

Автоэлектронная эмиссия в графитоподобных пленках

© А.Н. Образцов, И.Ю. Павловский, А.П. Волков

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 5 мая 1998 г. В окончательной редакции 20 ноября 2000 г.)

Представлены результаты исследования углеродных пленок, осаждавшихся с использованием газофазной химической реакции в плазме разряда постоянного тока. Пленки, полученные при различных параметрах процесса осаждения, отличались по структуре и фазовому составу в широких пределах: от поликристаллического алмаза до графитоподобного материала. Сравнительное исследование структуры и фазового состава пленок с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света, катодолуминесценции, электронной микроскопии и дифрактометрии, а также их автоэлектронных эмиссионных свойств показало, что пороговое значение напряженности электрического поля, при котором наблюдается электронная эмиссия, уменьшается с уменьшением размеров алмазных кристаллитов и ростом доли неалмазного углерода. Наиболее низкие пороговые значения поля (менее $1.5 \text{ V}/\mu\text{m}$) были получены для пленок, состоящих в основном из графитоподобного материала. На основе представленных экспериментальных фактов предлагается модель, объясняющая механизм автоэлектронной эмиссии в углеродных материалах.

Введение

Различные углеродные материалы рассматриваются в настоящее время в качестве основы для создания эффективных катодов, использующих явление полевой эмиссии электронов. Такая эмиссия происходит без дополнительного нагрева катода, что позволяет получить поток электронов с низкими начальными скоростями и в результате существенно упростить конструкцию электровакуумных устройств. Одно из наиболее привлекательных применений таких "холодных" полевых катодов ожидается в плоских катодолуминесцентных дисплеях.

Возможность использования в качестве источника электронов алмазных материалов базируется на присутствии им свойства отрицательного электронного сродства (ОЭС), которое было предсказано теоретически и обнаружено экспериментально как для монокристаллов алмаза, так и для поликристаллических алмазных пленок, получаемых методом газофазного химического осаждения (ГХО) [1–5]. Свойство ОЭС определяется главным образом типом межатомных электронных связей материала и является характерным не только для алмаза, но и для других широкозонных полупроводников [6–9]. Наличие ОЭС на поверхности эмиттера, в частности, означает возможность существенного снижения напряженности электрического поля, требуемой для возникновения полевой эмиссии электронов, от характерных для большинства металлов и полупроводников значений $10^3 - 10^4 \text{ V}/\mu\text{m}$ до $1 - 10 \text{ V}/\mu\text{m}$ [6–9].

Очевидно, что для получения стабильной эмиссии электронов полевой катод должен быть изготовлен из материала с достаточно высокой электронной проводимостью. Однако синтез проводящих полупроводниковых алмазов *n*-типа остается до настоящего времени нерешенной задачей. В то же время в поликристаллических алмазных пленках электропроводность может быть обусловлена различными структурными дефектами, формирующими системы дополнительных уровней в запрещен-

ной зоне алмаза [5–11] или протяженные образования из неалмазного углерода [12,13]. Многочисленные исследования показывают, что эмиссионные свойства ГХО алмазных пленок значительно улучшаются с увеличением их дефектности вплоть до формирования аморфного материала, существенным признаком которого остается алмазный тип гибридизации связей валентных электронов атомов углерода. Для таких эмиттеров пороговое значение напряженности электрического поля, при которой наблюдается полевая эмиссия электронов, находится в пределах от 2 до $20 \text{ V}/\mu\text{m}$ [5,12–15].

С другой стороны, хорошо известно, что полевая электронная эмиссия наблюдается и для углерода, имеющего графитный тип химических связей между атомами. Кристаллический графит относится к полуметаллам, имеет высокую проводимость и достаточно большую работу выхода электрона (около 4 eV), соответствующую положительному электронному сродству. Однако в ряде случаев эмиссионные параметры катодов на основе графитоподобных материалов приближаются к параметрам алмазных полевых катодов и даже могут существенно превышать их по плотности эмиссионного тока при одновременном снижении пороговых значений напряженности электрического поля [16–18]. Кроме этого, в последнее время появилось большое количество работ о наличии низковольтной полевой эмиссии в углеродных нанотрубках [19–22], хотя для материалов, состоящих из углеродных волокон, имеющих аналогичное строение, такие наблюдения проводились гораздо раньше [23,24].

