

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Полевая эмиссия из углеродных наноструктур:
модели и эксперимент

Е.Д. Эйдельман, А.В. Архипов

Приведено описание моделей полевой (холодной, автоэлектронной) эмиссии из углеродных наноструктур различных видов (кроме графена). Результаты экспериментов сравниваются с объяснениями и предсказаниями этих моделей.

Ключевые слова: углеродные наноструктуры, свойства полевой эмиссии, модели полевой эмиссии, порог эмиссии, эмиттеры, катоды для эмиссионных приборов

PACS numbers: 71.38.Ht, 73.63. – b, 79.70. + q

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2019.06.038576>

Содержание

1. Введение. Закон Фаулера – Нордгейма (693).
 2. Особенности полевой эмиссии из углеродных наноструктур (695).
2.1. Эмиссионные центры. 2.2. Связь эмиссионных свойств с составом и структурой материала. 2.3. Ток эмиссии и работа выхода из углеродных наноструктур. 2.4. Динамика эмиссионных процессов: корреляции и гистерезис. 2.5. Распределение эмитированных электронов по энергии.
 3. Модели полевой эмиссии из материалов с углеродными наноструктурами (700).
3.1. Модель концентрации поля: модель с β -фактором. 3.2. Эмиссия электронов из алмазоподобной плёнки. 3.3. Влияние полей, связанных с неоднородностью эмиттера. 3.4. Размерные эффекты: поверхностные уровни и резонансное туннелирование.
 4. Новые модели полевой эмиссии из материалов с углеродными наноструктурами (706).
4.1. Рыхлые материалы: лестничная модель. 4.2. Влияние межэлектродного пространства: модель оптимального вакуума. 4.3. Влияние термоэлектрического поля на эмиссию из углеродных наноструктур.
 5. Заключение и выводы (711).
- Список литературы (713).

1. Введение. Закон Фаулера – Нордгейма

Несмотря на то что катоды — эмиттеры для термоэлектронной эмиссии — пока ещё сохраняют доминирующие позиции в вакуумной электронике, общепризнано, что эмиттеры — холодные катоды для полевой

(холодной, автоэлектронной) эмиссии могут иметь ряд принципиальных преимуществ, например, более высокую эффективность и малое время включения. Недостатками холодных катодов традиционно считаются сложность получения больших эмиссионных токов и недостаточная долговечность в условиях технического вакуума. Основной массив экспериментальных данных по полевой эмиссии в общем случае и по полевой (холодной, автоэлектронной) эмиссии из углеродных наноструктур (CNS) состоит из вольт-амперных характеристик, измеренных в различных условиях. Обычно определяют пороговое электрическое поле E_t — усреднённое по полевому зазору значение напряжённости электрического поля, соответствующее появлению минимального эмиссионного тока, как правило, порядка 1 нА.

Непосредственно на опыте измеряют протекающий в цепи ток I в зависимости от приложенного к промежутку анод–катод напряжения U . Принято считать, что эта зависимость может быть описана законом Фаулера–Нордгейма (FN) [1]:

$$j = A \frac{E^2}{\varphi} \exp \left(- \frac{B\varphi^{3/2}}{E} \right). \quad (1)$$

Приведённое уравнение связывает между собой плотность эмиссионного тока j и напряжённость внешнего электрического поля E ; φ — работа выхода электрона из материала катода. Остальные входящие в уравнение FN величины выражаются через универсальные константы:

$$A = \frac{e^3}{16\pi^2\hbar} \cong 2,6 \times 10^{-24} \text{ [Кл Ом}^{-1}\text{]}, \quad (2)$$

$$B = \frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m}}{\hbar e} \cong 1,1 \times 10^{38} \text{ [Дж}^{-1/2} \text{ Кл}^{-1} \text{ м}^{-1}\text{]}.$$

Здесь e и m — заряд и масса электрона соответственно, $\hbar$ — постоянная Планка. При очень больших значениях напряжённости поля в определение A и B включаются также функциональные сомножители [2], но для усло-

Е.Д. Эйдельман^{(1,2,*), А.В. Архипов⁽²⁾}

⁽¹⁾ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
ул. Политехническая 26, 194021 Санкт-Петербург,
Российская Федерация

⁽²⁾ Санкт-Петербургский политехнический университет
Петра Великого, ул. Политехническая 29, 195251 Санкт-Петербург,
Российская Федерация

E-mail: ^(*) Eidelman@mail.ioffe.ru

Статья поступила 16 апреля 2019 г.,
после доработки 31 мая 2019 г.

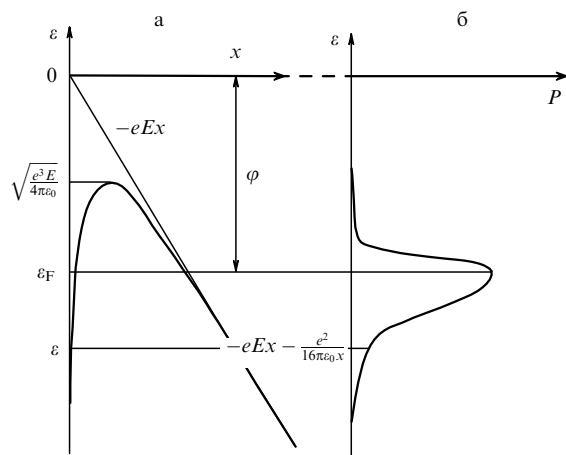


Рис. 1. Характерная энергетическая диаграмма (а) и расчётное распределение эмитированных электронов по энергиям $P(\varepsilon)$ (б) для металла при приложении внешнего поля E . Эмитирующая поверхность ($x = 0$) отделяет металл ($x < 0$) от вакуума ($x > 0$). Форма поверхностного барьера для электрона (заряд e) определяется вкладом внешнего поля eEx и потенциалом сил зеркального изображения $e^2/(16\pi\epsilon_0 x)$ (ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума). Показаны: ε_F — энергия Ферми, φ — работа выхода, $\sqrt{e^3 E/(4\pi\epsilon_0)}$ — энергия вершины барьера, малая по сравнению с ε_F фактически для всех реальных значений напряжённости поля.

вий экспериментов с CNS их учёт не является необходимым.

При выводе уравнения FN используется одномерное приближение, т.е. вакуумная граница эмиттера считается плоской, а электрическое поле E — однородным. Ток полевой эмиссии определяется интегрированием вкладов электронов, имеющих в объёме эмиттера различные значения энергии ε :

$$I(E) = \frac{e}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} n(\varepsilon) D(\varepsilon, E) d\varepsilon. \quad (3)$$

Здесь $n(\varepsilon)$ — энергетическая плотность заполненных электронных состояний, задаваемая функцией Ферми, $D(\varepsilon, E)$ — коэффициент прозрачности поверхностного барьера для электронов с энергией ε . В пионерской работе [1] поверхностный барьер имел остроугольную форму с потенциалом eEx . В [3, гл. 6] учтён вклад потенциала сил зеркального изображения $e^2/(16\pi\epsilon_0 x)$ (рис. 1а). Расчёт проводится для температуры $T = 0$. Уравнение Шрёдингера в этом случае записывается как

$$\begin{aligned} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [\varepsilon - (-w)] \psi &= 0, & x < 0, \\ \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left[\varepsilon - \left(-eEx - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x} \right) \right] \psi &= 0, & x > 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Величина энергии w , соответствующая дну заполненной зоны, также обсуждается в [3]. Использование вышеописанных приближений и процедур и приводит к эмиссионной зависимости в виде (1).

Справедливость закона FN для металлических катодов макроскопических размеров многократно подтверждалась экспериментально [3, гл. 2]. В то же время для эмиттеров других видов (например, полупроводящих [2,

4, 5]) могут наблюдаться более или менее значительные отклонения эмиссионных характеристик от закона FN, связанные с особенностями их электронных свойств, в частности, с видом функции плотности состояний $n(\varepsilon)$. Дополнительные особенности появляются при рассмотрении случая эмиссии из острий с характерными размерами порядка единиц нанометров. Если радиус острия сопоставим с толщиной рассматриваемого в задаче о туннелировании поверхностного барьера, то определение напряжённости электрического поля, в отличие от одномерного случая, теряет однозначность.

Ситуация существенно изменилась после открытия углеродных нанотрубок (CNT) и их способности к полевой эмиссии при сравнительно низком приложенном напряжении [6, 7]. Для сходных с CNT углеродных волокон такая способность была обнаружена даже несколько раньше [8, 9].

Следующим шагом в том же направлении видится переход к полностью или почти полностью планарной системе, которая за счёт увеличения площади эмитирующего участка могла бы обладать ещё более высокой тепловой и механической стабильностью, а также устойчивостью к распылению из-за ионной бомбардировки. Однако переход к планарной структуре неизбежно сопряжён с уменьшением коэффициента усиления приложенного извне электрического поля, что ставит вопрос о принципиальной возможности "низковольтной" полевой эмиссии (полевой эмиссии с низким пороговым напряжением) в такой системе.

Тем не менее уже на протяжении нескольких десятилетий известны многочисленные примеры [10–23] материалов и структур, демонстрирующих способность к эмиссии с низким пороговым напряжением при относительно гладкой эмитирующей поверхности, не содержащей, по крайней мере на первый взгляд, элементов с высоким аспектным отношением — отношением длины к ширине. Для общего обозначения таких материалов будем использовать термин "углеродные наноструктуры". Отдельным материалом является графен, который далее не рассматривается.

Большинство CNS являются чисто углеродными либо содержат в своём составе значительное количество углерода. Типичной особенностью таких материалов является наличие в их структуре наноразмерных областей — зёрен с резко различающимися электрическими и теплофизическими свойствами, характерными для двух основных аллотропных форм углерода. Графитоподобные области содержат углерод преимущественно в состоянии sp^2 -гибридизации и, подобно графиту, обладают значительной электро- и теплопроводностью при сравнительно низкой удельной теплоёмкости. Алмазоподобные (DLC — diamond like carbon) области, как аморфные, так и состоящие из кристаллитов, составлены атомами углерода в sp^3 -состоянии. Они, подобно алмазу, имеют электронную структуру широкозонного полупроводника или диэлектрика, низкую электропроводность, но весьма высокую теплоёмкость.

В предлагаемом обзоре сопоставляются достоинства и недостатки различных моделей механизма полевой эмиссии электронов из CNS, как традиционных, так и новых. Статья организована следующим образом.

В разделе 2 приводится описание экспериментально наблюдаемых особенностей эмиссии из CNS-материалов.

В разделах 3 и 4 анализируются основные теоретические модели, предложенные к настоящему времени, как традиционные, широко распространённые (раздел 3), так и выдвинутые недавно и пока не получившие всеобщего признания (раздел 4). Проводится оценка соответствия всех моделей экспериментальным данным. Основное внимание уделено именно новым, нетрадиционным моделям.

Исключены из рассмотрения модели, в которых для согласования теории и эксперимента требуется введение подгоночных параметров, не имеющих понятного физического смысла.

Выводы по итогам рассмотрения представлены в заключительном разделе 5, где приведена итоговая таблица, показывающая соответствие экспериментальных данных и возможности их объяснения в каждой конкретной модели.

2. Особенности полевой эмиссии из углеродных наноструктур

2.1. Эмиссионные центры

Одно из важных обстоятельств, которое следует учитывать при построении любой модели эмиссии электронов из CNS, состоит в пространственной неоднородности CNS-материалов. Результаты многих экспериментальных исследований (например, [10, 14, 24–26]) свидетельствуют о том, что выход электронов в вакуум происходит не со всей поверхности катода-эмиттера, а из отдельных малых областей, содержащих углерод в состоянии sp^2 -гибридизации. Такую малую область, из которой, собственно, и происходит выход электронов — эмиссия, — называют эмиссионным центром (ЕС).

Необходимость присутствия sp^2 -углерода в ЕС CNS представляется очевидной: транспорт электронов к эмиттирующему участку может осуществляться лишь через области с ненулевой электропроводностью.

Одно из убедительных экспериментальных доказательств малости ЕС приводится в статье [27]. Там были сопоставлены эмиссионные свойства катода из кремниевых острий, покрытых состоящими из кристаллитов плёнками DLC различной толщины h , варьировавшейся в диапазоне от 0,1 до 2,4 мкм. Статические характеристики эмиссии определялись при протекании небольшого эмиссионного тока (не более 10^{-5} А) с исследуемого катода на анод со сглаженной поверхностью, располагавшийся на небольшом расстоянии (50–200 мкм) от характеризуемого острия. Отметим, что CNS-плёнки всегда содержат как области с sp^3 -гибридизацией атомов углерода (в наноалмазных и алмазоподобных плёнках такие области преобладают), так и графитоподобные области с sp^2 -гибридизацией. Для чисто кремниевых острий пороговая величина напряжённости поля — отношение приложенного напряжения к ширине вакуумного зазора между катодом и анодом, при которой появлялся эмиссионный ток, — оказалась значительно более высокой, чем для таких же острий, покрытых DLC-плёнкой. Это позволило связать повышенную эмиссионную активность последних именно с присутствием покрытия. При этом для острий с покрытием величина порогового поля практически не зависела от толщины покрытия. Анализ эмиссионных характеристик показывает, что эмиссионный ток ограничивается омическим

сопротивлением R самой углеродной плёнки. Зависимость этой величины от толщины покрытия h оказалась прямо пропорциональной: $R/h \cong \text{const}$. Эти факты позволяют сделать выводы о структуре эмиссионного центра.

Пропорциональную зависимость легко объяснить, если считать, что при любой толщине покрытия эмиссия происходит из одинакового количества локальных центров на его поверхности — возможно, из единственного центра. В этом случае ограничивающее эмиссионный ток электрическое сопротивление действительно окажется прямо пропорциональным длине h канала, проводящего ток сквозь покрытие. Можно [27] отождествлять такие токовые каналы с проводящими sp^2 -границами между алмазоподобными областями наноструктурированной плёнки.

Отсутствие зависимости величины порогового поля от площади поверхности эмиттера свидетельствует в пользу того, что размеры ЕС d малы ($d \ll h$) и локальное усиление поля (см. далее раздел 3.1.1) в его окрестности определяется именно собственным размером d . Поскольку наименьшее значение толщины покрытия в описываемых экспериментах составляло $h = 0,1$ мкм, следует сделать вывод, что размер ЕС не превышает нескольких десятков нанометров.

Этот вывод подтверждается для многих других видов CNS данными прямых микроскопических наблюдений, представленными, например, в работах [13, 14, 28–31] для структурированных CNS-плёнок с различным соотношением фаз sp^2/sp^3 . В [13, 14, 29, 30] пространственные распределения эмиссионного тока измеряли с помощью модифицированного или стандартного туннельного микроскопа. В [28–31] эмиссионные распределения с меньшим пространственным разрешением получали, направляя эмитированные электроны на люминесцентный экран и наблюдая оптические микроизображения.

Таким образом, существование эмиссионных центров и концентрацию эмиссионного тока в ЕС — малых участках вакуумной границы, отличающихся по свойствам от остальной поверхности, — можно считать первым из экспериментальных фактов, которые необходимо учитывать при формулировании и оценке моделей эмиссии для CNS рассматриваемого типа.

2.2. Связь эмиссионных свойств с составом и структурой материала

Встаёт вопрос о существовании оптимального соотношения количеств sp^2 - и sp^3 -углерода, однако доля sp^2 -фазы, называемая разными авторами оптимальной, варьируется в широком диапазоне: указываются значения 5 % [32], 17 % [33], 23 % [13], $1/3$ [34] и т.д. Вместе с тем известно, что хорошие эмиссионные свойства могут быть присущи и материалам с практически стопроцентным содержанием sp^2 . Подтверждением могут служить результаты [11, 25, 31, 35–41], полученные с плёнками из графитоподобных наноразмерных областей, для которых порог эмиссии наблюдался при полях порядка нескольких единиц В мкм $^{-1}$.

В большинстве этих экспериментов применялись стандартные методы определения токовых эмиссионных зависимостей в статическом электрическом поле, что делает возможным количественное сопоставление результатов. Использовались катоды из CNS с плоской поверхностью и площадью от нескольких мм 2 до см 2 .

