющий форму цилиндра с полусферой на вершине (Рис. 5.27в). Нановыступ высотой H был отделен от нанотрубки изолирующим слоем толщиной h , представляющим собой область туннельного барьера. Диаметр нанотрубки D составлял 1,8 нм, что является

средним значением диаметра для данного типа одностенных углеродных нанотрубок. Диэлектрическая проницаемость изолирующего слоя была выбрана равной 5, что соответствует типичному значению для аморфного углерода [355]. Параметры H и h варьировались при моделировании так, чтобы добиться наилучшего совпадения между экспериментальными и расчетными значениями емкостных параметров системы, а именно емкостей C_A и C , которые связаны с периодом колебаний $\delta V = e/C_A$ и энергией зарядки $\delta \varepsilon = e^2/C$, определенной из экспериментальной зависимости $\varepsilon_{\text{пик}}(V)$. Из экспериментальных данных, представленных на Рис. 5.26а-в, следует, что $\delta \varepsilon \approx 0,5$ эВ и $\delta V \approx 13$ В, и, следовательно, $C = 320$ зФ и $C_A = 12,3$ зФ. Наилучшее соответствие с указанными экспериментальными значениями для C и C_A было получено при моделировании при $H = 3,3$ нм и $h = 0,7$ нм. Зная геометрические параметры модели, была вычислена зависимость напряженности электрического поля на вершине нановыступа от его заряда и приложенного напряжения, с использованием которой была решена основная система уравнений модели (5.2) с коэффициентами (5.4) и рассчитаны соответствующие энергетические спектры (Рис. 5.25б) и вольтамперная характеристика (Рис. 5.26а). В результате подгонки модельных кривых и экспериментальных данных было получено значение сопротивления туннельного барьера, которое составило $R = 1$ МОм. Таким образом, необходимое условие $R > R_k \approx 25,8$ кОм (см. формулу 5.12) выполняется в данном случае. Другим необходимым условием (см. раздел 5.2.4) для наблюдения эффектов одноэлектронной зарядки в системе с автоэлектронным эмиттером является малость постоянной времени RC по сравнению с характерным интервалом времени между актами туннелирования e/I , то есть $e/I \gg RC$. Данное условие также соблюдалось в представленной модели, так как $RC \approx 3 \times 10^{-13}$ с, а $e/I \approx 1,6 \times 10^{-11}$ с (для характерной величины тока эмиссии $I = 10$ нА).

Аналогичное моделирование было проведено для случая измерений образца пленки ОУНТ с использованием сканирующего анода в виде металлической иглы (Рис. 5.23а). Геометрия системы и результаты расчета распределения электрического поля представлены на Рис 5.28а-в. Результаты аппроксимации вольтамперной характеристики представлены на Рис. 5.28д. Значения полученных параметров модели оказались близки к тем, которые были получены для системы с плоским анодом, в частности геометрические параметры нановыступа составляли $H = 4,3$ нм и $h = 0,8$ нм. Это показывает, что процесс формирования нановыступов и их автоэмиссионные свойства не зависят от особенностей используемой экспериментальной установки, конфигурации электродов или методики измерения, а определяются только свойствами материала на основе углеродных нанотрубок в условиях создания на их поверхности высокого электрического поля.

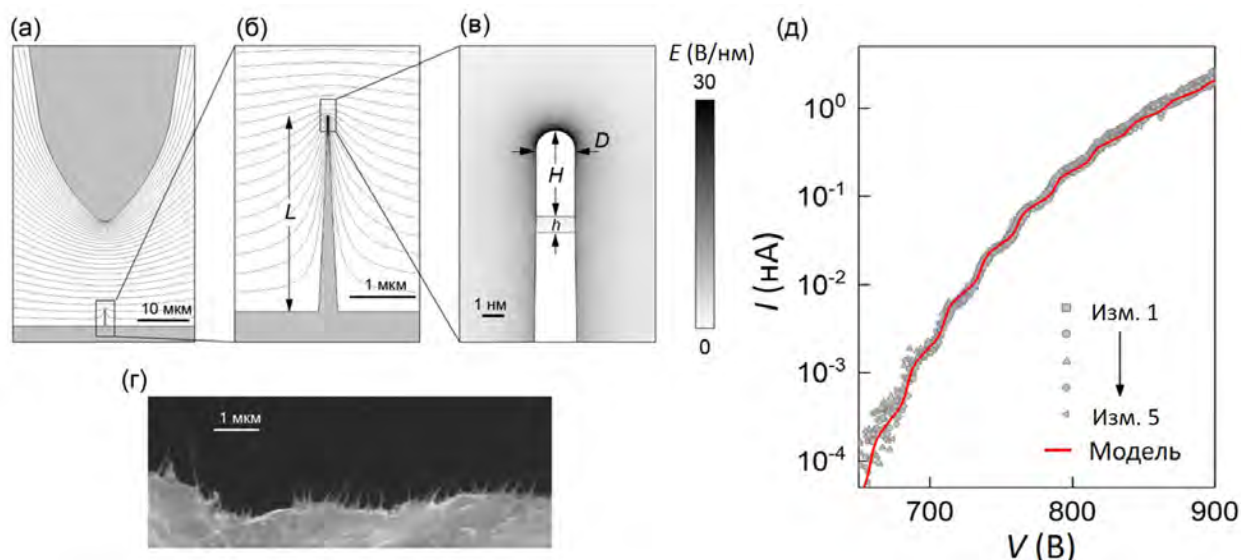


Рис. 5.28. Результаты моделирования для образца в виде пленки ОУНТ на плоской подложке. (а) Сечение пространства между плоским катодом с пучком ОУНТ и анодом в форме иглы. Показаны рассчитанные эквипотенциальные линии электрического поля. Разность потенциалов между соседними линиями составляет $\Delta U = 25$ В. (б) Увеличенное изображение пучка ОУНТ длиной L и эквипотенциальные линии ($\Delta U = 5$ В). (в) Распределение напряженности электрического поля вблизи цилиндрического нановыступа с полусферическим окончанием на вершине нанотрубки. (г) Типичное РЭМ-изображение края пленки ОУНТ, показывающее наличие пучков нанотрубок длиной до нескольких микрон. (д) Результат моделирования вольтамперных кривых для случая экспериментальных данных, приведенных на Рис. 5.23б. Используемые значения параметров модели: $C = 350$ зФ, $C_A = 6,2$ зФ, $L = 3$ мкм, $D = 1,8$ нм, $H = 4,3$ нм, $h = 0,8$ нм.

§5.4. Общие свойства и перспективы практического использования одноэлектронных автоэмиссионных катодов

В предыдущих параграфах данной главы было показано, что в процессе автоэлектронной эмиссии из алмазных микроигл и углеродных нанотрубок может происходить структурная модификация их поверхности, приводящая к качественному изменению вида вольтамперных характеристик, которые приобретают вид периодических колебаний волнообразной (или «ступенчатой») формы, накладывающихся на стандартную экспоненциальную зависимость. Разработанная модель автоэлектронной эмиссии в режиме кулоновской блокады непротиворечивым образом объясняет возникновение таких колебаний и находится в количественном соответствии с экспериментальными данными. Наблюдаемый эффект является аналогом так называемой «кулоновской лестницы» – ступенчатой зависимости тока в твердотельной двухбарьерной системе, то есть в гетероструктуре, состоящей из нанообъекта, соединенного с двумя макроскопическими электродами (стоком и истоком) с помощью туннельных контактов

(см. Рис. 5.4). Как и в представленных здесь экспериментах, кулоновская лестница в твердотельных гетероструктурах зачастую наблюдается без дополнительного охлаждения при комнатной температуре [356-358], включая системы с барьером Шоттки [348] и с треугольным «автоэмиссионным» барьером [359,360].

Важно отметить, что условия, при которых наблюдается кулоновская блокада для рассматриваемых здесь вакуумных систем, значительно отличаются от случая традиционных твердотельных гетероструктур. Прежде всего, сильная экспоненциальная зависимость автоэмиссионного тока от числа электронов на нанобъекте (эмиттере) позволяет наблюдать кулоновскую лестницу при существенно отличающихся соотношениях между емкостными параметрами туннельных переходов. А именно, в твердотельных гетероструктурах ступенчатое поведение тока обычно подавляется при $C_C \gg C_A$ (см. схему на Рис. 5.6в), тогда как в рассматриваемых здесь вакуумных системах, напротив, данное условие не является препятствием для возникновения одноэлектронных эффектов [333]. Также наблюдаются и значительные количественные отличия в параметрах кулоновской лестницы. В частности, как было показано в данной главе, период колебаний в вольтамперной характеристике, то есть интервал напряжений, необходимый для изменения среднего заряда наноэмиттера на один элементарный заряд, может достигать сотен вольт. Кроме этого, максимальный ток I_m , при котором происходит подавление одноэлектронных эффектов, составляет около 1 мкА, что соответствует средней частоте туннелирования электронов $I_m/e \approx 5$ ТГц. Эти характеристики, которые трудно реализовать при использовании традиционных твердотельных гетероструктур, достигаются за счет особой геометрии вакуумной системы, в которой «сток» (анод) находится на макроскопическом расстоянии от «источка» (катода), а также за счет малого размера эмиттирующего нанобъекта, обладающего высокой энергией зарядки и низким значением постоянной времени RC .

Как было показано в разделе 5.2.2, в случае с образцами на основе алмазных игл были получены достаточно подробные ПЭМ-изображения эмиттера, демонстрирующего волнообразные вольтамперные характеристики. Было установлено, что эмиттером является нанопроволока с диаметром около 1 нм и длиной около 10 нм. Расчет емкости такой нанопроволоки показал количественное соответствие со значением, полученным в результате аппроксимации экспериментальных данных автоэлектронной эмиссии, что свидетельствует об адекватности предложенной модели транспорта и правомерности ее применения. Более того, в работе других авторов [166] для автоэлектронных эмиттеров на основе коротких (длиной порядка 10 нм) одностенных углеродных нанотрубок также наблюдались аналогичные волнообразные вольтамперные характеристики (Рис. 5.5в),

которые были также интерпретированы в рамках модели автоэлектронной эмиссии в режиме кулоновской блокады. Полученные в указанной работе параметры системы, такие как энергия зарядки ($\delta\epsilon$), период колебаний (δV), емкостные параметры (C_C и C_A) и характерные размеры наноэмиттера (нанотрубки) имели значения близкие к тем, которые были получены в представленных выше исследованиях с алмазными иглами и углеродными нанотрубками. Это показывает, что рассматриваемые эффекты носят общий характер и не являются специфичными для использованных образцов, а также не связаны с особенностями используемых экспериментальных установок или методик.

Представленные результаты измерения энергетических спектров эмитированных электронов также находятся в хорошем согласии с моделью транспорта в режиме кулоновской блокады, согласно которой с увеличением прикладываемого напряжения уровень Ферми в наноэмиттере совершает пилообразные колебания, амплитуда которых равна энергии зарядки $\delta\epsilon$. Необходимо отметить, что аналогичные зависимости в спектрах наблюдались и в работах других авторов для эмиттеров на основе углеродных нанотрубок [140,335] или металлов [361]. Однако эти результаты не анализировались авторами в рамках предположения о возможном влиянии эффекта кулоновской блокады. Как и в представленных в параграфе 5.3 экспериментах с углеродными нанотрубками, в указанных работах роль наноразмерных автоэлектронных эмиттеров, обуславливающих возникновение кулоновской блокады, по-видимому могли играть наноструктуры, образующиеся в результате самосборки из адсорбатов и слабосвязанных поверхностных углеродных атомов. Особенностью данных структур является их относительно низкая стабильность. В частности, как правило, они разрушаются при токе выше 100 нА.

Рассмотренные в данной главе «одноэлектронные» автоэмиссионные катоды представляют не только научный, но и высокий практический интерес. Формируемые на окончании алмазных игл нанопроволоки остаются стабильными при токах до нескольких микроампер, благодаря их прочной структуре, обеспечиваемой ковалентными связями между углеродными атомами. Малая эмитирующая площадь таких катодов и скоррелированность актов эмиссии (электроны в режиме кулоновской блокады эмитируются поочередно, «один за одним» [337]) позволяют формировать электронные пучки с более высокой пространственной [362] и временной [363] когерентностью по сравнению с традиционными точечными автокатадами в виде металлического острия. Более того, при использовании достаточно коротких нанопроволок, в которых также существенны эффекты размерного квантования, резонансное туннелирование электронов может дополнительно обеспечивать значительно меньший разброс электронов по энергиям [23]. Указанные характеристики являются привлекательными для практической

реализации когерентных точечных источников электронов, которые имеют широкие перспективы применения в электронной и рентгеновской микроскопии и спектроскопии с временным разрешением [364,365], для проведения экспериментов по квантовой оптике на свободных электронах [366], а также в низкоэнергетической электронной голографии [367,368]. Кроме этого, представленные здесь измерения распределения электронов по энергиям позволяют напрямую характеризовать вероятность зарядовых состояний эмиттера, его температуру и другие параметры, и потому могут рассматриваться как новый метод одноэлектронной спектроскопии, альтернативный измерениям емкости [369] и проводимости [370], которые традиционно используются при исследовании твердотельных одноэлектронных систем.

Гетероструктуры, сформированные на острие, 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. Например, недавно была предложена и апробирована [371,372] новая методика атомно-силовой микроскопии, позволяющая измерять с атомным разрешением распределение поверхностных потенциалов и поверхностного заряда, которая основана на детектировании одноэлектронных переходов в квантовой точке в виде изолированной органической молекулы, закрепленной на окончании металлического острия. Недостатком такой методики является низкая механическая стабильность квантовой точки, которая приводит к невозможности многократного использования таких зондов. Рассматриваемые в данной работе углеродные наноструктуры являются гораздо более стабильными и могут быть успешно использованы в такого рода передовых методиках исследования поверхности.

§5.5. Выводы по главе 5

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

Литературный обзор, проведенный 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. Однако для случая вакуумных систем с автоэлектронными эмиттерами до недавнего времени такие эффекты практически не изучались.

Автокатод в рассматриваемых здесь вакуумных системах представлял собой наноразмерный объект (наноэмиттер), сформированный на проводящем острие и отделенный от него туннельным переходом. На основе традиционного подхода, используемого для описания одноэлектронных эффектов в твердотельных структурах, 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, а соответствующая вольтамперная характеристика имеет вид периодических колебаний волнообразной формы, накладывающихся на стандартную экспоненциальную зависимость.

Указанные особенности, характерные для автоэлектронной эмиссии в режиме кулоновской блокады, были обнаружены экспериментально для автокатодов на основе алмазных микроигл и углеродных нанотрубок. Возникновение данных особенностей было связано со структурной модификацией поверхности автокатодов, происходящей при определенных условиях в процессе эмиссии электронов. Для случая алмазной микроиглы было установлено, что на ее острие формируется слой аморфного углерода, оканчивающийся протяженным наноразмерным выступом (нанопроволокой). 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.

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.

Рассмотренные в данной главе одноэлектронные автокатоде представляют не только 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. Кроме этого, одноэлектронные автокатоде 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.

Глава 6. Электромеханические явления в системах с гибкими автоэлектронными эмиттерами

Характерной особенностью углеродных наноструктур с высоким аспектным отношением, таких как углеродные нанотрубки или пленки графена, являются их уникальные механические свойства, благодаря которым они, обладая высокой прочностью, в то же время могут претерпевать значительные упругие деформации [27]. При наблюдении автоэлектронной эмиссии из таких наноструктур может происходить их упругий изгиб и растяжение под действием сильного электрического поля, создаваемого на их поверхности [208,373-376] (см. Рис. 6.1а). Данное свойство отличает углеродные наноразмерные эмиттеры от хорошо изученных металлических или полупроводниковых эмиттеров, традиционно изготавливаемых в виде конуса микронных размеров, которые не способны к заметным упругим деформациям.

Изменение формы гибкого эмиттера под действием электрического поля приводит к изменению его коэффициента усиления поля, и в результате автоэмиссионный ток оказывается функцией как приложенного напряжения, так и степени деформации эмиттера. Это обстоятельство необходимо учитывать при интерпретации результатов экспериментов с автоэлектронными эмиттерами, обладающими механической гибкостью и упругостью.

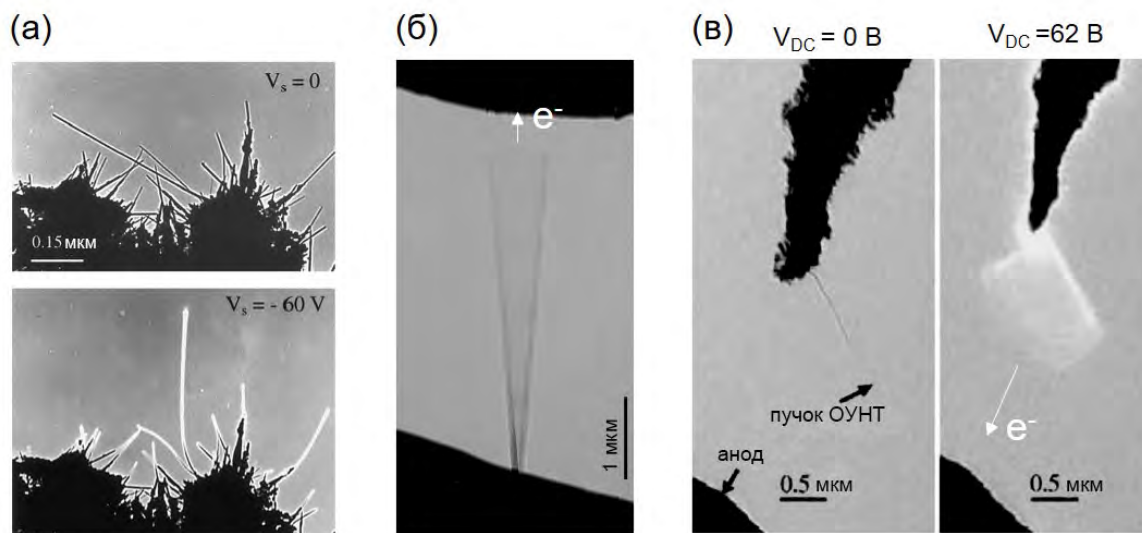


Рис. 6.1. (а) ПЭМ-изображения, демонстрирующие деформацию углеродных нанотрубок в электрическом поле [375]. (б) ПЭМ-изображение углеродной нанотрубки, осциллирующей в переменном электрическом поле в процессе автоэлектронной эмиссии [377]. (в) ПЭМ-изображения, демонстрирующие колебания углеродной нанотрубки в процессе автоэлектронной эмиссии при приложении постоянного напряжения [378].

При приложении переменного электрического поля возможно возбуждение резонансных колебаний эмиттера на собственной частоте [377] (Рис. 6.1б). Измерение

автоэмиссионного тока и эмиссионной картины в этом случае могут использоваться как эффективный инструмент для определения механических характеристик исследуемых наноструктур [379-381]. Колебательные системы с гибкими автоэлектронными эмиттерами представляют также значительный практический интерес в связи с возможностью создания на их основе различных наноэлектромеханических устройств для измерения массы с атомным разрешением [31], передачи и приема радиосигналов на наноуровне [32,33], генераторов тактовой частоты [7,382,383] и пр.

Как показали экспериментальные исследования, зависимость автоэмиссионного тока от двух параметров – приложенного напряжения и степени деформации эмиттера, при определенных условиях может приводить к качественно новому эффекту, который заключается в спонтанном возникновении механических осцилляций в процессе автоэлектронной эмиссии при постоянном приложенном напряжении (Рис. 6.1в). Этот эффект первоначально наблюдался при изучении эмиссионных свойств углеродных нанотрубок в камере электронного микроскопа (см., например, [222,378]). Однако в этих исследованиях механизм возникновения колебаний не был установлен. Позднее аналогичные эффекты были обнаружены для нановолокон из карбида кремния [383], отдельных углеродных нанотрубок [384], алмазных микроигл и макроскопических эмиттеров (см. ниже). В этих работах данный эффект получил теоретическое обоснование в рамках модели автоколебаний гибкого автоэлектронного эмиттера, как это будет подробно рассмотрено ниже.

В данной главе представлены результаты исследования электромеханических эффектов в системах с гибкими автоэлектронными эмиттерами на основе пленок графена, углеродных нанотрубок и алмазных микроигл. В первом параграфе рассмотрены эффекты, связанные с влиянием деформации гибких эмиттеров на их автоэмиссионные свойства, включая вольтамперные характеристики, эмиссионные картины и карты распределения эмиссионных центров. Во втором параграфе представлены результаты исследования эффекта возникновения автоколебаний в системах с эмиттерами на основе углеродных нанотрубок и алмазных микроигл. Результаты, представленные в данной главе, опубликованы в работах [A1, A5, A16, A36-A39] из списка публикаций по теме диссертации.

§6.1. Электромеханические эффекты при автоэлектронной эмиссии из графена и углеродных нанотрубок

В данном параграфе представлены результаты исследования эффектов, связанных с влиянием механических деформаций, возникающих под действием электрического поля, на эмиссионные характеристики автокатодов на основе графеновых пленок, МУНТ-жгутов, нанографитных и ОУНТ-пленок.

6.1.1. Графеновые пленки

В главе 2 было показано, что вольтамперные характеристики автоэлектронной эмиссии из края графеновой пленки, расположенной на диэлектрической подложке (см. схему на Рис. 6.2а), содержат выраженный гистерезис, который наблюдался для всех исследованных образцов.

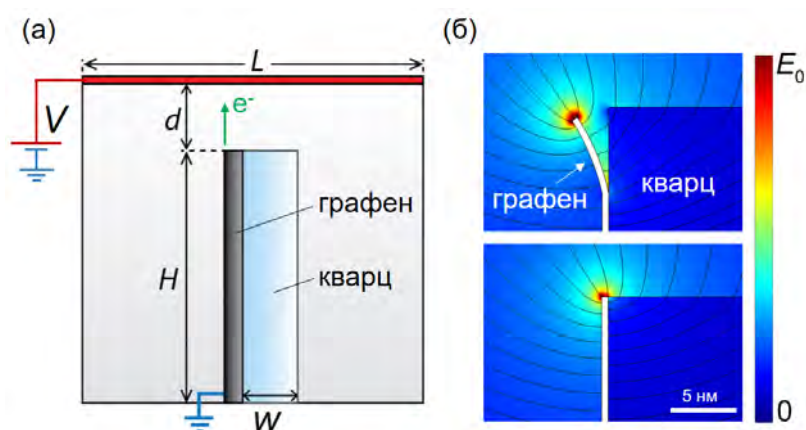


Рис. 6.2. (а) Схема эксперимента. (б) Распределение напряженности электрического поля, рассчитанное для случая графена на подложке (снизу) и случая, когда часть графеновой пленки отслоена от подложки (сверху). Расчеты проведены при значениях параметров $L = 10$ см, $H = 15$ мм, $W = 1$ мм, $d = 100$ мкм, $V = 500$ В.

Типичный вид гистерезиса показан на Рис. 6.3. На данном рисунке представлены три последовательно измеренные вольтамперные характеристики, полученные при увеличении напряжения от 0 до 500 В (участок кривой А-Б-В-Г) и последующем снижении до 0 В (участок кривой Г-Д-А). Видно, что гистерезис хорошо воспроизводился от измерения к измерению при циклическом изменении напряжения. Пороговое значение напряжения V_A , при котором возникал заметный автоэмиссионный ток порядка 10 пА, составляло около 50 В. При напряжении $V_B \approx 350$ В наблюдалось резкое увеличение тока на несколько порядков до уровня 1 мкА. Гистерезис наблюдался только в том случае если напряжение опускалось ниже определенного значения $V_D \approx 60$ В. В случае если циклическое изменение напряжения проводилось в диапазоне от V_D до V_G , то гистерезиса не наблюдалось, и

вольтамперная характеристика воспроизводимо следовала нисходящей ветви гистерезиса (участок кривой Г-Д на Рис. 6.3а). Как было показано в главе 2, такое поведение автоэмиссионного тока с напряжением не зависело от давления в измерительной камере (в диапазоне от 10^{-6} до 10^{-4} Торр), а также не изменялось при нагреве эмиттера до температуры около $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Это свидетельствует о том, что наблюдаемый в вольтамперной характеристике гистерезис не связан с процессами адсорбции/десорбции остаточных газов, которыми обычно объясняются гистерезисные явления в экспериментах с автокатодами.

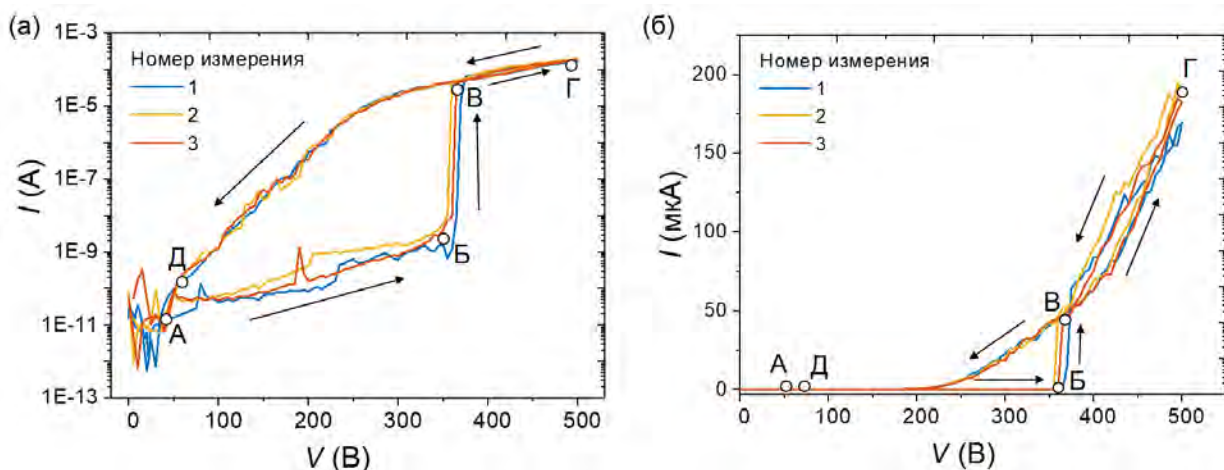


Рис. 6.3. Вольтамперные характеристики автоэлектронной эмиссии из края графеновой пленки на кварцевой подложке, представленные с использованием (а) логарифмической и (б) линейной шкалы по оси ординат. Стрелки показывают направление изменения напряжения при измерении вольтамперных кривых.