Таким образом, литературные данные показывают, что наличие алмазной структуры не является обязательным требованием для создания эффективных углеродных полевых эмиттеров. С практической точки зрения получение неалмазных углеродных материалов представляется значительно более простой задачей, однако формирование на их основе "холодных" катодов требует дополнительных исследований для выяснения механизмов полевой эмиссии. С этой целью в настоящей работе бы-

ло проведено сравнительное исследование эмиссионных, структурных и других особенностей углеродных пленок, полученных методом ГХО.

Материалы и процедуры

Исследованные в данной работе образцы представляли собой пленки, осаждавшиеся на кремниевых подложках (p -Si (100), $\rho = 10 \Omega\text{cm}$, $20 \times 20 \text{ mm}$) методом газозаводного химического осаждения в смеси водорода и метана, активированной разрядом постоянного тока с помощью установки, подробное описание которой приведено в [25]. Перед проведением процесса осаждения все подложки засеивались алмазными кристаллитами нанометрового размера, используя обработку в ультразвуковой ванночке в спиртовом растворе ультрадисперсного алмаза. Давление газовой смеси в процессе осаждения составляло 8.9–9 кПа. Время осаждения для всех исследованных в данной работе образцов было выбрано равным 45 min. Варьированием температуры подложки в диапазоне от 850 и 1100°C и концентрации метана в газовой смеси в пределах от 0.5 до 10% были получены углеродные пленки с различным содержанием алмазной и неалмазной углеродных фаз.

Морфологические и структурные особенности полученных пленок исследовались с помощью электронной и атомно-силовой микроскопии, а также с использованием дифракции электронов и комбинационного рассеяния света (КРС). Информация об особенностях электронных свойств исследуемого материала была получена с помощью катодоллюминесценции (КЛ).

Электронные эмиссионные свойства углеродных пленок исследовались двумя методами. Первый из них был предназначен для измерения зависимости эмиссионного тока от напряженности приложенного электрического поля. Для этого исследуемый образец помещался в вакуумируемую до давления 10^{-6} Pa камеру. Держатель, к которому крепился образец, мог охлаждаться до температуры жидкого азота или нагреваться до температуры +350°C. Анод, выполненный в виде вольфрамового стержня диаметром 5 mm с плоским шлифованным торцом, перемещался относительно катода с помощью микровинта. Величина напряженности электрического поля в зазоре между анодом и катодом принималась равной $E = V/d$, где V — разность потенциалов между анодом и катодом, разделенными вакуумным промежутком толщиной d . Точность перемещения анода относительно катода составляла $5 \mu\text{m}$. Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) проводились в автоматическом режиме при изменении напряжения между анодом и катодом в пределах от 100 до 1500 V, максимальное значение тока было ограничено величиной 2 mA.

Второй метод, использовавшийся для исследования электронной эмиссии, был предназначен для получения данных о пространственном распределении эмитирующих центров. В этом случае образец размещался на

держателе, перемещаемом с помощью микровинта относительно неподвижного анода, выполненного в виде прозрачной электропроводящей пленки из оксида индия, нанесенной на стеклянную пластину. Поверх проводящей пленки наносился слой катодоллюминофора толщиной несколько микрон. При относительно небольших расстояниях между анодом и катодом (от 50 до 500 μm) можно считать, что области свечения люминофора, вызванного электронной бомбардировкой, совпадают с областями электронной полевой эмиссии. Для предотвращения чрезмерного распыления люминофора потоком электронов измерения проводились с использованием импульсного источника напряжения. Длительность импульсов была около 1 μs , частот повторения регулировалась в пределах от 30 до 500 Hz, пиковое напряжение могло устанавливаться в диапазоне от 200 до 2000 V. Полученная таким образом картина распределения эмитирующих центров фиксировалась с помощью видеокамеры или фотоаппарата. Измерения с помощью описанного метода проводились при комнатной температуре.