Электрическое поле создавалось в зазоре шириной от единицы до сотен микрометров, что позволяло использовать относительно небольшие электрические напряжения. Анод применялся как плоский и расположенный параллельно катоду, так и цилиндрический с плоским или скруглённым торцом. Площадь анода выбирали меньшей, чем площадь CNS, что позволяло избежать неконтролируемого усиления поля острыми углами катода. Поскольку величина коэффициента усиления поля отдельными элементами CNS неизвестна, при оценке эмиссионной способности CNS использовались значения средней напряжённости поля между анодом и катодом.

Определение условий, при которых графитоподобные CNS-плёнки с гладкой вакуумной границей могут обладать способностью к эмиссии электронов с низким порогом возникновения, являлось целью экспериментов, (см., например, [42–45]), в которых использовались плёнки малой эффективной толщины (1–2 нм), что позволило подробно исследовать их структуру поверхностно-чувствительными методами. Установлено, что эмиссия в полях с напряжённостью от долей до единиц В мкм^{–1} возможна только для несплошных покрытий, составленных из отдельных наноразмерных островков sp²-углерода, не имеющих омического контакта друг с другом и с подложкой. Эти островки подобны тем sp²-кластерам, с которыми ассоциируют эмиссионные центры DLC-плёнок (см. далее раздел 4.3.3).

Сходные кластеры являются одним из структурных элементов многих углеродных наноматериалов, проявляющих способность к эмиссии в слабых полях, или могут присутствовать там в качестве примеси. Среди них — нанокластерные алмазографитные плёнки [30, 46–50] и композиты [13, 33, 51–54], детонационные наноалмазы [19, 55] и продукты их графитизации [48, 52], различные виды нанопористого углерода [56–58] и композитные структуры с высокой концентрацией границ между sp²- и sp³-углеродом и вакуумом (например, структуры из углеродных волокон или CNT и наноалмазов [59–61]).

В целом, обусловленность высокой эмиссионной способности углеродных материалов их гетерогенностью, "рыхлостью", высокой концентрацией границ, разделяющих области с контрастными физическими свойствами, можно считать следующим экспериментальным фактом, признаваемым большинством исследователей. В качестве менее надёжного и универсального экспериментального наблюдения можно выделить положение о том, что необходимым структурным элементом центра низковольтной эмиссии является изолированная область с преобладанием sp²-углерода.

2.3. Ток эмиссии и работа выхода из углеродных наноструктур

Примем, что формула FN (1) справедлива для каждого эмиссионного центра CNS в отдельности, так что $j = j_c$ — это плотность тока, создаваемая одним ЕС площадью S_c . В опыте измеряется ток множества ЕС, число которых на поверхности площади S обозначим как N_c . Тогда общий ток запишется как

$$I = jS = N_c j_c S_c. \quad (5)$$

Конечно, формула (5) верна только для одинаковых областей, являющихся источниками эмиссии. На самом

деле экспоненциальная зависимость тока эмиссии от конкретного состава и геометрических особенностей эмитирующего участка приводит к разбросу значений тока эмиссии из различных участков на порядки. Поэтому соотношение (5) есть результат некоторого усреднения. Такое усреднение, впрочем, не влияет на дальнейшее рассмотрение.

При анализе экспериментальных данных удобно пользоваться соотношением для средней плотности тока, получаемым комбинированием уравнений (5) и (1) [32]:

$$j = AN_c \frac{S_c}{S} \frac{E^2}{\varphi} \exp\left(-\frac{B\varphi^{3/2}}{E}\right). \quad (6)$$

Именно формула (6) обычно, часто неявно, применяется для описания эмиссии из CNS. Использование такого закона, очевидно, предполагает, что напряжённость поля E около каждого ЕС одинакова, хотя в реальном эксперименте это предположение может не выполняться. Результаты прямого измерения и сопоставление зависимостей тока для отдельных ЕС приведены в [62, 63].

Часто при представлении экспериментальных данных в (6) вместо напряжённости поля E используют величину приложенного напряжения U , а связывающий их коэффициент считают включённым в A и B . Конечно, при этом A и B перестают быть универсальными постоянными, да и, строго говоря, постоянными вообще.

Именно неопределённость используемого в количественном описании значения напряжённости поля E позволяет получать хорошее согласие с опытом путём замены определяемых соотношениями (2) универсальных мировых постоянных A и B на многочлены по E и введением, таким образом, необходимого числа подгонных параметров. Для получения качественных, физически прозрачных результатов такой подход едва ли применим.

Далее формула (6) будет рассматриваться как закон, характеризующий совокупность некоторых усреднённых ЕС. Её можно переписать в виде

$$\ln\left(\frac{j}{E^2}\right) = \ln\left(\frac{A}{\varphi}\right) + \Gamma - \frac{B\varphi^{3/2}}{E}. \quad (7)$$

Здесь $\Gamma = \ln(N_c S_c / S)$. Зависимость $y(x)$, где $y = \ln(j/E^2)$, $x = 1/E$ (т.е. зависимость $\ln(j/E^2)$ от $1/E$) принято называть эмиссионной характеристикой в координатах FN. Нетрудно видеть, что соотношение (7) задаёт прямую линию $y(x) = y_0 - bx$, тангенс угла наклона которой $b = B\varphi^{3/2}$, а координата пересечения с вертикальной осью $y_0 = \ln(A/\varphi) + \Gamma$.

Параметр Γ связан с плохо определяемыми на опыте величинами: числом ЕС (N_c) и площадью одного ЕС (S_c) [32], поэтому он редко используется при анализе относящихся к CNS экспериментальных данных. Впрочем, такого рода попытки описаны, например, в [64, 65]. Коэффициент b определён лучше, и наклон эмиссионной характеристики в координатах FN используется практически всеми исследователями для определения "эффективной" величины работы выхода $\varphi = \varphi_c$ по измеренным зависимостям тока. Этому способствует и то, что получаемые в эксперименте кривые $j(U)$ зачастую действительно приблизительно линейны в координатах FN — по

крайней мере, для некоторых интервалов величин приложенных напряжений.

Главной особенностью и проблемой применения такого подхода к случаю CNS рассматриваемых видов является разительное отличие эффективной работы выхода, определяемой по эмиссионным характеристикам, от её же значений, получаемых иными методами.

Примером одного из ранних исследований, в котором определялись обе эти величины, может служить работа [10], где изучались эмиссионные свойства азотсодержащих DLC-плёнок с гладкой поверхностью. Величина ϕ_c , определённая по виду характеристик полевой эмиссии в предположении отсутствия локального усиления приложенного поля (см. далее раздел 3.1), составила 0,12–0,16 эВ. Для измерения работы выхода независимым методом измерялось распределение электронов по энергии (FEED) при облучении образца лазером и одновременно отборе токов фотоэлектрической и полевой эмиссии. Один из двух наблюдавшихся пиков распределения FEED был образован электронами, туннелировавшими через поверхностный барьер с энергиями вблизи уровня Ферми. Второй пик был образован фотоэлектронами, выходившими в вакуум "поверх" поверхностного барьера. Их минимальная энергия соответствовала положению его вершины. Разность этих двух величин (уровня Ферми и уровня вакуума) и определяет "истинную" величину работы выхода DLC, оценённую авторами [10] как 4,9 эВ. Аналогичные величины "фотоэлектронной" работы выхода ϕ были получены тем же методом для алмазных плёнок ($\phi \approx 6$ эВ [26]) и для нанокристаллического графита ($\phi \approx 4,0$ –4,2 эВ [66]).

Другим методом, применявшимся для независимого измерения работы выхода углеродных эмиттеров, был метод контактной разности потенциалов, позволяющий при использовании атомно-силового микроскопа определять локальные значения потенциала поверхности. Было получено значение $\phi \approx 4,7$ эВ. В [67] для образцов аморфной DLC-плёнки с разной степенью легирования азотом этот же метод дал $\phi \approx 4,9$ эВ. В [44, 45] одинаковое значение "истинной" работы выхода $\phi \approx 4,7$ эВ островковых плёнок графитоподобного углерода было получено фотоэлектрическим методом и методом контактной разности потенциалов соответственно. Во всех перечисленных случаях наблюдалась способность к полевой эмиссии с низким порогом, и углы наклона характеристик FN соответствовали значениям ϕ_c меньше или порядка 0,1 эВ.

Существенное (в десятки и сотни раз!) отличие "эффективной" работы выхода, определяющей вид характеристик полевой эмиссии для многих видов CNS, от значений работы выхода 4–5 эВ, типичных для углерода и получавшихся при измерениях всеми альтернативными методами, представляет собой один из экспериментальных фактов, требующих объяснения в рамках любых предлагаемых моделей полевой эмиссии из CNS.

2.4. Динамика эмиссионных процессов: корреляции и гистерезис

Явления, рассмотренные в разделах 2.1–2.3, традиционно наблюдаются при исследованиях полевой эмиссии и всегда учитываются при построении моделей. Динамика эмиссионных процессов — корреляции и гистерезис эмиссионных токов — лишь недавно привлекла внимание исследователей (см. [68–73]). Эти

явления могут существенным образом влиять на выбор адекватной модели эмиссии в CNS. Поэтому корреляции и гистерезис эмиссионных токов будут рассмотрены несколько подробнее, чем работа выхода, связь эмиссионных свойств с составом и структурой материала и существование ЕС. Будет показано, как из экспериментально полученных данных выявить особенности, важные для построения модели эмиссии из CNS.

Известно, что ток углеродных катодов-эмиттеров зачастую не вполне стабилен — его величина может скачкообразно изменяться при поддержании постоянного напряжения между катодом и анодом. Регулярно наблюдаются "мерцания", соответствующие включению и выключению отдельных эмиттирующих участков [31]. Методика статистической обработки временных зависимостей токов полевой эмиссии обсуждается в статье [68] и цитируемых там источниках. Работы [69–71] содержат примеры практического использования таких данных. Авторами этих работ был проведён корреляционный анализ осциллограмм эмиссионных токов с ограниченных участков поверхности фуллеренсодержащего [69] и нанопористого [70, 71] углерода, измеренных в постоянном электрическом поле. Анализ продемонстрировал неслучайный характер токовых флуктуаций, их связь с полями внутри CNS-катода.

В [71], помимо корреляции флуктуаций эмиссионных токов с одного и того же участка, изучалась и взаимная корреляция токов с различных участков поверхности катода на основе нанопористого углерода. Было показано, что соответствующие мерцания эмиссионной картины скачки токов происходят не одновременно и не мгновенно: процесс распространяется по поверхности катода с достаточно низкой скоростью, порядка нескольких десятков или сотен м с⁻¹. Этот результат расходится с представлением о полевой эмиссии как о безынерционном процессе.

В работах [72, 73] был реализован более прямой подход к изучению динамики эмиссионных процессов для нанопористых катодов. Регистрировались временные зависимости эмиссионного тока при приложении импульсов напряжения к планарному полемому зазору, отделявшему анод от макроскопически плоской поверхности образца CNS. Основная экспериментальная проблема состояла в разделении ёмкостной (наведённой) и электронной составляющих измеряемого тока. Эта проблема была успешно решена за счёт использования специально разработанных конструкции прибора и методики измерений [71]. Несмотря на весьма большую длительность использовавшихся импульсов напряжения (от нескольких единиц до сотен микросекунд), для двух из исследованных материалов — нанопористого углерода [71–75] и плёнок многослойных фуллероидов [71–74] — наблюдался значительный гистерезис эмиссионных характеристик, выражавшийся в увеличении эмиссионной способности в течение импульса (рис. 2а). В результате обратная ветвь токовой кривой, измеряемая при спаде поля, при построении в координатах FN располагалась выше и имела меньший наклон, чем прямая ветвь (рис. 2в). Корректность проведённых измерений подтверждается тем, что для других видов катодов, в частности для CNT-катода [71], гистерезиса не наблюдалось.

Традиционно [40, 76–78] гистерезис эмиссионных токов объясняют нагревом эмиттера, удалением с по-

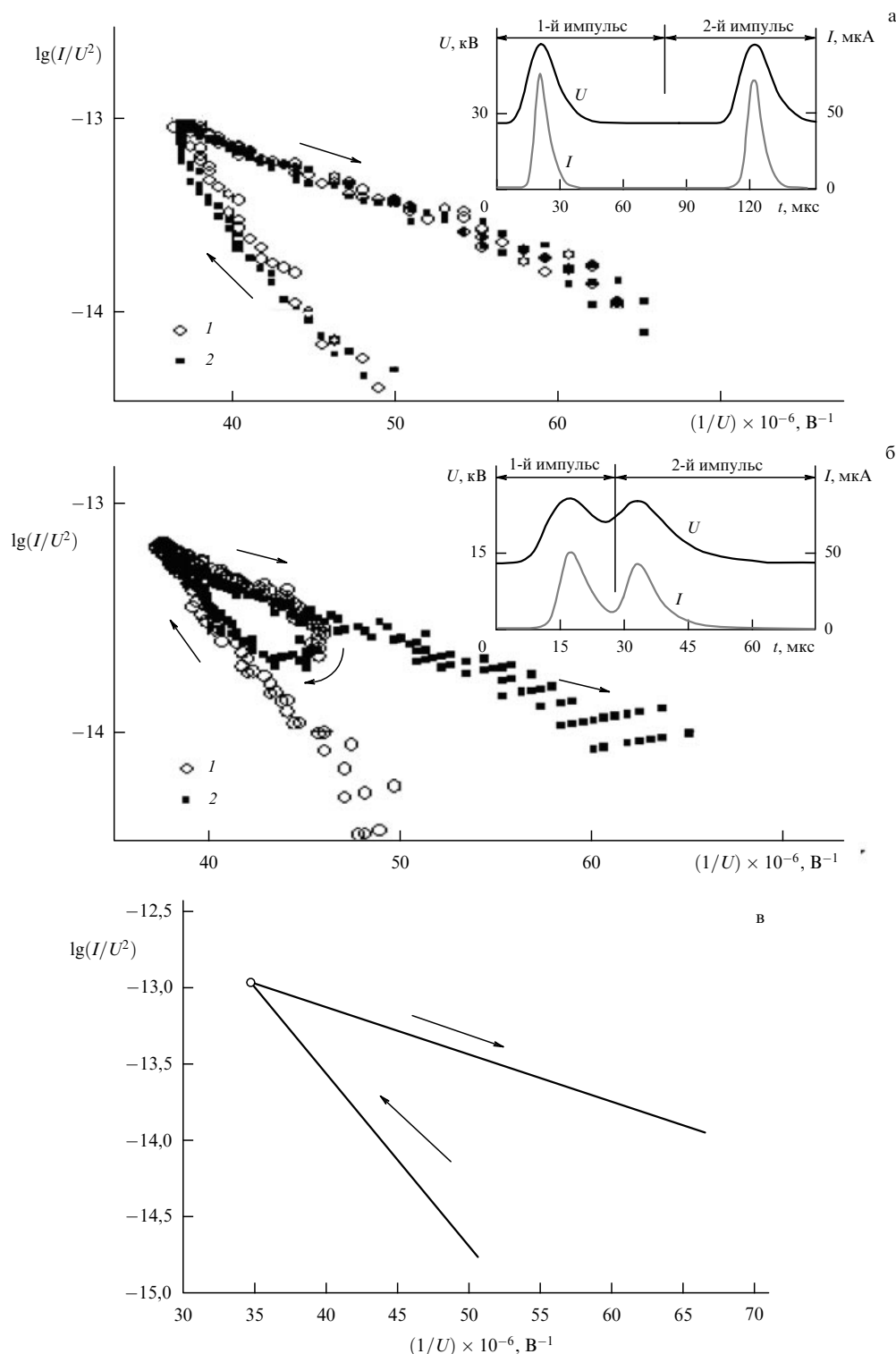


Рис. 2. Гистерезис эмиссионных характеристик образца нанопористого углерода, измеренных с использованием двойных импульсов напряжения [71, 72]. Временная задержка между импульсами: (а) 100 мкс, (б) 20 мкс (меньше длительности импульса). (в) Качественная картина гистерезиса. Типичные "прямые" FN при приложении импульсного внешнего напряжения, построенные путём аппроксимации результатов измерений после статистической обработки данных, приведённых на рис. б. Стрелки показывают направления возрастания и спада напряжения в импульсе.