Гистерезис в вольтамперной характеристике может быть объяснен в рамках предположения о механическом отслаивании края графеновой пленки от подложки под действием электрического поля. В результате отслаивания изменяется коэффициент усиления поля на краю пленки и ток эмиссии резко возрастает, причем такой процесс может быть обратимым. Как показывают экспериментальные исследования механическое отслаивание от подложки из диоксида кремния возможно при давлении на лист графена около $0,5\text{ МПа}$ [385]. Соответствующая напряженность поля может быть оценена из уравнения электростатики для давления, действующего на пластины в плоском конденсаторе, $P = \varepsilon_0 E^2/2$ ($\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ Ф/м), откуда $E = (2P/\varepsilon_0)^{1/2}$ [136]. Данное выражение приводит к значению напряженности поля около $0,3\text{ В/нм}$, что на порядок меньше характерного значения напряженности поля, необходимого для возникновения заметного тока автоэлектронной эмиссии, которое составляет около 3 В/нм . Такая элементарная оценка показывает, что силы, действующие на графен, достаточно велики и могут приводить к его отслаиванию от подложки при автоэлектронной эмиссии.

Для вычисления коэффициента усиления поля на краю графеновой пленки был проведен расчет распределения электрического поля в системе, схематически изображенной на Рис. 6.2а. Значения геометрических параметров d , L , H , W соответствовали реальным значениям, измеренным экспериментально. Графен был представлен в виде тонкой проводящей пленки с толщиной 0,5 нм, что согласно оценке, проведенной в работе [80], равно длине экранирования в графене. Вначале был проведен расчет для случая свободной графеновой пленки без кварцевой подложки, который показал, что среднее значение напряженности электрического поля на верхнем крае графена составляет $E_0 \approx 2$ В/нм. Данное значение близко к теоретическому значению 3 В/нм для порогового поля, которое необходимо для наблюдения заметной плотности автоэмиссионного тока около 1 А/см². Более того, моделирование проводилось для бесконечной пленки с ровным краем, тогда как в эксперименте край графена имел зубчатую форму, за счет чего происходило дополнительное усиление поля. Таким образом, расчет для случая свободной графеновой пленки дает значения напряженности поля, соответствующие теории автоэлектронной эмиссии, что свидетельствует об адекватности представленной модели системы.

Расчет для случая графеновой пленки, находящейся на кварцевой подложке, показал, что напряженность поля на краю графена снижается приблизительно в три раза по сравнению со значением поля E_0 , рассчитанным для случая свободной графеновой пленки. Это означает, что напряженность поля на краю графена, отогнутом в сторону от подложки, может принимать значения между $E_0/3$ и E_0 . Для примера, на Рис. 6.2б представлены результаты расчетов напряженности электрического поля для графена на подложке и для случая, когда часть графеновой пленки длиной 1 мкм была отогнута в сторону от подложки. Было установлено, что напряженность поля на краю графена для этих случаев отличается приблизительно в два раза. Согласно формуле Фаулера-Нордгейма двукратное увеличение напряженности поля приводит к увеличению плотности тока на несколько порядков. Таким образом, расчеты показывают, что изгиб графеновой пленки может служить объяснением для наблюдаемого в эксперименте скачкообразного изменения эмиссионного тока и появлению гистерезиса на вольтамперной характеристике.

Процессы, приводящие к появлению гистерезиса, можно на качественном уровне описать следующим образом. При увеличении напряжения на участке вольтамперной кривой А-Б (см. Рис. 6.3а) усиление поля на краю графеновой пленки, находящейся на кварцевой подложке, относительно невелико и процесс эмиссии протекает в режиме низкого уровня тока. При определенном значении напряжения V_B напряженность поля вблизи края становится достаточно высокой, чтобы инициировать механическое отслоение

графеновой пленки от подложки, которое приводит к резкому увеличению коэффициента усиления поля и переходу в режим высокого уровня тока (участок Г-Д). Пленка остается отслоенной до тех пор, пока напряжение не будет уменьшено ниже некоторого значения V_d , при котором сила упругости превосходит электростатическую силу, и край графена «прилипает» обратно к подложке. Сила сцепления между графеном и подложкой намного выше, чем сила упругости, возникающая в результате изгиба графена. Поэтому значение V_b оказывается значительно выше, чем V_d , и, как следствие, в вольтамперной характеристике наблюдается выраженный гистерезис.

Хотя эффекты гистерезиса обычно считаются нежелательными для практических применений холодных катодов, их можно использовать для разработки микроэлектромеханических систем нового типа. Структуры из графена, в которых автоэмиссионный ток может включаться и выключаться управляемым образом посредством механического изгиба, могут играть роль электрических элементов, таких как реле, логические элементы и др. Например, в работах [34,386] было показано, что обнаруженный нами эффект обратимого отслаивания графена в процессе автоэлектронной эмиссии может быть использован в качестве основы для создания мемристора (от англ. memory resistor, резистор с «эффектом памяти»), то есть электрического элемента, представляющего собой переменный резистор, сопротивление которого в текущий момент времени зависит от изменения внешних условий (в рассматриваемом случае – напряжения) в предшествующие моменты времени. Так как минимальное значение напряжения, необходимое для перехода из режима низкого тока в режим высокого тока, значительно больше чем значение напряжения, необходимое для обратного перехода, то существует интервал напряжений, в котором система «запоминает» свое состояние, определяемое историей приложенного напряжения. В результате на базе таких графеновых мемристоров возможно создание электромеханических переключателей для различных целей, в том числе для реализации логических элементов низкоуровневых схем обработки информации [34].

6.1.2. Жгуты многостенных углеродных нанотрубок

Процесс изготовления и структурно-морфологические характеристики жгутов, состоящих из переплетенных между собой МУНТ, представлены в разделе 3.2.3. Данные жгуты являются достаточно гибкими и могут быть деформированы под действием относительно небольшой внешней силы. Для исследования электромеханических явлений при автоэлектронной эмиссии такие жгуты закреплялись на плоской металлической подложке с помощью проводящего клея на основе микрочастиц серебра. Были

использованы два различных способа закрепления. В одном случае, небольшая капля клея наносилась на одно из окончаний жгута, так что второе окончание было свободно. В другом случае, оба окончания жгута закреплялись на подложке.

На Рис. 6.4 представлены результаты измерений для образца МУНТ-жгута, закрепленного за оба окончания. В этом случае эмиссия электронов происходила с боковой поверхности жгута. При первом измерении в вольтамперной характеристике типично наблюдался выраженный гистерезис, как показано пунктирной линией на Рис. 6.4а. Ток на восходящей ветви гистерезиса был заметно ниже, чем на нисходящей. При повторном измерении гистерезис практически не наблюдался, и вольтамперная характеристика в целом следовала нисходящей ветви гистерезиса, наблюдавшегося при первом измерении.

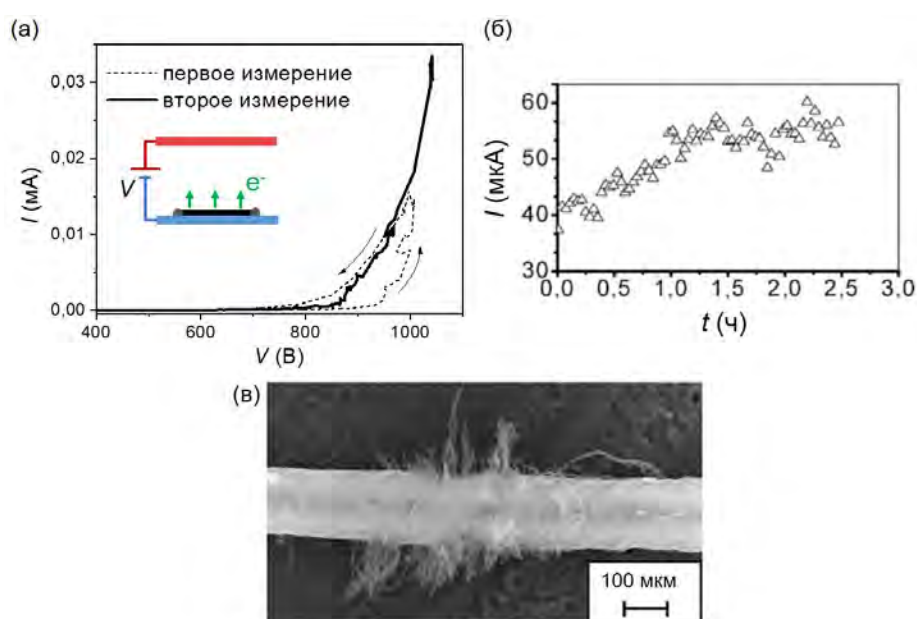


Рис. 6.4. (а) Типичная вольтамперная характеристика автоэлектронной эмиссии из боковой поверхности МУНТ-жгута длиной 1 см, закрепленного за оба окончания на плоской подложке. На вставке показана схема эксперимента. (б) Зависимость автоэмиссионного тока с боковой поверхности жгута от времени при постоянном напряжении. (в) Типичное РЭМ-изображение жгута после измерения автоэмиссионных характеристик.

Также было установлено, что в случае приложения постоянного напряжения автоэмиссионный ток из МУНТ-жгута постепенно увеличивался со временем. За время порядка одного часа увеличение составляло около 30 % (Рис. 6.4б). Такое поведение зависимости автоэмиссионного тока можно объяснить на основе РЭМ-изображений, полученных после измерений. Было обнаружено, что в определенных местах жгут оказывается частично расплетенным, так что отдельные нанотрубки значительно выступают за границы жгута (Рис. 6.4в). Таким образом, с увеличением напряжения во время измерения вольтамперных характеристик происходит увеличение коэффициента

усиления поля для отдельных нанотрубок за счет их вытягивания из объема жгута и ориентирования в направлении внешнего электрического поля. Так как основной вклад в автоэмиссионный ток дают нанотрубки с максимальным коэффициентом усиления, то на восходящей ветви гистерезиса в вольтамперной характеристике ток оказывается существенно меньше чем на нисходящей. При последующих измерениях эмитирующие нанотрубки остаются в таком «активированном» состоянии и гистерезис в вольтамперных характеристиках практически не наблюдается. При этом наблюдаемое при приложении постоянного напряжения увеличение уровня тока со временем (Рис. 6.4б) можно объяснить постепенным дополнительным вытягиванием и ориентированием нанотрубок во внешнем электрическом поле.

В экспериментах, в которых жгут из МУНТ был закреплен на подложке за одно из окончаний, при приложении напряжения наблюдался изгиб жгута вблизи точки крепления и его ориентация в направлении электрического поля, то есть перпендикулярно подложке, как схематически показано на вставке на Рис. 6.5. Так как изгиб жгута происходил при напряжении, недостаточном для возникновения автоэлектронной эмиссии, то в вольтамперной характеристике в данном случае не наблюдалось гистерезиса, связанного с движением жгута как целого (Рис. 6.5). Эмиссия электронов происходила из углеродных нанотрубок, расположенных на окончании жгута, которые изначально ориентированы преимущественно вдоль оси жгута, то есть вдоль направления внешнего электрического поля. Поэтому в отличие от случая эмиссии с боковой поверхности, в данном случае также не наблюдалось гистерезисных эффектов, связанных с ориентацией отдельных нанотрубок в электрическом поле.

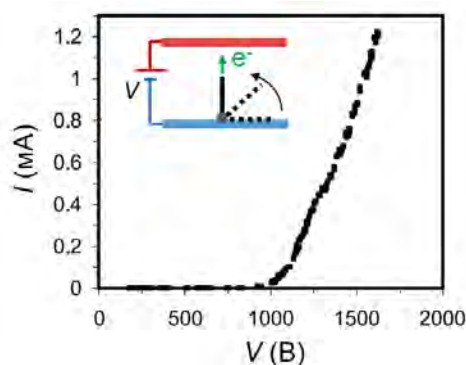


Рис. 6.5. Вольтамперная характеристика автоэлектронной эмиссии из МУНТ-жгута, закрепленного на подложке за одно из окончаний. На вставке показана схема эксперимента.

В то же время результаты, свидетельствующие о механическом движении МУНТ-жгута, закрепленного за одно из окончаний, были получены в экспериментах с использованием люминофорного экрана в качестве анода. На Рис. 6.6 показана типичная

серия эмиссионных изображений, формируемых на экране, при увеличении напряжения. Видно, что с увеличением напряжения наблюдалось вращение эмиссионной картины вокруг центра изображения. Было установлено, что направление вращения было противоположным направлению, в котором происходило скручивание (плетение) жгута в процессе изготовления. Поэтому наблюдаемый эффект можно объяснить вращением жгута в результате его расплетания под действием электростатической силы. При уменьшении напряжения происходило вращение эмиссионной картины в обратном направлении, свидетельствующее о вращении жгута в противоположную сторону.

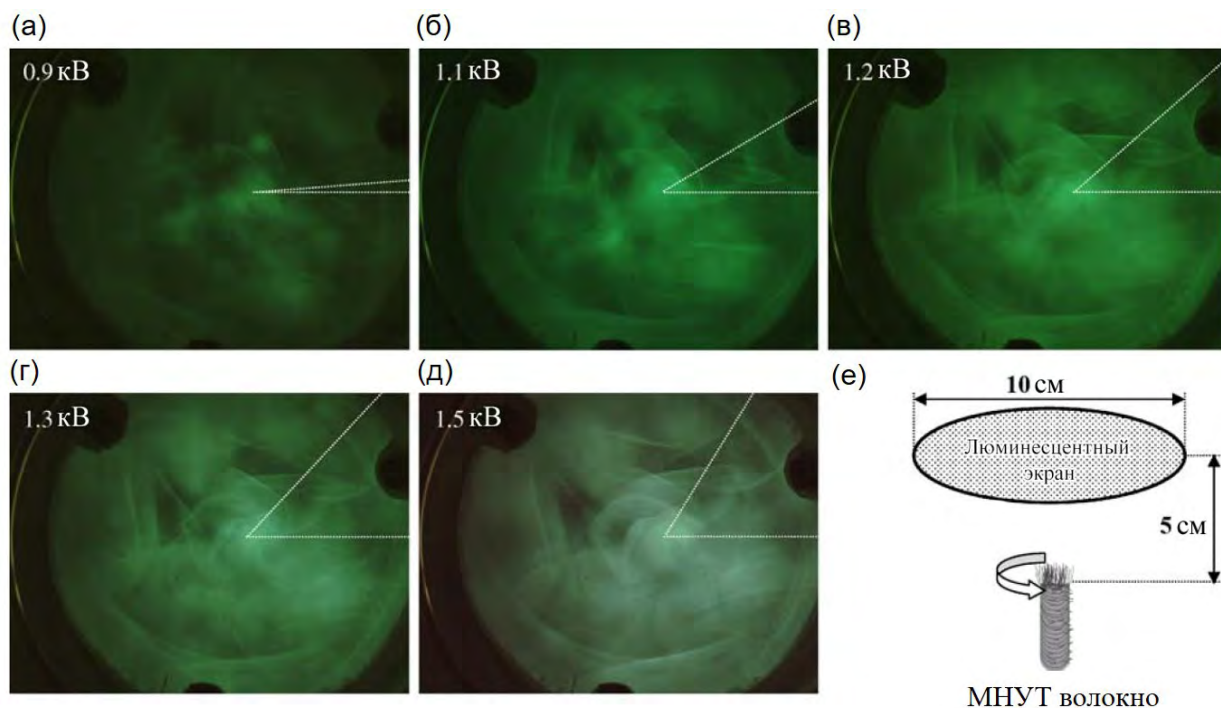


Рис. 6.6. (а) – (д) Серия фотографий эмиссионной картины, наблюдаемой на люминофорном экране, при различных напряжениях для случая автоэлектронной эмиссии из окончания МУНТ-жгута. Пунктирные белые линии обозначают угол поворота картины относительно центра изображения. (е) Схема эксперимента.

Таким образом, эксперименты с жгутами из МУНТ жгутами показали, что в процессе автоэлектронной эмиссии происходит как относительное движение отдельных нанотрубок, составляющих жгут, так и движение жгута как целого, включая вращение жгута вокруг оси. В зависимости от условий эксперимента, механические деформации могут приводить к различным эффектам в автоэмиссионных свойствах, таким как возникновение гистерезиса в вольтамперной характеристике, изменение эмиссионной картины и др.

6.1.3. Одностенные углеродные нанотрубки и углеродные наносвитки

Благодаря высокому аспектному отношению, углеродные нанотрубки, закрепленные за одно из окончаний, могут изгибаться и ориентироваться вдоль направления приложенного внешнего электрического поля. Как правило, напряжение, которое необходимо приложить, чтобы ориентировать нанотрубку, оказывается существенно меньше, чем напряжение, необходимое для возникновения автоэлектронной эмиссии [208,373,387]. Поэтому на практике углеродные нанотрубки оказываются ориентированы по полю и практически не изменяют свою форму в ходе измерения автоэмиссионного тока из них. В то же время механическое движение нанотрубок может оказывать влияние на их автоэмиссионные свойства в случае, когда прикладываемое электрическое поле непостоянно во времени, либо изменяет свое направление. Например, достаточно очевидно, что в случае приложения переменного напряжения с частотой, близкой к собственной частоте нанотрубки, будут возникать резонансные колебания ее свободного окончания, которые будут приводить к колебаниям в автоэмиссионном токе и изменению автоэмиссионной картины [377]. С другой стороны, при определенных условиях, например, при измерениях со сканирующим анодом, может быть реализована ситуация, когда прикладываемое напряжение постоянно, но электрическое поле изменяет свое направление. Исследование влияния механического движения углеродных нанотрубок на получаемые автоэмиссионные характеристики для этого случая было проведено в данной работе и рассмотрено ниже в данном разделе.

Для исследования деформации углеродных нанотрубок в процессе сканирования, был проведен эксперимент в камере РЭМ, в ходе которого исследовалась автоэлектронная эмиссия из края ОУНТ-пленки с использованием анода в виде вольфрамовой иглы. На Рис. 6.7 показаны типичные РЭМ-изображения, полученные в процессе наблюдения автоэлектронной эмиссии при изменении положения анода. Видно, что при сканировании происходит ориентация пучков нанотрубок, участвующих в эмиссии электронов, вдоль направления электрического поля.

При измерениях в сканирующем автоэмиссионном микроскопе, наблюдаемая деформация нанотрубок должна приводить к определенным отличиям в картах распределения автоэмиссионных характеристик по поверхности ОУНТ-пленки, по сравнению со случаем эмиттеров, обладающих бóльшей жесткостью, которые не изменяют своей формы в аналогичных условиях. Примером таких более жестких структур являются углеродные наносвитки, входящие в состав нанографитных пленок. В отличие от углеродных нанотрубок толщина наносвитков постепенно уменьшается в направлении от

подложки. Так, диаметр у основания наносвитка (вблизи подложки) типично составляет около 50 нм, а вблизи окончания около 1 нм. В результате они оказываются гораздо более жесткими структурами чем ОУНТ или составленные из них пучки. С другой стороны, наносвитки имеют аналогичное значение аспектного отношения и, следовательно, демонстрируют сходные автоэмиссионные характеристики. Ниже в данном разделе представлены результаты сравнительного исследования автоэмиссионных свойств графитных пленок и ОУНТ-пленок, полученных аэрозольным методом, которое было проведено с помощью методики со сканирующим анодом. Структурные характеристики использованных в этих исследованиях ОУНТ и графитных пленок описаны в разделах 3.2.1 и 3.2.4 соответственно. Для данного исследования были выбраны образцы пленок со сходными автоэмиссионными свойствами, то есть демонстрирующие аналогичные значения порогового поля и плотности эмиссионных центров.

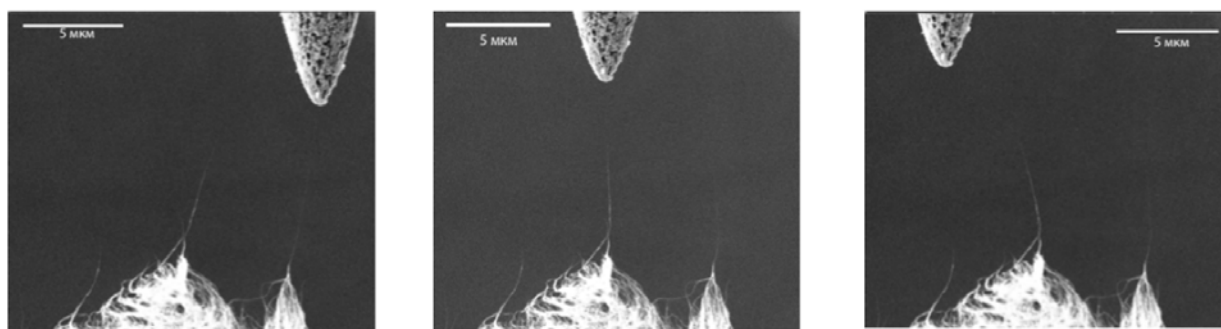


Рис. 6.7. РЭМ-изображения, полученные в процессе наблюдения автоэлектронной эмиссии из края ОУНТ-пленки с использованием анода в виде вольфрамовой иглы. Изображения демонстрируют изменение ориентации пучков нанотрубок, участвующих в эмиссии электронов, в зависимости от положения анода. Использованные в эксперименте пленки, состояли из ОУНТ, полученных аэрозольным методом.

На Рис. 6.8 представлены карты распределения автоэмиссионных центров $z(x, y)$, полученные при сканировании в режиме постоянного напряжения и обратной связи по уровню тока, для графитной пленки и пленки из ОУНТ. Видно, что данные образцы пленок имеют одинаковый характерный размер эмиссионных центров и плотность их распределения по поверхности. Учитывая, что образцы демонстрировали близкие значения порогового поля, то можно сделать вывод, что характерный коэффициент усиления и геометрические параметры (аспектное отношение) для отдельных эмиттеров в исследованных пленках также имели сходные значения.

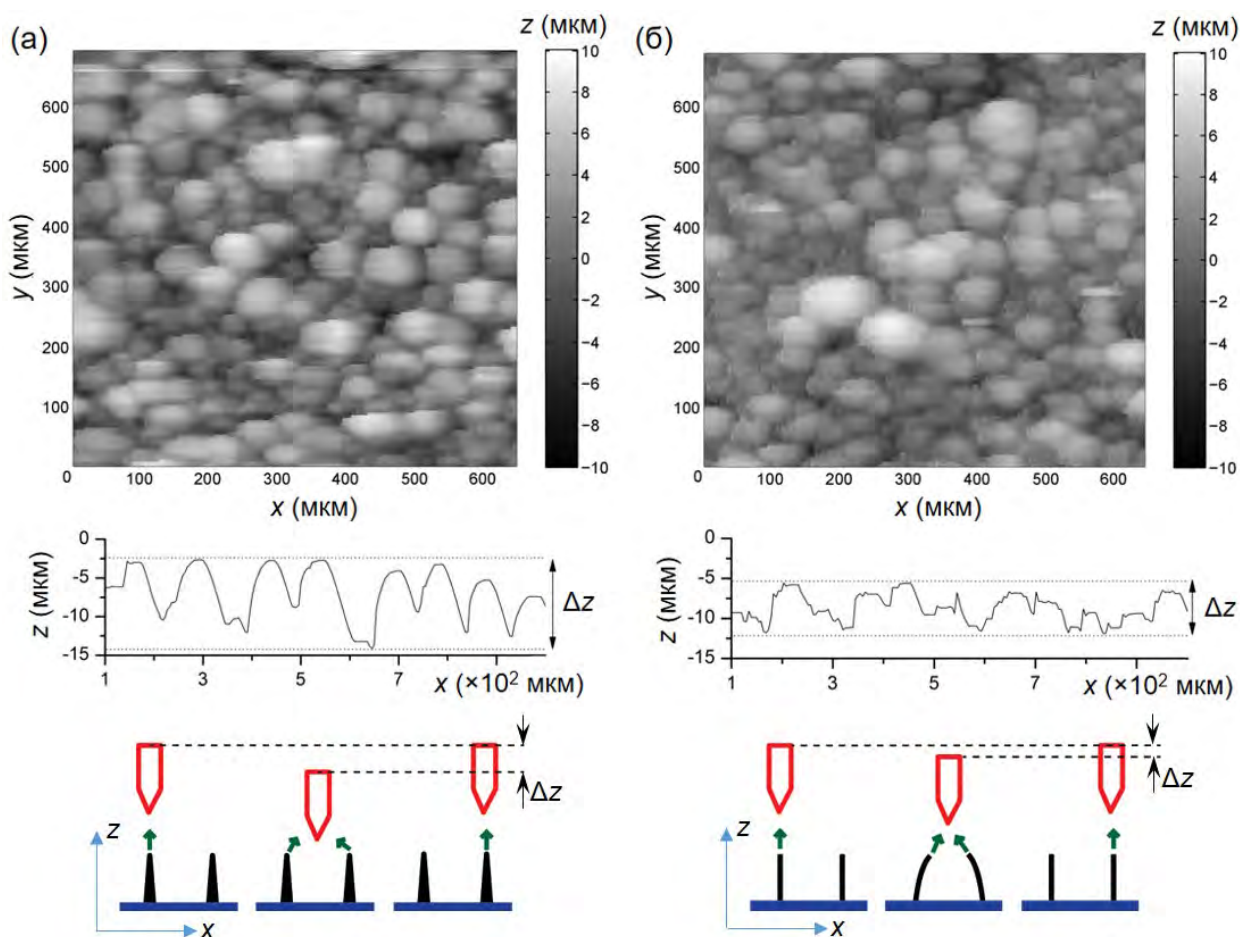


Рис. 6.8. Карты $z(x, y)$, типичные профили $z(x)$ и соответствующие схемы процесса сканирования для (а) нанографитной пленки и (б) ОУНТ-пленки, полученные при напряжении 260 В и токе 20 нА.