Результаты

Фазовый состав и структурные свойства углеродных пленок. Полученные при указанных выше условиях пленки были сплошными и имели примерно одинаковую толщину (около 1 μm). Морфология поверхности заметно изменялась в зависимости от условий осаждения. Эта зависимость, установленная с помощью электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии, носила характер, описанный ранее другими исследователями (см., например, [26]). Фазовый состав пленок, определявшийся с помощью метода КРС (использовалась линия 488 nm аргонового лазера), также изменялся в согласии с известными закономерностями [27–29]. На рис. 1 приведены типичные спектры КРС исследованных нами ГХО пленок. Спектр 1 соответствует пленке, осаждавшейся при температуре подложки $T_s = 950^\circ\text{C}$ и концентрации метана (k) около 1%. Для этой пленки характерным является наличие сильной узкой "алмазной" линии на частоте 1330 cm^{-1} , свидетельствующей о преимущественно алмазном типе составляющего ее углерода. Широкая линия в области 1580 cm^{-1} обусловлена углеродом в форме аморфизованного графита, а линия на частоте 1350 cm^{-1} — графитом в виде нанокристаллов размером до 10 nm [27]. Пленки, в спектрах КРС которых проявлялась линия 1330 cm^{-1} , состояли в основном из фасетированных кристаллов с характерной алмазной огранкой. Спектр 2 на рис. 1 соответствует пленке, осаждавшейся при $T_s = 850^\circ\text{C}$ и $k = 2\%$, и содержит характерные линии на частоте 1140 и 1470 cm^{-1} , одновременное появление которых в спектре КРС коррелирует с уменьшением размеров составляющих ГХО пленку алмазных кристаллитов до нескольких нанометров [28]. Такие пленки имели, как правило, зеркально гладкую поверхность. Спектр 3 на рис. 1 соответствует пленке, осаждавшейся при $T_s = 1050$

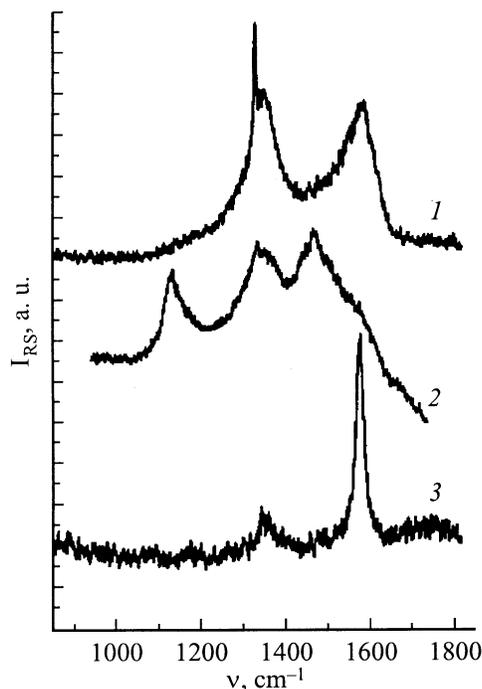


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света $I_{RS}(\nu)$ для алмазных поликристаллических (1), нанокристаллических (2) и графитоподобных (3) ГХО пленок.

и $k = 8\%$. Этот спектр содержит интенсивную линию на частоте 1575 cm^{-1} и относительно слабую полосу в области 1350 cm^{-1} . Форма спектра практически совпадает со спектрами КРС для микрокристаллического графита с размером кристаллитов около 30 nm [29].

В КРС спектрах пленок, полученных при других параметрах процесса ГХО, относительные интенсивности линий, их ширина и в определенной степени спектральное положение изменялись, свидетельствуя об изменении фазового состава пленок, размеров кристаллитов и степени аморфизации, составляющих их алмаза и графита. Для удобства дальнейшего описания те пленки, в КРС спектре которых отчетливо проявлялась "алмазная" линия около 1330 cm^{-1} , в дальнейшем будем называть "поликристаллическими алмазными"; если в КРС спектре пленки присутствуют полосы на частоте 1140 и/или 1470 cm^{-1} , будем называть ее "нанокристаллической алмазной"; наконец, для пленок, спектр которых аналогичен спектру 3 на рис. 1, будем использовать название "графитоподобная пленка".