верхности адсорбированных слоёв или структурной перестройкой эмитирующих участков. Описанные в работах [71–75] исследования эволюции вида зависимостей тока от параметров и формы импульса поля (рис. 3а) выявили закономерности, не объясняемые перечисленными выше

факторами (рис. 3б). Эксперименты со сдвоенными импульсами поля (рис. 2а, б) показали, что "память" эмитирующей структуры о достижении активированного состояния может поддерживаться в течение длительного времени, исчисляемого десятками и сотнями микро-

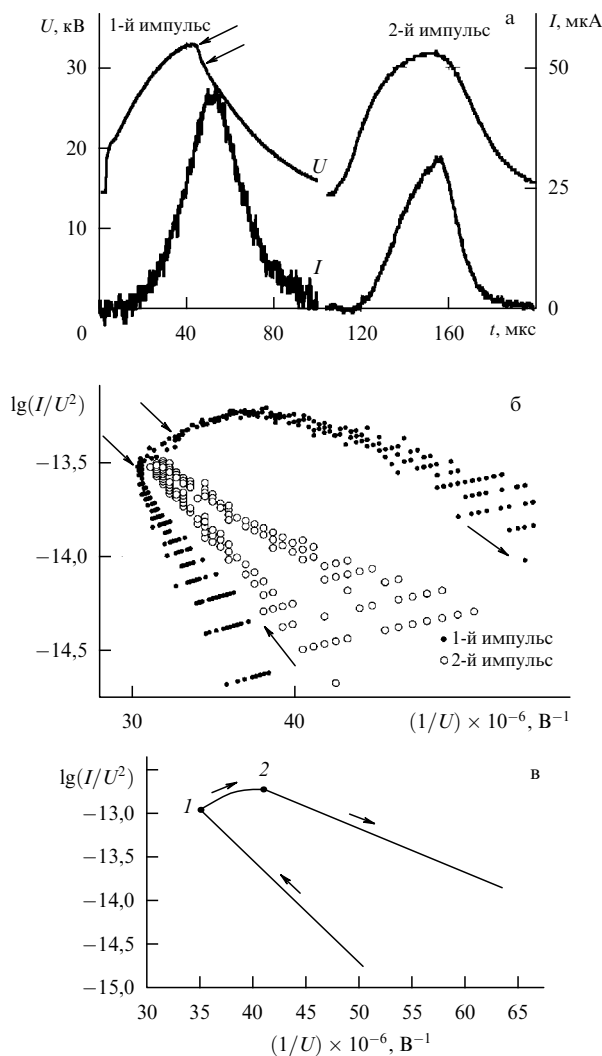


Рис. 3. Импульсы напряжения разной формы (а) и измеренные с их помощью эмиссионные характеристики образца нанопористого углерода с выраженным гистерезисом (б) [71, 73]: 1-й импульс с участком быстрого спада после вершины (выделен стрелками), 2-й "гладкий" колоколообразный импульс. (в) Качественная картина гистерезиса, полученная так же, как и на рис. 2, но между "прямыми" FN имеется возрастание характеристики на участке 1–2.

секунд. Однако она быстро теряется при переходе от спада поля к его росту (рис. 2б). После статистической обработки временных характеристик токов полевой эмиссии обсуждаемые явления хорошо видны на качественных зависимостях, представленных на рис. 2в и 3в.

Итак, полученные данные о присущих эмиссии из CNS гистерезисе и корреляциях эмиссионных токов микросекундного масштаба можно рассматривать как экспериментальный факт, который должен найти объяснение в обсуждаемых моделях полевой эмиссии.

2.5. Распределение эмитированных электронов по энергии

Как уже отмечалось, одна из основных проблем в изучении механизма эмиссии электронов для рассматриваемого вида катодов состоит в том, что многие из используемых экспериментальных методов позволяют определить лишь усредненные параметры поверхности CNS, тогда как эмиссионный ток происходит из ЕС

небольшой суммарной площади, свойства которых заведомо отличаются от средних. Это определяет особую ценность данных, которые могут быть получены при изучении энергетических распределений эмитированных электронов (FEED), поскольку эти распределения отражают именно свойства непосредственно эмитирующих участков или структур.

Для простейшего одномерного случая эмиссии из проводника теория предсказывает FEED вида (см. [79] и литературу там, а также рис. 1б):

$$P(\varepsilon) = 2P_F \frac{\exp(\Delta/\delta)}{1 + \exp(\Delta/k_B T)}. \quad (8)$$

Здесь k_B — постоянная Больцмана, T — электронная температура, $\Delta = \varepsilon - \varepsilon_F$ — отклонение энергии эмитированных электронов ε от энергии Ферми ε_F . Сама функция распределения P определяется, как обычно, соотношением

$$dj(\varepsilon) = P d\varepsilon. \quad (9)$$

Постоянная P_F — значение функции распределения в максимуме при эмиссии электронов с уровня Ферми, $P_F = P(\varepsilon_F)$. Параметр

$$\delta = \frac{1}{2} \frac{\hbar e}{\sqrt{2m}} \frac{E}{\phi^{1/2}} \quad (10)$$

определяется соотношением между напряжённостью внешнего поля E и работой выхода ϕ .

Подробности алгоритма вывода этих формул можно найти в монографии [3, гл. 8]. Закон распределения (8) позволяет использовать экспериментальные данные о FEED для получения независимых оценок температуры и локальной напряжённости поля для эмитирующего участка. Справедливость этого закона для металлов неоднократно подтверждалась экспериментами (см., например, [3, гл. 14, 15] и [80]).

При имеющемся понимании высокой информативности результатов измерения FEED число содержащих такие данные экспериментальных работ относительно невелико из-за значительной сложности измерений. Электроны, эмитированные катодом или его участком, должны быть выведены из зазора между анодом и катодом с помощью электрода-сетки и направлены в анализатор по энергии. Чаще всего используются анализаторы с тормозящим полем. Небольшая величина и временная нестабильность эмиссионных токов CNS затрудняют получение FEED с требуемым разрешением, типичное разрешение составляет от 10 до 50 мэВ. Эти трудности усугубляются, если катод имеет низкую электропроводность, а это типично для CNS-катодов, вследствие чего потенциалы различных ЕС могут существенно различаться. В этом случае требуется выбирать для анализа электроны, эмитируемые отдельным ЕС, используя перемещаемый анализатор с малым входным отверстием.

Известно всего несколько работ, в которых результаты исследования FEED из CNS использовались для определения эффективной температуры ЕС в предположении справедливости закона (8). В [81] такая оценка была проведена для CNT, в [82], на основании результатов эксперимента [83], — для DLC-плёнок. В обоих случаях были получены значения около 2000 К или немного ниже.

Так как подложки во всех обсуждаемых экспериментах находились при комнатных температурах, получается, что разность температур между поверхностями плёнки CNS составляла не менее 1500 К. Для плёнок [83] толщиной порядка 50 нм градиент температуры должен быть около 30 К нм^{-1} . Для ЕС, имеющих размеры в 5 нм, градиент должен был достигать сотен градусов на нанометр, даже с учётом особенностей распределения температуры между областями с sp^2 - и sp^3 -гибридизованными атомами углерода [82]. Такие результаты весьма подозрительны. Отметим, что при полевой эмиссии из металла поверхности эмиттеров не только не нагреваются (см. [84]), но могут и охлаждаться [80].

Оценки в соответствии с уравнением теплопроводности показывают, что разогрев током до температур в сотни и даже тысячу градусов Кельвина возможен. Действительно, известно, что для графита время установления стационарного теплового режима Δt (см. [80]) около $10^{-4} - 10^{-5}$ с. Тогда по уравнению Фурье без учёта теплопроводности можно оценить температуру. Имеем

$$T = \frac{j\Delta t}{\sigma\rho C}. \quad (11)$$

Для оценок используем данные работы [85]. В этой работе измерены токи j с отдельных острий. Они оказались порядка и более 100 мА см^{-2} . Исходя из того что размер ЕС по крайней мере в 20 раз меньше размера острия (в [85] указано, что размер острия $\approx 100 \text{ нм}$), получаем $j \approx 40 \text{ А см}^{-2}$. Используя для оценок характеристик ЕС табличные характеристики графита: плотность $\rho \approx 2 \text{ г см}^{-3}$, теплоёмкость $C \approx 0,1 \text{ Дж кг}^{-1} \text{ К}^{-1}$ и электропроводность $\sigma \approx (3-12) \times 10^4 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$, получаем $T \approx 10^2 - 10^3 \text{ К}$. Эта оценка соответствует измерениям [81, 83].

Однако столь высокие разности температур, которые следуют из измерений FEED в плёнках с CNS, не могут быть объяснены никаким механизмом теплопроводности.

В ряде экспериментов были получены и качественно отличающиеся от соответствующих закону FN (рис. 16) результаты, свидетельствующие о реализации иного эмиссионного механизма. В [83, 86, 87] приведены данные об эмиссионных свойствах DLC-покрытий, нанесённых на металлические острия. Спектры FEED содержат широкий, более 1 эВ, пик, положение которого изменяется при варьировании величины приложенного поля. При малой толщине покрытия узкий пик вблизи энергии, соответствующей положению уровня Ферми металла, также присутствует (рис. 4). Такой вид спектрального распределения не соответствует простой эмиссионной модели FN. Он может интерпретироваться как свидетельство проникновения поля в объём эмиттера и формирования в нём газа неравновесных "горячих" электронов, которые и определяют повышенную эмиссионную способность. Аналогичные спектры FEED были получены и для плёнок sp^3 -углерода на плоских подложках [28, 88].

Отметим, что само предположение о возможности проникновения электрического поля в объём эмиттера представляется достаточно естественным для плохо проводящих материалов на основе sp^3 -углерода. Однако спектры FEED с широким низкоэнергетическим пиком получались и для CNS, содержащих углерод преимуще-

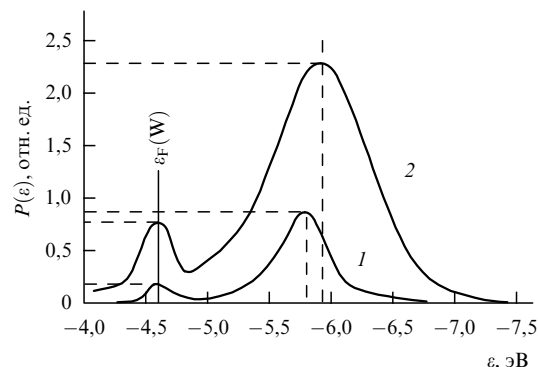


Рис. 4. Аппроксимация FEED по результатам измерений, взятым из [83], для малого (0,4 кВ) (1) и большого (2,6 кВ) (2) приложенных внешних напряжений. Первый пик (слева) соответствует эмиссии из вольфрамовой подложки (энергия Ферми $\epsilon_F = 4,6 \text{ эВ}$), второй пик (справа) — эмиссии из алмазоподобной плёнки толщиной около 100 нм.

ственно в sp^2 -состоянии; например, такие спектры измерены для плёнок из наногрфита [89]. Отметим, что в [89], насколько нам известно, впервые непосредственно наблюдалось качественное изменение вида спектра FEED при изменении эмиссионного тока. При малом токе спектр имеет вид, согласующийся с классической теорией полевой эмиссии FN, и состоит из единственного пика шириной около 0,2 эВ вблизи энергии, соответствующей положению уровня Ферми. При токе более 300 нА происходит расщепление этого пика на два и сдвиг одного из них, при этом спектр приобретает вид, сходный с показанным на рис. 4. Данное наблюдение позволяет разрешить противоречие между результатами, представленными в более ранних публикациях.

Вид полученных в эксперименте FEED, не всегда соответствующий эмиссионной модели FN, — ещё один экспериментальный факт, который необходимо учитывать при построении модели полевой эмиссии из CNS.

3. Модели полевой эмиссии из материалов с углеродными наноструктурами

3.1. Модель концентрации поля: модель с β -фактором

3.1.1. Описание модели концентрации поля. Одно из наиболее естественных объяснений способности углеродных материалов к низковольтной эмиссии электронов могло бы состоять в наличии элементов, концентрирующих приложенное электрическое поле (рис. 5); например, это могут быть острия на поверхности, углеродные нанотрубки или волокна (рис. 5а).

Для CNS с низкой электропроводностью, допускающих проникновение электрического поля в объём, возможно локальное усиление поля также и элементами внутренней структуры (рис. 5б). Происходит [18, 28, 67, 90–93] формирование в CNS проводящих каналов, которые, подобно проводящим внешним остриям, могут концентрировать внешнее электрическое поле. В случае поликристаллических алмазных плёнок проводящие каналы часто связывают с границами зёрен, где присутствует значительное количество sp^2 -углерода [92, 94, 95].

Для подтверждения этой гипотезы исследовались [18] эмиссионные характеристики алмазоподобной плёнки

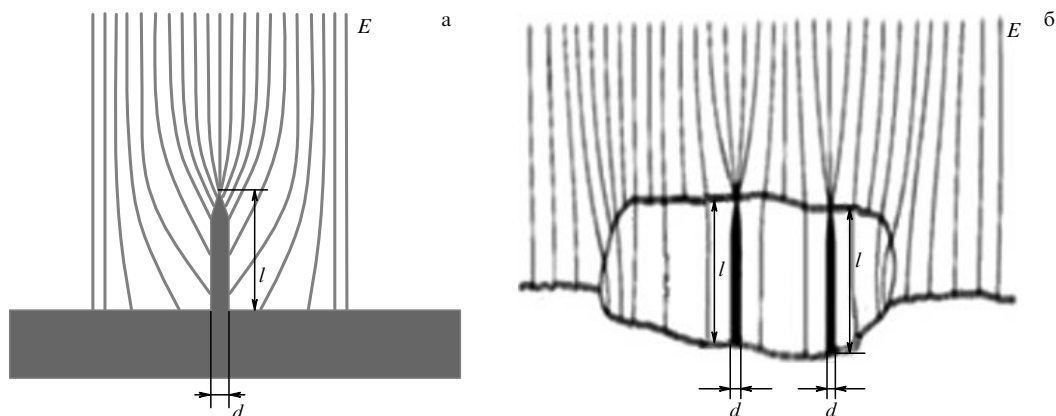


Рис. 5. Качественная картина концентрации поля E около внешнего (а) и внутреннего (б) элемента CNS с отношением длины (высоты) l к ширине d , равным $\beta = l/d$.

при различных расстояниях катод–анод. Полученная зависимость от расстояния оказывается такой же, как обычно получается при эмиссии из CNT [96] и острых катодов [97]. Поскольку топография поверхности образцов, исследованных в [18], не содержала острий, можно сделать вывод о формировании внутри плёнки проводящих структур, подобных по свойствам нанотрубкам.

Простое теоретическое описание явления концентрации прикладываемого электрического поля отдельными участками поверхности катода можно получить на основе теории FN, заменяя среднюю величину напряжённости поля в промежутке между катодом и анодом E её "геометрически-концентрационно" усиленным значением βE . Фактор усиления поля β для каждого конкретного случая определяется путём численного моделирования. Вместе с тем известно, что достаточно точная его оценка для уединённого выступа высотой l с радиусом окончания острия r при $l \gg r$ даёт простую формулу:

$$\beta \approx \frac{l}{r}. \quad (12)$$

Главное изменение касается формы барьера, определяемой теперь большей величиной поля $\beta E \gg E$. Как следствие, ширина барьера уменьшается и туннельный ток через него существенно возрастает. Ток по-прежнему определяется законом FN (см. (1) и (6)), но с пониженной эффективной работой выхода из эмиссионного центра:

$$\varphi_c = \frac{\varphi}{\beta^{2/3}}. \quad (13)$$

3.1.2. Недостатки концентрационной модели. Модель концентрации поля известна давно и имеет широкое распространение [98].

Однако для объяснения эффективных работ выхода порядка нескольких десятых и даже сотых электрон-вольта, которые соответствуют измерениям полевой эмиссии из катодов с CNS, необходимо иметь соотношение $300 < l/d < 8000$. Такое отношение длины выступа к его ширине невозможно представить себе как характеристику поверхности плёнок. Даже для CNT, как показано в [60, 99], β -фактор, вычисленный по формуле (12), в 2–4 раза больше, чем отношение l/d . Этот недостаток отсутствует в "лестничной модели" (см. далее раздел 4.1.1).

Несмотря на повышенную устойчивость CNT к действию разрушающих факторов, именно эти факторы

остаются одной из главных причин, ограничивающих практическое применение катодов на основе CNT [100–102]. Чаще всего разрушаются эмитирующий участок нанотрубки и область контакта нанотрубки с подложкой [103] или удерживающей матрицей [104]. Ионное [101, 105], механическое [103, 106] и термическое [101, 107–109] разрушение принято считать основными причинами деградации CNT и пробоев вакуумного промежутка.