Однако, как можно заметить, карты $z(x, y)$ для данных двух образцов не являются идентичными. Так, для ОУНТ-пленок «переход» между соседними эмиссионными центрами имеет более плавный характер, то есть в этом случае эмиссионные центры имеют более «размытые» края, чем в случае нанографитной пленки. Кроме этого, в типичных сечениях $z(x)$ полученных карт (Рис. 6.8) характерное расстояние Δz между максимальным и минимальным значением для нанографитной пленки было приблизительно в два раза больше, чем в случае ОУНТ-пленки. Данные различия можно объяснить тем, что в процессе сканирования отдельные ОУНТ и составленные из них пучки отклоняются и «следуют» за зондом, аналогично тому как это было продемонстрировано в эксперименте в камере РЭМ (Рис. 6.7). Это препятствует более глубокому проникновению зонда по оси z в областях между эмиттерами, как это показано на схемах на Рис. 6.8. В случае наносвистков такого отклонения эмиттеров не происходит, что и приводит к указанным выше отличиям в картах распределения эмиссионных центров.

§6.2. Электромеханические автоколебания в системах с гибкими автокатодами

В данном параграфе представлены результаты исследования эффекта возникновения электромеханических автоколебаний, который был обнаружен при исследовании автоэлектронной эмиссии из гибких автокатодов. Вначале рассмотрена общая модель системы с гибким автоэлектронным эмиттером, ток которого определяется как приложенным напряжением, так и степенью деформации эмиттера. Далее представлены экспериментальные результаты исследования автоколебаний для эмиттеров на основе углеродных нанотрубок и алмазных микроигл. В заключение проведено обобщение полученных данных и рассмотрены общие свойства автоколебательных систем с автокатадами, а также потенциальные возможности их практического применения.

6.2.1. Модель электромеханических автоколебаний

Рассмотрим систему, представляющую собой плоский конденсатор, на одной из обкладок которого закреплен гибкий автоэлектронный эмиттер, как схематически показано на Рис. 6.9а. При приложении напряжения к обкладкам конденсатора эмиттер механически деформируется (изгибается) под действием электрического поля. При достижении определенного значения напряжения может происходить испускание электронов из свободного окончания эмиттера. Механическое движение такого гибкого эмиттера определяется действием силы упругости $F_{\text{упр}}$, электростатической силы $F_{\text{эл}}$ и силой внутреннего трения $F_{\text{тр}}$. Для описания общих закономерностей в такой системе достаточно рассмотреть одномерный случай движения материальной точки вдоль направления электрического поля. Уравнение движения (второй закон Ньютона) для материальной точки с эффективной массой m и координатой x можно записать в общем виде

$$m\ddot{x} = F_{\text{эл}} + F_{\text{упр}} + F_{\text{тр}}. \quad (6.1)$$

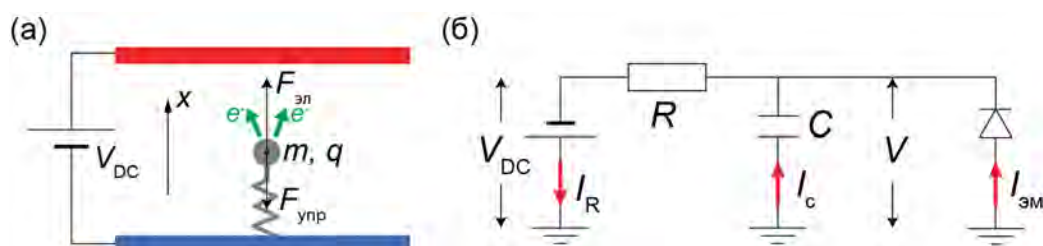


Рис. 6.9. (а) Эмпирическое представление системы с автоэлектронными эмиттером, обладающим механической упругостью. (б) Эквивалентная электрическая схема системы.

В простейшем случае сила упругости определяется законом Гука $F_{\text{упр}} = m\omega_0^2 x$. Сила внутреннего трения линейна по скорости и определяется добротностью Q

по формуле $F_{\text{тр}} = m(\omega_0/Q)\dot{x}$. Электростатическая сила (сила Кулона) может быть записана в виде $F_{\text{эл}} = dW/dx$, где $W = C(x)V^2/2$ – электростатическая энергия, которая определяется напряжением на эмиттере V и его эффективной емкостью $C(x)$, зависящей от координаты x . Напряжение на эмиттере V можно определить из рассмотрения эквивалентной электрической схемы системы (Рис. 6.9б), процессы в которой описываются правилами Кирхгофа

$$\begin{aligned} V_{\text{DC}} &= I_R R + V, \\ I_{\text{эм}} + I_C &= I_R, \end{aligned} \quad (6.2)$$

где V_{DC} – постоянное напряжение, приложенное к обкладкам конденсатора, $I_{\text{эм}}$ – ток автоэлектронной эмиссии, $I_C = d(C(x)V)/dt$ – емкостной ток, I_R – ток через тело эмиттера с сопротивлением R .

С учетом сделанных приближений система уравнений (6.1) и (6.2), определяющая поведение системы, может быть записана в виде:

$$\begin{aligned} \ddot{x} + (\omega_0/Q)\dot{x} + \omega_0^2 x - m^{-1}dW(x, V)/dx &= 0, \\ C(x)\dot{V} + V\dot{C}(x) + I_{\text{эм}}(x, V) + (V - V_{\text{DC}})R^{-1} &= 0. \end{aligned} \quad (6.3)$$

Предположим, что эмиттер совершает малые колебания вблизи положения равновесия $x(t) = X_0 + X\cos(\omega_0 t)$. В этом случае напряжение на эмиттере также будет изменяться по гармоническому закону $V(t) = V_0 + V\cos(\omega_0 t + \varphi_0)$. Эмиссионный ток может быть разложен в ряд вблизи положения равновесия $I_{\text{эм}} = I_0 + \frac{\partial I}{\partial V}V + \frac{\partial I}{\partial x}x$. Используя данные выражения, система (6.3) после алгебраических преобразований может быть сведена к одному линейному дифференциальному уравнению

$$\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega^2 x = 0. \quad (6.4)$$

Эффективный коэффициент затухания γ в полученном уравнении определяется выражением

$$\gamma = \frac{\omega_0}{Q} - \frac{V_0 R_{\Sigma} C'}{m[1 + (R_{\Sigma} C \omega_0)^2]} \left(R_{\Sigma} C \frac{\partial I}{\partial x} - C' V_0 \right), \quad (6.5)$$

где введено обозначение $R_{\Sigma} = \left(\frac{\partial I}{\partial V} + \frac{1}{R} \right)^{-1}$.

Видно, что при определенных значениях параметров системы коэффициент трения γ может принимать отрицательные значения. В этом случае происходит самовозбуждение системы и колебания становятся нарастающими. Благодаря наличию нелинейных членов в исходной системе уравнений (6.3) может происходить стабилизация амплитуды колебаний,

и в результате в системе будут наблюдаться автоколебания, то есть стабильные колебания в системе с диссипацией, поддерживающиеся за счет внешнего источника энергии (источника постоянного напряжения) [388].

Таким образом, рассмотренная модель показывает, что при определенных условиях в системе с автоэлектронным эмиттером, обладающим упругими свойствами, может быть реализован режим автоколебаний, при котором эмиттер совершает устойчивые периодические механические колебания, сопровождающиеся колебаниями автоэмиссионного тока. В следующих двух разделах рассмотрены конкретные примеры реализации такого автоколебательного режима в системах с автоэлектронными эмиттерами различного типа.

6.2.2. Автокатоды на основе углеродных нанотрубок

Как было показано в главе 3, углеродные нанотрубки могут быть использованы для создания автокатодов в виде самонесущих пленок или нитей, которые обладают механической гибкостью и упругостью. При закреплении таких объектов на подложках способом, исключающим их деформацию, такие катоды демонстрируют стабильные автоэмиссионные свойства, низкое пороговое напряжение и высокую плотность эмиссионных центров. Однако в случае, когда закрепление производилось не жестко, и автокатоды могли изгибаться под действием электрического поля, было обнаружено, что в процессе автоэлектронной эмиссии могут наблюдаться незатухающие механические колебания при постоянном приложенном напряжении.

Наиболее наглядно эффект возникновения механических колебаний в процессе электронной эмиссии был продемонстрирован в данной работе для автокатодов на основе ОУНТ-мембран, которые имели макроскопические размеры и их колебания могли наблюдаться невооруженным глазом. Такие мембраны представляли собой самонесущие пленки толщиной порядка 0,1 мм на 99 % состоящие из ОУНТ. Их структурные свойства и автоэмиссионные характеристики описаны в разделе 3.2.2. Из мембран вырезались тонкие полоски длиной около 1 см и шириной около 0,5 мм, которые закреплялись на металлической подложке за один из концов помощью проводящего графитового скотча, как показано на Рис. 6.10а. Подложка с полоской мембраны закреплялась на катодном столике в измерительной вакуумной ячейке напротив плоского металлического анода на расстоянии 1 см (Рис. 6.10г). Исследования проводились при уровне вакуума 10^{-6} Торр и комнатной температуре. При приложении постоянного напряжения V_{DC} между катодом и анодом, незакрепленный конец полоски отклонялся в сторону анода под действием электростатических сил (Рис. 6.10б). С увеличением напряжения изгиб мембраны

увеличивался и при $V_{DC} \approx 3000$ В возникала автоэлектронная эмиссия из ОУНТ, находящихся на конце полоски. При $V_{DC} \approx 3300$ В автоэмиссионный ток достигал величины 25 мкА и конец полоски начинал осциллировать, как показано на Рис. 6.10в. Зависимость автоэмиссионного тока от времени в процессе механических осцилляций имела вид негармонических периодических колебаний (Рис. 6.10д). Частота колебаний варьировалась в пределах от 100 до 300 Гц в зависимости от геометрии используемых образцов ОУНТ-полосок.

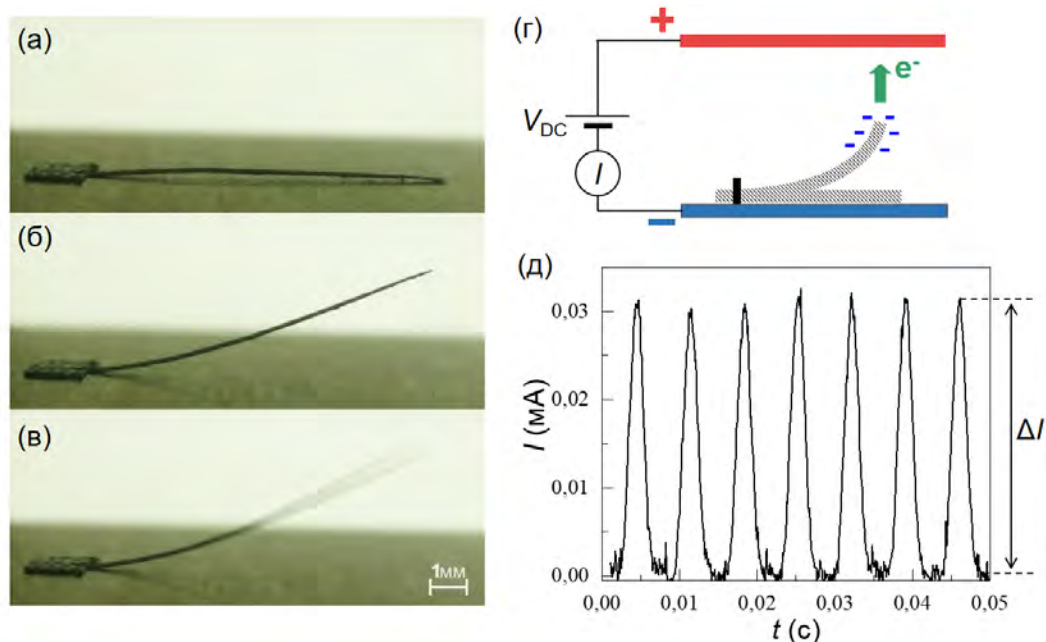


Рис. 6.10. (а) Фотография образца ОУНТ-полоски, закрепленной за один из концов на металлической подложке. (б) Фотография ОУНТ-полоски, отклоненной под действием электрического поля в сторону анода. (в) Фотография механических осцилляций ОУНТ-полоски в процессе автоэлектронной эмиссии. (г) Схема эксперимента. (д) Типичная зависимость автоэмиссионного тока от времени в процессе колебаний.

Амплитуда колебаний тока ΔI и их частота f увеличивались с напряжением V_{DC} , однако при V_{DC} выше определенного порогового значения колебания исчезали. Типичные зависимости $\Delta I(V_{DC})$ и $f(V_{DC})$ приведены на Рис. 6.11. Следует отметить, что для полосок с наименьшей гибкостью, которые имели относительно небольшую длину, наблюдался их изгиб в постоянном поле без возникновения колебаний.

Возникающие в процессе автоэлектронной эмиссии колебания не были связаны с какими-либо особыми механическими свойствами ОУНТ-мембраны. Это было продемонстрировано в эксперименте с использованием эмиттера в виде медной проволоки диаметром 0,25 мм, закрепленной на металлической подложке за один из концов (Рис. 6.12а). На незакрепленном окончании проволоки приклеивался небольшой отрезок ОУНТ-мембраны. Как и в случае ОУНТ-полосок, для эмиттера на основе медной проволоки

наблюдалось его отклонение в постоянном приложенном поле. При некотором уровне автоэмиссионного тока из ОУНТ, расположенных на окончании эмиттера, в системе возникали незатухающие механические колебания проволоки и колебания автоэмиссионного тока (Рис. 6.12б). Частота колебаний в этом случае определялась длиной используемой медной проволоки и составляла около 25 Гц при использовании отрезка проволоки длиной 3 см.

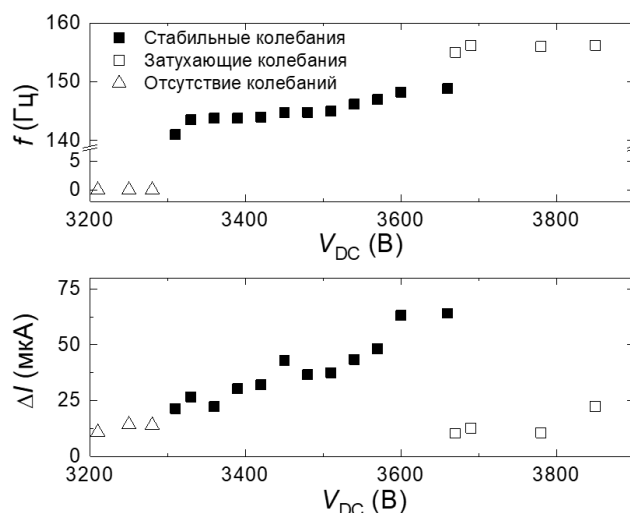


Рис. 6.11. Зависимости (а) частоты и (б) амплитуды колебаний автоэмиссионного тока от приложенного напряжения.

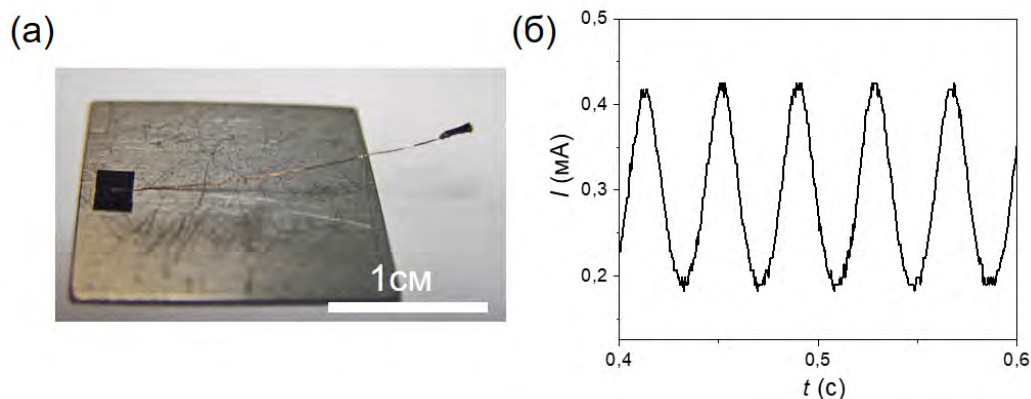


Рис. 6.12. (а) Фотография гибкого эмиттера в виде медной проволоки с отрезком ОУНТ-мембраны на окончании. (б) Типичная зависимость автоэмиссионного тока от времени в процессе механических колебаний эмиттера в постоянном электрическом поле.

Самоподдерживающиеся колебания в процессе автоэлектронной эмиссии также наблюдались в экспериментах с использованием эмиттеров на основе жгутов, состоящих из переплетных между собой МУНТ. В этих экспериментах отрезок МУНТ-жгута закреплялся на металлической подложке за оба окончания с помощью электропроводящего вакуумного клея. Исследование автоэлектронной эмиссии с боковой поверхности жгута проводилось в вакуумной измерительной ячейке аналогично исследованиям ОУНТ-полосок. В качестве

анода в данном случае использовался люминофорный экран. Используемые жгуты имели относительно небольшой диаметр около 10 мкм, а их длина составляла около 2 см. В результате приложения напряжения жгуты могли изгибаться в центральной части, как показано на схеме на Рис. 6.13а. За счет изгиба эмиссионная картина, наблюдаемая на люминофорном экране, была гораздо ярче в области, соответствующей центральной части жгута, чем вблизи точек крепления. При увеличении напряжения выше определенного порогового значения в зависимости автоэмиссионного тока от времени наблюдались периодические негармонические колебания (Рис. 6.13б), которые были стабильны по крайней мере в течении одного часа. Частота колебаний составляла несколько килогерц в зависимости от длины и диаметра используемого образца МУНТ-жгута.

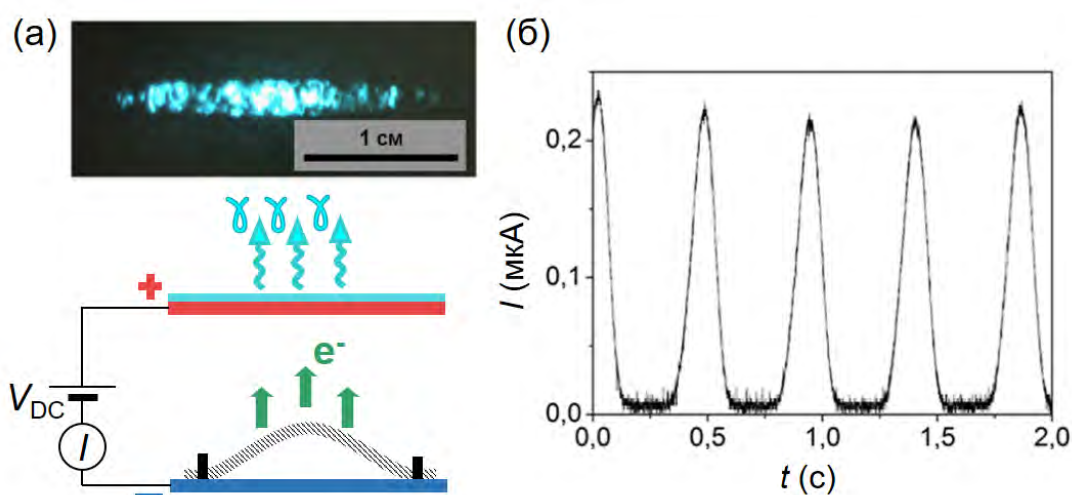


Рис. 6.13. (а) Схема эксперимента и типичное изображение, наблюдаемое на люминофорном экране, в процессе автоэлектронной эмиссии с боковой поверхности МУНТ-жгута. (б) Зависимость автоэмиссионного тока от времени для МУНТ-жгута длиной 2,5 см и диаметром 10 мкм при постоянном напряжении $V_{DC} = 800$ В. Частота колебаний тока в данном случае составляла 2,2 кГц.

Для определения механических свойств рассмотренных выше гибких автокатодов на основе углеродных нанотрубок были проведены дополнительные эксперименты по возбуждению резонансных колебаний, которые возникали при использовании переменного (или импульсного) напряжения с полярностью, противоположной той, которая использовалась в экспериментах по исследованию электронной эмиссии. По зависимости амплитуды колебаний от частоты прикладываемого напряжения были установлены значения собственной частоты и добротности образцов. Полученные значения собственных частот были близки к частотам, на которых возникали самоподдерживающиеся колебания при автоэлектронной эмиссии. Полученные значения добротности, характеризующие диссипацию в системе, были относительно невелики. Это связано с высоким внутренним

трением, возникающим при изгибе исследованных автокатодов, которые состояли из слабо связанных между собой углеродных нанотрубок. Например, для катодов на основе ОУНТ-полосок характерное значение добротности составляло порядка 10.

Для объяснения механизма возникновения колебаний в процессе автоэлектронной эмиссии было проведено моделирование свойств исследованных систем с использованием модели электромеханических процессов, описанной в предыдущем разделе. Значения электрических и механических параметров, входящих в уравнения модели, были определены из полученных экспериментальных зависимостей, либо были оценены в результате численного моделирования.

С учетом высокой сложности структуры исследуемых автокатодов, состоящих из большого числа углеродных нанотрубок, было использовано простейшее приближение, при котором эффективная электростатическая сила, действующая на автокатод, считалась равной $F_{эл} = qE$, где q – эффективный заряд материальной точки, положение которой характеризовало изгиб автокатаода, а E – эффективное значение напряженности электрического поля. Значения E и q пропорциональны напряжению на эмиттере V и определяются формой автокатаода в положении с координатой x (см. схему модели на Рис. 6.9). В первом приближении E и q считались линейными функциями координаты: $E = (k_1 + k_2x)V$ и $q = c(x)V$, где $c(x) = k_3 + k_4x$ – величина емкости эмиттера. Значения коэффициентов k_i были оценены по порядку величины исходя из численного решения соответствующей электростатической задачи.

Величина автоэмиссионного тока определялась стандартной формулой Фаулера-Нордгейма $I_{эм} = C_1(\beta E)^2 \exp(-C_2(\beta E)^{-1})$, в которой учитывалось усиление электрического поля на окончании углеродных нанотрубок, характеризуемое коэффициентом усиления поля β . Коэффициенты C_1 , C_2 и β определялись из сопоставления данной формулы с экспериментальными вольтамперными характеристиками автокатодов.

На Рис. 6.14а представлены результаты вычисления эффективного коэффициента затухания γ по формуле (6.5), полученной в результате аналитического анализа модели системы при рассмотрении малых гармонических колебаний. В данном случае использовались значения параметров системы, определенные для случая эксперимента с ОУНТ-полоской, изображенной на Рис. 6.10а. Представленные кривые соответствуют различным значениям коэффициента k_2 , который характеризует наклон зависимости напряженности поля от напряжения $E(V)$, то есть эффективный коэффициент усиления поля, связанный с изгибом ОУНТ-полоски. Видно, что при высоких значениях k_2 значения коэффициента затухания (кривые “2” и “3”) могут принимать отрицательные значения в определенном диапазоне напряжений. В этом диапазоне малые колебания становятся

нарастающими. Для описания системы в этом случае было проведено численное решение исходных уравнений модели (6.3), результаты которого представлены на Рис. 6.14б. Было установлено, что со временем происходит постепенная стабилизация амплитуды механических колебаний (случай “2”), то есть наблюдаются самоподдерживающиеся автоколебания. При высоких отрицательных значениях коэффициента затухания (случай “3”) амплитуда колебаний нарастает со временем, так что в определенный момент начинает превышать межэлектродное расстояние d . Рассчитанная зависимость автоэмиссионного тока от времени в автоколебательном режиме (Рис. 6.15) имела характерный вид негармонических колебаний, форма которых находилась в хорошем согласии с типичными экспериментальными зависимостями, как в случае ОУНТ-полосок, так и жгутов из МУНТ.

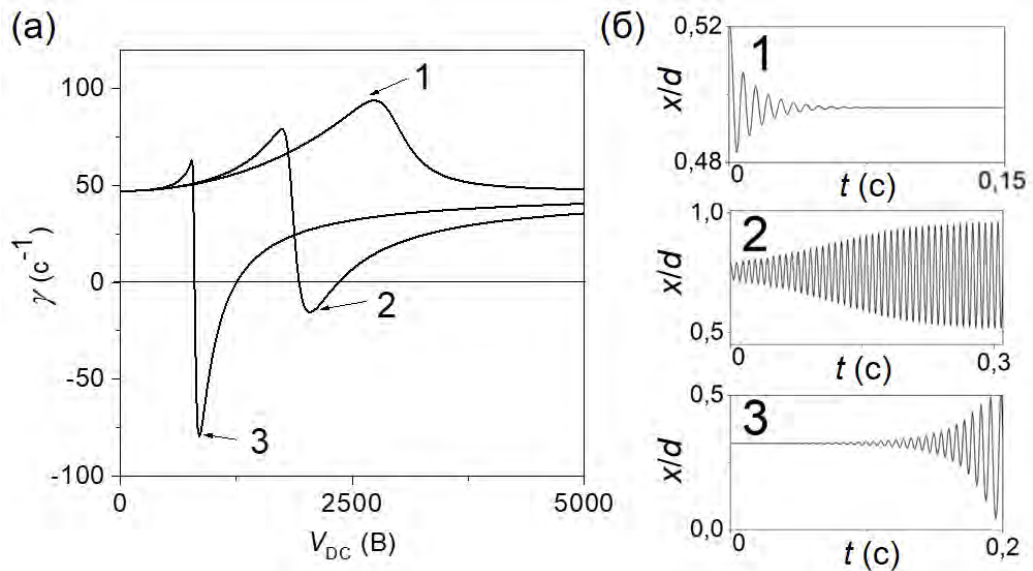


Рис. 6.14. (а) Зависимость коэффициента затухания γ от приложенного напряжения V_{DC} , определенная по формуле (6.5) при различных значениях коэффициента k_2 , определяющего напряженность электрического поля на поверхности эмиттера. $k_2 = 10^4, 10^5, 10^6$ В/м² для кривых 1, 2, 3 соответственно. (б) Зависимости положения эмиттера x от времени, полученные в результате численного решения системы уравнений (6.3) при значениях приложенного напряжения, обозначенных стрелками на панели (а). Значения x нормированы на величину расстояния d между анодом и катодом. Представленные результаты получены при следующих значениях параметров системы: $k_1 = 10^3$ В/м, $k_3 = 10^{-12}$ Ф, $k_4 = 10^{-11}$ Ф/м, $C_1 = 3 \times 10^{-17}$ А, $C_2 = 7 \times 10^{10}$ В/м, $\beta = 1000$, $\omega_0 = 2\pi \times 150$ с⁻¹, $Q = 10$, $R = 10^9$ Ом, $m = 10^{-6}$ кг.