Целесообразность такой классификации была подтверждена при катодолуминесцентных (КЛ) исследованиях (энергия электронов в пучке была равна 25 keV). ГХО пленки, имевшие различный набор линий в спектрах КРС, различались и по спектрам КЛ. На рис. 2 приведены КЛ спектры для тех же образцов, что и спектры КРС на рис. 1. В КЛ спектрах поликристаллических алмазных пленок (спектр 1 на рис. 2) присутствовали хорошо изученные линии, обусловленные различными структурными дефектами и примесями азота и кремния в алмазе

(см., например, [30]). Относительная интенсивность линий в КЛ спектрах была различна для разных точек на поверхности алмазных кристаллитов аналогично описанному в [31] и изменялась при изменении условий осаждения. Для нанокристаллических пленок интенсивность КЛ была, как правило, ниже порога чувствительности использовавшейся установки (спектр 2 на рис. 2). Такая низкая эффективность КЛ может быть, в частности, следствием высокой эффективности безызлучательной рекомбинации в алмазных пленках с большим количеством структурных дефектов. Косвенным подтверждением этого обстоятельства может служить увеличение поглощения в видимом диапазоне света для алмазных нанокристаллических пленок [32]. Наконец, для ГХО пленок, в КРС спектрах которых обнаруживалась узкая "графитовая" линия, оказалось характерным наличие двух полос КЛ около 330 и 500 nm . Для различных образцов таких графитоподобных пленок наблюдались вариации в относительной интенсивности и положении этих полос в диапазоне $310\text{--}340$ и $490\text{--}530 \text{ nm}$ соответственно. КЛ полосы в близком спектральном диапазоне наблюдались ранее для алмазных ГХО пленок [32,33], однако какое-либо объяснение их природы до настоящего времени отсутствует.

Выводы о фазовом составе ГХО пленок, сделанные на основе данных КРС и КЛ, были подтверждены электронографическими исследованиями и электронной микроскопией высокого разрешения. Электронная дифракция для поликристаллических и нанокристаллических пленок имела типичный для поликристаллического алмаза вид. Для графитных ГХО пленок электронная дифракция имела ряд особенностей. На рис. 3 приведена дифрактограмма такой пленки, на которой отчетливо видны

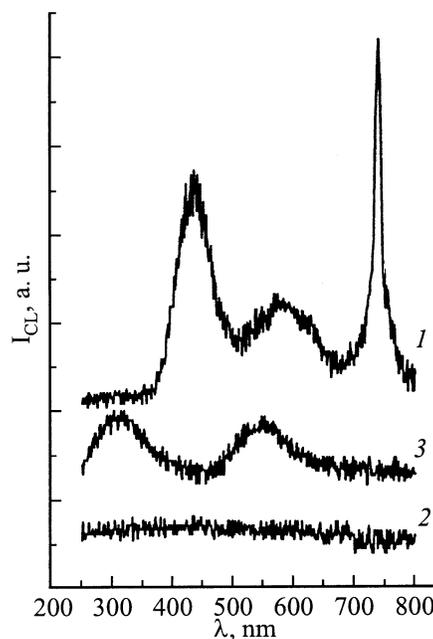


Рис. 2. Спектры катодолуминесценции $I_{CL}(\lambda)$ для алмазных поликристаллических (1), нанокристаллических (2) и графитоподобных (3) ГХО пленок.

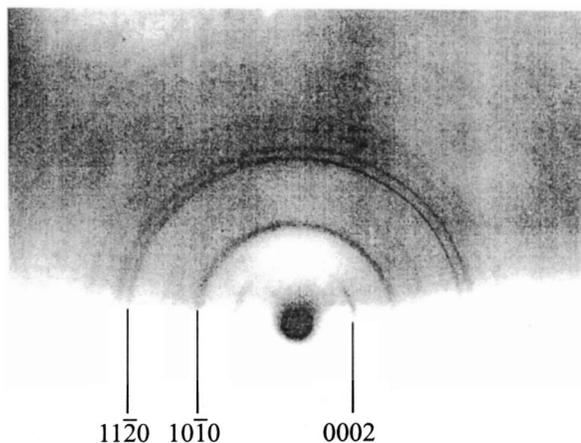


Рис. 3. Электронная дифрактограмма для графитоподобной ГХО пленки.

рефлексы, соответствующие графитной кристаллической решетке. Дугообразная форма рефлекса, соответствующего отражению электронов от базисной плоскости графита, указывает на преимущественную ориентацию графитных кристаллографических плоскостей (0001) в направлении, перпендикулярном к поверхности подложки. Возможное отклонение от указанного направления составляет не более $\pm 20^\circ$.