Одним из активно изучаемых путей увеличения устойчивости эмитирующего участка является переход к "лезвийной" геометрии с использованием графеновых слоёв, свободная граница которых ориентирована в направлении действующего поля (см., например, в [110–112]). При этом ценой некоторого уменьшения величины β достигается увеличение тепло- и электропроводности, а также механической устойчивости эмитирующей структуры. Такие структуры известны под различными названиями — например, нанолитки [113, 114], наностенки [115, 116], многослойный графен [113, 117] и другие [35, 36, 118–120].

При всех описанных выше достоинствах применение модели усиления поля к CNS-катадам обычно оказывается затруднительным. Основная причина этого кроется в значительном несоответствии экспериментальным данным предсказываемых моделью параметров эмиссионных характеристик, таких как величина порогового поля и наклон кривых тока в координатах FN (см. рис. 2) В [25, 37] указывается, что эмиссионные характеристики DLC-плёнок для измеренных величин работы выхода углерода φ давали оценку $\beta \geq 5000$. В то же время геометрические размеры присутствовавших на поверхности углеродных волокон отвечали значениям $\beta \sim 50$ [37]. Такое же расхождение отмечается и в других экспериментах, в которых на микроскопических изображениях поверхности CNS обнаруживались острые выступы [26, 99].

Аналогичные сложности применения модели с β -фактором прослеживаются и в отношении CNS с предполагаемым усилением поля элементами внутренней структуры (см. рис. 5). Расчёты (см., например, [90, 121]) показывают, что, как и в случае отдельного вытянутого элемента внешней структуры, если образовавшийся внутри DLC-плёнки элемент структуры длиной l имеет на обращённой к аноду поверхности ширину $2r$ незаряженной sp^2 -части, то электрическое поле окажется усиленным в $\beta = kl/r$ раз ($k = 0,5–1,0$).

Помимо этого возможно усиление поля и на внутренних зазорах, например, между sp^2 -кластером и подложкой. Здесь β -фактор оценивается как $\sim 1/h$, где h — ширина зазора [67, 121]. Для несферических, вытянутых включений он может достигать нескольких сотен [93, 121], однако даже этого оказывается недостаточно для объяснения экспериментально определённых эмиссионных параметров [14, 22, 33, 35]. Для объяснения пришлось бы предположить [33] присутствие в непроводящей плёнке проводящих каналов длиной около 10 мкм с радиусом острия порядка атомного. Такое предположение очевидно некорректно — по меньшей мере, для эмитирующих покрытий субмикронных толщин.

Модель с β -фактором не даёт объяснения двугорбым распределениям эмитированных электронов по энергии (см. рис. 4), а также явлениям гистерезиса и корреляции локальных токов с различных участков эмиттера, описанным в разделе 2.4. Помимо этого (см. [122]) для алмазоподобных плёнок предположение о туннелировании электронов из валентной зоны в усиленном поле плохо согласуется с наблюдавшейся сильной зависимостью эмиссионных свойств от степени легирования донорной примесью.

Ввиду отмеченных расхождений с экспериментальными данными, отмечая вклад усиления поля элементами поверхности или объёма углеродных плёнок в понижении порога эмиссии, тем не менее, нужно указать, что такое усиление не может быть единственной причиной эмиссии. Высказываются различные гипотезы о природе дополнительных или альтернативных механизмов активирования эмиссии, многие из которых обсуждаются в последующих разделах.

3.2. Эмиссия электронов из алмазоподобной плёнки

3.2.1. Описание двухбарьерной модели. В концентрационной модели всё внимание сосредоточено на том, как преодолевается барьер между плёнкой и вакуумом. В двухбарьерной [123] модели (рис. 6) эмиссионный процесс состоит из преодоления двух барьеров: из подложки

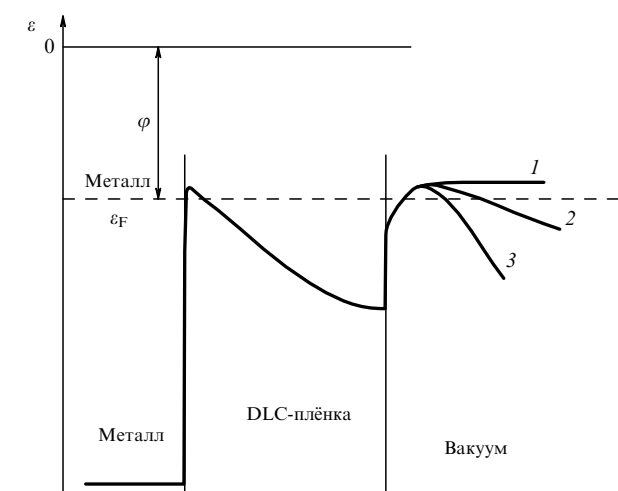


Рис. 6. Двухбарьерная модель. Первый барьер: между проводящей (металл) подложкой и DLC-плёнкой. Второй барьер: между DLC-плёнкой и вакуумом. Линии 1, 2, 3 соответствуют различным (от меньшего к большему) внешним полям. Остальные обозначения см. на рис. 1.

в зону проводимости плёнки — первый барьер, далее происходит дрейф к поверхности и выход в вакуум через второй. Основное внимание уделяется именно первому барьеру — между подложкой и плёнкой.

Модель основана на представлении, что плёнка с CNS является диэлектриком (алмазоподобная плёнка!). В такую плёнку, очевидно, проникает внешнее приложенное поле. Плёнка лежит на проводящей (металлической) подложке и при приложенных к подложке напряжениях находится в состоянии, близком к пробое, т.е. в состоянии, соответствующем экспоненциальной зависимости тока от напряжения. Такое состояние часто называется "предпробойным". Модель, в которой пренебрегается влиянием на процессы эмиссии барьера между поверхностью плёнки и вакуумом (см., например, монографии [3, 124], а также обзор [125]), названную "предпробойной" моделью или моделью "подложка – плёнка", в настоящее время можно считать устаревшей.

В рассматриваемой двухбарьерной модели эмиссии из CNS эмиссия происходит с участием "горячих" электронов — электронов, преодолевающих потенциальный барьер у поверхности за счёт энергии, полученной ими от электрического поля внутри эмиттера.

Двухбарьерная модель для легированных донорной примесью DLC-плёнок на металлических подложках излагается в работах [122, 126–128]. Вследствие значительной разницы работ выхода металла и алмазоподобных областей вблизи границы формируется обеднённый подвижными носителями переходный слой, где атомы примеси ионизованы за счёт выхода электронов в металл. Ширина переходного слоя мала, а напряжённость поля, создаваемого ионизованной примесью, — значительна. В совокупности это делает возможным туннельный переход через потенциальный барьер на границе между подложкой и плёнкой для электронов с уровня Ферми металла. Это первый барьер.

При приложении дополнительного внешнего электрического поля создаваемый им перепад потенциала также наблюдается в основном на обеднённом переходном слое [12]. Это второй барьер.

Эмиссионный ток в такой модели ограничен в основном инжекцией электронов через границу подложка – CNS и должен определяться свойствами этой границы в большей степени, чем свойствами поверхности CNS. Этот тезис подтверждается экспериментальными данными: увеличение шероховатости подложки в результате механической или химической обработки перед нанесением углеродных плёнок приводит к существенному улучшению эмиссионной способности [128–130].

Возможна модификация двухбарьерной модели для DLC-плёнок на полупроводящих кремниевых подложках с дырочной проводимостью [131]. Эмиссионный ток для этого материала определяется действием пространственного заряда накапливающихся в подложке дырок (см. [126] и ссылки в этой работе).

Неупругим рассеянием электронов проводимости в диэлектрических плёнках объясняются и некоторые другие экспериментальные факты, в частности, немонотонная зависимость эмиссионного тока от толщины покрытия, зафиксированная в [16, 90, 132, 133]. Согласно расчёту, имеется такая толщина, которая обеспечивает наилучшую эмиссионную способность покрытия.

Вместе с тем в [89] "двугорбые" FEED для плёнок из нанографитовых областей объясняются в рамках двух-

барьерной модели, несмотря на отсутствие в их составе углерода в алмазоподобном состоянии.

3.2.2. Недостатки двухбарьерной модели. При принципиальной простоте и признании применимости двухбарьерной модели, по крайней мере, для некоторых материалов и структур ряд связанных с ней вопросов остаётся нерешённым.

Главный недостаток модели обусловлен неясностью процессов, происходящих на границе подложка – плёнка. Для того чтобы электроны легко прошли диэлектрическую плёнку, нужно, чтобы в плёнке было предпробойное состояние. Однако, как всегда при рассмотрении предпробойного состояния (см., например, монографию [3] и более новую [126]), непонятно, как удерживается грань между пробоем (при пробое всё понятно (!)) и предпробойным состоянием. А ведь такое предпробойное состояние нужно считать существующим стационарно: на опыте эмиссия происходит в течение нескольких дней или месяцев [85].

Известное возражение (см. далее раздел 4.2) в отношении двухбарьерной модели связано с предполагаемым отсутствием в ней экранирования внешнего поля поверхностным зарядом. Однако проникновение внешнего поля в плёнку должно вызывать смещение локального уровня Ферми и зарядку поверхностных состояний. Кроме того, потеря энергии некоторыми из инжектированных в плёнку электронов должна приводить к их накоплению у дна зоны проводимости в приповерхностной области, поскольку величины напряжённости внешнего поля порядка единиц В мкм⁻¹ недостаточно для обеспечения их эмиссии в вакуум с таких состояний. Заряд этих электронов также должен экранировать границу подложка – плёнка от действия внешнего поля и прекращать инжекцию в плёнку горячих носителей. Причины, которые могли бы препятствовать накоплению поверхностного заряда, для рассматриваемого диапазона напряжённости приложенных полей остаются неясными.

3.3. Влияние полей,

связанных с неоднородностью эмиттера

3.3.1. Описание модели "полей пятен". Контактные явления, например, перераспределение зарядов в латерально неоднородных (неоднородных вдоль поверхности) CNS создают в вакууме вблизи поверхности электрические поля, иногда называемые "полями пятен" — полями, связанными с электронными структурами вблизи поверхности той или иной наноразмерной области.

Модель полей пятен основана на оценке влияния на ток эмиссии неоднородности поверхности — латеральной неоднородности. Лучше всего эта модель представлена в [48, 134, 135]. Например, результатом обработки поверхности водородом является усиление разницы поверхностных свойств — контрастности, областей с преобладанием sp²- или соответственно sp³-гибридизации атомов углерода. На участках с преобладанием sp²-фазы углерода замыкания свободных связей — терминирования водородом — не происходит. Считается, что не терминированные водородом участки поверхности с характерным размером порядка 10 нм играют роль ЕС планарных DLC-плёнок, вызывая локальную концентрацию приложенного поля [134].

Оценка напряжённости локальных электрических полей, связанных с заполнением электронами поверхност-

ных состояний алмазных кристаллитов, входящих в состав хорошо эмитирующих наноккомпозитных алмазографитовых плёнок, даёт значения 10⁷–10⁸ В см⁻¹. Эти значения достаточны для значительного усиления локального поля микровыступов и соответствующей такой геометрии концентрации поля.

К очевидным достоинствам модели полей пятен можно отнести то, что она естественно описывает корреляцию лучших эмиссионных свойств CNS с их хорошо известной неоднородностью на масштабах в единицы-десятки нанометров (см. раздел 2.2).

Модель также объясняет снижение эффективной работы выхода по сравнению с работой выхода графитоподобного углерода — однако лишь на 1–2 эВ.

3.3.2. Недостатки модели полей пятен. Неоднородности поверхности эмиттера определяют сложные энергетические распределения эмитированных электронов. Однако модели полей пятен в том виде, в котором они обычно применяются [12, 134], — это модели, верные лишь для данного конкретного материала. Как правило, модели полей пятен не предусматривают отклонения FEED от вида, определяемого формулой (8) (см., впрочем, [14]).

В целом следует признать, что учёт латеральной неоднородности поверхности CNS создаёт дополнительные возможности для объяснения экспериментальных фактов лишь в сочетании со многими из рассматриваемых здесь эмиссионных моделей. Модель полей пятен является скорее полезной идеей, а не конкретной моделью для CNS. В связи с этим трудно оценить соответствие модели полей пятен экспериментальным фактам, изложенным в разделе 2.

3.4. Размерные эффекты: поверхностные уровни и резонансное туннелирование

3.4.1. Описание модели поверхностных уровней. Модель основана (см., например, [11, 13]) на представлении, что приграничный слой катода, содержащего CNS, в условиях, необходимых для возникновения эмиссии, видоизменяется. В нём возникают особые области — квантовые ямы (рис. 7), энергетический спектр которых, как из-

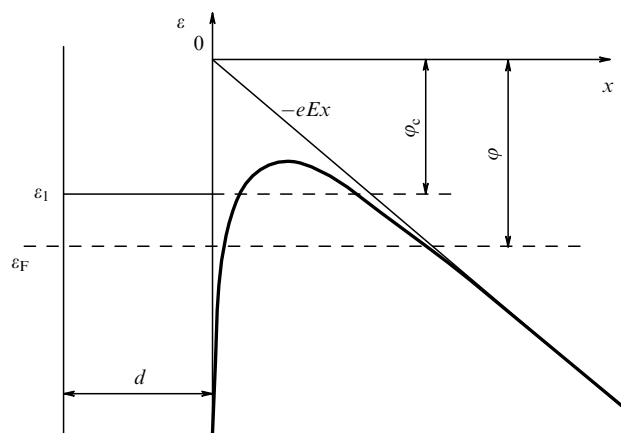


Рис. 7. Характерная энергетическая диаграмма модели поверхностных уровней. Отличие от диаграммы, изображённой на рис. 1, в том, что в материале катода у поверхности имеется квантовая яма шириной d . Первый уровень в яме соответствует энергии ε_1 . Эффективная работа выхода электронов с этого уровня равна ϕ_c .

вестно, задаётся соотношением

$$\varepsilon_k = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2md^2} k^2, \quad k = 1, 2, \dots \quad (14)$$

При малых размерах d возникающих областей эффективная работа выхода, $\varphi_c \approx \varphi - \varepsilon_k$, станет малой.

Очевидно, что малые эффективные работы выхода соответствуют $\varepsilon_1 \approx \varphi \approx 4$ эВ. Такому значению энергии соответствует размер ЕС $d_c \approx 1,5\text{--}2$ нм. Это значение несколько меньше обычно принимаемого размера ЕС ($\approx 4\text{--}5$ нм). Таким образом, модель поверхностных уровней прекрасно объясняет малые значения эффективной работы выхода.

3.4.2. Недостатки модели поверхностных уровней. В [11] предполагается, что образование поверхностных уровней — это результат образования на массиве sp^3 -гибридизованных атомов тонкого слоя атомов с sp^2 -гибридизацией. Обнаружить такие слои не удалось.

Попытки обнаружить поверхностные уровни методами катодолуминесценции [25] или оже-спектроскопии [13] сами авторы этих работ не признают удовлетворительными. Неудовлетворительными оказались и попытки представить поверхностные уровни как проявления квантовых точек (см. [14, 136]). Во всех указанных работах исследуемые объекты имели размеры более 5–10 нм, что почти на порядок больше, чем размер, требуемый моделью.

Следует отметить, что применение обсуждаемой модели, по-видимому, возможно лишь в комбинации с концентрационной моделью. В противном случае для объяснения низких значений величин работы выхода φ_c , определяемых из эмиссионных характеристик FN, пришлось бы предполагать существование нормально заполненных состояний эмиттера с энергиями ε_1 , отличающимися от вакуумного уровня лишь на величину φ_c , т.е. на доли электронвольт. Очевидно, что при комнатных температурах это сопровождалось бы не наблюдаемой на практике термоэлектронной эмиссией.

Расчёты [14, 33] показывают, что при толщине графитовой оболочки алмазных зёрен порядка одного-двух графеновых слоёв высота поверхностного барьера (эффективная работа выхода φ_c) для неё снижается приблизительно до 1 эВ. В сочетании с учётом дополнительного концентрационного (геометрического) усиления поля графитовой оболочкой "компромиссное" значение φ_c позволяет объяснить как наличие низковольтной полевой эмиссии, так и отсутствие термоэлектронной эмиссии при комнатной температуре. Данная оценка хорошо согласуется с результатами проведённого той же группой эксперимента [137], в котором с помощью туннельного микроскопа оценивалась эффективная работа выхода графитоподобных холмиков различной высоты d : при $d \approx 3$ нм её снижение в сравнении с объёмным материалом оказывалось двукратным.