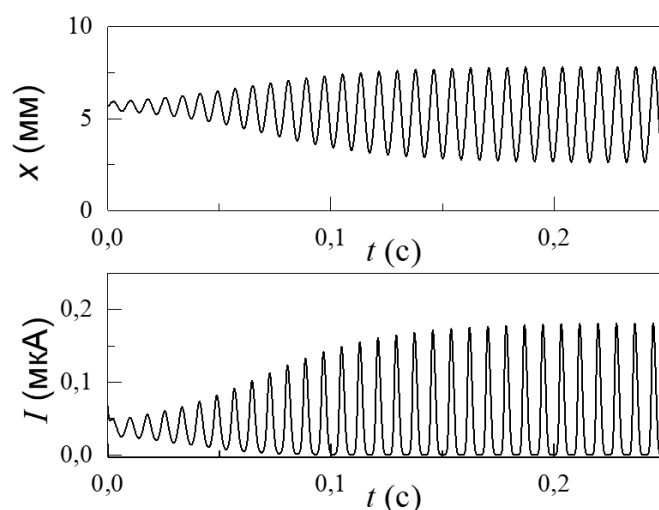


Рис. 6.15. Рассчитанная зависимость положения эмиттера x и соответствующая зависимость тока автоэлектронной эмиссии I от времени при значениях параметров системы, соответствующих режиму автоколебаний.

Необходимо отметить, что в представленных расчетах коэффициент затухания имеет отрицательную величину только при условии достаточно высокого значения сопротивления R порядка 10^8 - 10^9 Ом. Данное значение существенно превышает характерные экспериментальные значения сопротивлений для ОУНТ-полосок или МУНТ-жгутов, которые обычно не превосходили 10^3 Ом. С одной стороны, данное несоответствие может быть объяснено значительными упрощениями, которые были сделаны в процессе моделирования. С другой стороны, в описанных экспериментах, сопротивление образца определяется сопротивлением небольшого числа углеродных нанотрубок, находящихся на окончании эмиттера и дающих вклад в измеряемый автоэмиссионный ток. При измерении сопротивления контактным методом, количество нанотрубок, участвующих в переносе заряда, значительно больше, и соответствующее значение сопротивления может отличаться на несколько порядков от значения эффективного сопротивления при исследовании автоэлектронной эмиссии.

В результате численного решения уравнений модели (6.3) также был проведен расчет зависимости частоты, на которой происходят автоколебания, и зависимости амплитуды колебаний автоэмиссионного тока от приложенного напряжения. Результаты расчета представлены на Рис. 6.16. Видно, что данные зависимости находятся в согласии с экспериментальными данными (Рис. 6.11). Частота и амплитуда автоколебаний возрастают с напряжением в области, соответствующей отрицательным значениям коэффициента затухания. Вне этой области колебания являются затухающими. Таким образом, проведенное моделирование показывает, что предложенная модель системы на качественном уровне корректно описывает наблюдаемое в эксперименте явление

самоподдерживающихся колебаний при автоэлектронной эмиссии из гибких автокатодов. Дальнейший анализ модели и определение общих условий, необходимых для реализации автоколебательного режима, рассмотрены в разделе 6.2.4.

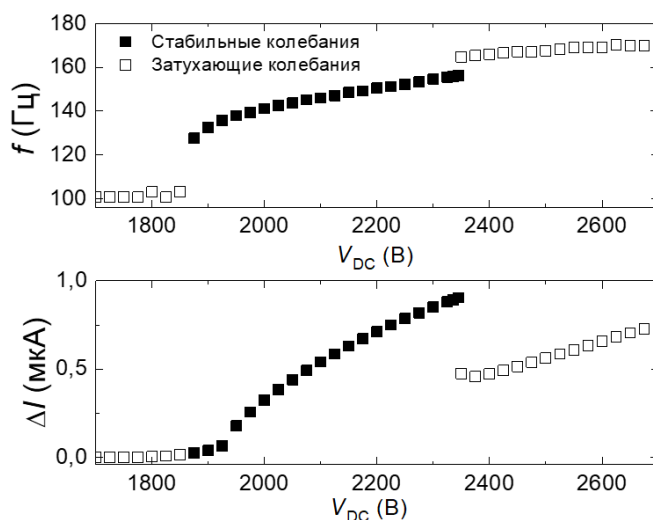


Рис. 6.16. Рассчитанная зависимость частоты колебаний f и соответствующая зависимость амплитуды тока автоэлектронной эмиссии ΔI от приложенного напряжения V_{DC} при значениях параметров системы, соответствующих кривой 2 на Рис. 6.14а.

6.2.3. Автокато́ды на основе алмазных микроигл

В данном разделе представлены результаты экспериментов по возбуждению электромеханических колебаний в системах с автокатадами на основе алмазных микроигл, автоэмиссионные и структурные свойства которых рассматривались в главе 4. В начале раздела представлены эксперименты по исследованию механических свойств алмазных микроигл. Далее рассмотрены результаты изучения электромеханических эффектов, обнаруженных в процессе автоэлектронной эмиссии из них. В заключении раздела проводится соответствующее моделирование и сопоставление с экспериментальными данными.

Для определения механических свойств алмазных игл было проведено исследование их колебательных характеристик. Эксперименты проводились в камере ПЭМ (модель TOPCON EM002b) при уровне вакуума 10^{-7} Торр. Методика экспериментов подробно описана в работах [33,389]. В данных исследованиях алмазная игла закреплялась на заостренной вольфрамовой проволоке, которая устанавливалась в держателе образца электронного микроскопа. При измерениях кончик иглы располагался на расстоянии около 1 мм от возбуждающего электрода, выполненного в виде золотого шарика диаметром 1 мм (Рис. 6.17а). На держатель подавалось постоянное напряжение V_{DC} , а на возбуждающий электрод подавалось синусоидальное напряжение V_{AC} с амплитудой до

10 В. В результате под действием электростатических сил возникали вынужденные резонансные колебания алмазной иглы, амплитуда которых определялась по ПЭМ-изображениям. Типичное изображение иглы в процессе резонансных колебаний представлено на Рис. 6.17а.

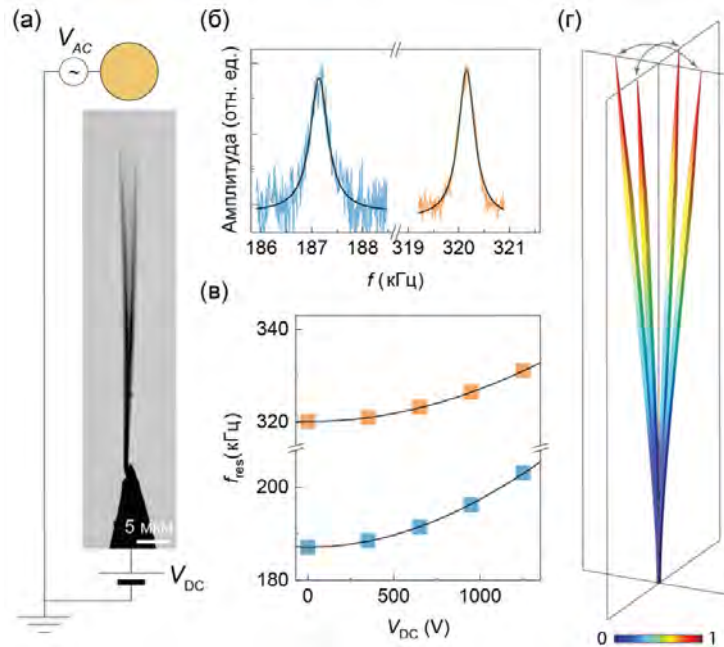


Рис. 6.17. (а) ПЭМ-изображение алмазной иглы в процессе осцилляций и схема измерения, использованная для исследования резонансных колебаний. (б) Амплитуда колебаний в зависимости от частоты возбуждающего напряжения при $V_{DC} = 0$ В. Черные линии – аппроксимация данных распределением Лоренца. (в) Резонансная частота в зависимости от величины приложенного постоянного напряжения. Черные линии соответствуют выражению $f_{res}^2(V_{DC}) - f_{res}^2(V_{DC} = 0) \sim V_{DC}^2$. (г) Форма изгиба иглы для двух поляризаций основной моды собственных колебаний. Цветом отображено относительное смещение точек поверхности иглы от положения равновесия.

Изучение резонансных колебаний показало, что собственные частоты игл лежат в диапазоне от 100 кГц до нескольких МГц в зависимости от их конкретной формы и размеров. На Рис. 6.17б представлена типичная зависимость амплитуды колебаний от частоты возбуждающего напряжения для иглы, показанной на Рис. 6.17а. В зависимости наблюдаются два пика на частотах $f_1 = 320,2$ кГц и $f_2 = 187,1$ кГц. Соответствующие значения добротности $Q_1 = 822 \pm 25$ и $Q_2 = 516 \pm 24$ были определены в результате аппроксимации пиков с помощью распределения Лоренца. Как показано на Рис. 6.17в, при приложении постоянного напряжения резонансные частоты увеличивались согласно зависимости $f_{res}^2(V_{DC}) - f_{res}^2(V_{DC} = 0) \sim V_{DC}^2$, которая справедлива для небольших изменений частоты. Данная зависимость связана с наличием дополнительного внутреннего напряжения в игле, создаваемого в результате ее растяжения под действием

электростатической силы [390,391].

Значения добротности $Q \sim 10^3$, полученные для алмазных игл, относительно невелики по сравнению со значениями типично получаемыми для алмазных резонаторов аналогичного размера, которые, как правило, имеют $Q \geq 10^4$ [391]. Это связано с большими потерями энергии из-за недостаточно жесткого контакта иглы и держателя [392]. Иглы крепились к вольфрамовому держателю с помощью напыления относительно небольшого количества платины в области контакта. Значительно снизить потери и повысить добротность возможно за счет оптимизации процесса фиксации.

Для анализа полученных механических характеристик игл было проведено численное моделирование методом конечных элементов на основе решения линейной краевой задачи теории упругости без учета внутреннего трения. Модель была основана на уравнении движения $-\rho\omega^2\mathbf{u} = \nabla \cdot \mathbf{S}$ [393], где $\rho = 3510 \text{ кг/м}^3$ – плотность алмаза, $\omega = 2\pi f$ – угловая частота, \mathbf{u} – вектор смещения, \mathbf{S} – тензор напряжений, зависящий от модуля Юнга E материала. Трехмерная геометрическая модель иглы была построена с использованием ПЭМ-изображений. Полученная в результате расчетов форма изгиба иглы для двух поляризаций основной моды собственных колебаний показана на Рис. 6.17г. Отношение собственных частот двух поляризаций было пропорционально соотношению сторон поперечного сечения иглы, которое составляло около 0,6 и было определено с помощью ПЭМ-изображений. Данное значение находится в хорошем согласии с отношением экспериментальных значений резонансных частот $f_2/f_1 \approx 0,58$. Основным параметром модели был модуль Юнга E материала иглы, который выбирался таким образом, чтобы собственные частоты совпадали с экспериментальными значениями f_1 и f_2 . Полученное в результате расчетов значение $E = 1130 \pm 50 \text{ ГПа}$ хорошо согласуется с типичным значением 1150 ГПа, которое характерно для монокристаллического алмаза [394] и резонаторов на его основе [395]. Погрешность определения E связана с погрешностью измерения размеров поперечного сечения иглы, которая составила около 5 %.

Автоэмиссионные свойства и автоколебания алмазных игл под действием постоянного напряжения были исследованы внутри камеры РЭМ (модель FEI Versa 3D) при уровне вакуума порядка 10^{-6} Торр. В данном случае в качестве анода использовалась заостренная вольфрамовая проволока, окончание которой располагалось вблизи вершины алмазной иглы (Рис. 6.18а). Между держателем иглы и анодом прикладывалось постоянное напряжение V_{DC} . Ток автоэлектронной эмиссии измерялся с помощью пикоамперметра. Микроскопические изображения были получены с использованием твердотельного детектора, предназначенного для получения растровых ПЭМ-изображений (STEM-детектора).

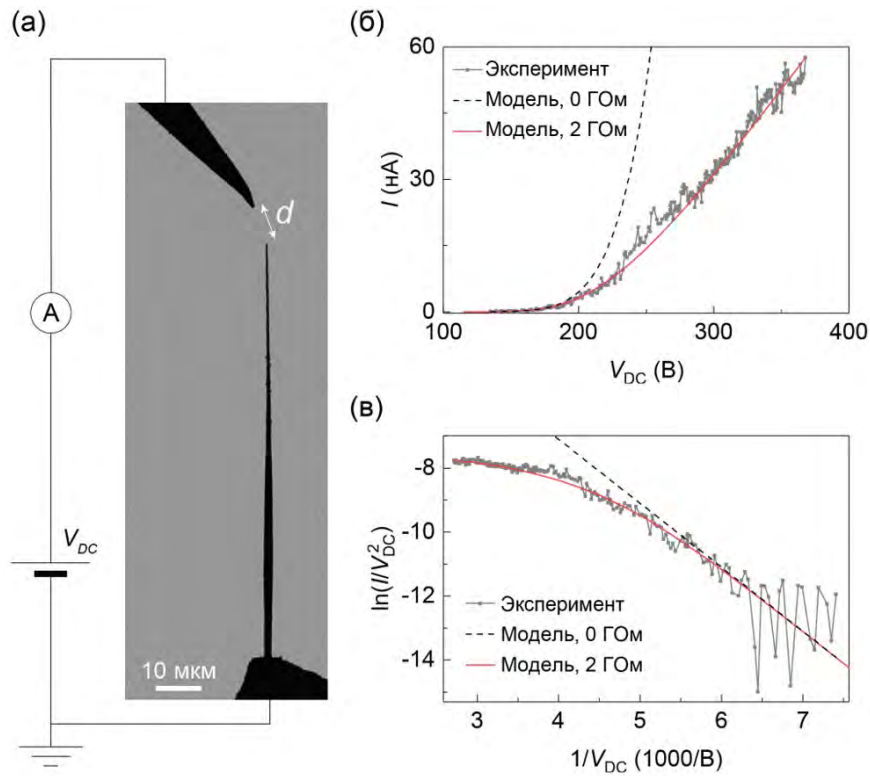


Рис. 6.18. (а) РЭМ-изображение алмазной иглы при расстоянии анод-катод $d = 8$ мкм и схема измерений автоэмиссионного тока. (б) Вольтамперная характеристика автоэлектронной эмиссии для иглы, показанной на панели (а). Штриховая и сплошная линии соответствуют уравнению (6.6) при $a = 2.5 \times 10^{-9}$ А/В², $b = 2000$ В, $R = 0$ Ом и $R = 2$ ГОм соответственно. (в) Вольтамперные характеристики, показанные на панели (б), в координатах Фаулера-Нордгейма.

Эксперименты показали, что при относительно небольшом расстоянии d между вершиной алмазной иглы и анодом могут иметь место незатухающие механические колебания иглы при приложении постоянного напряжения. На Рис. 6.18 и Рис. 6.19 представлены репрезентативные результаты для высокого и низкого значения d соответственно. На Рис. 6.18б представлена вольтамперная характеристика, полученная при значении $d = 8$ мкм, при котором механических колебаний не возникало. Соответствующая зависимость в координатах Фаулера-Нордгейма демонстрирует нелинейное поведение (Рис. 6.18в), которое хорошо описывается формулой Фаулера-Нордгейма с учетом падения напряжения внутри иглы:

$$I = a(V_{DC} - IR)^2 \exp(-b/(V_{DC} - IR)), \quad (6.6)$$

где R – сопротивление иглы, $V_{DC} - IR$ – напряжение на вершине иглы, a и b – постоянные коэффициенты. При $R = 0$ Ом это уравнение совпадает со стандартной формулой Фаулера-Нордгейма и соответствующий ей график имеет вид прямой, показанной штриховой линией

на Рис. 6.18в. При $R = 2$ ГОм решение уравнения (6.6), показанное красной линией, давало наилучшее согласие с экспериментом.

При значениях расстояния d меньше чем 8 мкм в процессе автоэлектронной эмиссии наблюдались механические колебания иглы, которые возникали, когда напряжение превышало определенное пороговое значение $V_{\text{пор}}$. Для примера, на Рис. 6.19б показаны результаты измерений при $d = 1,3$ мкм. В этом случае колебания наблюдались при напряжении выше $V_{\text{пор}} = 150$ В. Частота колебаний составляла около 1,4 МГц. Амплитуда колебаний вершины иглы Δx увеличивалась с увеличением напряжения и автоэмиссионного тока (Рис. 6.19б). Относительное отклонение амплитуды Δx от среднего значения в процессе колебаний составляло около 20 % при значении напряжения 250 В.

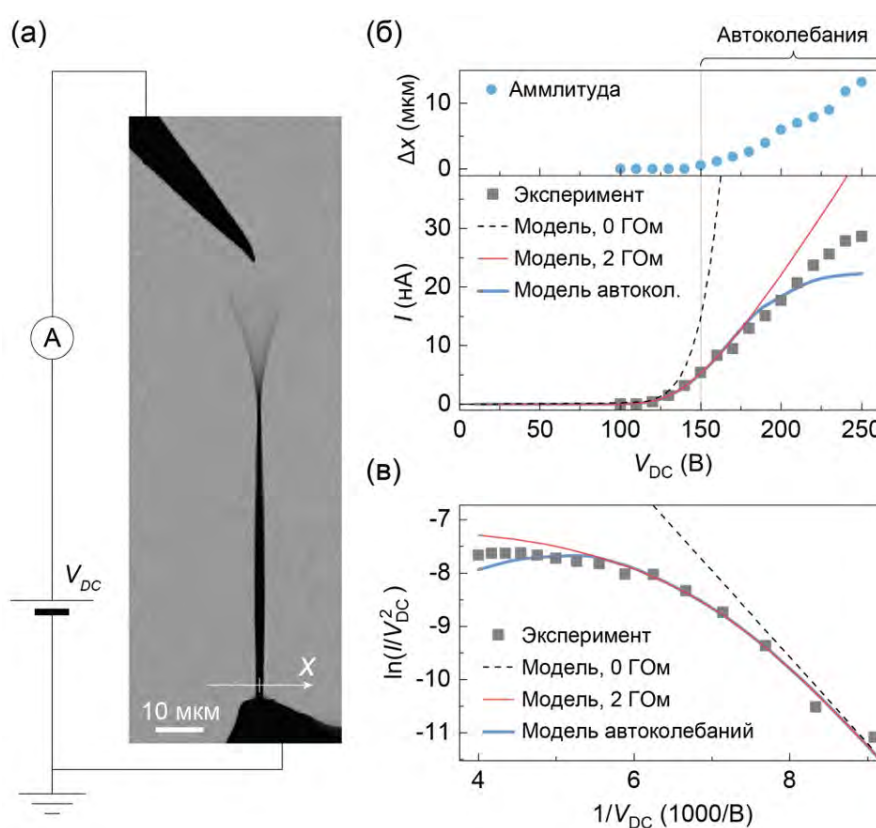


Рис. 6.19. (а) РЭМ-изображение алмазной иглы в процессе автоколебаний при расстоянии анод-катод $d = 1,3$ мкм и напряжении $V_{DC} = 250$ В. (б) Соответствующая вольтамперная характеристика и зависимость амплитуды колебаний от V_{DC} . Штриховая и сплошная красная линии соответствуют уравнению (6.6) при $a = 3,1 \times 10^{-8}$ А/В², $b = 1625$ В, $R = 0$ Ом и $R = 2$ ГОм соответственно. Синяя линия соответствует модели автоколебаний. (в) Вольтамперные характеристики, показанные на панели (б), в координатах Фаулера-Нордгейма.

Показанная на Рис. 6.19б вольтамперная характеристика измерялась с шагом 10 В. При каждом значении напряжения автоэмиссионный ток усреднялся на промежутке времени 10 с. При низких напряжениях вольтамперная кривая и соответствующая

зависимость в координатах Фаулера-Нордгейма хорошо описываются уравнением (6.6) при $R = 2 \text{ ГОм}$, как показано красной линией на Рис. 6.19б, в. Заметное отклонение смоделированной зависимости от экспериментальной кривой наблюдалось при высоких напряжениях из-за того, что в ходе колебаний среднее по времени значение расстояния между окончанием иглы и анодом значительно превышает значение d в положении равновесия. Важно отметить, что вольтамперная характеристика не менялась при выключении электронного пучка микроскопа. Это означает, что колебания не связаны с действием электронного пучка, как, например, наблюдалось в работе [396]. Поэтому в рассматриваемой системе имеют место именно автоколебания, поддерживаемые за счет приложенного постоянного напряжения.

Полученные экспериментальные данные были проанализированы с помощью представленной в начале параграфа модели электромеханических процессов в системах с гибкими автоэлектронными эмиттерами. Изгиб алмазной иглы характеризовался положением ее окончания вдоль оси x , перпендикулярной оси иглы, как показано на Рис. 6.19а. Значения параметров, входящих в уравнения модели, были взяты непосредственно из экспериментальных данных или получены путем численных расчетов.

Собственные частоты алмазных игл, использованных в эксперименте по автоколебаниям, были рассчитаны в результате численного моделирования, аналогичного проведенному в случае резонансных колебаний, с использованием значения модуля Юнга $E = 1130 \text{ ГПа}$, которое было получено выше. Эффективная масса для основной моды колебаний вычислялась с использованием объемного интеграла $m = \int \rho |R(\mathbf{r})|^2 dV$, где $R(\mathbf{r})$ – трехмерный профиль моды колебаний, нормированный таким образом, чтобы максимальное значение модуля $|R(\mathbf{r})|$ было равно единице [397]. Для образца, показанного на Рис. 6.19, собственная частота и эффективная масса составили $f_0 = \omega_0/2\pi = 1340 \text{ кГц}$ и $m = 1,1 \times 10^{-14} \text{ кг}$ соответственно.

Частота, на которой происходили автоколебания, оценивалась с помощью анализа РЭМ-изображений. Как показано на Рис. 6.20а, в, РЭМ-изображения иглы, полученные при автоколебаниях, состоят из набора горизонтальных или наклонных линий, которые возникают в результате наложения периодического движения иглы и сканирующего движения электронного луча микроскопа. Таким образом, зная скорость сканирования, можно оценить частоту колебаний. Была создана простая математическая модель, позволяющая получить соответствующие изображения (Рис. 6.20б, г) путем изменения угла наклона иглы, представленной прямой линией, по гармоническому закону. Точки изображения затемнялись при условии, что положение сканирующего луча совпадало с положением иглы. В результате моделирования для образца, показанного на Рис. 6.19,

частота автоколебаний составила 1400 ± 100 кГц, которая хорошо согласуется с рассчитанным выше значением собственной частоты f_0 .

Зависимость взаимной емкости $C(x)$ иглы и анода, а также зависимость напряженности поля на вершине иглы $E(x)$ рассчитывались в результате решения уравнения Лапласа в пространстве между иглой и анодом методом конечных элементов. Зависимость автоэмиссионного тока $I_{эм}(x)$ была рассчитана по формуле Фаулера-Нордгейма $I_{эм}(x) = c_1 E^2(x) \exp(-c_2/E(x))$ с коэффициентами c_1 и c_2 , определяемыми условием $I_{эм}(x=0) = I_0$, где величина I_0 – задается уравнением (6.6), описывающим ток автоэлектронной эмиссии в отсутствие автоколебаний.

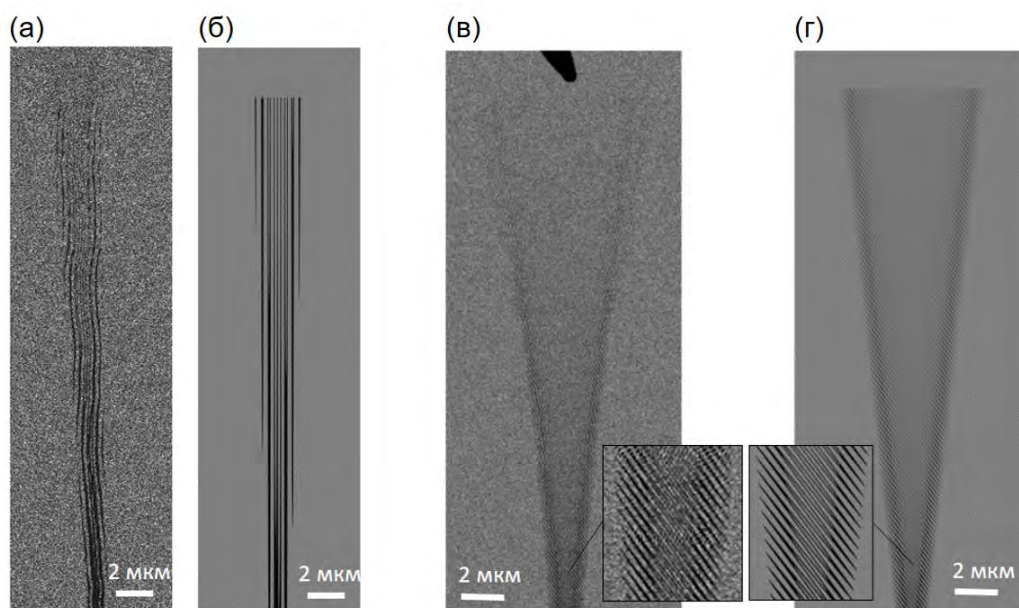


Рис. 6.20. (а, в) Экспериментальные РЭМ-изображения алмазной иглы в процессе автоколебаний и (б, г) соответствующие смоделированные изображения.