Такая кристаллографическая ориентация в приповерхностном слое графитных пленок была выявлена и с помощью электронной микроскопии высокого разрешения. На изображениях поверхности пленок, полученных этим методом, отчетливо видны параллельные линии, расстояние между которыми равно межплоскостному расстоянию для графита (~ 0.34 nm). Отдельные кристаллиты, входящие в состав пленки, имеют поперечный размер до 10 nm, в то время как их размер вдоль базисной плоскости может быть более одного микрометра.

Автоэмиссионные свойства углеродных пленок. Как показали наши исследования, практически все полученные при описанных выше условиях углеродные ГХО пленки эмитировали электроны при приложении определенной разности потенциалов между пленочным катодом и анодом. Для алмазных поликристаллических пленок в согласии с ранее описанными экспериментами [1–15] пороговая напряженность электрического поля в зазоре катод–анод, при которой наблюдалась автоэлектронная эмиссия ($E_{th} = V/d$), снижалась при увеличении содержания неалмазной углеродной фазы, одновременно возрастала величина плотности эмиссионного тока. Минимальное значение E_{th} для таких пленок составило около 4 V/ μ m. В качестве примера на рис. 4 приведена вольт-амперная зависимость для той же алмазистой поликристаллической пленки (кривая 1), характеристики которой представлены на рис. 1 (кривая 1) и рис. 2 (кривая 1). На рис. 5 показано зарегистрированное при напряженности 8 V/ μ m распределение эмитирующих центров для этой же пленки (1). В этом случае, хотя интегральный эмиссионный ток, измеря-

вшийся при регистрации ВАХ, был достаточно стабилен, при наблюдении с помощью люминесцирующего экрана отмечалась значительная нестабильность эмиссионного тока из отдельных центров эмиссии.

Тенденция уменьшения порогового значения поля и увеличения эмиссионного тока продолжалась с уменьшением алмазных кристаллитов в ГХО пленках до размеров, соответствующих нанокристаллическим пленкам. Вольт-амперная характеристика для одной из таких пленок, спектры КРС и КЛ которой показаны на рис. 1 и 2, представлена на рис. 4 (кривая 2). Нанокристаллические пленки имели значительно большую плотность эмитирующих центров (до 10^3 cm $^{-2}$) (рис. 5, 2), одновременно для них возрастала стабильность эмиссии как по средней плотности тока, так и по эмиссии из отдельных центров.

Наконец, в случае графитоподобных пленок электронная эмиссия наблюдалась при приложении электрического поля напряженностью менее 1.5 V/ μ m. Представленная на рис. 4 (кривая 3) вольт-амперная зависимость получена для графитной пленки, КРС и КЛ спектры которой показаны на рис. 1 и 2 соответственно. Плотность эмиссионного тока возрастала для графитных пленок до 1 mA/cm 2 уже при напряженности 4 V/ μ m. Одновременно существенно увеличивались стабильность эмиссии и плотность эмитирующих центров. Последняя оценивается нами на уровне не ниже 10^6 – 10^7 cm $^{-2}$ с учетом того, что средний размер зерна люминофора на использовавшихся нами экранах был около 1.5 μ m. Соответствующее изображение люминесцирующего экрана, полученное при напряженности 8 V/ μ m, показано на рис. 5 (3).

На рис. 6 представлены вольт-амперные зависимости автоэмиссионного тока, полученные для графито-

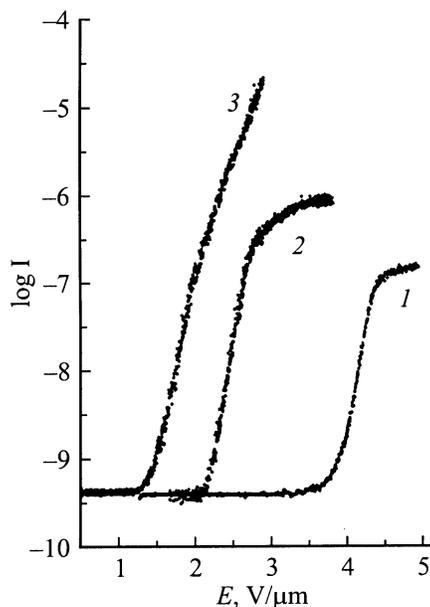


Рис. 4. Вольт-амперные зависимости автоэмиссионного тока для алмазных поликристаллических (1), нанокристаллических (2) и графитоподобных (3) ГХО пленок. Плотность тока эмиссии I измеряется в mA/cm 2 .