Отметим, что в качестве альтернативного эмиссионного механизма в [14] может рассматриваться перенос электронов в вакуум через поверхностные состояния алмазных кристаллитов, которые также можно считать предельным случаем системы с пониженной размерностью.

Эти модельные представления хорошо согласуются с результатами ряда экспериментальных работ [46, 58, 92,

138, 139], сообщавших о наилучших эмиссионных свойствах CNS-материалов именно при характерном размере структурных неоднородностей, близком к 1 нм. В то же время в других публикациях [10, 16, 42–45, 48, 71, 74, 140, 141] сообщается о том, что максимум эмиссионной способности имеет место при значительно большем характерном размере элементов CNS — порядка 10 нм или даже нескольких десятков нанометров. В этом случае квантоворазмерное снижение работы выхода не могло быть существенным. Таким образом, объяснение эмиссионной способности CNS свойствами структур пониженной размерности не является универсальным, т.е. пригодным для всех CNS.

Модель поверхностных уровней не объясняет двугорбого вида распределения FEED (см. раздел 2.5). В простейшем случае данная модель предсказывает FEED в виде единственного узкого пика. Более точные расчёты [113, 142], впрочем, показывают, что этот пик может иметь достаточно сложную тонкую структуру. При учёте возможной неэквивалентности поверхности катода [31] и множественности эмиссионных центров этот пик может оказаться уширенным, но едва ли следует ожидать его раздвоения и закономерной трансформации формы при изменении приложенного поля [89].

Однако наиболее убедительным представляется следующее возражение против достоверности модели поверхностных уровней: участки поверхности с существенно меньшей, чем у окружения, работой выхода, даже имеющие малую площадь, должны обнаруживаться и при измерении работы выхода альтернативными, не связанными с полевой эмиссией, методами. Как уже упоминалось в разделе 2.3, такие измерения для CNS-эмиттеров неоднократно проводились [10, 26, 44, 45, 66, 67, 143], но о свидетельствах присутствия участков с низкой работой выхода не сообщалось.

Наличие столь крупных недостатков в модели поверхностных уровней делает ненужными попытки объяснения в её рамках других особенностей полевой эмиссии из CNS, рассматриваемых в разделе 2.

Отметим, что поверхностные уровни могут играть какую-то роль во время переходного процесса нарастания эмиссионного тока после включения внешнего поля, но в стационарных условиях их влиянием можно пренебречь.

3.4.3. Резонансное туннелирование: развитие модели поверхностных уровней.

Многие из отмеченных трудностей модели поверхностных состояний успешно обходятся в модели эмиссии посредством резонансного туннелирования через двойной поверхностный потенциальный барьер. Эта модель также опирается на гипотезу о существовании поверхностных уровней. Её отличие от модели поверхностных уровней состоит в том, что эмитирующие электронные состояния поверхностных структур с дискретными энергетическими уровнями в отсутствие поля считаются незаполненными. Поэтому они не обнаруживаются при измерении работы выхода, производимом в отсутствие поля или в слабом поле. При приложении более сильного электрического поля энергия таких состояний уменьшается за счёт проникновения поля в эмиттер (рис. 8). При её уменьшении до величины энергии заполненных состояний объёма становится возможным процесс, характерный для двух-

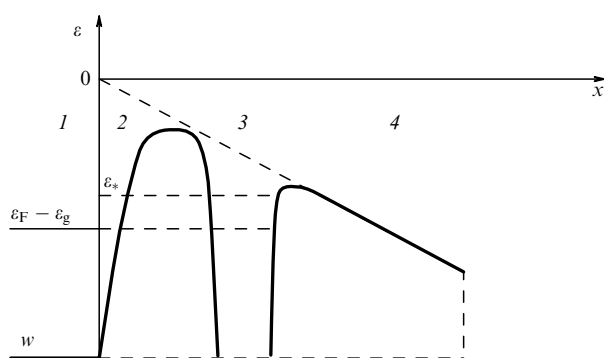


Рис. 8. Характерная энергетическая диаграмма модели резонансного туннелирования в "когерентном случае". Отличие от диаграммы рис. 1 в том, что барьер разделён на две части (2 и 4) ямой 3 с уровнем, соответствующим энергии ε_* . Относительная высота и ширина, а также положение друг относительно друга барьеров 2 и 4 для качественных выводов значения не имеют. Катод 1 может представлять собой как металл (с энергией Ферми ε_F), так и полупроводник (с энергией дна зоны проводимости ε_g). Соответственно, w — это либо энергия дна заполненной зоны, либо граница валентной зоны.

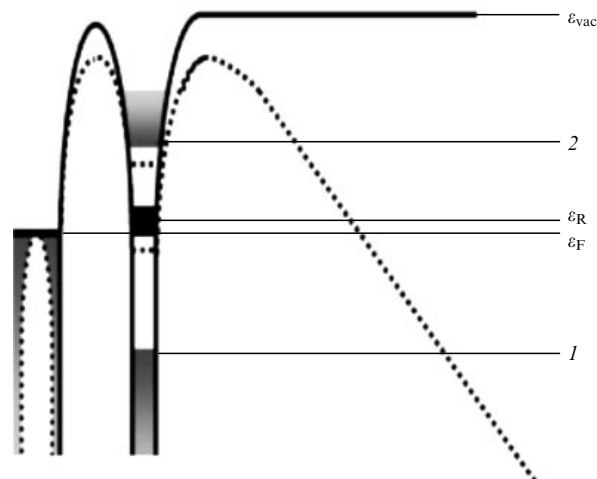


Рис. 9. Другая энергетическая диаграмма модели резонансного туннелирования в полях. Отличие от рис. 8 состоит в том, что барьер разделён квантовой ямой с двумя зонами разрешённых состояний (1 и 2). В области уровня Ферми показано положение резонансных уровней (ε_R) в "некогерентном случае". Сплошная линия — без внешнего поля, пунктирная — при наложении внешнего поля (см. рис. 1). (Из работы [38].)

барьерной модели, рассмотренный в разделе 3.2.1. В [144] обсуждаются варианты полной, частичной и отсутствующей когерентности волн, отражённых от двух барьеров при переносе электронов из объёма в вакуум. Дискретные уровни поверхностных структур — первый барьер, который при некоторых условиях [144] делает эмиссию более эффективной, чем в случае прямого перехода из поверхности в вакуум по механизму FN (второй барьер).

В области между этими барьерами расположен уровень, соответствующий энергии ε_* , значение которой может быть оценено по формуле (14). Решение уравнения Шрёдингера для такой системы достаточно сложно (см., впрочем, [13] и литературу там). Оказывается, что при некотором значении ε_* наступает резонансное туннелирование. Это означает, что в рассматриваемой системе прозрачность двух барьеров выше, чем прозрачность каждого из барьеров в отдельности.

Формально вычисление плотности тока при резонансном туннелировании проводится совершенно так же, как и вычисление, приводящее к закону FN (см. формулы (4), (5)). Конечно, при этом потенциал, изображённый на рис. 1, заменяется потенциалом, соответствующим показанному на рис. 8. Постоянные A и B задаются не соотношениями (2), а превращаются в некоторые функции. Постоянная A превращается в $A(y)$, а B — в $B(y)$. Безразмерный параметр y записывается как (напомним, что ε_0 — диэлектрическая проницаемость)

$$y = \frac{e^3 E}{4\pi\varepsilon_0 \varphi^2}. \quad (15)$$

Чаще всего (см., например, [145] или [136]) функции $A(y)$ и $B(y)$ выбираются в виде полиномов. Прозрачность соответствует значению $B(y) = 0$. В самом грубом приближении это приводит к $y \approx 1$ и соответствующему значению энергии уровня

$$\varepsilon_* = \varphi - \sqrt{\frac{e^3 E}{4\pi\varepsilon_0}}. \quad (16)$$

В [145] резонансное туннелирование рассматривается около границы подложка–плёнка и помогает усовершенствовать предпробойную модель, распространив её на полупроводниковые подложки. В [136] предполагается, что резонансное туннелирование происходит у границы основного массива sp^3 -гибридизованных атомов и покрывающего его тонкого слоя атомов с sp^2 -гибридизацией.

Возможна различная реализация резонансного туннелирования в эмиссионном процессе (см., например, рис. 9).

Вольт-амперные характеристики для такого материала представляют собой серию ступенек, положение которых зависит от температуры и от "направления" изменения приложенного напряжения — для них характерен сильный гистерезис. Гистерезис объясняется накоплением заряда квантовой ямой, положения уровней в которой зависят также и от температуры. Можно предложить использование таких структур в запоминающих устройствах.

Модель резонансного туннелирования может быть предложена для описания особенностей эмиссии с низким порогом — в полях ~ 10 В мкм $^{-1}$ из пирамидальных алмазных микровыступов [76]. Основываясь на результатах анализа тока, FEED и вольт-амперных характеристик, можно сделать вывод, что наиболее эффективный эмиссионный механизм состоит в резонансном туннелировании электронов из микровыступов через состояния отдельных молекул, адсорбированных на их поверхности.

3.4.4. Недостатки модели резонансного туннелирования. В случае когерентного резонансного туннелирования очевидно, что существенное уменьшение общего коэффициента отражения будет происходить лишь при близости амплитуд отражённых волн для обоих барьеров. При различии форм поверхностного и обычного барьеров это условие может выполняться лишь в узком диапазоне значений напряжённости приложенного поля. Одноре-

менное выполнение нескольких условий резонанса: близость амплитуд отражённых волн, противоположность их фаз и близость энергии резонансного уровня к уровню Ферми объёма — при одном значении поля представляется маловероятным.

Расчёты на основе модели резонансного туннелирования более обоснованы, чем расчёты по модели поверхностных уровней (см. раздел 3.4.1). Так, в [145] предполагается, что барьер разделяется на два из-за наличия вблизи границы кремниевая подложка–плёнка с CNS положительно заряженных примесей. Такое предположение выдвигалось и раньше (см. [3, гл. 25]) для объяснения свойств предпробойного состояния. Однако расчёты такого вида приближаются к инженерным расчётам.

Очевидным достоинством модели резонансного туннелирования является возможность объяснения таких явлений, как гистерезис и сложная форма вольт-амперных характеристик. Вместе с тем, обсуждая возможность применения данной модели к явлению эмиссии из CNS, следует иметь в виду, что в модели заложена необходимость существенного, сравнимого с величиной работы выхода, смещения энергетических уровней ямы — "квантового колодца" у поверхности углеродной структуры. Это смещение происходит за счёт снижения высоты барьера на границе с вакуумом, уже обладающего достаточной туннельной прозрачностью, т.е. имеющего ширину менее или порядка 10 нм. Следовательно, требуются значительные дополнительные напряжённости локального поля — от нескольких сотен до тысяч В мкм⁻¹. Впрочем, такие значения напряжённости могут достаточно легко достигаться при дополнительном усилении поля. Для алмазных микровыступов (см. [76]) причина такого усиления — β -фактор — очевидна. В случае DLC-плёнки [21] поле, вероятно, усиливалось β -фактором элементов внутренней структуры (см. рис. 5). В то же время, в отсутствие возможности усиления поля резонансное туннелирование едва ли может наблюдаться при значениях напряжённости ниже 100 В мкм⁻¹.

4. Новые модели полевой эмиссии из материалов с углеродными наноструктурами

4.1. Рыхлые материалы: лестничная модель

4.1.1. Описание лестничной модели. Для объяснения эмиссии электронов при низких приложенных напряжениях из "рыхлых" углеродных материалов предлагается модель, сочетающая в себе элементы модели с β -фактором и учёт влияния квантоворазмерных факторов [146]. Рыхлыми называют материалы, на поверхности которых всегда присутствуют графеновые чешуйки или хлопья. При приложении внешнего электрического поля от поверхности такой CNS вдоль силовых линий могут вытягиваться своеобразные "лестницы" из бензольных колец — структурных элементов графеновых листов (рис. 10а, б). Поскольку межплоскостные связи в неоднослойном графене, конечно, значительно слабее связей, действующих в самих графеновых плоскостях, электрических сил может быть достаточно для подъёма "лестниц", но недостаточно для полного отрыва их от поверхности. Проведённая в [146] численная оценка показывает, что для поддержания показанной на рис. 10а структуры в "вертикальном" положении достаточно переноса в неё всего одного избыточного элект-

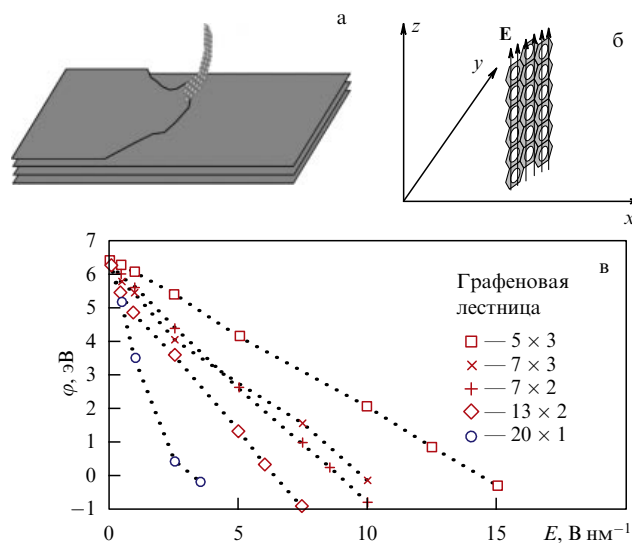


Рис. 10. (а) Графеновые лестницы на поверхности рыхлых углеродных наноматериалов; (б) модель графеновой лестницы из 6 × 3 бензольных колец; (в) график зависимости высоты поверхностного барьера — эффективной работы выхода электрона ϕ — из лестниц разных размеров от приложенного внешнего поля E .

рона, тогда как для полного её отрыва требуется наличие в этой структуре не менее 10³ избыточных электронов.

Очевидно, что графеновая лестница способна концентрировать электрическое поле, что позволяет приписывать каждой такой структуре β -фактор, существенно превышающий единицу, — особенно если её длина значительно, в десятки раз, больше поперечных размеров. Однако, по оценкам [146], величины β при ожидаемых размерах лестниц остаются недостаточными для объяснения результатов многих экспериментальных работ. Поэтому предлагается учитывать также снижение высоты потенциального барьера и, соответственно, эффективной работы выхода, вызываемое частичным проникновением приложенного поля в материал лестницы. Этот эффект существенно отличается от эффекта Шотки ([3, гл. 12] и рис. 1), который определяет снижение работы выхода, пропорциональное квадратному корню из напряжённости поля. В данном случае высота поверхностного барьера (эффективная работа выхода) для атома у конца лестницы с ростом приложенного поля уменьшается линейно и тем быстрее, чем больше величина отношения продольного и поперечного размеров углеродной структуры. Результаты моделирования [146], приведённые на рис. 10в, демонстрируют, что это снижение может быть весьма существенным даже для лестниц относительно небольшой длины, например, из 20 бензольных колец: от 6,0–6,5 эВ в отсутствие поля до близких к нулю значений в поле напряжённостью порядка нескольких тысяч В мкм⁻¹.

Заметим, что задача, аналогичная решаемой в [146], решается и для нанотрубок — например, в [147, 148]. Из-за большего поперечного сечения нанотрубок, даже одностенных, полученная в этих расчётах степень проникновения напряжённости электрического поля оказывается меньшей, чем для случая лестниц в [146]. Главным достоинством модели графеновых лестниц можно считать возможность объяснить с её помощью основные

экспериментальные факты, относящиеся к эмиссии из гетерогенных (рыхлых) наноуглеродных материалов. Отсутствие прямых экспериментальных свидетельств существования лестниц связывают со сложностью их обнаружения.

4.1.2. Недостатки лестничной модели. Вместе с тем нельзя не отметить, что величина макроскопической напряжённости поля, требующаяся для существенного эмиссионного тока, согласно расчётам [146], всё же достаточно велика и составляет, по крайней мере, сотни В мкм⁻¹, тогда как во многих экспериментах эмиссия наблюдалась в полях значительно меньшей напряжённости. Кроме того, простое сложение эффектов усиления поля на остром конце лестницы из-за его концентрации и снижение поверхностного барьера в результате проникновения поля в её структуру, по-видимому, не вполне корректно, поскольку, как указывается, в частности, в [148, 149], проникновение поля приводит к снижению β -фактора.