На Рис. 6.21а представлены зависимости коэффициента затухания $\gamma(V_{DC})$, рассчитанные с использованием аналитической формулы (6.5), полученной в результате рассмотрения малых колебаний гибкого автокатода вблизи положения равновесия. В данном случае добротность Q напрямую не измерялась в эксперименте и являлась варьируемым параметром. Значение добротности выбиралось таким образом, чтобы пороговое значение напряжения $V_{пор}$, при котором возникают автоколебания, соответствовало экспериментальному значению. Наилучшее согласие для случая, показанного на Рис. 6.19а ($d = 1,3$ мкм и $V_{пор} = 150$ В), достигалось при $Q = 4500$, что несколько превышает значение добротности, полученное в экспериментах по возбуждению резонансных колебаний. Более высокое значение добротности можно объяснить меньшими потерями энергии (меньшим трением) в области крепления, так как в этом случае размер платинового контакта, соединяющего иглу с держателем, был заметно больше по

сравнению с образцами, которые закреплялись на вольфрамовые иглы при исследовании резонансных колебаний (Рис. 6.17а).

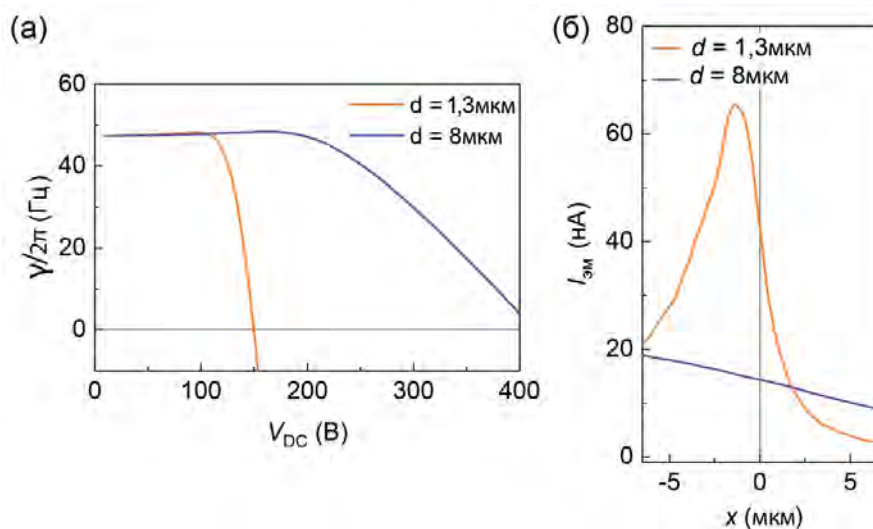


Рис. 6.21. (а) Зависимость коэффициента затухания от напряжения, рассчитанная с помощью формулы (6.5). (б) Рассчитанная зависимость тока автоэлектронной эмиссии от координаты вершины алмазной иглы x .

С увеличением расстояния анод-катод d рассчитанные значения $V_{\text{пор}}$ увеличивались в согласии с экспериментом. Так, из Рис. 6.21а видно, что при $d = 8$ $\mu\text{мкм}$ коэффициент затухания был положительным во всем экспериментальном диапазоне напряжений (Рис. 6.18б), то есть, как и в эксперименте, автоколебания в этом случае не возникают. Сильная зависимость автоколебаний от расстояния d определяется параметром $\partial I/\partial x$ в формуле (6.5), поскольку другие параметры слабо зависят от d . На Рис. 6.21б представлены рассчитанные зависимости $I_{\text{эм}}(x)$. Видно, что $\partial I/\partial x$ в положении равновесия ($x = 0$ $\mu\text{мкм}$) значительно выше при $d = 1,3$ $\mu\text{мкм}$, чем при $d = 8$ $\mu\text{мкм}$.

Для сравнения с экспериментом рассчитанная зависимость $I_{\text{эм}}(x)$ была использована для вычисления среднего автоэмиссионного тока (синяя кривая на Рис. 6.18б, в) из алмазной иглы в процессе автоколебаний. Для этого использовалось гармоническое приближение для координаты $x(t) = \Delta x \sin(\omega t)$, где Δx – амплитуда колебаний, значения которой представлены на Рис. 6.19б. Видно, что рассчитанная кривая $I(V_{\text{DC}})$, как и экспериментальная зависимость, демонстрируют сильное насыщение в области напряжений, соответствующей автоколебаниям. Наблюдаемое количественное расхождение между расчетным и экспериментальными зависимостями $I(V_{\text{DC}})$ ожидаемо, так как система является существенно нелинейной из-за большой амплитуды колебаний и гармоническое приближение неприменимо для ее количественного описания.

Таким образом, разработанная модель электромеханических процессов корректно описывает экспериментально наблюдаемые зависимости для автокатодов на основе

алмазных игл. Следует отметить, что в отличие от случая автокатодов из углеродных нанотрубок, в данном случае параметры модели были рассчитаны с хорошей точностью, так как форма микроиглы и ее механические свойства были подробно охарактеризованы экспериментально. В результате было получено хорошее количественное согласие модели и эксперимента, и, в частности, соответствие значений порогового напряжения возникновения автоколебаний.

6.2.4. Общие свойства автоколебательных систем с гибкими автокатадами и перспективы их применения

Представленные выше результаты экспериментов с углеродными нанотрубками и алмазными микроиглами показывают, что автоколебания в процессе электронной эмиссии из гибких автокатодов наблюдаются для различных систем, свойства которых могут существенно отличаться. В частности, автоколебательный режим наблюдается при закреплении гибкого автокатада как за одно, так и за оба окончания. В качестве анода может быть использована как плоская пластина, так и острое. Автокатады могут иметь как макроскопические, так и микроскопические размеры, а также иметь совершенно различные механические свойства, такие как модуль упругости и добротность. В данном разделе рассмотрены общие свойства таких автоколебательных систем, определены физические причины и основные условия возникновения автоколебаний, а также обсуждаются перспективы практического применения этого эффекта.

В представленных выше экспериментах было установлено несколько общих качественных закономерностей. Во всех рассмотренных системах автоколебания возникали при превышении некоторого порогового напряжения $V_{\text{пор}}$. Также в некоторых случаях наблюдалось исчезновение автоколебаний при дальнейшем увеличении напряжения выше некоторого максимального значения $V_{\text{макс}}$. Такое поведение хорошо описывалось предложенной в начале параграфа одномерной моделью, в которой эмиттер был представлен в виде материальной точки с координатой x , движущейся под действием вынуждающей электростатической силы и возвращающей силы упругости. При этом электростатическая сила определяется напряжением на эмиттере $V = V_{\text{DC}} - IR$, где V_{DC} – приложенное напряжение, I – автоэмиссионный ток и R – сопротивление эмиттера. Рассмотрение малых колебаний вблизи положения равновесия показало, что эффективный коэффициент затухания в системе определяется выражением (6.6), которое может быть приведено к следующему виду

$$\gamma = \gamma_0 - \Delta\gamma(V) = \frac{\omega_0}{Q} - \text{const} \frac{\partial I/\partial x}{1 + (\omega_0\tau)^{-2}} V. \quad (6.7)$$

В данной формуле введены следующие обозначения: γ_0 – коэффициент затухания механических колебаний; $\Delta\gamma(V)$ – изменение коэффициента затухания за счет наличия автоэмиссионного тока. Все члены в $\Delta\gamma$, независимые от напряжения, обозначены константой $\text{const} = C'(m\omega_0^2C)^{-1}$. Постоянная времени $\tau = R_{\Sigma}C = (\partial I/\partial V + 1/R)^{-1}C$ определяется, как сопротивлением эмиттера R , так и дифференциальным сопротивлением $(\partial I/\partial V)^{-1}$, то есть крутизной вольтамперной характеристики автоэлектронной эмиссии.

Автоколебания возникают, когда значение эффективного коэффициента затухания становится отрицательным. Полученная формула (6.7) позволяет сформулировать физические причины появления автоколебаний, то есть условия при которых изменение коэффициента затухания $\Delta\gamma$, возникающее за счет наличия автоэмиссионного тока, превышает коэффициент затухания механических колебаний эмиттера $\gamma_0 = \omega_0/Q$. Типичный вид функции $\Delta\gamma$ представлен на Рис. 6.22а для параметров, соответствующих экспериментам с ОУНТ-полоской.

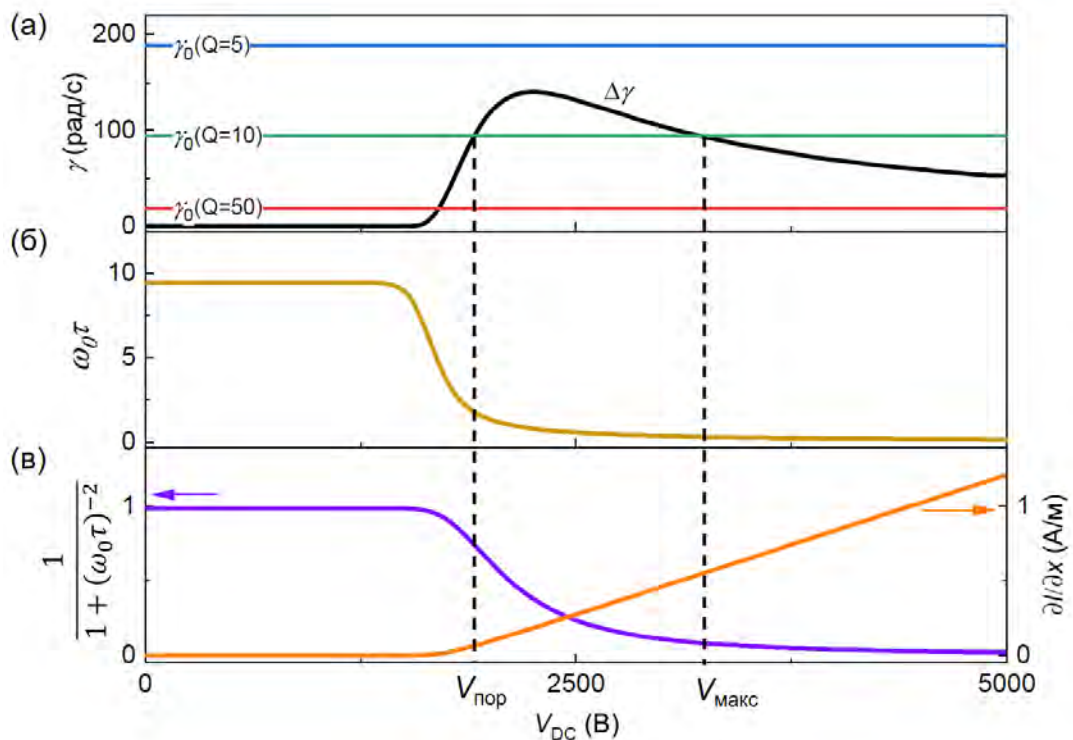


Рис. 6.22. (а-в) Зависимости различных членов, входящих в формулу (6.7), от приложенного напряжения при значениях параметров модели, соответствующих экспериментам с ОУНТ-полоской.

При значении добротности $Q = 10$, полученном в эксперименте, кривая $\Delta\gamma$ пересекает уровень γ_0 в точках $V_{пор}$ и $V_{макс}$, являющихся границами диапазона, в котором

возникают автоколебания. Добротность характеризует внутреннее трение в системе, и при более низких значениях Q (например, при $Q = 5$ на Рис. 6.22а), коэффициент затухания всюду положителен и автоколебаний не возникает. В то же время в случае низкого трения (например, при $Q = 50$ на Рис. 6.22а) автоколебания наблюдаются во всем диапазоне напряжений, превышающих пороговое напряжение $V_{\text{пор}}$. Последний случай соответствует эксперименту с алмазной микроиглой, в котором добротность была значительно выше, чем для ОУНТ-полоски, и автоколебания не исчезали с увеличением напряжения вплоть до предельных значений автоэмиссионного тока и амплитуды колебаний.

Роль автоэмиссионного тока может быть наглядно продемонстрирована с помощью модельной системы, изображенной на Рис. 6.23, в которой в процессе движения материальной точки под действием электростатической и упругой сил возможен ее непосредственный контакт с анодом. На Рис. 6.23а-в показаны схемы, соответствующие движению материальной точки в сторону анода. В момент касания электростатическая сила становится равной нулю, так как весь заряд материальной точки практически мгновенно «стекает» на анод. После касания материальная точка будет двигаться в противоположном направлении под действием силы, возникающей из-за упругой деформации, до тех пор, пока ее заряд не восстановится, после чего процесс повторится вновь. Время обратного движения и, соответственно, период колебаний в такой системе будет определяться постоянной времени RC , то есть характерным временем зарядки емкости системы.

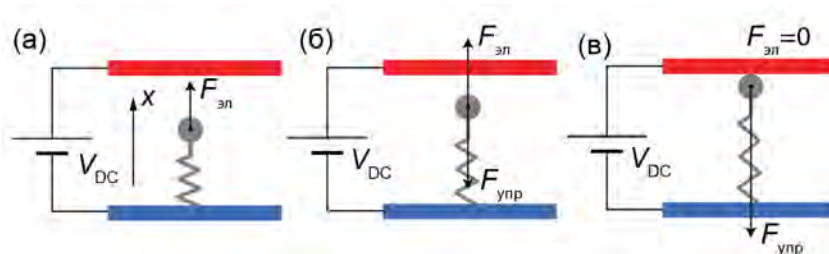


Рис. 6.23. (а-в) Схема движения материальной точки под действием электростатической и упругой сил в сторону анода.

В системе с автокатодом, когда вместо касания анода при определенном значении напряжения возникает автоэлектронная эмиссия, заряд эмиттера также начинает «стекать» на анод, но не мгновенно, а в соответствии с величиной автоэмиссионного тока, определяемого вольтамперной характеристикой $I(V)$. Стеkanie заряда за счет автоэмиссионного тока, уменьшая напряжение на эмиттере и, соответственно, величину электростатической силы, как бы «толкает» материальную точку в направлении от анода, за счет чего и реализуется положительная обратная связь в системе. Таким образом, автоэмиссионный ток играет роль нелинейного элемента, который является неотъемлемой

частью любой автоколебательной системы [388]. При этом определяющую роль для возникновения автоколебаний играет соотношение между постоянной времени $\tau = R_{\Sigma}C$ и периодом собственных колебаний гибкого катода $2\pi\omega_0^{-1}$.

На Рис. 6.22б представлена зависимость величины $\omega_0\tau$ от приложенного напряжения. Видно, что автоколебания возникают при условии $\omega_0\tau \sim 1$, то есть когда характерное время зарядки емкости системы, одного порядка с периодом собственных колебаний гибкого автокатода. В области низких напряжений величина τ постоянна, так как $R_{\Sigma} \approx R$, и принимает свое максимальное значение $\tau = RC$. При увеличении напряжения возникает автоэмиссионный ток и τ уменьшается, так как процесс перезарядки емкости системы ускоряется за счет уменьшения величины дифференциального сопротивления $(\partial I/\partial V)^{-1}$. В пределе при высоких напряжениях $R_{\Sigma} \approx (\partial I/\partial V)^{-1}$, так что R_{Σ} стремится к нулю. Поэтому условие $\omega_0\tau \sim 1$ выполняется, когда величина сопротивления эмиттера R и дифференциальное сопротивление $(\partial I/\partial V)^{-1}$ имеют один порядок величины.

Величина Δy в формуле (6.7) определяется произведением функций $1/[1 + (\omega_0\tau)^{-2}]$ и $\partial I/\partial x$, типичные графики которых представлены на Рис. 6.22в. Видно, что выражение $1/[1 + (\omega_0\tau)^{-2}]$, как и $\omega_0\tau$, стремится к нулю с увеличением напряжения. Производная тока $\partial I/\partial x$, напротив, увеличивается с напряжением. Поэтому произведение этих двух функций максимально в некотором диапазоне напряжений, в котором оказывается возможным возникновение автоколебаний.

Таким образом, анализ формулы (6.7) показывает, что для достижения отрицательной величины эффективного коэффициента затухания предпочтительно выполнение условий $\partial I/\partial V \sim R$ и $\omega_0\tau \sim 1$, при этом параметры $\partial I/\partial x$, Q , C' должны иметь максимально возможное значение, а значения ω_0 , m , C должны быть минимальны. При отрицательном коэффициенте затухания амплитуда колебаний нарастает со временем, так что колебания перестают быть малыми, и дальнейшее поведение системы можно установить, решая исходные нелинейные дифференциальные уравнения (6.3). Как было показано на конкретных примерах с помощью численного решения данных уравнений (см., например, Рис. 6.15), со временем, за счет наличия нелинейных членов, происходит стабилизация амплитуды колебаний. Характеристики установившихся автоколебаний определяются конкретным видом зависимостей параметров системы (емкость, напряженность поля и пр.) от координаты и напряжения. В общем случае частота автоколебаний оказывается несколько выше собственной частоты гибкого автокатода за счет дополнительного механического напряжения, создаваемого в результате растяжения катода под действием электростатической силы. Амплитуда, как и частота автоколебаний,

возрастает с приложенным электрическим напряжением и в значительной степени определяется зависимостью автоэмиссионного тока от координаты.

Разработанная модель достаточно хорошо описывает экспериментально наблюдаемые зависимости как для макроскопических эмиттеров на основе пленок и жгутов из углеродных нанотрубок, так и для микроразмерных алмазных игл. Таким образом, явление электромеханических автоколебаний в системах гибкими автокатодами носит общий характер и может наблюдаться для автокатодов любого типа и размера, при условии выполнения определенных выше условий на параметры системы, обеспечивающих отрицательное значение эффективного коэффициента затухания.

Значительный интерес может представлять практическое использование автоколебаний гибких автокатодов в различных микро- и наноэлектромеханических системах. Прежде всего такой интерес связан с потенциальной возможностью создания генераторных устройств непосредственно на микроуровне. Такие устройства не будут нуждаться во внешнем источнике переменного тока и могут использоваться аналогично активным элементам микроэлектроники. Примерами таких электромеханических устройств могут быть преобразователи постоянного напряжения в переменное, генераторы тактовых импульсов и т.п. Более того, при использовании наноразмерных эмиттеров частоты электромеханических колебаний могут достигать величины, соответствующей микроволновому диапазону электромагнитного излучения. Действительно, в экспериментах с алмазными иглами, характерный поперечный размер которых составляет порядка 1 мкм, частоты колебаний лежали в диапазоне от 100 кГц до нескольких МГц. Учитывая, что частота колебаний в первом приближении обратно пропорциональна характерному размеру системы, то для отдельного эмиттера с диаметром 1 нм (например, для отдельной углеродной нанотрубки), частота автоколебаний будет лежать в диапазоне от 100 МГц до нескольких ГГц. Эта оценка совпадает со значениями резонансных частот для отдельных нанотрубок, которые типично регистрируются экспериментально при возбуждении внешним переменным электрическим полем [398]. В случае возбуждения автоколебаний в процессе автоэлектронной эмиссии из отдельной нанотрубки, заряд, находящийся на ее окончании, будет генерировать высокочастотное электромагнитное поле в окружающем пространстве. Движение электронов, создающее электромагнитную волну, в данном случае будет обусловлено в основном механическим движением окончания эмиттера, а не электрическим током, как это происходит в стандартной передающей антенне. Таким образом, используя автоколебательные электромеханические системы потенциально возможно создание наноразмерных источников электромагнитных волн и передающих антенн на их основе, которые могут быть полностью интегрированы в

различные микроэлектронные устройства. Кроме этого, наличие таких источников позволит также интегрировать различные наноэлектромеханические устройства на основе отдельных углеродных нанотрубок, которые используют в своей работе внешние макроскопические генераторы высокочастотных колебаний. К таким устройствам относятся, к примеру, сверхчувствительные сенсоры массы или силы, создаваемые на основе отдельных осциллирующих углеродных нанотрубок или пленок графена [31,399].

§6.3. Выводы по главе 6

В данной главе 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 электромеханических автоколебаний гибких автокатодов различного типа, включая полоски из ОУНТ-мембран, жгут из МУНТ и алмазные микроиглы. Было обнаружено, что в процессе автоэлектронной эмиссии при постоянном приложенном напряжении в определенных случаях могут возникать самоподдерживающиеся механические колебания таких автокатодов, сопровождающиеся колебаниями эмиссионного тока. 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. 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 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. С практической точки зрения обнаруженный эффект 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 (микроиглы) 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.

Для всех исследованных материалов, содержащих структуры с высоким аспектным отношением, были характерны низкие значения порогового напряжения автоэлектронной эмиссии, которые, как показали проведенные расчеты, в основном обусловлены усилением электрического поля за счет высокой кривизны поверхности эмиттеров. Такие материалы также демонстрировали высокую стабильность и высокую плотность автоэмиссионного тока, которые связаны с механической прочностью, высокой теплопроводностью и другими отличительными свойствами углеродных наноструктур. Указанные характеристики определяют высокую перспективность практического использования углеродных холодных катодов, наибольший интерес среди которых представляют многоэмиттерные катоды большой площади. Сравнительный анализ параметров многоэмиттерных катодов на основе различных материалов показал, что наилучшими эксплуатационными свойствами обладают катоды на основе нанографитных пленок, которые были использованы в работе при разработке и создании прототипов ряда электровакуумных устройств.

В ходе проведенных исследований был обнаружен и изучен ряд новых эффектов, наблюдаемых в системах с углеродными автоэлектронными эмиттерами. Один комплекс таких эффектов связан с возможностью взаимного превращения различных типов углеродных материалов, в частности, с переходом алмаза в графит. Было установлено, что в процессе автоэлектронной эмиссии в результате резистивного нагрева поверхностный слой алмазной микроиглы может быть трансформирован в аморфный углерод и графит. При этом на окончании игл могут формироваться протяженные углеродные нановыступы с

толщиной порядка одного нанометра. С одной стороны, расчеты показали, что для объяснения величины автоэмиссионного тока, регистрируемого для таких углеродных наноструктур, необходимо использование теоретических моделей, которые учитывают эффект размерного квантования, возникающий в теле эмиттера. С другой стороны, в результате формирования углеродных нановыступов при определенных условиях наблюдались качественные изменения автоэмиссионных свойств, в частности, вольтамперные характеристики приобретали вид периодических волнообразных колебаний, накладывающихся на экспоненциальную зависимость. Наблюдаемые особенности были объяснены эффектом кулоновской блокады, который возникает благодаря формированию двухбарьерной структуры, состоящей из треугольного барьера на границе нановыступ/вакуум и барьера типа Шоттки на границе раздела нановыступа и нижележащего слоя аморфного углерода за счет различия в их электронных свойствах. Разработанная модель автоэлектронной эмиссии в режиме кулоновской блокады и проведенное моделирование продемонстрировали хорошее качественное и количественное согласие с полученными экспериментальными данными.

Другой круг эффектов, обнаруженных и исследованных в работе, был связан с уникальными механическими свойствами углеродных наноструктур с высоким аспектным отношением, благодаря которым они, обладая высокой прочностью, в то же время могут претерпевать значительные упругие деформации под действием сильного электрического поля, создаваемого на их поверхности. Автоэмиссионный ток из таких гибких и упругих эмиттеров оказывается функцией как приложенного напряжения, так и степени их деформации, что, как показали проведенные исследования, может приводить к различным электромеханическим эффектам. Наибольший интерес представляет эффект электромеханических автоколебаний, возникающий в процессе автоэлектронной эмиссии при постоянном приложенном напряжении. Данный эффект был зарегистрирован экспериментально для эмиттеров на основе алмазных микроигл и углеродных нанотрубок. Моделирование показало, что эффект возбуждения автоколебаний в системе с гибким автокатодом, обладающим упругими свойствами, носит общий характер и возникает при условии выполнения определенных требований на параметры системы, которые обеспечивают отрицательное значение эффективного коэффициента затухания.

Совокупность полученных результатов позволяет утверждать, что в диссертационной работе в целом решен ряд важных научных проблем, связанных с фундаментальными особенностями эмиссии электронов из углеродных материалов, выявлены и предложены механизмы наблюдаемых явлений и установлена 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, нанографитных 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 нанографитных 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 нанографитных автокатодов в процессе их эксплуатации происходит вследствие разрушения иглоподобных структур (углеродных наносвистков), входящих в состав материала катода, в результате ионной бомбардировки. Установлено, что максимальная плотность тока из нанографитного автокатаода составляет 1 А/см^2 , что является предельным значением, полученным для численной модели автокатаода в виде массива наноструктур с высоким аспектным отношением.

6) Продемонстрирована устойчивость эмиссионных характеристик нанографитных 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 нанографитными автокатаодами.

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 поперечных 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.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность своему учителю профессору А. Н. Образцову за переданный богатый профессиональный опыт и многолетнюю всестороннюю поддержку в научной работе. Автор искренне благодарен научному руководителю по его кандидатской диссертации Е.Д. Образцовой за оказанную помощь в начале научного пути и предоставленные возможности для его продолжения.

Автор признателен А.П. Волкову, А.А. Захидову, Е.А. Смольниковой, Д.А. Бандурину, П.Ф. Сербуну, В. Поршуну, С. Мингельсу за помощь в проведении автоэмиссионных измерений, С. Пурселлу, А. Велле, Д. Ксантакису, Г. Мюллеру, Д. Люценкирхен-Хехту за предоставленный доступ к оборудованию и совместную работу, Ант. С. Орехову, Андр. С. Орехову, Е.А. Образцовой, А.Л. Чувилину за обеспечение исследований методами электронной микроскопии, Ю.В. Петрушенко за сотрудничество при изготовлении прототипов электровакуумных приборов, Э. Кауппинену, А. Насибулину, Р. Шрайнеру, В.А. Ереминой, А.А. Тонких, Р. Бауману, Р.Р. Исмагилову, А.А. Золотухину, С.А. Малыхину за предоставленные образцы наноматериалов. Автор выражает благодарность всем другим соавторам работ и соисполнителям исследований, представленных в диссертации, и тем, кто оказывал техническую помощь, делился опытом и помогал советами.

Автор также выражает благодарность руководству и сотрудникам кафедры физики полимеров и кристаллов физического факультета МГУ и центра естественно-научных исследований ИОФРАН за помощь в работе и создание творческой атмосферы.

Список опубликованных работ

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. Obraztsov // *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., Delaroché 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 A.S., Orekhov A.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., Lutzenkirchen- 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 катодолуминесцентная 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.

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-pinned hysteresis*, Nanotechnology **28**, 075204 (2017).
- [35] R. W. Wood, *A new form of cathode discharge and the production of X-rays, together with some notes on diffraction. Preliminary communication*, Physical Review (Series I) **5**, 1 (1897).
- [36] R. G. Forbes, *Use of Millikan–Lauritsen plots, rather than Fowler–Nordheim plots, to analyze field emission current-voltage data*, Journal of Applied Physics **105**, 114313 (2009).
- [37] C. Kleint, *Comments and references relating to early work in field electron emission*, Surface and Interface Analysis **36**, 387 (2004).
- [38] C. Kleint, *On the early history of field emission including attempts of tunneling spectroscopy*, Progress in surface science **42**, 101 (1993).
- [39] R. H. Fowler, L. Nordheim, *Electron emission in intense electric fields*, Proceedings of the Royal Society A **119**, 173 (1928).
- [40] М. Елинсон, Г. Васильев, *Автоэлектронная эмиссия* (М.: Государственное издательство физико-математический литературы, 1958).
- [41] Г. Н. Фурсей, *Автоэлектронная эмиссия* (Санкт-Петербург, Лань, 2012).
- [42] W. Dyke, W. Dolan, *Field emission*, Advances in Electronics and Electron Physics **8**, 89 (1956).

- [43] R. Gomer, R. Gomer, *Field emission and field ionization* (Harvard University Press, Cambridge, 1961).
- [44] *Ненакаливаемые катоды* (под ред. М.И. Елинсона, М.: Сов. радио, 1974).
- [45] A. Modinos, *Field, thermionic, and secondary electron emission spectroscopy* (Plenum Press, New York, 1984).
- [46] R. D. Young, *Theoretical total-energy distribution of field-emitted electrons*, *Physical Review* **113**, 110 (1959).
- [47] E. L. Murphy, R. Good Jr, *Thermionic emission, field emission, and the transition region*, *Physical Review* **102**, 1464 (1956).
- [48] R. G. Forbes, C. Edgcombe, U. Valdre, *Some comments on models for field enhancement*, *Ultramicroscopy* **95**, 57 (2003).
- [49] J. G. Simmons, *Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film*, *Journal of Applied Physics* **34**, 1793 (1963).
- [50] J. G. Simmons, *Electric tunnel effect between dissimilar electrodes separated by a thin insulating film*, *Journal of Applied Physics* **34**, 2581 (1963).
- [51] М. Ю. Сумецкий, *Вероятность туннелирования через неоднородные потенциальные барьеры*, *Журнал теор. и матем. физики* **45**, 64 (1980).
- [52] М. Ю. Сумецкий, *О размерных эффектах при туннелировании*, *Журнал технической физики* **54**, 2227 (1984).
- [53] J. He, P. H. Cutler, N. M. Miskovsky, *Generalization of Fowler-Nordheim field-emission theory for nonplanar metal emitters*, *Applied Physics Letters* **59** (1991).
- [54] P. Cutler, J. He, J. Miller, N. Miskovsky, B. Weiss, T. Sullivan, *Theory of electron emission in high fields from atomically sharp emitters: Validity of the Fowler-Nordheim equation*, *Progress in surface science* **42**, 169 (1993).
- [55] A. Porotnikov, B. Podnevich, *Structure of the potential barrier at a metal boundary*, *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics* **19**, 639 (1978).
- [56] G. N. Fursey, D. V. Glazanov, *Deviations from the Fowler-Nordheim theory and peculiarities of field electron emission from small-scale objects*, *Journal of Vacuum Science and Technology B* **16**, 910 (1998).
- [57] A. Chatziafratis, J. Xanthakis, *Field emission from a nanometric paraboloidal emitter*, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **241**, 146871 (2020).
- [58] A. Chatziafratis, G. Fikioris, J. Xanthakis, *Exact eigenstates of a nanometric paraboloidal emitter and field emission quantities*, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **474**, 20170692 (2018).
- [59] A. Patterson, A. Akinwande, *Semiclassical theory of cold field electron emission from nanoscale emitter tips*, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **38**, 023206 (2020).
- [60] A. Patterson, A. Akinwande, *Elementary framework for cold field emission from quantum-confined, non-planar emitters*, *Journal of Applied Physics* **117**, 174311 (2015).
- [61] A. Modinos, N. Nicolaou, *Surface density of states and field emission*, *Physical Review B* **13**, 1536 (1976).
- [62] C.-K. Lee, B. Lee, J. Ihm, S. Han, *Field emission of metal nanowires studied by first-principles methods*, *Nanotechnology* **18**, 475706 (2007).
- [63] Г. Фурсей, Д. Глазанов, Л. Баскин, *Свойства нанометровых автоэлектронных эмиттеров*, *Вакуумная Микроэлектроника* **26**, 89 (1997).
- [64] В. Павлов, *Влияние объемного заряда эмиттированных электронов на полевую электронную эмиссию*, *Журнал технической физики* **74**, 72 (2004).

- [65] A. Karabutov, V. Frolov, V. Konov, V. Ralchenko, S. Gordeev, P. Belobrov, *Low-field electron emission of diamond/pyrocarbon composites*, Journal of Vacuum Science & Technology B **19**, 965 (2001).
- [66] А. А. Захидов, А. Образцов, А. Волков, Д. Ляшенко, *Механизм низковольтной эмиссии электронов из наноуглеродных материалов*, Журнал экспериментальной и теоретической физики **127**, 100 (2005).
- [67] Е. Д. Эйдельман, А. В. Архипов, *Полевая эмиссия из углеродных наноструктур: модели и эксперимент*, Успехи физических наук **190**, 693 (2020).
- [68] Е. П. Шешин, *Вакуумные технологии* (Долгопурдный: Идательский Дом "Интеллект", 2009).
- [69] A. Visioli, *Practical PID control* (Springer Science & Business Media, 2006).
- [70] L. Nilsson, O. Groening, P. Groening, O. Kuettel, L. Schlapbach, *Characterization of thin film electron emitters by scanning anode field emission microscopy*, Journal of Applied Physics **90**, 768 (2001).
- [71] L. Nilsson, O. Groening, C. Emmenegger, O. Kuettel, E. Schaller, L. Schlapbach, H. Kind, J. Bonard, K. Kern, *Scanning field emission from patterned carbon nanotube films*, Applied Physics Letters **76**, 2071 (2000).
- [72] R. Young, J. Ward, F. Scire, *The topografiner: an instrument for measuring surface microtopography*, Review of Scientific Instruments **43**, 999 (1972).
- [73] S. Mingels, V. Porshyn, B. Bornmann, D. Lützenkirchen-Hecht, G. Müller, *Sensitive fast electron spectrometer in adjustable triode configuration with pulsed tunable laser for research on photo-induced field emission cathodes*, Review of Scientific Instruments **86**, 043307 (2015).
- [74] M. R. Bionta, B. Chalopin, J.-P. Champeaux, S. Faure, A. Masseboeuf, P. Moretto-Capelle, B. Chatel, *Laser-induced electron emission from a tungsten nanotip: identifying above threshold photoemission using energy-resolved laser power dependencies*, Journal of Modern Optics **61**, 833 (2014).
- [75] Л. Н. Добрецов, М. В. Гомоюнова, *Эмиссионная электроника* (Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., Москва, 1966).
- [76] J. W. Gadzuk, E. Plummer, *Field emission energy distribution (FEED)*, Reviews of Modern Physics **45**, 487 (1973).
- [77] R. D. Young, E. W. Müller, *Experimental measurement of the total-energy distribution of field-emitted electrons*, Physical Review **113**, 115 (1959).
- [78] G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, R. Saito, *Physical properties of carbon nanotubes* (World scientific, 1998).
- [79] P. R. Wallace, *The band theory of graphite*, Physical Review **71**, 622 (1947).
- [80] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *The rise of graphene*, Nature Materials **6**, 183 (2007).
- [81] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Electric field effect in atomically thin carbon films*, Science **306**, 666 (2004).
- [82] H. Aoki, M. S. Dresselhaus, *Physics of graphene* (Springer Science & Business Media, 2013).
- [83] Y. Ang, S.-J. Liang, L. Ang, *Theoretical modeling of electron emission from graphene*, MRS Bulletin **42**, 505 (2017).
- [84] R. Miller, Y. Y. Lau, J. H. Booske, *Electric field distribution on knife-edge field emitters*, Applied Physics Letters **91**, 074105 (2007).
- [85] S. Watcharotone, R. Ruoff, F. Read, *Possibilities for graphene for field emission: modeling studies using the BEM*, Physics Procedia **1**, 71 (2008).

- [86] X.-Z. Qin, W.-L. Wang, N.-S. Xu, Z.-B. Li, R. G. Forbes, *Analytical treatment of cold field electron emission from a nanowall emitter, including quantum confinement effects*, Proceedings of the Royal Society A **467**, 1029 (2011).
- [87] V. Katkov, V. A. Osipov, *Energy distributions of field emitted electrons from carbon nanosheets: Manifestation of the quantum size effect*, JETP Letters **90**, 278 (2009).
- [88] W. Wang, X. Qin, N. Xu, Z. Li, *Field electron emission characteristic of graphene*, Journal of Applied Physics **109**, 044304 (2011).
- [89] K. Tada, K. Watanabe, *Ab initio study of field emission from graphitic ribbons*, Physical Review Letters **88**, 127601 (2002).
- [90] M. Araidai, Y. Nakamura, K. Watanabe, *Field emission mechanisms of graphitic nanostructures*, Physical Review B **70**, 245410 (2004).
- [91] S. Huang, T.-C. Leung, B. Li, C. T. Chan, *First-principles study of field-emission properties of nanoscale graphite ribbon arrays*, Physical Review B **72**, 035449 (2005).
- [92] D. G. Kvashnin, P. B. Sorokin, J. Brüning, L. A. Chernozatonskii, *The impact of edges and dopants on the work function of graphene nanostructures: The way to high electronic emission from pure carbon medium*, Applied Physics Letters **102**, 183112 (2013).
- [93] J. A. Driscoll, B. Cook, S. Bubin, K. Varga, *First-principles study of field emission from carbon nanotubes and graphene nanoribbons*, Journal of Applied Physics **110**, 024304 (2011).
- [94] W. Wang, Z. Li, *Graphene with the secondary amine-terminated zigzag edge as a line electron emitter*, Applied Physics A **109**, 353 (2012).
- [95] Y. Gao, S. Okada, *Field emission properties of edge-functionalized graphene*, Carbon **142**, 190 (2019).
- [96] S. Sun, L. Ang, D. Shiffler, J. Luginsland, *Klein tunnelling model of low energy electron field emission from single-layer graphene sheet*, Applied Physics Letters **99**, 013112 (2011).
- [97] Z. Li, N. Xu, H. Kreuzer, *Coherent field emission image of graphene predicted with a microscopic theory*, Physical Review B **85**, 115427 (2012).
- [98] L. Chen, H. Yu, J. Zhong, L. Song, J. Wu, W. Su, *Graphene field emitters: A review of fabrication, characterization and properties*, Materials Science and Engineering: B **220**, 44 (2017).
- [99] X. Shao, A. Khurshed, *A review paper on “graphene field emission for electron microscopy”*, Applied Sciences **8**, 868 (2018).
- [100] Y. Gao, S. Okada, *Field induced electron emission from graphene nanostructures*, Nano Express **3**, 034001 (2022).
- [101] A. Patra, M. A. More, D. J. Late, C. S. Rout, *Field emission applications of graphene-analogous two-dimensional materials: recent developments and future perspectives*, Journal of Materials Chemistry C **9**, 11059 (2021).
- [102] J. Li, X. Yan, G. Gou, Z. Wang, J. Chen, *Engineering the field emission properties of graphene film by gas adsorbates*, Physical Chemistry Chemical Physics **16**, 1850 (2014).
- [103] Z. Xiao, J. She, S. Deng, Z. Tang, Z. Li, J. Lu, N. Xu, *Field electron emission characteristics and physical mechanism of individual single-layer graphene*, ACS Nano **4** (2010).
- [104] R. Diehl, M. Choueib, S. Choubak, R. Martel, S. Perisanu, A. Ayari, P. Vincent, S. T. Purcell, P. Poncharal, *Narrow energy distributions of electrons emitted from clean graphene edges*, Physical Review B **102**, 035416 (2020).
- [105] J. L. Shaw, J. B. Boos, B. D. Kong, J. T. Robinson, G. G. Jernigan, *Field emission energy distribution and three-terminal current-voltage characteristics from planar graphene edges*, Journal of Applied Physics **125** (2019).

- [106] L. Zhao, G. Luo, Y. Cheng, X. Li, S. Zhou, C. Luo, J. Wang, H.-G. Liao, D. Golberg, M.-S. Wang, *Shaping and edge engineering of few-layered freestanding graphene sheets in a transmission electron microscope*, *Nano Letters* **20**, 2279 (2019).
- [107] H. Li, Z. Ying, B. Lyu, A. Deng, L. Wang, T. Taniguchi, K. Watanabe, Z. Shi, *Electrode-free anodic oxidation nanolithography of low-dimensional materials*, *Nano Letters* **18**, 8011 (2018).
- [108] N. Yokoyama, K. Nakakubo, K. Iwata, K. Asaka, H. Nakahara, Y. Saito, *Field emission patterns showing symmetry of electronic states in graphene edges*, *Surface and Interface Analysis* **48**, 1217 (2016).
- [109] J. T. Tsai, T. Y. Chu, J. Y. Shiu, C. S. Yang, *Field emission from an individual freestanding graphene edge*, *Small* **8**, 3739 (2012).
- [110] H. Yamaguchi, K. Murakami, G. Eda, T. Fujita, P. Guan, W. Wang, C. Gong, J. Boisse, S. Miller, M. Acik, *Field emission from atomically thin edges of reduced graphene oxide*, *ACS Nano* **5**, 4945 (2011).
- [111] S. Kumar, G. Duesberg, R. Pratap, S. Raghavan, *Graphene field emission devices*, *Applied Physics Letters* **105**, 103107 (2014).
- [112] A. K. Geim, I. V. Grigorieva, *Van der Waals heterostructures*, *Nature* **499**, 419 (2013).
- [113] X. S. Li, W. W. Cai, J. H. An, S. Kim, J. Nah, D. X. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff, *Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils*, *Science* **324**, 1312 (2009).
- [114] X. L. Liang, B. A. Sperling, I. Calizo, G. J. Cheng, C. A. Hacker, Q. Zhang, Y. Obeng, K. Yan, H. L. Peng, Q. L. Li, X. X. Zhu, H. Yuan, A. R. H. Walker, Z. F. Liu, L. M. Peng, C. A. Richter, *Toward Clean and Crackless Transfer of Graphene*, *ACS Nano* **5** (2011).
- [115] J. Chen, J. Li, J. Yang, X. Yan, B.-K. Tay, Q. Xue, *The hysteresis phenomenon of the field emission from the graphene film*, *Applied Physics Letters* **99**, 173104 (2011).
- [116] S. Santandrea, F. Giubileo, V. Grossi, S. Santucci, M. Passacantando, T. Schroeder, G. Lupina, A. Di Bartolomeo, *Field emission from single and few-layer graphene flakes*, *Applied Physics Letters* **98**, 163109 (2011).
- [117] S. W. Lee, S. S. Lee, E.-H. Yang, *A study on field emission characteristics of planar graphene layers obtained from a highly oriented pyrolyzed graphite block*, *Nanoscale research letters* **4**, 1218 (2009).
- [118] K. L. Grosse, V. E. Dorgan, D. Estrada, J. D. Wood, I. Vlassiouk, G. Eres, J. W. Lyding, W. P. King, E. Pop, *Direct observation of resistive heating at graphene wrinkles and grain boundaries*, *Applied Physics Letters* **105**, 143109 (2014).
- [119] A. W. Tsen, L. Brown, M. P. Levendorf, F. Ghahari, P. Y. Huang, R. W. Havener, C. S. Ruiz-Vargas, D. A. Muller, P. Kim, J. Park, *Tailoring electrical transport across grain boundaries in polycrystalline graphene*, *Science* **336**, 1143 (2012).
- [120] B. Standley, W. Bao, H. Zhang, J. Bruck, C. N. Lau, M. Bockrath, *Graphene-based atomic-scale switches*, *Nano Letters* **8**, 3345 (2008).
- [121] Y. Saito, S. Uemura, *Field emission from carbon nanotubes and its application to electron sources*, *Carbon* **38**, 169 (2000).
- [122] W. Milne, K. Teo, G. Amaratunga, P. Legagneux, L. Gangloff, J.-P. Schnell, V. Semet, V. T. Binh, O. Groening, *Carbon nanotubes as field emission sources*, *Journal of Materials Chemistry* **14**, 933 (2004).
- [123] R. S. Khairnar, C. V. Dharmadhikari, D. S. Joag, *Pencil lead tips: A field ion and field electron emission microscopic study*, *Journal of Applied Physics* **65**, 4735 (1989).

- [124] H. Tsurumi, T. Higuchi, Y. Yamada, M. Sasaki, *Field emission from dense graphene edges in mechanical pencil lead rods*, Proceedings of 24th International Vacuum Nanoelectronics Conference, p. 179 (2011).
- [125] J. Chen, B. Yang, X. Liu, J. Yang, X. Yan, *Field electron emission from pencil-drawn cold cathodes*, Applied Physics Letters **108**, 193112 (2016).
- [126] D. W. Brenner, O. A. Shenderova, J. A. Harrison, S. J. Stuart, B. Ni, S. B. Sinnott, *A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons*, Journal of Physics: Condensed Matter **14**, 783 (2002).
- [127] L. X. Benedict, N. G. Chopra, M. L. Cohen, A. Zettl, S. G. Louie, V. H. Crespi, *Microscopic determination of the interlayer binding energy in graphite*, Chemical Physics Letters **286**, 490 (1998).
- [128] M. Futamoto, S. Hosoki, U. Kawabe, *Field-ion and electron microscopies of carbon tips*, Surface Science **86**, 718 (1979).
- [129] K. Hata, M. Ariff, K. Tohji, Y. Saito, *Selective formation of C₂₀ cluster ions by field evaporation from carbon nanotubes*, Chemical Physics Letters **308**, 343 (1999).
- [130] K. A. Dean, T. P. Burgin, B. R. Chalamala, *Evaporation of carbon nanotubes during electron field emission*, Applied Physics Letters **79**, 1873 (2001).
- [131] I. Mikhailovskij, E. Sadanov, S. Kotrechko, V. Ksenofontov, T. Mazilova, *Measurement of the inherent strength of carbon atomic chains*, Physical Review B **87**, 045410 (2013).
- [132] P. Poncharal, P. Vincent, J. Benoit, S. Perisanu, A. Ayari, M. Choueib, S. Purcell, *Field evaporation tailoring of nanotubes and nanowires*, Nanotechnology **21**, 215303 (2010).
- [133] V. Ksenofontov, T. Mazilova, I. Mikhailovskij, E. Sadanov, O. Velicodnaja, A. Mazilov, *High-field formation and field ion microscopy of monatomic carbon chains*, Journal of Physics: Condensed Matter **19**, 466204 (2007).
- [134] A. H. Palser, *Interlayer interactions in graphite and carbon nanotubes*, Physical Chemistry Chemical Physics **1**, 4459 (1999).
- [135] X. Liang, A. S. Chang, Y. Zhang, B. D. Harteneck, H. Choo, D. L. Olynick, S. Cabrini, *Electrostatic force assisted exfoliation of prepatterned few-layer graphenes into device sites*, Nano Letters **9**, 467 (2009).
- [136] L. B. Biedermann, T. E. Beechem, A. J. Ross, T. Ohta, S. W. Howell, *Electrostatic transfer of patterned epitaxial graphene from SiC (0001) to glass*, New Journal of Physics **12**, 125016 (2010).
- [137] A. N. Sidorov, M. M. Yazdanpanah, R. Jalilian, P. Ouseph, R. Cohn, G. Sumanasekera, *Electrostatic deposition of graphene*, Nanotechnology **18**, 135301 (2007).
- [138] A. Kyritsakis, M. Veske, K. Eimre, V. Zadin, F. Djurabekova, *Thermal runaway of metal nano-tips during intense electron emission*, Journal of Physics D: Applied Physics **51**, 225203 (2018).
- [139] K. A. Dean, B. R. Chalamala, *The environmental stability of field emission from single-walled carbon nanotubes*, Applied Physics Letters **75**, 3017 (1999).
- [140] S. T. Purcell, P. Vincent, M. Rodriguez, C. Journet, S. Vignoli, D. Guillot, A. Ayari, *Evolution of the field-emission properties of individual multiwalled carbon nanotubes submitted to temperature and field treatments*, Chemical Vapor Deposition **12**, 331 (2006).
- [141] S. Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature **354**, 56 (1991).
- [142] M. Monthieux, V. L. Kuznetsov, *Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?*, Carbon **44**, 1621 (2006).
- [143] S. Mamishin, Y. Kubo, R. Cours, M. Monthieux, F. Houdellier, *200 keV cold field emission source using carbon cone nanotip: Application to scanning transmission electron microscopy*, Ultramicroscopy **182**, 303 (2017).

- [144] A. G. Nasibulin, P. V. Pikhitsa, H. Jiang, D. P. Brown, A. V. Krashennnikov, A. S. Anisimov, P. Queipo, A. Moisala, D. Gonzalez, G. Lientschnig, E. I. Kauppinen, *A novel hybrid carbon material*, *Nature Nanotechnology* **2**, 156 (2007).
- [145] A. L. Chuvilin, V. L. Kuznetsov, A. N. Obratsov, *Chiral carbon nanoscrolls with a polygonal cross-section*, *Carbon* **47**, 3099 (2009).
- [146] R. Zhang, Y. Zhang, Q. Zhang, H. Xie, W. Qian, F. Wei, *Growth of half-meter long carbon nanotubes based on Schulz–Flory distribution*, *ACS Nano* **7**, 6156 (2013).
- [147] А. В. Елецкий, *Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства*, *Успехи физических наук* **172**, 401 (2002).
- [148] Y. V. Gulyaev, L. Chernozatonskii, Z. Y. Kosakovskaya, N. Sinitsyn, G. Torgashov, Y. F. Zakharchenko, *Field emitter arrays on nanofilament carbon structure films*, *Technical Digest 7th Int. Vacuum Microelectronics Conf.*, Grenoble, July, 322 (1994).
- [149] Y. V. Gulyaev, L. Chernozatonskii, Z. J. Kosakovskaja, N. Sinitsyn, G. Torgashov, Y. F. Zakharchenko, *Field emitter arrays on nanotube carbon structure films*, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **13**, 435 (1995).
- [150] L. Chernozatonskii, Y. V. Gulyaev, Z. J. Kosakovskaja, N. Sinitsyn, G. Torgashov, Y. F. Zakharchenko, E. Fedorov, V. Val'chuk, *Electron field emission from nanofilament carbon films*, *Chemical Physics Letters* **233**, 63 (1995).
- [151] W. A. De Heer, A. Chatelain, D. Ugarte, *A carbon nanotube field-emission electron source*, *Science* **270**, 1179 (1995).
- [152] A. Rinzler, J. Hafner, P. Nikolaev, P. Nordlander, D. Colbert, R. Smalley, L. Lou, S. Kim, D. Tománek, *Unraveling nanotubes: field emission from an atomic wire*, *Science* **269**, 1550 (1995).
- [153] J. M. Bonard, H. Kind, T. Stockli, L. A. Nilsson, *Field emission from carbon nanotubes: the first five years*, *Solid-State Electronics* **45**, 893 (2001).
- [154] А. В. Елецкий, *Холодные полевые эмиттеры на основе углеродных нанотрубок*, *Успехи физических наук* **180**, 897 (2010).
- [155] P. Gröning, P. Ruffieux, L. Schlapbach, O. Gröning, *Carbon nanotubes for cold electron sources*, *Advanced Engineering Materials* **5**, 541 (2003).
- [156] C. M. Collins, R. J. Parmee, W. I. Milne, M. T. Cole, *High Performance Field Emitters*, *Advanced Science* **3**, 1500318 (2016).
- [157] A. Talin, K. Dean, J. Jaskie, *Field emission displays: a critical review*, *Solid-State Electronics* **45**, 963 (2001).
- [158] J. M. Bonard, K. A. Dean, B. F. Coll, C. Klinke, *Field emission of individual carbon nanotubes in the scanning electron microscope*, *Physical Review Letters* **89**, 197602 (2002).
- [159] Y. Saito, K. Hata, T. Murata, *Field emission patterns originating from pentagons at the tip of a carbon nanotube*, *Japanese Journal of Applied Physics* **39**, L271 (2000).
- [160] M. J. Fransen, T. L. van Rooy, P. Kruit, *Field emission energy distributions from individual multiwalled carbon nanotubes*, *Applied Surface Science* **146**, 312 (1999).
- [161] S.-D. Liang, N. Huang, S. Deng, N. Xu, *Chiral and quantum size effects of single-wall carbon nanotubes on field emission*, *Applied Physics Letters* **85**, 813 (2004).
- [162] K. A. Dean, B. R. Chalamala, *Current saturation mechanisms in carbon nanotube field emitters*, *Applied Physics Letters* **76**, 375 (2000).
- [163] M. Khazaei, K. A. Dean, A. A. Farajian, Y. Kawazoe, *Field emission signature of pentagons at carbon nanotube caps*, *Journal of Physical Chemistry C* **111**, 6690 (2007).
- [164] M. Marchand, C. Journet, D. Guillot, J.-M. Benoit, B. I. Yakobson, S. T. Purcell, *Growing a carbon nanotube atom by atom: “and yet it does turn”*, *Nano Letters* **9** (2009).