Ещё одним недостатком обсуждаемой модели можно считать то, что она, как это ни парадоксально, не объясняет малых величин эффективной работы выхода, определяемых из экспериментальных характеристик FN. Согласно (6) и (7)

$$\ln\left(\frac{j}{E^2}\right) = f\left(\frac{1}{E}\right) = \text{const} + B \frac{\varphi^{3/2}}{E}. \quad (17)$$

Угол наклона характеристики равен $B\varphi^{3/2}$. Примем для простоты, что эффективная работа выхода (величина поверхностного барьера) уменьшается с ростом поля как

$$\varphi^{3/2} = \varphi^{3/2}(0) - \alpha E, \quad (18)$$

где $\varphi(0)$ — истинная работа выхода, равная высоте поверхностного барьера в нулевом поле. После подстановки (18) в (17) получим:

$$\ln\left(\frac{j}{E^2}\right) = f\left(\frac{1}{E}\right) = \text{const} - \alpha + B \frac{\varphi^{3/2}(0)}{E}. \quad (19)$$

Таким образом, учёт полевого снижения поверхностного барьера в форме (18) не изменяет угла наклона характеристики FN, характеристика лишь смещается параллельно. При задании линейного снижения высоты барьера с полем, вычисленного по формуле (18), что соответствует большинству расчётных графиков рис. 10в, учёт полевого эффекта несколько изменит наклон и форму характеристик FN, но, очевидно, не очень сильно.

4.2. Влияние межэлектродного пространства: модель оптимального вакуума

4.2.1. Описание модели оптимального вакуума. Модель [150] основана на представлении, что слой положительного заряда образуется на границе плёнка – вакуум. Эмитирующим элементом CNS является тонкий диэлектрический слой на проводящей части поверхности плёнки. Поверхность этого слоя приобретает положительный заряд. Заряд создаётся в результате осаждения здесь положительных ионов, генерируемых в вакуумном промежутке путём ионизации остаточного газа эмитируемыми и ускоренными электронами (см. [3, гл. 26] и литературу там). На проводящих поверхностях ионы нейтрализуются, однако при наличии участков алмазо-

подобной фазы могут накапливаться. Такие участки формируют виртуальную положительно заряженную "сетку", располагающуюся перед подложкой, играющую роль "настоящего" катода в вакуумном триоде.

Нетрудно показать, что напряжённость поля, создаваемого ионным зарядом со средней плотностью σ , выражается как

$$E = \frac{e\sigma}{\epsilon\epsilon_0}. \quad (20)$$

Это поле добавляется к внешнему электрическому полю и может значительно (на порядки!) превосходить его по величине. Роль внешнего поля при этом определяется в основном процессами, развивающимися в вакуумном зазоре.

Оценки показывают, что для извлечения электронов в вакуум требуется поверхностная плотность ионов $\sigma = 10^{13}$ см⁻², соответствующая среднему расстоянию между ионами около 4 нм. Давление газа, соответствующее равновесию между скоростями прихода ионов на поверхность и их нейтрализации при указанной плотности ионного заряда, оказывается равным 10^{-5} Па, что согласуется с условиями многих эмиссионных экспериментов.

К достоинствам данной модели можно отнести то, что, помимо самого факта эмиссии в относительно слабом внешнем поле, она объясняет и наличие гистерезиса эмиссионных свойств, определяемого процессом накопления поверхностного ионного заряда. Наличие широкого низкоэнергетического пика в распределении эмитированных электронов по энергии (см. рис. 4) в модели оптимального вакуума объясняется процессами неупругого рассеяния в sp^3 -слое. Однако при малой толщине этого слоя рассеяние может быть несущественным, и тогда FEED должно содержать единственный пик с энергией эмитирующих состояний подложки, что также соответствует экспериментальным данным.

Отметим, что на поверхности металлических катодов образования слоя положительных ионов не происходит [150].

4.2.2. Недостатки модели оптимального вакуума. Модель оптимального вакуума в некотором смысле альтернативна модели концентрации поля (модель с β -фактором). В модели с β -фактором можно объяснить малые значения эффективной работы выхода и трудно объяснить все остальные особенности полевой эмиссии из CNS. В модели оптимального вакуума труднее всего объясняются именно малые эффективные работы выхода. Ведь в статьях по эмиссии даже только из алмазоподобных плёнок (см., например, [11, 13, 123, 151–156]) эффективная работа выхода меняется, по крайней мере, на порядок, тогда как предсказываемые в соответствии с моделью значения практически одинаковы. Зато многие другие особенности полевой эмиссии из алмазоподобных плёнок в модели оптимального вакуума, хотя и не без натяжек, находят своё объяснение.

Модель оптимального вакуума, которая скорее должна бы называться модель плёнка – вакуум [150], хорошо объясняет свойства полевой эмиссии из плёнок с CNS. Однако и в ней остаётся непонятным механизм (процесс!) образования слишком большого (10^{22} м⁻²) числа положительных ионов на поверхности алмазоподобной плёнки.

Наконец, такая модель совершенно неприменима к проводящим CNS-материалам.

4.3. Влияние термоэлектрического поля на эмиссию из углеродных наноструктур

4.3.1. Описание термоэлектрической модели. Модель эмиссии электронов из CNS основана на представлении о возможности реализации в CNS anomalно сильного термоэлектрического эффекта [157–159]. Предпосылки для термоэлектрического эффекта создаются выделением в ЕС тепла. ЕС, согласно модели, представляет собой графитоподобную область нанометровых размеров, окружённую областями с углеродом в состоянии sp^3 -гибридизации (рис. 11). Протекающий эмиссионный ток — это источник выделения тепла, он определяет температуру ЕС (T_h) по сравнению с температурой окружающих алмазоподобных областей (T_c).

Поток тепла в sp^2 -состоянии определяется распространением фононов — фононным ветром [158]. Поток фононов увлекает (переносит вместе с собой) носители заряда в ЕС (электроны) и создаёт в нём термоЭДС величиной $\gamma\Delta T \equiv (\alpha k_B/e)\Delta T$. Здесь обозначено: γ и α — обычный и безразмерный коэффициенты термоЭДС, $\Delta T = T_h - T_c$. Термоэлектрическое поле искажает энергетическую структуру ЕС (рис. 12) по сравнению со структурой, принимаемой в законе FN (см. рис. 1), увеличивая энергию части электронного газа на величину термоЭДС. Высота поверхностного барьера для таких электронов оказывается пониженной (ϕ_c на рис. 12), что может приводить к облегчению эмиссии.

Особенностью CNS [157–166] является уникальный характер взаимодействия фононов с носителями заряда, обуславливающий anomalно высокие значения коэффициента термоЭДС. Из-за малых размеров ЕС фононы в нём почти не сталкиваются друг с другом и не термализуются. Поэтому при $T_h \gg T_c$ и слабом отражении фононов от границ ЕС с sp^3 -областями их поток является однонаправленным, баллистическим, и основным механизмом его воздействия на носители заряда даже при высоких температурах является баллистическое увлечение электронов фононами.

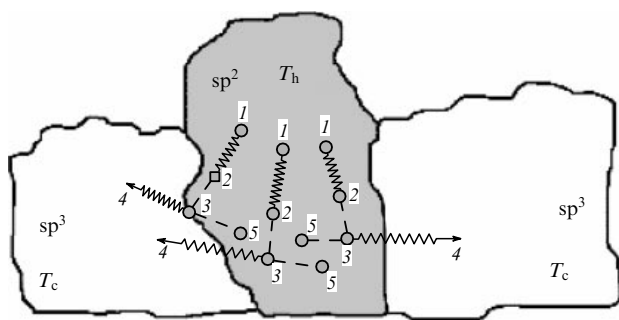


Рис. 11. Термоэлектрический эффект в ЕС в углеродных наноструктурах. В графитоподобной области (sp^2), имеющей повышенную (из-за потерь энергии при эмиссии) температуру T_h , электроны (1) поглощают фононы (2) и увлекаются фононами в направлении фононного ветра — теплового потока. Их релаксация (3) происходит с излучением фонона в случайном направлении. Излученные фононы покидают ЕС, уходя в играющую роль "холодильника" алмазоподобные (sp^3) области (4), имеющие более низкую температуру T_c , а электроны остаются в sp^2 -области (5).

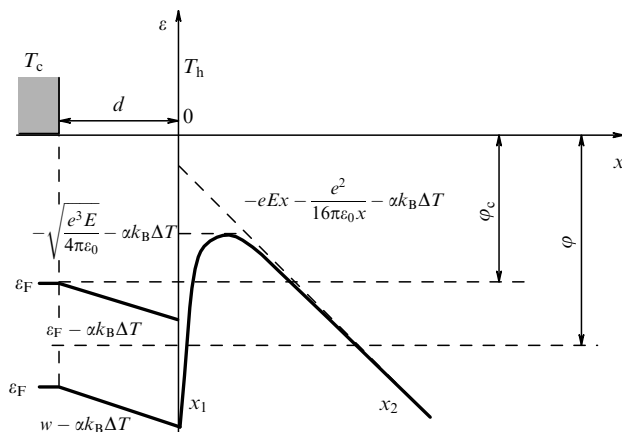


Рис. 12. Энергетическая диаграмма для термоэлектрической модели. Электрическое поле, создаваемое за счёт термоэлектрического эффекта вследствие разности температур $\Delta T = T_h - T_c$ (см. рис. 11) в ЕС, характеризуемого безразмерным коэффициентом термоЭДС α , определяет наклон границ зон. В результате работа выхода ϕ уменьшается на величину $\alpha k_B \Delta T$ и становится равной ϕ_c .

Выражение для работы выхода принимает вид

$$\phi_c = \phi - \alpha k_B \Delta T. \quad (21)$$

Более аккуратный расчёт вида эмиссионной зависимости даёт формулу, совпадающую по форме с законом FN (1), где постоянная B заменяется величиной

$$B_T = B \frac{1}{\phi^{3/2}} \left[\phi^{3/2} - \frac{3}{2} \alpha k_B \Delta T \left(\phi - \frac{1}{2} \alpha k_B \Delta T \right)^{1/2} \right]. \quad (22)$$

Нетрудно показать, что эмиссионные зависимости, основанные на использовании выражений (21), (22) и (1), (2), различаются лишь в третьем порядке малости по ΔT .

Для $\alpha = 100$ [162] формула (21) предсказывает уменьшение ϕ_c до нулевого значения уже при $\Delta T \approx 400$ К. Такие значения температуры представляются вполне правдоподобными [32]. Известно, что при большом токе ЕС в CNS могут являться источником оптического излучения с "тепловым" спектром, соответствующим температурам порядка 1000°C ; кроме того, в разделе 2.5 уже обсуждались результаты оценки температуры ЕС [82] по виду спектров FEED [83], дающие значение температуры порядка 2000 К.

Помимо большой ширины энергетических распределений эмитированных электронов, термоэлектрическая модель позволяет объяснить и их расщепление на две составляющие (см. рис. 4). Присутствие электронов с энергиями вблизи уровня Ферми подложки или объёма катода объясняется возможностью их выхода в вакуум через тонкие sp^3 -слои в соответствии с двухбарьерным механизмом, рассмотренным в разделе 3.2.

По сути дела, обсуждаемая здесь термоэлектрическая модель объясняет феномен эмиссии электронов с низким пороговым напряжением созданием термоэлектрических полей, активирующее действие которых на эмиссионный процесс во многом аналогично действию полей пятен (см. раздел 3.3.1) в рассмотренных ранее моделях. Для того чтобы это действие было существенным, напряжённость термоэлектрического поля должна приблизительно соответствовать локальной напряжённости внеш-

него поля, требующейся для эмиссии по модели FN, т.е. иметь величину порядка 10^9 В м⁻¹. По оценкам [157–159], именно такая напряжённость термоэлектрического поля может достигаться в рассматриваемой структуре благодаря особенностям реализации в них термоэлектрического эффекта.

Если принять сделанные допущения, то предложенная термоэлектрическая модель даёт удовлетворительное объяснение многим перечисленным ранее основным особенностям эмиссии из CNS, в частности, самой возможности эмиссии из CNS при низких приложенных напряжениях, с катодами без выраженных острий, малому наклону эмиссионных зависимостей в координатах FN и виду FEED.

4.3.2. Недостатки термоэлектрической модели. Вместе с тем очевидны и некоторые слабые места обсуждаемой модели. Хотя нагрев ЕС до температур порядка сотен или даже тысяч градусов представляется возможным, вызывает сомнение возможность формирования столь же большого перепада температуры ΔT внутри графитоподобной области.

Проведём количественную оценку для ЕС размером $d = 10$ нм, где выделяется тепловая мощность $P = 1$ мкВт, что соответствует протеканию тока в 1 мкА и выделению в ЕС энергии 1 эВ каждым эмитированным электроном, причём значение последнего параметра, скорее всего, значительно завышено. Получаем плотность теплового потока в ЕС $q \sim P/d^2 = 10^{10}$ Вт м⁻² = 1 МВт см⁻² (!). Теплопроводность графита сильно зависит от различных факторов. Зададимся типичным макроскопическим значением $\kappa = 100$ Вт м⁻¹ К⁻¹, что, конечно, неприемлемо. Несмотря на весьма значительную плотность теплового потока, перепад температуры на размере ЕС оказывается небольшим: $\Delta T \sim qd/\kappa = 1$ К. Это соответствует общей закономерности, отмеченной, например, в [165], согласно которой перепады температуры в наноструктурированных средах с решёточной теплопроводностью происходят в основном на границах областей, поскольку протяжённость однородных участков самих структур недостаточна для заметного поглощения потока фононов.

Ослабление потока фононов на границах происходит в результате его частичного отражения и характеризуется тепловым сопротивлением Капицы R_K , связывающим перепад температуры на границе с плотностью теплового потока [166] как

$$\Delta T_b = R_K q. \quad (23)$$

Значения R_K для самых различных пар разделяемых границей сред принадлежат достаточно узкому диапазону $R_K = (0,6–3,0) \times 10^{-8}$ м² К Вт⁻¹ [165, 167, 168]. Данные для углеродных материалов можно найти в [162, 163, 169]. Для определённой ранее величины q получаем: $\Delta T_b = 60–300$ К. Таким образом, для рассматриваемой структуры и типичных параметров ЕС действительно можно ожидать перепадов температуры, измеряемых сотнями градусов, но эти перепады будут происходить не в объёме sp^2 -области, а на межфазной границе, что не согласуется с предложенным в [157–159] эмиссионным механизмом.

Другим уязвимым местом обсуждаемой версии термоэлектрической модели [157, 158] является сложность

согласования энергетического баланса составляющих её физических процессов. Источником тепловой энергии в ней, по-видимому, является энергия, теряемая в ЕС теми же электронами, которые впоследствии эмитируются. Представляется, что даже при 100%-ном КПД термоэлектрического преобразования её было бы недостаточно для сообщения тем же электронам дополнительной энергии, необходимой для преодоления барьера при эмиссии. Вместе с тем природа возможных дополнительных энергетических источников в работах [157, 158] не конкретизируется.

4.3.3. Островковая модель: развитие термоэлектрической модели. Перечисленные проблемы учтены в обсуждаемой далее островковой модели эмиссии, также использующей представление о повышенной эффективности термоэлектрических явлений на наномасштабе.

Островковая модель — комбинированная модель эмиссии из состоящей из отдельных островков-кластеров углеродной плёнки. Эта модель находит применение для объяснения механизмов эмиссии с низким порогом напряжения — во внешних полях напряжённостью от нескольких сотен В мкм⁻¹, обнаруженной и изученной совсем недавно [42–45, 71] в углеродных плёнках на кремниевых подложках.

Простота структуры и малая толщина — всего несколько нанометров — таких плёнок, их доступность для подробного исследования поверхностно-чувствительными методами делают их удобным объектом для верификации моделей искомого механизма полевой электронной эмиссии, альтернативного классическому механизму (закону FN) туннелирования в вакуум. Результаты экспериментов показывают, что эмиссионной способностью обладают лишь плёнки, содержащие отдельные наноразмерные островки sp^2 -углерода, не имеющие омического контакта друг с другом. При этом на поверхности плёнки не обнаруживается выступающих острий, слабо связанных с поверхностью лестниц, или других подобных образований. Работа выхода, определённая несколькими независимыми методами, оказывается типичной для sp^2 -углерода. Перепады работы выхода с поверхности, определённой независимыми от эмиссии методами, относительно небольшие: $\phi = 4,7 \pm 1,0$ эВ [44, 45].