- [165] A. Evtukh, H. Hartnagel, O. Yilmazoglu, H. Mimura, D. Pavlidis, *Vacuum nanoelectronic devices: novel electron sources and applications* (John Wiley & Sons, 2015).
- [166] A. Pascale-Hamri, S. Perisanu, A. Derouet, C. Journet, P. Vincent, A. Ayari, S. T. Purcell, *Ultrashort single-wall carbon nanotubes reveal field-emission Coulomb blockade and highest electron-source brightness*, *Physical Review Letters* **112**, 126805 (2014).
- [167] R. Collazo, R. Schlessler, Z. Sitar, *Role of adsorbates in field emission from nanotubes*, *Diamond and Related Materials* **11**, 769 (2002).
- [168] B. Krause, P. Potschke, E. Ilin, M. Predtechenskiy, *Melt mixed SWCNT-polypropylene composites with very low electrical percolation*, *Polymer* **98**, 45 (2016).
- [169] P.-Å. Albertsson, *Partition of cell particles and macromolecules in polymer two-phase systems*, *Advances in protein chemistry* **24**, 309 (1970).
- [170] C. Y. Khripin, J. A. Fagan, M. Zheng, *Spontaneous partition of carbon nanotubes in polymer-modified aqueous phases*, *Journal of the American Chemical Society* **135**, 6822 (2013).
- [171] V. A. Eremina, P. A. Obraztsov, P. V. Fedotov, A. I. Chernov, E. D. Obraztsova, *Separation and optical identification of semiconducting and metallic single-walled carbon nanotubes*, *Physica Status Solidi (b)* **254**, 1600659 (2017).
- [172] E. Minoux, O. Groening, K. B. Teo, S. H. Dalal, L. Gangloff, J.-P. Schnell, L. Hudanski, I. Y. Bu, P. Vincent, P. Legagneux, *Achieving high-current carbon nanotube emitters*, *Nano Letters* **5**, 2135 (2005).
- [173] S. T. Purcell, P. Vincent, C. Journet, V. T. Binh, *Hot nanotubes: Stable heating of individual multiwall carbon nanotubes to 2000 K induced by the field-emission current*, *Physical Review Letters* **88**, 105502 (2002).
- [174] J. Peng, Z. Li, C. He, G. Chen, W. Wang, S. Deng, N. Xu, X. Zheng, G. Chen, C. J. Edgcombe, *The roles of apex dipoles and field penetration in the physics of charged, field emitting, single-walled carbon nanotubes*, *Journal of Applied Physics* **104**, 014310 (2008).
- [175] X. Zheng, G. Chen, Z. Li, S. Deng, N. Xu, *Quantum-mechanical investigation of field-emission mechanism of a micrometer-long single-walled carbon nanotube*, *Physical Review Letters* **92**, 106803 (2004).
- [176] G. N. Fursey, *Field Emission in Vacuum Microelectronics* (Kluwer Academic / Plenum Publishers: New York, 2005).
- [177] K. L. Jensen, M. Cahay, *General thermal-field emission equation*, *Applied Physics Letters* **88**, 154105 (2006).
- [178] P. Schwoebel, I. Brodie, *Surface-science aspects of vacuum microelectronics*, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **13**, 1391 (1995).
- [179] C. Spindt, *A thin-film field-emission cathode*, *Journal of Applied Physics* **39**, 3504 (1968).
- [180] C. Spindt, C. Holland, A. Rosengreen, I. Brodie, *Field-emitter arrays for vacuum microelectronics*, *IEEE Transactions on Electron Devices* **38**, 2355 (1991).
- [181] J.-M. Bonard, M. Croci, I. Arfaoui, O. Noury, D. Sarangi, A. Châtelain, *Can we reliably estimate the emission field and field enhancement factor of carbon nanotube film field emitters?*, *Diamond and Related Materials* **11**, 763 (2002).
- [182] G. Bocharov, A. Eletsii, A. Korshakov, *Emission characteristics of carbon nanotube-based cathodes*, *Rev. Adv. Mater. Sci* **5**, 371 (2003).
- [183] А. А. Захидов, А. Образцов, А. Волков, Д. Ляшенко, *Статистический анализ низковольтной автоэлектронной эмиссии из нанотрубок*, *Журнал экспериментальной и теоретической физики* **124**, 1391 (2003).
- [184] E. W. Plummer, R. D. Young, *Field-emission studies of electronic energy levels of adsorbed atoms*, *Physical Review B* **1** (1970).

- [185] J. W. Gadzuk, *Resonance-tunneling spectroscopy of atoms adsorbed on metal surfaces: theory*, Physical Review B **1**, 2110 (1970).
- [186] C. Duke, M. Alferieff, *Field emission through atoms adsorbed on a metal surface*, The Journal of Chemical Physics **46**, 923 (1967).
- [187] S. Xavier, S. Mátéfi-Tempfli, E. Ferain, S. Purcell, S. Enouz-Vedrenne, L. Gangloff, E. Minoux, L. Hudanski, P. Vincent, J.-P. Schnell, *Stable field emission from arrays of vertically aligned free-standing metallic nanowires*, Nanotechnology **19**, 215601 (2008).
- [188] J. Singh, F. Tang, T. Karabacak, T.-M. Lu, G.-C. Wang, *Enhanced cold field emission from β-oriented $\beta</math>-W nanoemitters$* , Journal of Vacuum Science & Technology B **22**, 1048 (2004).
- [189] X. Fang, Y. Bando, U. K. Gautam, C. Ye, D. Golberg, *Inorganic semiconductor nanostructures and their field-emission applications*, Journal of Materials Chemistry **18**, 509 (2008).
- [190] J. M. Bonard, M. Croci, C. Klinke, R. Kurt, O. Noury, N. Weiss, *Carbon nanotube films as electron field emitters*, Carbon **40**, 1715 (2002).
- [191] A. Moisala, A. G. Nasibulin, D. P. Brown, H. Jiang, L. Khriachtchev, E. I. Kauppinen, *Single-walled carbon nanotube synthesis using ferrocene and iron pentacarbonyl in a laminar flow reactor*, Chemical Engineering Science **61**, 4393 (2006).
- [192] А. Г. Насибулин, С. Д. Шандаков, М. Ю. Тиммерманс, Э. И. Кауппинен, *Аэрозольный синтез однослойных углеродных нанотрубок и их применение*, Успехи химии **80**, 805 (2011).
- [193] A. G. Nasibulin, A. Kaskela, K. Mustonen, A. S. Anisimov, V. Ruiz, S. Kivisto, S. Rackauskas, M. Y. Timmermans, M. Pudas, B. Aitchison, *Multifunctional free-standing single-walled carbon nanotube films*, ACS Nano **5**, 3214 (2011).
- [194] P. V. Fedotov, A. A. Tonkikh, E. A. Obraztsova, A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen, A. L. Chuvilin, E. D. Obraztsova, *Optical properties of single-walled carbon nanotubes filled with CuCl by gas-phase technique*, Physica Status Solidi (b) **251**, 2466 (2014).
- [195] A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. Eklund, K. Williams, S. Fang, K. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, *Diameter-selective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes*, Science **275**, 187 (1997).
- [196] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, *Raman spectroscopy of carbon nanotubes*, Physics reports **409**, 47 (2005).
- [197] С. Н. Бокова, В. И. Конов, Е. Д. Образцова, А. В. Осадчий, А. С. Пожаров, С. В. Терехов, *Лазерно-индуцированные эффекты в спектрах комбинационного рассеяния света в одностенных углеродных нанотрубках*, Квантовая электроника **33**, 645 (2003).
- [198] B. J. Landi, C. D. Cress, C. M. Evans, R. P. Raffaele, *Thermal oxidation profiling of single-walled carbon nanotubes*, Chemistry of Materials **17**, 6819 (2005).
- [199] J. Tsang, M. Freitag, V. Perebeinos, J. Liu, P. Avouris, *Doping and phonon renormalization in carbon nanotubes*, Nature Nanotechnology **2**, 725 (2007).
- [200] E. Obraztsova, J.-M. Bonard, V. Kuznetsov, V. Zaikovskii, S. Pimenov, A. Pozarov, S. Terekhov, V. Konov, A. Obraztsov, A. Volkov, *Structural measurements for single-wall carbon nanotubes by Raman scattering technique*, Nanostructured Materials **12**, 567 (1999).
- [201] N. Arutyunyan, R. Arenal, E. Obraztsova, O. Stephan, A. Loiseau, A. Pozharov, V. Grebenyukov, *Incorporation of boron and nitrogen in carbon nanomaterials and its influence on their structure and opto-electronical properties*, Carbon **50**, 791 (2012).
- [202] N. Arutyunyan, V. Grebenyukov, E. Obraztsova, A. Pozharov, E. Kharitonova, P. Jaffrenou, B. Attal-Tretou, A. Loiseau, *Complex Study of Single-Walled Nanotubes Synthesized from C: BN Mixtures*, Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures **16**, 368 (2008).

- [203] A. Lobach, N. Spitsina, S. Terekhov, E. Obraztsova, *Comparative analysis of various methods of purification of single-walled carbon nanotubes*, Physics of the Solid State **44**, 475 (2002).
- [204] M. Zhang, K. R. Atkinson, R. H. Baughman, *Multifunctional carbon nanotube yarns by downsizing an ancient technology*, Science **306**, 1358 (2004).
- [205] А. Золотухин, А. Образцов, А. Устинов, А. Волков, *Образование наноуглеродных пленочных материалов в газоразрядной плазме*, Журнал экспериментальной и теоретической физики **124**, 1291 (2003).
- [206] Н. Сквородников, С. Малыхин, Ф. Туякова, Р. Исмагилов, А. Образцов, *Углеродные наносветки на поверхности нанокристаллических графитных и алмазных пленок*, Кристаллография **60**, 634 (2015).
- [207] S. Rackauskas, A. G. Nasibulin, H. Jiang, Y. Tian, V. I. Kleshch, J. Sainio, E. D. Obraztsova, S. N. Bokova, A. N. Obraztsov, E. I. Kauppinen, *A novel method for metal oxide nanowire synthesis*, Nanotechnology **20**, 165603 (2009).
- [208] J.-M. Bonard, C. Klinke, K. A. Dean, B. F. Coll, *Degradation and failure of carbon nanotube field emitters*, Physical Review B **67**, 115406 (2003).
- [209] H. Dylla, D. Manos, P. LaMarche, *Correlation of outgassing of stainless steel and aluminum with various surface treatments*, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **11**, 2623 (1993).
- [210] G. Anufriev, B. Boltenkov, A. Ryabinkov, *High-resolution mass spectra of the residual gas in a metallic vacuum system*, Technical Physics **51**, 100 (2006).
- [211] W. L. Fite, P. Irving, *High-resolution residual gas analysis (HRRGA)*, Journal of Vacuum Science and Technology **11**, 351 (1974).
- [212] H. Todokoro, N. Saitou, S. Yamamoto, *Role of ion bombardment in field emission current instability*, Japanese Journal of Applied Physics **21**, 1513 (1982).
- [213] Н. Д. Моргулис, *Катодное распыление*, Успехи физических наук **28**, 202 (1946).
- [214] A. Baturin, T. Kelly, M. Mousa, T. Gribb, R. Martens, E. Sheshin, *Lifetime and emission stability of carbon fiber cathodes*, Materials Science and Engineering: A **353**, 22 (2003).
- [215] E. W. McDaniel, *Collision phenomena in ionized gases*, New York: Wiley (1964).
- [216] C. Champion, J. Hanssen, P. Hervieux, *Electron impact ionization of water molecule*, The Journal of Chemical Physics **117**, 197 (2002).
- [217] Y. Itikawa, *Cross sections for electron collisions with nitrogen molecules*, Journal of Physical and Chemical Reference Data **35**, 31 (2006).
- [218] S. Gajewski, H.-E. Maneck, U. Knoll, D. Neubert, I. Dörfel, R. Mach, B. Strauß, J. F. Friedrich, *Purification of single walled carbon nanotubes by thermal gas phase oxidation*, Diamond and Related Materials **12**, 816 (2003).
- [219] R. Little, S. Smith, *Electrical breakdown in vacuum*, IEEE Transactions on Electron Devices **12**, 77 (1965).
- [220] F. W. Peek, *The law of corona and the dielectric strength of air*, Proceedings of the American Institute of Electrical Engineers **30**, 1485 (1911).
- [221] J.-M. Bonard, F. Maier, T. Stöckli, A. Châtelain, W. A. de Heer, J.-P. Salvetat, L. Forro, *Field emission properties of multiwalled carbon nanotubes*, Ultramicroscopy **73**, 7 (1998).
- [222] Z. L. Wang, R. P. Gao, W. A. de Heer, P. Poncharal, *In situ imaging of field emission from individual carbon nanotubes and their structural damage*, Applied Physics Letters **80**, 856 (2002).
- [223] Y.-S. Min, E. J. Bae, J. B. Park, U. J. Kim, W. Park, J. Song, C. S. Hwang, N. Park, *ZnO nanoparticle growth on single-walled carbon nanotubes by atomic layer deposition and a*

- consequent lifetime elongation of nanotube field emission*, Applied Physics Letters **90**, 263104 (2007).
- [224] W.-C. Chang, C.-H. Huang, C.-C. Lai, H.-S. Tsai, S.-M. Lin, S.-J. Lin, Y.-L. Chueh, *ZnO nanoparticle-decorated HfO₂/Sn-doped In₂O₃ core-shell nanowires by atomic layer deposition: enhancement of field emission behavior by surface modification engineering*, Journal of Materials Chemistry C **2**, 5335 (2014).
- [225] W. Yi, T. Jeong, S. Yu, J. Heo, C. Lee, J. Lee, W. Kim, J. B. Yoo, J. Kim, *Field-Emission Characteristics from Wide-Bandgap Material-Coated Carbon Nanotubes*, Advanced Materials **14**, 1464 (2002).
- [226] S. M. George, *Atomic layer deposition: an overview*, Chemical Reviews **110**, 111 (2010).
- [227] В. Шестеркин, *Эмиссионно-эксплуатационные характеристики различных типов автоэмиссионных катодов*, Радиотехника и электроника **65**, 3 (2020).
- [228] Y. Okawa, S. Kitamura, S. Kawamoto, Y. Iseki, K. Hashimoto, E. Noda, *An experimental study on carbon nanotube cathodes for electrodynamic tether propulsion*, Acta Astronautica **61**, 989 (2007).
- [229] Y. Ohkawa, T. Okumura, K. Iki, H. Okamoto, S. Kawamoto, *Operation of a carbon nanotube field-emission cathode in low Earth orbit*, Journal of Vacuum Science & Technology B **37**, 022203 (2019).
- [230] C. Spindt, I. Brodie, L. Humphrey, E. Westerberg, *Physical properties of thin-film field emission cathodes with molybdenum cones*, Journal of Applied Physics **47**, 5248 (1976).
- [231] J. R. M. Vaughan, *Synthesis of the Pierce gun*, IEEE Transactions on Electron Devices **28**, 37 (1981).
- [232] M. Itoh, L. Ozawa, *Cathodoluminescent phosphors*, Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry) **102**, 12 (2006).
- [233] E. F. Schubert, *Light-emitting diodes* (E. Fred Schubert, 2018).
- [234] А. С. Бугаев, В. Б. Киреев, Е. П. Шешин, А. Ю. Колодяжный, *Катодолуминесцентные источники света (современное состояние и перспективы)*, Успехи физических наук **185**, 853 (2015).
- [235] А. Н. Образцов, *Катодолуминесцентный источник света*, Патент на изобретение № 2274924 Российская Федерация, заявл. 2004123613/09, 17.04.2002; опубл. 20.04.2006 бюлл. № 11.
- [236] S. Mazouffre, *Electric propulsion for satellites and spacecraft: established technologies and novel approaches*, Plasma Sources Science & Technology **25**, 033002 (2016).
- [237] D. R. Lev, I. G. Mikellides, D. Pedrini, D. M. Goebel, B. A. Jorns, M. S. McDonald, *Recent progress in research and development of hollow cathodes for electric propulsion*, Reviews of Modern Plasma Physics **3**, 6 (2019).
- [238] О. А. Горшков, В. А. Муравлёв, А. А. Шагайда, *Холловские и ионные плазменные двигатели для космических аппаратов* (Машиностроение, Москва, 2008).
- [239] N. Yamamoto, T. Morita, Y. Ohkawa, M. Nakano, I. Funaki, *Ion thruster operation with carbon nanotube field emission cathode*, Journal of Propulsion and Power **35**, 490 (2019).
- [240] E. Murad, *Spacecraft interaction with atmospheric species in low earth orbit*, Journal of spacecraft and rockets **33**, 131 (1996).
- [241] A. Erofeev, A. Nikiforov, G. Popov, M. Suvorov, S. Syrin, S. Khartov, *Air-Breathing Ramjet Electric Propulsion for Controlling Low-Orbit Spacecraft Motion to Compensate for Aerodynamic Drag*, Solar System Research **51**, 639 (2017).
- [242] M. Y. Marov, A. Filatyev, *Integrated Studies of Electric Propulsion Engines during Flights in the Earth's Ionosphere*, Cosmic Research **56**, 123 (2018).

- [243] A. Shimada, Y. Tanaka, Y. Ohkawa, K. Matsumoto, M. Tagawa, M. Matsui, Y. Yamagiwa, *Effect of atomic oxygen irradiation on field emission cathodes in low earth orbit*, Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences **12**, Pb_59 (2014).
- [244] P. Janhunen, *Electric sail for spacecraft propulsion*, Journal of Propulsion and Power **20**, 763 (2004).
- [245] P. Janhunen, P. Toivanen, J. Polkko, S. Merikallio, P. Salminen, E. Haeggström, H. Seppänen, R. Kurppa, J. Ukkonen, S. Kiprich, *Invited Article: Electric solar wind sail: Toward test missions*, Review of Scientific Instruments **81** (2010).
- [246] C. Puett, C. Inscoe, A. Hartman, J. Calliste, D. K. Franceschi, J. P. Lu, O. Zhou, Y. Z. Lee, *An update on carbon nanotube-enabled X-ray sources for biomedical imaging*, Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology **10**, e1475 (2018).
- [247] H. O. Pierson, *Handbook of carbon, graphite, diamonds and fullerenes: processing, properties and applications* (William Andrew, 2012).
- [248] K. M. O'Donnell, T. L. Martin, M. T. Edmonds, A. Tadich, L. Thomsen, J. Ristein, C. I. Pakes, N. A. Fox, L. Ley, *Photoelectron emission from lithiated diamond*, Physica Status Solidi (a) **211**, 2209 (2014).
- [249] F. Himpsel, J. Knapp, J. VanVechten, D. Eastman, *Quantum photoyield of diamond (111)—A stable negative-affinity emitter*, Physical Review B **20**, 624 (1979).
- [250] J. van der Weide, Z. Zhang, P. Baumann, M. Wensell, J. Bernholc, R. Nemanich, *Negative-electron-affinity effects on the diamond (100) surface*, Physical Review B **50**, 5803 (1994).
- [251] K. Okano, S. Koizumi, S. R. P. Silva, G. A. Amaratunga, *Low-threshold cold cathodes made of nitrogen-doped chemical-vapour-deposited diamond*, Nature **381**, 140 (1996).
- [252] M. Geis, J. Twichell, N. Efremow, K. Krohn, T. Lyszczarz, *Comparison of electric field emission from nitrogen-doped, type Ib diamond, and boron-doped diamond*, Applied Physics Letters **68**, 2294 (1996).
- [253] J. Glesener, A. Morrish, *Investigation of the temperature dependence of the field emission current of polycrystalline diamond films*, Applied Physics Letters **69**, 785 (1996).
- [254] C. Wang, A. Garcia, D. Ingram, M. Lake, M. Kordesch, *Cold field emission from CVD diamond films observed in emission electron microscopy*, Electronics Letters **27**, 1459 (1991).
- [255] W. Zhu, G. Kochanski, S. Jin, *Low-field electron emission from undoped nanostructured diamond*, Science **282**, 1471 (1998).
- [256] A. Göhl, B. Günther, T. Habermann, G. Müller, M. Schreck, K.-H. Thürer, B. Stritzker, *Field emission mechanism from undoped chemical vapor deposition diamond films*, Journal of Vacuum Science & Technology B **18**, 1031 (2000).
- [257] C. Nützenadel, O. M. Küttel, O. Gröning, L. Schlapbach, *Electron field emission from diamond tips prepared by ion sputtering*, Applied Physics Letters **69**, 2662 (1996).
- [258] W. Zhang, Y. Wu, W. Wong, X. Meng, C. Chan, I. Bello, Y. Lifshitz, S. Lee, *Structuring nanodiamond cone arrays for improved field emission*, Applied Physics Letters **83**, 3365 (2003).
- [259] W. Kang, J. Davidson, A. Wisitsora-At, Y. Wong, R. Takalkar, K. Holmes, D. Kerns, *Diamond vacuum field emission devices*, Diamond and Related Materials **13**, 1944 (2004).
- [260] Z. Wang, Q. Wang, H. Li, J. Li, P. Xu, Q. Luo, A. Jin, H. Yang, C. Gu, *The field emission properties of high aspect ratio diamond nanocone arrays fabricated by focused ion beam milling*, Science and Technology of Advanced Materials **6**, 799 (2005).
- [261] Q. Wang, Z. Wang, J. Li, Y. Huang, Y. Li, C. Gu, Z. Cui, *Field electron emission from individual diamond cone formed by plasma etching*, Applied Physics Letters **89**, 063105 (2006).
- [262] M. Hofmann, C. Lenk, T. Ivanov, I. W. Rangelow, A. Reum, A. Ahmad, M. Holz, E. Manske, *Field emission from diamond nanotips for scanning probe lithography*, Journal of Vacuum Science & Technology B **36**, 06JL02 (2018).

- [263] M. E. Schneider, H. Andrews, S. V. Baryshev, E. Jevarjian, D. Kim, K. Nichols, T. Y. Posos, M. Pettes, J. Power, J. Shao, *Effect of material composition of diamond field emission array cathodes on quality of transversely shaped beams*, Applied Physics Letters **122**, 054103 (2023).
- [264] J. R. Arthur Jr, *Photosensitive field emission from p-type germanium*, Journal of Applied Physics **36**, 3221 (1965).
- [265] G. Fursey, N. Egorov, *Field Emission from p-Type Si*, Physica status solidi (b) **32**, 23 (1969).
- [266] D. K. Schroder, R. N. Thomas, J. Vine, H. Nathanson, *The semiconductor field-emission photocathode*, IEEE Transactions on Electron Devices **21**, 785 (1974).
- [267] K. X. Liu, C.-J. Chiang, J. P. Heritage, *Photoresponse of gated p-silicon field emitter array and correlation with theoretical models*, Journal of Applied Physics **99**, 034502 (2006).
- [268] M. Choueib, R. Martel, C. S. Cojocaru, A. Ayari, P. Vincent, S. T. Purcell, *Current saturation in field emission from H-passivated Si nanowires*, ACS Nano **6**, 7463 (2012).
- [269] M. Choueib, A. Ayari, P. Vincent, M. Bechelany, D. Cornu, S. Purcell, *Strong deviations from Fowler-Nordheim behavior for field emission from individual SiC nanowires due to restricted bulk carrier generation*, Physical Review B **79**, 075421 (2009).
- [270] M. Choueib, A. Ayari, P. Vincent, S. Perisanu, S. Purcell, *Evidence for Poole–Frenkel conduction in individual SiC nanowires by field emission transport measurements*, Journal of Applied Physics **109**, 073709 (2011).
- [271] A. N. Obraztsov, P. G. Kopylov, B. A. Loginov, M. A. Dolganov, R. R. Ismagilov, N. V. Savenko, *Single crystal diamond tips for scanning probe microscopy*, Review of Scientific Instruments **81**, 013703 (2010).
- [272] П. Копылов, А. Образцов, М. Долганов, С. Абрамчук, *Формирование монокристаллов алмаза пирамидальной формы в процессе плазмохимического осаждения*, Физикохимия поверхности и защита материалов **45**, 500 (2009).
- [273] A. N. Obraztsov, P. G. Kopylov, A. L. Chuvilin, N. V. Savenko, *Production of single crystal diamond needles by a combination of CVD growth and thermal oxidation*, Diamond and Related Materials **18**, 1289 (2009).
- [274] F. Dams, A. Navitski, C. Prommesberger, P. Serbun, C. Langer, G. Muller, R. Schreiner, *Homogeneous field emission cathodes with precisely adjustable geometry fabricated by silicon technology*, IEEE Transactions on Electron Devices **59**, 2832 (2012).
- [275] J. D. Romano, R. H. Price, *The conical resistor conundrum: a potential solution*, American Journal of Physics **64**, 1150 (1996).
- [276] R. S. Sussmann, *CVD diamond for electronic devices and sensors* (John Wiley & Sons, 2009).
- [277] F. T. Tuyakova, E. A. Obraztsova, E. V. Korostylev, D. V. Klinov, K. A. Prusakov, A. A. Alekseev, R. R. Ismagilov, A. N. Obraztsov, *Photo- and cathodo-luminescence of needle-like single crystal diamonds*, Journal of Luminescence **179**, 539 (2016).
- [278] A. M. Zaitsev, *Optical properties of diamond: a data handbook* (Springer Science & Business Media, 2013).
- [279] A. Stacey, N. Dontschuk, J. P. Chou, D. A. Broadway, A. K. Schenk, M. J. Sear, J. P. Tetienne, A. Hoffman, S. Prawer, C. I. Pakes, *Evidence for primal sp² defects at the diamond surface: candidates for electron trapping and noise sources*, Advanced Materials Interfaces **6**, 1801449 (2019).
- [280] J. Ristein, *Electronic properties of diamond surfaces—blessing or curse for devices?*, Diamond and Related Materials **9**, 1129 (2000).
- [281] A. Chynoweth, G. Pearson, *Effect of Dislocations on Breakdown in Silicon p-n Junctions*, Journal of Applied Physics **29**, 1103 (1958).

- [282] T. Kimoto, N. Miyamoto, H. Matsunami, *Performance limiting surface defects in SiC epitaxial pn junction diodes*, IEEE Transactions on Electron Devices **46**, 471 (1999).
- [283] A. Evtukh, V. Litovchenko, M. Semenenko, O. Yilmazoglu, K. Mutamba, H. Hartnagel, D. Pavlidis, *Formation of conducting nanochannels in diamond-like carbon films*, Semiconductor science and technology **21**, 1326 (2006).
- [284] В. И. Фистуль, *Введение в физику полупроводников: Учебное пособие* (Высшая школа, 1984).
- [285] Н. Мотт, Э. Девис, *Электронные процессы в некристаллических веществах: Пер. с англ* (Мир, 1974).
- [286] M. A. Lampert, P. Mark, *Current injection in solids* (Academic press, 1970).
- [287] С. Зи, *Физика полупроводниковых приборов (Книга 1)* (Мир, 1984).
- [288] Y. Muto, T. Sugino, J. Shirafuji, K. Kobashi, *Electrical conduction in undoped diamond films prepared by chemical vapor deposition*, Applied Physics Letters **59**, 843 (1991).
- [289] P. Gonon, Y. Boiko, S. Prawer, D. Jamieson, *Poole–Frenkel conduction in polycrystalline diamond*, Journal of Applied Physics **79**, 3778 (1996).
- [290] M. Girolami, A. Bellucci, P. Calvani, R. Flammini, D. Trucchi, *Radiation-assisted Frenkel-Poole transport in single-crystal diamond*, Applied Physics Letters **103**, 083502 (2013).
- [291] J. Frenkel, *On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semi-conductors*, Physical Review **54**, 647 (1938).
- [292] R. Ongaro, A. Pillonnet, *Poole-Frenkel (PF) effect high field saturation*, Revue de physique appliquée **24**, 1085 (1989).
- [293] L. Baskin, O. Lvov, G. Fursey, *General features of field emission from semiconductors*, Physica Status Solidi B: Basic Solid State Physics **47**, 49 (1971).
- [294] S. Edler, A. Schels, F. Herdl, W. Hansch, M. Bachmann, M. Dudeck, F. Düsberg, A. Pahlke, M. Hausladen, P. Buchner, *Origin of the current saturation level of p-doped silicon field emitters*, Journal of Vacuum Science & Technology B **40**, 013203 (2022).
- [295] V. L. Kuznetsov, Y. V. Butenko, *Diamond phase transitions at nanoscale*, in *Ultrananocrystalline diamond* (Elsevier, 2006), pp. 405.
- [296] X. Xu, G. Brandes, *A method for fabricating large-area, patterned, carbon nanotube field emitters*, Applied Physics Letters **74**, 2549 (1999).
- [297] J.-M. Bonard, J.-P. Salvetat, T. Stöckli, L. Forro, A. Chatelain, *Field emission from carbon nanotubes: perspectives for applications and clues to the emission mechanism*, Applied Physics A **69**, 245 (1999).
- [298] D. Venus, M. Lee, *Linear intensity dependence of photo-induced field emission from tungsten*, Surface Science **116**, 359 (1982).
- [299] E. Liarokapis, Y. Raptis, *Temperature rise induced by a cw laser beam revisited*, Journal of Applied Physics **57**, 5123 (1985).
- [300] M. Choueib, A. Ayari, P. Poncharal, C. Journet, C. S. Cojocar, R. Martel, S. T. Purcell, *Field emission measure of the time response of individual semiconducting nanowires to laser excitation*, Applied Physics Letters **99**, 072115 (2011).
- [301] S. A. Malykhin, R. R. Ismagilov, F. T. Tuyakova, E. A. Obraztsova, P. V. Fedotov, A. Ermakova, P. Siyushev, K. G. Katamadze, F. Jelezko, Y. P. Rakovich, *Photoluminescent properties of single crystal diamond microneedles*, Optical Materials **75**, 49 (2018).
- [302] M. N. Ashfold, J. P. Goss, B. L. Green, P. W. May, M. E. Newton, C. V. Peaker, *Nitrogen in diamond*, Chemical Reviews **120**, 5745 (2020).
- [303] J. Rosa, M. Vaněček, M. Nesladek, L. Stals, *Photoionization cross-section of dominant defects in CVD diamond*, Diamond and Related Materials **8**, 721 (1999).

- [304] L. Arnoldi, E. Silaeva, A. Gaillard, F. Vurpillot, I. Blum, L. Rigutti, B. Deconihout, A. Vella, *Energy deficit of pulsed-laser field-ionized and field-emitted ions from non-metallic nanotips*, Journal of Applied Physics **115**, 203705 (2014).
- [305] B. Gault, F. Vurpillot, A. Vella, M. Gilbert, A. Menand, D. Blavette, B. Deconihout, *Design of a femtosecond laser assisted tomographic atom probe*, Review of Scientific Instruments **77**, 043705 (2006).
- [306] Н. Б. Делоне, *Взаимодействие лазерного излучения с веществом* (М.: Наука, 1989).
- [307] M. Krüger, M. Schenk, P. Hommelhoff, G. Wachter, C. Lemell, J. Burgdörfer, *Interaction of ultrashort laser pulses with metal nanotips: a model system for strong-field phenomena*, New Journal of Physics **14**, 085019 (2012).
- [308] A. Ilie, A. Hart, A. Flewitt, J. Robertson, W. Milne, *Effect of work function and surface microstructure on field emission of tetrahedral amorphous carbon*, Journal of Applied Physics **88**, 6002 (2000).
- [309] L. Liu, F. Lu, J. Tian, S. Xia, Y. Diao, *Electronic and optical properties of amorphous carbon with different sp³/sp² hybridization ratio*, Applied Physics A **125**, 1 (2019).
- [310] B. Feuerbacher, B. Fitton, *Experimental investigation of photoemission from satellite surface materials*, Journal of Applied Physics **43**, 1563 (1972).
- [311] T. Takahashi, H. Tokailin, T. Sagawa, *Angle-resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy of the unoccupied band structure of graphite*, Physical Review B **32**, 8317 (1985).
- [312] E. Rut'kov, E. Afanas'eva, N. Gall, *Graphene and graphite work function depending on layer number on Re*, Diamond and Related Materials **101**, 107576 (2020).
- [313] W. N. Hansen, G. J. Hansen, *Standard reference surfaces for work function measurements in air*, Surface Science **481**, 172 (2001).
- [314] H. Yanagisawa, M. Hengsberger, D. Leuenberger, M. Klöckner, C. Hafner, T. Greber, J. Osterwalder, *Energy distribution curves of ultrafast laser-induced field emission and their implications for electron dynamics*, Physical Review Letters **107**, 087601 (2011).
- [315] H. Yanagisawa, C. Hafner, P. Doná, M. Klöckner, D. Leuenberger, T. Greber, J. Osterwalder, M. Hengsberger, *Laser-induced field emission from a tungsten tip: Optical control of emission sites and the emission process*, Physical Review B **81**, 115429 (2010).
- [316] L. Wu, L. Ang, *Nonequilibrium model of ultrafast laser-induced electron photofield emission from a dc-biased metallic surface*, Physical Review B **78**, 224112 (2008).
- [317] M. Bionta, S. J. Weber, I. Blum, J. Mauchain, B. Chatel, B. Chalopin, *Wavelength and shape dependent strong-field photoemission from silver nanotips*, New Journal of Physics **18**, 103010 (2016).
- [318] E. Rohrer, C. Graeff, R. Janssen, C. Nebel, M. Stutzmann, H. Güttler, R. Zachai, *Nitrogen-related dopant and defect states in CVD diamond*, Physical Review B **54**, 7874 (1996).
- [319] E. Rohrer, C. Nebel, M. Stutzmann, A. Flöter, R. Zachai, X. Jiang, C.-P. Klages, *Photoconductivity of undoped, nitrogen- and boron-doped CVD- and synthetic diamond*, Diamond and Related Materials **7**, 879 (1998).
- [320] Z. Remes, R. Petersen, K. Haenen, M. Nesladek, M. D'Olieslaeger, *Mechanism of photoconductivity in intrinsic epitaxial CVD diamond studied by photocurrent spectroscopy and photocurrent decay measurements*, Diamond and Related Materials **14**, 556 (2005).
- [321] A. T. Collins, *Intrinsic and extrinsic absorption and luminescence in diamond*, Physica B: Condensed Matter **185**, 284 (1993).
- [322] R. Brescia, A. De Sio, E. Pace, M. Castex, *DUV photons to probe the photoconductive properties of diamond films in the surface proximity*, Diamond and Related Materials **13**, 938 (2004).

- [323] N. Naka, H. Morimoto, I. Akimoto, *Excitons and fundamental transport properties of diamond under photo-injection*, Physica Status Solidi (a) **213**, 2551 (2016).
- [324] D. Smith, D. Pan, T. McGill, *Impact ionization of excitons in Ge and Si*, Physical Review B **12**, 4360 (1975).
- [325] L. Swanson, L. Crouser, *The effect of polyatomic absorbates on the total energy distribution of field emitted electrons*, Surface Science **23**, 1 (1970).
- [326] V. T. Binh, S. T. Purcell, N. Garcia, J. Doglioni, *Field-emission electron-spectroscopy of single-atom tips*, Physical Review Letters **69**, 2527 (1992).
- [327] S. T. Purcell, V. T. Binh, R. Baptist, *Nanoprotrusion model for field emission from integrated microtips*, Journal of Vacuum Science & Technology B **15**, 1666 (1997).
- [328] L. L. Chang, L. Esaki, R. Tsu, *Resonant tunneling in semiconductor double barriers*, Applied Physics Letters **24**, 593 (1974).
- [329] T. A. Fulton, G. J. Dolan, *Observation of single-electron charging effects in small tunnel junctions*, Physical Review Letters **59**, 109 (1987).
- [330] K. K. Likharev, *Single-electron devices and their applications*, Proceedings of the IEEE **87**, 606 (1999).
- [331] H. Grabert, M. H. Devoret, *Single charge tunneling: Coulomb blockade phenomena in nanostructures* (Springer Science & Business Media, 2013).
- [332] B. Su, V. J. Goldman, J. E. Cunningham, *Observation of single-electron charging in double-barrier heterostructures*, Science **255**, 313 (1992).
- [333] O. E. Raichev, *Coulomb blockade of field emission from nanoscale conductors*, Physical Review B **73**, 195328 (2006).
- [334] S. M. Lyth, S. R. P. Silva, *Resonant behavior observed in electron field emission from acid functionalized multiwall carbon nanotubes*, Applied Physics Letters **94**, 123102 (2009).
- [335] В. Лобанов, Е. Шешин, *Периодические отклонения автоэмиссионного тока из углеродной нанотрубки от прямой Фаулера– Нордгейма*, Письма в ЖТФ **33**, 11 (2007).
- [336] L. D. Filip, M. Palumbo, J. David Carey, S. R. P. Silva, *Two-step electron tunneling from confined electronic states in a nanoparticle*, Physical Review B **79**, 245429 (2009).
- [337] M. H. Devoret, D. Esteve, C. Urbina, *Single-electron transfer in metallic nanostructures*, Nature **360**, 547 (1992).
- [338] D. V. Averin, A. N. Korotkov, K. K. Likharev, *Theory of single-electron charging of quantum-wells and dots*, Physical Review B **44**, 6199 (1991).
- [339] Y. V. Nazarov, Y. M. Blanter, *Quantum transport: introduction to nanoscience* (Cambridge university press, 2009).
- [340] R. V. Latham, E. Braun, *Electron optical observations of cathode protrusions formed during pre-breakdown conditioning*, Journal of Physics D **1**, 1731 (1968).
- [341] K. Nagaoka, H. Fujii, K. Matsuda, M. Komaki, Y. Murata, C. Oshima, T. Sakurai, *Field emission spectroscopy from field-enhanced diffusion-growth nano-tips*, Applied Surface Science **182**, 12 (2001).
- [342] J. Y. Huang, S. Chen, Z. F. Ren, G. Chen, M. S. Dresselhaus, *Real-time observation of tubule formation from amorphous carbon nanowires under high-bias Joule heating*, Nano Letters **6**, 1699 (2006).
- [343] L. Z. Zhao, Y. Cheng, Q. B. Zhang, M. S. Wang, *Seamless interconnections of sp(2)-bonded carbon nanostructures via the crystallization of a bridging amorphous carbon joint*, Materials Horizons **6**, 72 (2019).
- [344] S. Bhattacharyya, S. R. P. Silva, *Transport properties of low-dimensional amorphous carbon films*, Thin Solid Films **482** (2005).

- [345] G. D. J. Smit, S. Rogge, T. M. Klapwijk, *Scaling of nano-Schottky-diodes*, Applied Physics Letters **81** (2002).
- [346] R. McIntosh, S. J. Henley, S. R. P. Silva, S. Bhattacharyya, *Coherent quantum transport features in carbon superlattice structures*, Scientific Reports **6**, 35526 (2016).
- [347] M. Wang, L.-M. Peng, J. Wang, Q. Chen, *Electron field emission characteristics and field evaporation of a single carbon nanotube*, The Journal of Physical Chemistry B **109**, 110 (2005).
- [348] J. Oh, V. Meunier, H. Ham, R. J. Nemanich, *Single electron tunneling of nanoscale TiSi₂ islands on Si*, Journal of Applied Physics **92**, 3332 (2002).
- [349] M. E. Lin, R. P. Andres, R. Reifenberger, *Observation of the discrete electron-energy states of an individual nanometer-size supported gold cluster*, Physical Review Letters **67**, 477 (1991).
- [350] L. P. Kouwenhoven, D. G. Austing, S. Tarucha, *Few-electron quantum dots*, Reports on Progress in Physics **64**, 701 (2001).
- [351] A. T. Johnson, L. P. Kouwenhoven, W. Dejong, N. C. Vandervaart, C. Harmans, C. T. Foxon, *Zero-dimensional states and single electron charging in quantum dots*, Physical Review Letters **69**, 1592 (1992).
- [352] D. Lovall, M. Buss, E. Graugnard, R. P. Andres, R. Reifenberger, *Electron emission and structural characterization of a rope of single-walled carbon nanotubes*, Physical Review B **61**, 5683 (2000).
- [353] X. Zheng, G. H. Chen, Z. B. Li, S. Z. Deng, N. S. Xu, *Quantum-mechanical investigation of field-emission mechanism of a micrometer-long single-walled carbon nanotube*, Physical Review Letters **92**, 106803 (2004).
- [354] A. Maiti, J. Andzelm, N. Tanpipat, P. Von Allmen, *Effect of adsorbates on field emission from carbon nanotubes*, Physical Review Letters **87**, 155502 (2001).
- [355] S. Logothetidis, *Optical and electronic properties of amorphous carbon materials*, Diamond and Related Materials **12**, 141 (2003).
- [356] P. Radojkovic, M. Schwartzkopff, M. Enachescu, E. Stefanov, E. Hartmann, F. Koch, *Observation of Coulomb staircase and negative differential resistance at room temperature by scanning tunneling microscopy*, Journal of Vacuum Science & Technology B **14**, 1229 (1996).
- [357] R. P. Andres, T. Bein, M. Dorogi, S. Feng, J. I. Henderson, C. P. Kubiak, W. Mahoney, R. G. Osifchin, R. Reifenberger, *Coulomb staircase at room temperature in a self-assembled molecular nanostructure*, Science **272**, 1323 (1996).
- [358] C.-H. Cho, B.-H. Kim, S.-J. Park, *Room-temperature Coulomb blockade effect in silicon quantum dots in silicon nitride films*, Applied Physics Letters **89**, 013116 (2006).
- [359] C. Kim, H. S. Kim, H. Qin, R. H. Blick, *Coulomb-controlled single electron field emission via a freely suspended metallic island*, Nano Letters **10**, 615 (2010).
- [360] F. Wang, J. Y. Fang, S. L. Chang, S. Q. Qin, X. A. Zhang, H. Xu, *Room temperature Coulomb blockade mediated field emission via self-assembled gold nanoparticles*, Physics Letters A **381**, 476 (2017).
- [361] C. Athwal, R. Latham, *Switching and other nonlinear phenomena associated with prebreakdown electron emission currents*, Journal of Physics D: Applied Physics **17**, 1029 (1984).
- [362] H. Schmid, H. W. Fink, *Carbon nanotubes are coherent electron sources*, Applied Physics Letters **70**, 2679 (1997).
- [363] A. Mahe, F. D. Parmentier, E. Bocquillon, J. M. Berroir, D. C. Glattli, T. Kontos, B. Placais, G. Feve, A. Cavanna, Y. Jin, *Current correlations of an on-demand single-electron emitter*, Physical Review B **82**, 201309 (2010).

- [364] H. W. Kim, N. A. Vinokurov, I. H. Baek, K. Y. Oang, M. H. Kim, Y. C. Kim, K. H. Jang, K. Lee, S. H. Park, S. Park, J. Shin, J. Kim, F. Rotermund, S. Cho, T. Feurer, Y. U. Jeong, *Towards jitter-free ultrafast electron diffraction technology*, *Nature Photonics* **14**, 245 (2020).
- [365] K. E. Priebe, C. Rathje, S. V. Yalunin, T. Hohage, A. Feist, S. Schaer, C. Ropers, *Attosecond electron pulse trains and quantum state reconstruction in ultrafast transmission electron microscopy*, *Nature Photonics* **11**, 793 (2017).
- [366] H. Kiesel, A. Renz, F. Hasselbach, *Observation of Hanbury Brown-Twiss anticorrelations for free electrons*, *Nature* **418**, 392 (2002).
- [367] J. N. Longchamp, S. Rauschenbach, S. Abb, C. Escher, T. Latychevskaia, K. Kern, H. W. Fink, *Imaging proteins at the single-molecule level*, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **114**, 1474 (2017).
- [368] L. Vicarelli, V. Migunov, S. K. Malladi, H. W. Zandbergen, R. E. Dunin-Borkowski, *Single electron precision in the measurement of charge distributions on electrically biased graphene nanotips using electron holography*, *Nano Letters* **19**, 4091 (2019).
- [369] R. C. Ashoori, H. L. Stormer, J. S. Weiner, L. N. Pfeiffer, S. J. Pearton, K. W. Baldwin, K. W. West, *Single-electron capacitance spectroscopy of discrete quantum levels*, *Physical Review Letters* **68**, 3088 (1992).
- [370] P. L. McEuen, E. B. Foxman, U. Meirav, M. A. Kastner, Y. Meir, N. S. Wingreen, S. J. Wind, *Transport spectroscopy of a Coulomb island in the quantum Hall regime*, *Physical Review Letters* **66**, 1926 (1991).
- [371] C. Wagner, M. F. B. Green, P. Leinen, T. Deilmann, P. Kruger, M. Rohlfing, R. Temirov, F. S. Tautz, *Scanning quantum dot microscopy*, *Physical Review Letters* **115**, 026101 (2015).
- [372] 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).
- [373] A. Musatov, N. Kiselev, D. Zakharov, E. Kukovitskii, A. Zhbanov, K. Izrael'yants, E. Chirkova, *Field electron emission from nanotube carbon layers grown by CVD process*, *Applied Surface Science* **183**, 111 (2001).
- [374] O. Glukhova, A. Zhbanov, I. Torgashov, N. Sinitsyn, G. Torgashov, *Ponderomotive forces effect on the field emission of carbon nanotube films*, *Applied Surface Science* **215**, 149 (2003).
- [375] Z. Wang, P. Poncharal, W. De Heer, *Measuring physical and mechanical properties of individual carbon nanotubes by in situ TEM*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **61**, 1025 (2000).
- [376] A. A. Kuznetsov, S. B. Lee, M. Zhang, R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, *Electron field emission from transparent multiwalled carbon nanotube sheets for inverted field emission displays*, *Carbon* **48**, 41 (2010).
- [377] Z. Xu, X. Bai, E. Wang, Z. L. Wang, *Dynamic in situ field emission of a nanotube at electromechanical resonance*, *Journal of Physics: Condensed Matter* **17**, L507 (2005).
- [378] Y. Saito, K. Seko, J.-i. Kinoshita, *Dynamic behavior of carbon nanotube field emitters observed by in situ transmission electron microscopy*, *Diamond and Related Materials* **14**, 1843 (2005).
- [379] А. Л. Мусатов, К. Р. Израэльянц, Е. В. Благов, *Автоэлектронная эмиссия из углеродных нанотрубок в присутствии слабого высокочастотного электрического поля*, *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики* **99**, 250 (2014).
- [380] S. Purcell, P. Vincent, C. Journet, V. T. Binh, *Tuning of nanotube mechanical resonances by electric field pulling*, *Physical Review Letters* **89**, 276103 (2002).
- [381] R. Gao, Z. Pan, Z. L. Wang, *Work function at the tips of multiwalled carbon nanotubes*, *Applied Physics Letters* **78**, 1757 (2001).

- [382] T. Barois, S. Perisanu, P. Vincent, S. T. Purcell, A. Ayari, *Role of fluctuations and nonlinearities on field emission nanomechanical self-oscillators*, Physical Review B **88**, 195428 (2013).
- [383] A. Ayari, P. Vincent, S. Perisanu, M. Choueib, V. Gouttenoire, M. Bechelany, D. Cornu, S. T. Purcell, *Self-oscillations in field emission nanowire mechanical resonators: A nanometric dc–ac conversion*, Nano Letters **7**, 2252 (2007).
- [384] J. A. Weldon, B. Aleman, A. Sussman, W. Gannett, A. K. Zettl, *Sustained mechanical self-oscillations in carbon nanotubes*, Nano Letters **10**, 1728 (2010).
- [385] S. P. Koenig, N. G. Boddeti, M. L. Dunn, J. S. Bunch, *Ultrastrong adhesion of graphene membranes*, Nature Nanotechnology **6**, 543 (2011).
- [386] D. V. Gorodetskiy, S. N. Shevchenko, A. V. Gusel'nikov, A. V. Okotrub, *A Memristive Model for Graphene Emitters: Hysteresis and Self-Crossing*, Physica Status Solidi (b) **257**, 2000020 (2020).
- [387] Y. Wei, C. Xie, K. A. Dean, B. F. Coll, *Stability of carbon nanotubes under electric field studied by scanning electron microscopy*, Applied Physics Letters **79**, 4527 (2001).
- [388] Г. С. Горелик, *Колебания и волны. Введение в акустику, радиофизику и оптику*. (М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007).
- [389] A. Siria, T. Barois, K. Vilella, S. Perisanu, A. Ayari, D. Guillot, S. T. Purcell, P. Poncharal, *Electron fluctuation induced resonance broadening in nano electromechanical systems: the origin of shear force in vacuum*, Nano Letters **12**, 3551 (2012).
- [390] M. Imboden, P. Mohanty, *Dissipation in nanoelectromechanical systems*, Physics reports **534**, 89 (2014).
- [391] S. Perisanu, V. Gouttenoire, P. Vincent, A. Ayari, M. Choueib, M. Bechelany, D. Cornu, S. Purcell, *Mechanical properties of SiC nanowires determined by scanning electron and field emission microscopies*, Physical Review B **77**, 165434 (2008).
- [392] N. Sepulveda, D. Aslam, J. P. Sullivan, *Polycrystalline diamond MEMS resonator technology for sensor applications*, Diamond and Related Materials **15**, 398 (2006).
- [393] A. F. Bower, *Applied mechanics of solids* (CRC press, 2009).
- [394] C. A. Klein, G. F. Cardinale, *Young's modulus and Poisson's ratio of CVD diamond*, Diamond and Related Materials **2**, 918 (1993).
- [395] X. Shen, K. Wu, H. Sun, L. Sang, Z. Huang, M. Imura, Y. Koide, S. Koizumi, M. Liao, *Temperature dependence of Young's modulus of single-crystal diamond determined by dynamic resonance*, Diamond and Related Materials **116**, 108403 (2021).
- [396] P. Vincent, S. Perisanu, A. Ayari, M. Choueib, V. Gouttenoire, M. Bechelany, A. Brioude, D. Cornu, S. Purcell, *Driving self-sustained vibrations of nanowires with a constant electron beam*, Physical Review B **76**, 085435 (2007).
- [397] B. Hauer, C. Doolin, K. Beach, J. Davis, *A general procedure for thermomechanical calibration of nano/micro-mechanical resonators*, Annals of Physics **339**, 181 (2013).
- [398] T. Natsuki, *Carbon nanotube-based nanomechanical sensor: Theoretical analysis of mechanical and vibrational properties*, Electronics **6**, 56 (2017).
- [399] J.-X. Shi, X.-W. Lei, T. Natsuki, *Review on carbon nanomaterials-based nano-mass and nano-force sensors by theoretical analysis of vibration behavior*, Sensors **21**, 1907 (2021).