Ни одна из известных до сих пор моделей эмиссии не объясняет всей совокупности данных, найденных в исследованиях таких материалов (см. [44, 45, 71, 170]).

Поэтому предлагается модель, включающая в себя элементы многих рассмотренных выше моделей эмиссии: двухбарьерной модели (см. раздел 3.2.1), модели полей пятен (см. раздел 3.3.1), вклада термоэлектрического эффекта (см. раздел 4.3.1).

Согласно островковой модели [44, 45, 71], ЕС включает в себя по меньшей мере два sp^2 -углеродных островка-нанокластера (рис. 13а), один из которых (А) имеет омический контакт с подложкой, а другой (В) не имеет такого контакта ни с подложкой, ни с другими островками. Этот изолированный кластер (островок В на рис. 13а) приобретает положительный заряд и, как следствие, — высокий положительный потенциал $\phi_{ЕС}$, сопоставимый по величине с работой выхода ϕ (рис. 13б):

$$\phi_{ЕС} \approx \phi. \quad (24)$$

низма по островковой модели не требует ни наличия элементов, обеспечивающих концентрацию поля, ни низкой работы выхода каких-либо участков поверхности эмиттера — полей пятен. Основным элементом эмиссионного центра является изолированный нанокластер графитоподобного углерода. Такие кластеры имеются во многих видах неупорядоченных CNS.

Как и в моделях двухбарьерной эмиссии из DLC-плёнок (раздел 3.2) и эмиссии в полях пятен (раздел 3.3), эмиссия электрона в островковой модели происходит преимущественно под действием электрического поля зарядов, находящихся в эмиссионном центре. Это поле имеет значительно большую напряжённость, чем поле, приложенное извне. Модель, таким образом, объясняет малый наклон прямых в координатах FN малостью вклада внешнего поля в полное поле, действующее на электрон при туннелировании. Объясняются в островковой модели и гистерезис эмиссии из CNS (раздел 2.4), и пространственно-временные корреляции эмиссионных токов (раздел 2.4, [69–71]). Зависимость эмиссионных параметров от давления газа [150] определяется динамикой накопления зарядов на эмитирующей поверхности и сохранением этих зарядов в течение некоторого времени после прекращения эмиссии.

Вид и характер изменения FEED (раздел 2.5) также находят объяснение. Один из двух наблюдаемых максимумов (см. рис. 4) можно связать с эмиссией электронов с метастабильных состояний ЕС, а второй — с энергией вблизи уровня Ферми — с эмиссией электронов, не потерявших энергию при взаимодействии с фононами в ЕС.

4.3.4. Недостатки островковой модели. Аргументированной оценке предложенной в [44, 45, 71, 170] комбинированной эмиссионной островковой модели препятствует то обстоятельство, что сама модель на данном этапе проработана лишь на качественном уровне. По мере развития более подробной количественной теории могут либо выявиться принципиальные несоответствия, либо появиться дополнительные подтверждения её состоятельности. Проведение экспериментов, нацеленных на проверку описанной модели, также представляется желательным и возможным.

5. Заключение и выводы

В настоящем обзоре модели, на основе которых объясняют полевую эмиссию из CNS, расположены в порядке уменьшения степени их применения.

Модель концентрации поля — модель с β -фактором — используется наиболее широко. Почти всегда на основе этой модели объясняются величина эффективной работы выхода и, следовательно, наблюдаемая величина тока. Для нанотрубок или для DLC-плёнок с рыхлой структурой поверхности вклад, вносимый в эмиссионный ток другими механизмами, мал и незаметен. Впрочем, для объяснения токов из нанотрубок, декорированных алмазами [60], одного β -фактора уже недостаточно и требуется совместное рассмотрение модели концентрации поля и двухбарьерной модели.

Двухбарьерная модель должна быть поставлена на второе место по распространённости. Как и модель концентрации поля, эта модель в теорию полевой эмиссии из CNS перенесена из теории полевой эмиссии из металлов. Эти две модели хорошо дополняют друг

друга. Механизм, обусловленный концентрацией поля из-за β -фактора, является основным при объяснении величины тока, а механизм потери энергии при прохождении электронов сквозь плёнку является основным при объяснении вида FEED.

Обе модели, однако, обладают принципиальными недостатками. С точки зрения теории основной недостаток состоит в том, что обе модели отсылают к возможным, но трудно обнаружимым свойствам материала, из которого происходит эмиссия. Казалось бы, проще всего определить отношение длины к ширине для нанотрубки. Однако в вычислениях трудно учесть густоту и, главное, случайность расположения трубок относительно друг друга, а это может изменить β -фактор во много раз. Обнаружить реальные бугорки и впадинки на плёнке ещё труднее. В двухбарьерной модели, как указывалось выше, непонятно, почему неустойчивое по определению предпробойное состояние существует достаточно долго.

Этого недостатка лишена модель оптимального вакуума, в которой слой положительного заряда расположен на границе с вакуумом, а не на границе с подложкой. В такой модели, однако, сразу возникают трудности с объяснением наблюдаемого вида FEED.

С точки зрения эксперимента основной недостаток как модели концентрации поля, так и двухбарьерной модели состоит в том, что нет объяснений или предсказаний результатов измерений других величин, которые позволили бы доказать, что материал действительно обладает предполагаемыми свойствами. Например, нет вычислений отражения света от поверхности, профиль которой даёт нужный β -фактор; нет измерений по обнаружению образования и рекомбинации электронно-дырочных пар и т.д.

Принципиальным недостатком моделей, перенесённых из теории полевой эмиссии из металлов, является отсутствие объяснения причин возникновения и принципов функционирования ЕС. Между тем положение о существовании в CNS таких ЕС, выдвинутое впервые в [157], в настоящее время является общепринятым.

Остальные рассмотренные модели были предложены специально для объяснения эмиссионных свойств материалов с CNS.

Как указывалось выше, отсутствует независимое обнаружение многих свойств, которые, несомненно, должны были бы проявлять поверхностные уровни. У термоэлектрической модели остаётся непонятным механизм поддержания требуемой разности температур, что делает сомнительным использование и этой модели.

В последние годы наметилась тенденция привлекать для объяснения экспериментальных данных комбинацию моделей. С принципиальной точки зрения такой подход вряд ли можно считать перспективным. Ведь недостатки, присущие каждой из используемых моделей, при этом не исчезают.

В то же время катоды на основе CNS обладают рядом недостатков, препятствующих их практическому использованию. Им присущи неоднородность распределения ЕС по поверхности эмиттера, невысокая средняя плотность тока, недостаточная стабильность и долговечность. Попытки увеличения полного тока катода путём увеличения его площади оказались неэффективными. Таким образом, отсутствуют именно те качества, которые, согласно ожиданиям, могли бы являться основными преимуществами катодов на основе CNS с глад-

Таблица

Номер раздела	Разновидности углеродных наноструктур	Модели	Свойства полевой эмиссии из углеродных наноструктур								
			1	2	3	4	5	6	7	8	9
3.1.1	Нанотрубки; проводящие плёнки	Модель концентрации поля (модель с β -фактором)	+	–	–	±	+	±	–	–	–
3.2.3	Толстые плёнки	Модель оптимального вакуума	+	+	+	+	–	–	+	+	+
3.4.1	Легированные плёнки	Модель поверхностных уровней	+	+	–	–	–	–	–	–	–
3.4.3	Легированные плёнки	Модель резонансного туннелирования	+	+	–	–	+	–	+	+	+
4.1.1	Рыхлые материалы	Лестничная модель	+	+	–	±	±	+	–	–	–
4.2.1	Проводящие плёнки	Двухбарьерная модель	+	+	+	+	–	+	–	–	+
4.3.1	Тонкие плёнки	Термоэлектрическая модель		+	+	+	+	+	+	+	–
4.3.3	Тонкие плёнки на проводящей подложке	Островковая модель	+	+	+	+	+	+	+	+	+

кой поверхностью в сравнении с общеизвестными металлическими острыми катодами.

В это же время были сформулированы и интенсивно обсуждались теоретические модели явления эмиссии при низких напряжениях для CNS с гладкой поверхностью. Однако ни одна из них не помогла найти способ добиться значительного прогресса в преодолении указанных недостатков. Предпринимались и многочисленные попытки получения желаемого результата методом проб и ошибок, также не приведшие к кардинальному успеху. К настоящему времени, как нам представляется, сформировалось понимание того, что необходимым условием проведения успешной целенаправленной разработки полевых катодов с нужными характеристиками на базе CNS является тщательное изучение реализующегося в них механизма эмиссии. Определённый прогресс в этом направлении может быть связан с появившимися в последнее время новыми данными об особенностях электрон-фононного взаимодействия в наноразмерных областях [145, 171–181]. Эти данные используются в новых эмиссионных моделях для CNS [45, 60, 144, 157–159, 170, 173, 182, 183].

Выводы, к которым пришли авторы, представлены в итоговой таблице. Строки соответствуют моделям и разновидностям углеродных наноструктур, для которых данная модель применима, рассмотренным в разделе 3 — модели, перенесённые из теории полевой эмиссии металлических катодов, и разделе 4 — модели, созданные специально для объяснения полевой эмиссии из углеродных наноструктур. Столбцы указывают на многократно подтверждённые экспериментальные факты, которые должны учитываться при построении моделей полевой эмиссии из углеродных наноструктур. Эти факты рассмотрены в разделе 2 и ещё раз кратко сформулированы в итоговой таблице, где они приведены по номерам.

Итак, отметим следующие свойства полевой эмиссии из углеродных наноструктур.

1. Существование эмиссионных центров как областей, из которых исходит ток эмиссии, — малых участков границы с вакуумом, отличающихся по свойствам от остальной поверхности.

2. Наилучшими эмиссионными свойствами обладают углеродные материалы с высокой степенью неоднородности, составленные из структурных областей с резко различающимися (контрастными) электронными и тепловыми свойствами: металлическими (графитоподобными) и диэлектрическими (алмазоподобными).

3. Оптимальные условия эмиссии имеют место при приблизительно равном соотношении графитоподобных и алмазоподобных областей.

4. Необходимым структурным элементом ЕС, дающим эмиссию, возникающую при малых напряжениях, является изолированная графитизированная область атомов углерода.

5. Низкая работа выхода поверхности или отдельных участков — эффективная работа выхода, характерная особенность полевой эмиссии из углеродных наноструктур. Сообщения об отклонениях от этого свойства эмиссии из углеродных наноструктур требуют осторожного отношения.

6. Вид вольт-амперных характеристик эмиссии из углеродных наноструктур соответствует закону Фаулера–Нордгейма, но может отклоняться от него, например, иметь излом в координатах FN.

7. Вид распределения эмитированных электронов по энергии не всегда содержит лишь один пик, соответствующий току по закону Фаулера–Нордгейма, и может включать в себя дополнительный пик, связанный с электронами меньших энергий.

8. Процессу эмиссии из углеродных наноструктур могут быть присущи инерционность и гистерезис.

9. Температуры эмитирующих поверхностей, определяемые по распределениям эмитированных электронов по энергии, требуют объяснения в любой модели полевой эмиссии из углеродных наноструктур.

Очевидно, что в итоговой таблице знак "+" означает, что данная модель *объясняет* данный факт, а знак "–" — *не объясняет*.

Благодарности. Е.Д. Эйдельман благодарен А.Я. Вулю за внимание к этой работе. Благодарю К.В. Рейха за сотрудничество и, в частности, за помощь в обработке экспериментальных данных. А.Ю. Бабенко, Е.Ф. Орленко, Н.И. Александрова благодарим за помощь в подготовке рисунков. Г.И. Дмитриевой и Н.Ф. Нечаевой авторы признательны за техническую помощь при подготовке рукописи.

Список литературы

- Fowler R H, Nordheim L *Proc. R. Soc. Lond. A* **119** 173 (1928)
- Stratton R *Phys. Rev.* **125** 67 (1962)
- Елинсон М И, Васильев Г Ф *Автоэлектронная эмиссия* (М.: Физматгиз, 1958)
- Baskin L M, Lvov O I, Fursey G N *Phys. Status Solidi B* **47** 49 (1971)
- Modinos A *Solid-State Electron.* **45** 809 (2001)
- Chernozatonskii L A *Chem. Phys. Lett.* **233** 63 (1995)
- Гуляев Ю В и др. *Радиотехника и электроника* **48** 1399 (2003); Gulyaev Yu V et al. *J. Commun. Technol. Electron.* **48** 1288 (2003)
- Baker F S, Osborn A R, Williams J *Nature* **239** 96 (1972)
- Шешин Е П *Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов* (М.: Изд-во МФТИ. Физмат-книга, 2001)
- Gröning O et al. *Appl. Phys. Lett.* **71** 2253 (1997)
- Образцов А Н, Волков А П, Павловский И Ю *Письма в ЖЭТФ* **68** 56 (1998); Obraztsov A N, Volkov A P, Pavlovskii I Yu *JETP Lett.* **68** 59 (1998)
- Cui J B, Ristein J, Ley L *Phys. Rev. B* **60** 16135 (1999)
- Ralchenko V et al. *Diamond Relat. Mater.* **8** 1496 (1999)
- Karabutov A V, Frolov V D, Konov V I *Diamond Relat. Mater.* **10** 840 (2001)
- Okotrub A V et al. *Carbon* **42** 1099 (2004)
- Carey J D, Silva S R P *Solid-State Electron.* **45** 1017 (2001)
- Orlanducci S et al. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8** 3228 (2008)
- Koh A T T et al. *J. Appl. Phys.* **110** 034903 (2011)
- Zhai C X et al. *Physica B* **406** 1124 (2011)
- Nose K et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **30** 011204 (2012)
- Tordjman M et al. *Appl. Phys. Lett.* **101** 173116 (2012)
- Gupta S, Morell G, Weiner B R *J. Appl. Phys.* **95** 8314 (2004)
- Xu N S, Ejaz Huq S *Mater. Sci. Eng. R* **48** 47 (2005)
- Wang C et al. *Electron. Lett.* **27** 1459 (1991)
- Образцов А Н, Павловский И Ю, Волков А П *ЖТФ* **71** 89 (2001); Obraztsov A N, Pavlovskii I Yu, Volkov A P *Tech. Phys.* **56** 87 (2001)
- Gröning O et al. *Solid-State Electron.* **45** 929 (2001)
- Krauss A R et al. *J. Appl. Phys.* **89** 2958 (2001)
- Xu N S, Tzeng Y, Latham R V *J. Phys. D* **27** 1988 (1994)
- Cheah L K et al. *J. Appl. Phys.* **85** 6816 (1999)
- Рахимов А Т *УФН* **170** 996 (2000); Rakhimov A T *Phys. Usp.* **43** 926 (2000)
- Захидов Ал А и др. *ЖЭТФ* **124** 1391 (2003); Zakhidov Al A et al. *JETP* **97** 1240 (2003)
- Vul' A Ya, Eidelman E D, Dideikin A T, in *Synthesis, Properties, and Applications of Ultrananocrystalline Diamond. NATO Advanced Research Workshop on Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond, 2004, Saint Petersburg, Russia* (NATO Science Ser., Ser. II, Vol. 192, Eds D M Gruen, O A Shenderova, A Ya Vul') (Dordrecht: Springer, 2005) p. 383
- Karabutov A V et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **19** 965 (2001)
- Uppireddi K, Weiner B R, Morell G J *Appl. Phys.* **103** 104315 (2008)
- Obraztsov A N, Kleshch V I, Smolnikova E A *Beilstein J. Nanotechnol.* **4** 493 (2013)
- Kleshch V I et al. *Carbon* **81** 132 (2015)
- Образцов А Н и др. *ЖЭТФ* **120** 970 (2001); Obraztsov A N et al. *JETP* **93** 846 (2001)
- Захидов Ал А и др. *ЖЭТФ* **127** 100 (2005); Zakhidov Al A et al. *JETP* **100** 89 (2005)
- Kleshch V I et al. *Phys. Status Solidi B* **248** 2623 (2011)
- Смольникова Е А "Исследование структурных и автоэмиссионных характеристик нанографитных холодных катодов", Дис. ... канд. физ.-мат. наук (М.: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 2015)
- Kleshch V I et al. *Phys. Status Solidi B* **255** 1700270 (2018)
- Архипов А В и др. *Письма в ЖТФ* **40** (23) 58 (2014); Arkhipov A V et al. *Tech. Phys. Lett.* **40** 1065 (2014)
- Arkhipov A V et al. *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct.* **28** 286 (2020)
- Архипов А В и др. *ЖТФ* **86** (12) 135 (2016)
- Andronov A et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **36** 02C108 (2018)
- Gupta S, Weiner B R, Morell G J *Appl. Phys.* **91** 10088 (2002)
- Фурсей Г Н, Петрик В И, Новиков Д В *ЖТФ* **79** (7) 122 (2009); Fursey G N, Petrick V I, Novikov D V *Tech. Phys.* **54** 1048 (2009)
- Яфаров Р К *ЖТФ* **76** (1) 42 (2006); Yafarov R K *Tech. Phys.* **51** 40 (2006)
- Яфаров Р К *ЖТФ* **88** 127 (2018); Yafarov R K *Tech. Phys.* **63** 126 (2018)
- Давидович М В, Яфаров Р К *ЖТФ* **88** 283 (2018); Davidovich M V, Yafarov R K *Tech. Phys.* **63** 274 (2018)
- Pradhan D, Lin I N *ACS Appl. Mater. Interfaces* **1** 1444 (2009)
- Karabutov A V et al. *Surf. Interface Anal.* **36** 455 (2004)
- Arkhipov A V et al. *J. Phys. Conf. Ser.* **100** 072047 (2008)
- Varshney D et al. *J. Appl. Phys.* **110** 044324 (2011)
- Жирнов В В и др. *ФТТ* **46** 641 (2004); Zhirnov V V et al. *Phys. Solid State* **46** 657 (2004)
- Lai S H et al. *Appl. Phys. Lett.* **85** 6248 (2004)
- Ojima M et al. *Appl. Phys. Lett.* **88** 053103 (2006)
- Arkhipov A et al. *J. Nanomater.* **2014** 190232 (2014)
- Guglielmotti V et al. *Appl. Phys. Lett.* **95** 222113 (2009)
- Vul' A et al. *Adv. Sci. Lett.* **3** 110 (2010)
- Uppireddi K, Weiner B R, Morell G J *Vac. Sci. Technol. B* **28** 1202 (2010)
- Park K H, Lee S, Koh K H *J. Appl. Phys.* **99** 034303 (2006)
- Popov E O et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **36** 02C106 (2018)
- Forbes R G et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **22** 1222 (2004)
- Forbes R G *J. Vac. Sci. Technol. B* **27** 1200 (2009)
- Busta H H et al. *Solid-State Electron.* **45** 1039 (2001)
- Ilie A et al. *J. Appl. Phys.* **88** 6002 (2000)
- Anikin V M, Goloubentsev A F *Solid-State Electron.* **45** 865 (2001)
- Маслов В И *Письма в ЖТФ* **33** (24) 76 (2007); Maslov V I *Tech. Phys. Lett.* **33** 1069 (2007)
- Arkhipov A V et al. *St. Petersburg State Polytech. Univ. J. Phys. Math.* (4-2) 123 (2013)
- Архипов А В "Низковольтная автоэлектронная эмиссия из наноструктурированных углеродосодержащих материалов и покрытий", Дисс. ... докт. физ.-мат. наук (СПб.: Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2017)
- Архипов А В и др. *ЖТФ* **75** (10) 104 (2005); Arkhipov A V et al. *Tech. Phys.* **50** 1353 (2005)
- Arkhipov A V, Mishin M V, Parygin I V *Surf. Interface Anal.* **39** 149 (2007)
- Arkhipov A V, Mishin M V *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct.* **19** 75 (2010)
- Arkhipov A V, Gabdullin P G, Mishin M V *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct.* **19** 86 (2010)
- Jarvis J D et al. *J. Appl. Phys.* **108** 094322 (2010)
- Колосько А Г и др. *Письма в ЖТФ* **39** (10) 72 (2013); Kolos'ko A G et al. *Tech. Phys. Lett.* **39** 484 (2013)
- Cole M T et al. *IEEE Trans. Nanotechnol.* **16** 11 (2017)
- Charbonnier F M et al. *Phys. Rev. Lett.* **13** 397 (1964)
- Levine P H *J. Appl. Phys.* **33** 582 (1962)
- Purcell S T et al. *Phys. Rev. Lett.* **88** 105502 (2002)
- Рейх К В, Эйдельман Е Д, Вуль А Я *ЖТФ* **77** (7) 123 (2007); Reich K V, Eidelman E D, Vul' A Ya *Tech. Phys.* **52** 943 (2007)
- Pshenichnyuk S A, Yumaguzin Yu M *Diamond Relat. Mater.* **13** 125 (2004)
- Fleming G M, Hengerson J E *Phys. Rev.* **59** 907 (1941)
- Krauss A R et al. *J. Appl. Phys.* **89** 2958 (2001)
- Schlesser R et al. *J. Appl. Phys.* **82** 5763 (1997)
- Schlesser R et al. *Diamond Relat. Mater.* **7** 636 (1998)
- Yamaguchi H et al. *Phys. Rev. B* **80** 165321 (2009)
- Bandurin D A et al. *Appl. Phys. Lett.* **106** 014314 (2009)
- Forbes R G *Solid-State Electron.* **45** 779 (2001)
- Ahmed S F, Moon M-W, Lee K-R *Appl. Phys. Lett.* **92** 193502 (2008)
- Ilie A et al. *Appl. Phys. Lett.* **76** 2627 (2000)
- Carey J D et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **21** 1633 (2003)
- Frolov V D et al. *Ultramicroscopy* **79** 209 (1999)
- Cheng H-F et al. *J. Phys. Chem. C* **115** 13894 (2011)
- Smith R C, Silva S R P *J. Appl. Phys.* **106** 014314 (2009)
- Smith R C et al. *Appl. Phys. Lett.* **87** 013111 (2005)
- Spindt C A *J. Appl. Phys.* **37** 3504 (1968)
- Fursey G N et al. *Appl. Surf. Sci.* **215** 135 (2003)
- Дюбуа Б Ч, Королёв А Н *Электронная техника Сер. 1 СВЧ-техника* (1) 5 (2011)
- Bonard J-M et al. *Carbon* **40** 1715 (2002)
- Tolt Z L et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **26** 706 (2008)
- Bonard J-M et al. *Phys. Rev. B* **67** 115406 (2003)
- Popov E O et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **33** 03C109 (2015)
- Bocharov G S, Eletsii A V *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct.* **20** 444 (2012)
- Glukhova O E et al. *Appl. Surf. Sci.* **215** 149 (2003)
- Елецкий А В *УФН* **180** 897 (2010); Eletsii A V *Phys. Usp.* **53** 863 (2010)
- Бочаров Г С, Елецкий А В *ЖТФ* **77** (4) 107 (2007); Bocharov G S, Eletsii A V *Tech. Phys.* **52** 498 (2007)

109. Булярский С В и др. *ЖТФ* **88** 920 (2018); Bulyarskiy S V et al. *Tech. Phys.* **63** 894 (2018)
110. Egorov N, Sheshin E *Field Emission Electronics* (Springer Series in Advanced Microelectronics, Vol. 60) (New York: Springer, 2017)
111. Егоров Н В, Шешин Е П *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* (3) 5 (2017); Egorov N V, Sheshin E P *J. Surf. Investig. X-Ray Synchr. Neutron Tech.* **11** 285 (2017)
112. Shen Y et al. *Adv. Electron. Mater.* **3** 1700295 (2017)
113. Katkov V L, Osipov V A *Письма в ЖЭТФ* **90** 304 (2009); *JETP Lett.* **90** 278 (2009)
114. Zhu M Y et al. *Carbon* **49** 2526 (2011)
115. Takeuchi W et al. *Appl. Phys. Lett.* **98** 123107 (2011)
116. Evlashin S A et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **30** 021801 (2012)
117. Qi J L et al. *J. Phys. D* **43** 055302 (2010)
118. Palnitkar U A et al. *Appl. Phys. Lett.* **97** 063102 (2010)
119. Krivchenko V A et al. *J. Appl. Phys.* **107** 014315 (2010)
120. Huang Y et al. *Carbon* **50** 2657 (2012)
121. Kokkorakis G C, Xanthakis J P *Surf. Interface Anal.* **39** 135 (2007)
122. Robertson J, Milne W J. *Non-Cryst. Solids* **227–230** 558 (1998)
123. Binh V T et al. *Solid-State Electron.* **45** 1025 (2001)
124. Воробьев Л Е и др. *Кинетические и оптические явления в сильных электрических полях в полупроводниках и наноструктурах* (Под общ. ред. В И Ильина, А Я Шика) (СПб.: Наука, 2000)
125. Forbes R G *Ultramicroscopy* **95** 1 (2003)
126. Cutler P H et al. *Appl. Surf. Sci.* **146** 126 (1999)
127. Amaratunga G A J, Silva S R P *Appl. Phys. Lett.* **68** 2529 (1996)
128. Geis M W, Twichell J C, Lyszczarz T M J. *Vac. Sci. Technol. B* **14** 2060 (1996)
129. Geis M W et al. *Appl. Phys. Lett.* **68** 2294 (1996)
130. Koenigsfeld N, Philosoph B, Kalish R *Diamond Relat. Mater.* **9** 1218 (2000)
131. Okano K et al. *Nature* **381** 140 (1996)
132. Panwar O S, Rupasinghe N, Amaratunga G A J J. *Vac. Sci. Technol. B* **26** 566 (2008)
133. Zhao W et al. *Appl. Phys. Lett.* **96** 092101 (2010)
134. Robertson J J. *Vac. Sci. Technol. B* **17** 659 (1999)
135. Баскин Л М, Нейттанмаки П, Пламеневский Б А *ЖТФ* **80** (12) 86 (2010); Baskin L M, Neittaanmäki P, Plamenevskii B A *Tech. Phys.* **55** 1793 (2010)
136. Obratsov A N et al., in *Electronic Properties of Synthetic Nanostructures. XVIII Intern. Winterschool/Euroconf. on Electronic Properties of Novel Materials, 6–13 March, 2004, Kirchberg, Austria* (AIP Conf. Proc., Vol. 723, Eds H Kuzmany et al.) (Melville, NY: American Institute of Physics, 2004) p. 490
137. Frolov V D et al. *Appl. Phys. A* **78** 21 (2004)
138. Carey J D et al. *Appl. Phys. Lett.* **77** 2006 (2000)
139. Xu J et al. *J. Appl. Phys.* **91** 5434 (2002)
140. Huang P-C et al. *J. Appl. Phys.* **109** 084309 (2011)
141. Arkhipov A V et al. *J. Nano-Electron. Phys.* **8** 02058 (2016)
142. Katkov V L, Osipov V A *ЭЧАЯ* **41** 1916 (2010); *Phys. Part. Nucl.* **41** 1027 (2010)
143. Cui J B, Robertson J, Milne W I J. *Appl. Phys.* **89** 5707 (2001)
144. Litovchenko V et al. *J. Appl. Phys.* **96** 867 (2004)
145. Reich K V, Eidelman E D *Europhys. Lett.* **85** 47007 (2009)
146. Бабенко А Ю, Дидейкин А Т, Эйдельман Е Д *ФТТ* **51** 410 (2009); Babenko A Yu, Dideykin A T, Eidelman E D *Phys. Solid State* **51** 435 (2009)
147. Zheng X et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 106803 (2004)
148. Peng J et al. *J. Appl. Phys.* **104** 014310 (2008)
149. Forbes R G *J. Vac. Sci. Technol. B* **28** C2A43 (2010)
150. Рейх К В и др. *ЖТФ* **78** (2) 119 (2008); Reich K V et al. *Tech. Phys.* **53** 261 (2008)
151. Schlesser R et al. *Diamond Relat. Mater.* **7** 636 (1998)
152. Lee K-R et al. *Thin Solid Films* **290–291** 171 (1996)
153. Zhu W, Kochanski G P, Jin S *Science* **282** 1471 (1998)
154. Wäcker R et al. *Diamond Relat. Mater.* **7** 687 (1998)
155. Cheng H-F et al. *Appl. Surf. Sci.* **142** 504 (1999)
156. Umehara Y et al. *Diamond Relat. Mater.* **11** 1429 (2002)
157. Dideykin A T, Eidelman E D, Vul' A Ya *Solid State Commun.* **126** 495 (2003)
158. Eydelman E D, Vul' A Ya *J. Phys. Condens. Matter* **19** 266210 (2007)
159. Эйдельман Е Д *ЖТФ* **89** 1491 (2019); Eidelman E D *Tech. Phys.* **64** 1409 (2019)
160. Koniakhin S V, Eidelman E D *Europhys. Lett.* **103** 37006 (2013)
161. Шахов Ф М, Мейлахс А П, Эйдельман Е Д *Письма в ЖТФ* **42** (5) 57 (2016); Shakhov F M, Meilakhs A P, Eidelman E D *Tech. Phys. Lett.* **42** 252 (2016)
162. Eidelman E D, Meilakhs A P *Nanosyst. Phys. Chem. Math.* **7** 919 (2016)
163. Eidelman E D et al. *J. Phys. D* **50** 464007 (2017)
164. Эйдельман Е Д *ФТП* **51** 944 (2017); Eidelman E D *Semiconductors* **51** 906 (2017)
165. Cahill D G et al. *J. Appl. Phys.* **93** 793 (2003)
166. Халатников И М *Введение в теорию сверхтекучести* (М.: Наука, 1965); Пер. на англ. яз.: Khalatnikov I M *An Introduction to the Theory of Superfluidity* (Cambridge, MA: Advanced Book Program, Perseus Publ., 2000)
167. Stoner R J, Maris H J *Phys. Rev. B* **48** 16373 (1993)
168. Мейлахс А П *ФТТ* **57** 140 (2015); Meilakhs A P *Phys. Solid State* **57** 148 (2015)
169. Мейлахс А П, Эйдельман Е Д *Письма в ЖЭТФ* **100** 89 (2014); Meilakhs A P, Eidelman E D *JETP Lett.* **100** 81 (2014)
170. Arkhipov A V et al. *Nanosyst. Phys. Chem. Math.* **9** 110 (2018)
171. Dames C, Chen G J. *Appl. Phys.* **95** 682 (2004)
172. Chen T-G et al. *Opt. Express* **18** A467 (2010)
173. Рейх К В, Эйдельман Е Д *ФТТ* **53** 1618 (2011); Reich K V, Eidelman E D *Phys. Solid State* **53** 1704 (2011)
174. Zhu S et al. *Nano Res.* **8** 355 (2015)
175. Benisty H *Phys. Rev. B* **51** 13281 (1995)
176. Inoshita T, Sakaki H *Physica B* **227** 373 (1996)
177. Nozik A J *Annu. Rev. Phys. Chem.* **52** 193 (2001)
178. Pandey A, Guyot-Sionnest P J. *Phys. Chem. Lett.* **1** 45 (2010)
179. Fang H-H et al. *Nature Commun.* **9** 243 (2018)
180. Tanaka S, Matsunami M, Kimura S *Sci. Rep.* **3** 3031 (2013)
181. Li M et al. *Nature Commun.* **8** 14350 (2017)
182. Wei X et al. *Nano Lett.* **11** 734 (2011)
183. Wei X, Bando Y, Golberg D *ACS Nano* **6** 705 (2012)

Field emission from carbon nanostructures: models and experiment

E.D. Eidelman^{(1,2,*), A.V. Arkhipov⁽²⁾}

⁽¹⁾ Ioffe Institute, ul. Politekhnicheskaya 26, 194021 St. Petersburg, Russian Federation

⁽²⁾ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, ul. Politekhnicheskaya 29, 195251 St. Petersburg, Russian Federation

E-mail: ^(*) Eidelman@mail.ioffe.ru

Models of field (cold, autoelectron) emission from various types of carbon nanostructures, other than graphene, are described. The experimental results are compared with theoretical predictions.

Keywords: carbon nanostructures, field emission properties, field emission models, emission threshold, emitters, cathodes for emission devices

PACS numbers: 71.38.Ht, **73.63.–b, 79.70.+q**

Bibliography — 183 references

Received 16 April 2019, revised 31 May 2019

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **190** (7) 693–714 (2020)

Physics – Uspekhi **63** (7) (2020)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2019.06.038576>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2019.06.038576>