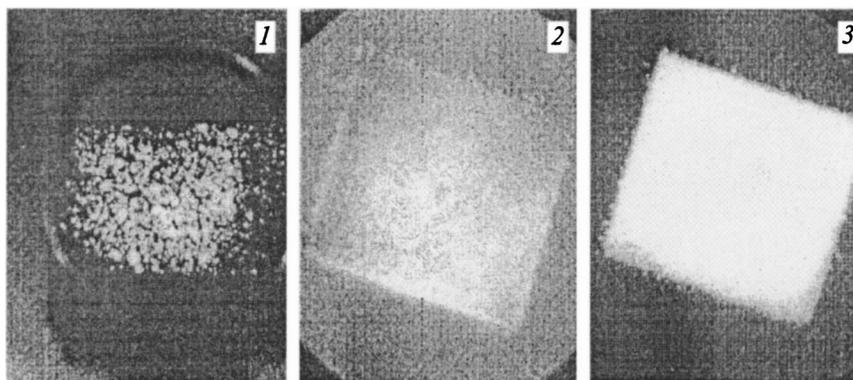


Рис. 5. Свечение катодолуминофорного экрана под действием электронов, эмитированных из алмазных поликристаллической (1), нанокристаллической (2) и графитоподобной (3) ГХО пленок на подложках размером 20×20 mm.

подобной пленки при комнатной температуре (1), при охлаждении до температуры жидкого азота (2) и при нагреве до 300°C (3). Некоторое уменьшение плотности эмиссионного тока и увеличение порогового значения напряженности электрического поля при снижении температуры эмиттера могут быть обусловлены адсорбцией на его поверхность молекул остаточного газа [34]. Гораздо более заметные изменения плотности тока отмечаются при повышенной температуре. Возможной причиной такого снижения плотности эмиссионного тока является активная дегазация высокопористого материала углеродной пленки. Одновременно наблюдалось заметное увеличение отношения сигнал/шум, особенно сильное в области малых токов. Однако следует отметить, что указанные температурные зависимости плотности тока от температуры относятся только к относительно небольшой области ВАХ вблизи пороговых значений

эмиссии. При этом вариация температуры углеродного катода в указанном широком температурном диапазоне незначительно изменяла само пороговое значение напряженности электрического поля, которое оставалось ниже $1.5 \text{ V}/\mu\text{m}$.

Таким образом, приведенные выше экспериментальные данные свидетельствуют о том, что электронные эмиссионные свойства, а также структурно-морфологические особенности полученных нами поликристаллических и нанокристаллических алмазных пленок находится в хорошем согласии с ранее опубликованными результатами. С помощью того же метода ГХО были получены пленки графитоподобного углеродного материала, структурно-морфологические и электронные эмиссионные свойства которых ранее в литературе описаны не были. Отметим, что исследование по такой же методике автоэлектронной эмиссии из различных образцов графита и стеклообразного углерода показало практически полное отсутствие эмиссионного тока при напряженности поля до $20 \text{ V}/\mu\text{m}$.

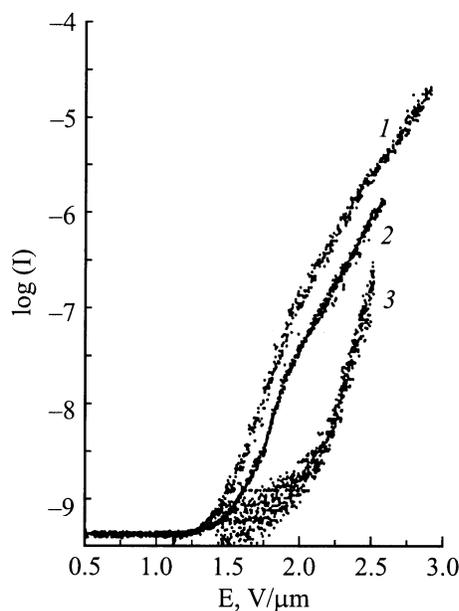


Рис. 6. Вольт-амперные зависимости автоэмиссионного тока для графитоподобной пленки. I измеряется в mA/cm^2 .

Обсуждение

Таким образом, в ходе сравнительного исследования установлено, что среди различных углеродных материалов (от поликристаллического алмаза до графита), полученных с помощью одного и того же метода ГХО, наилучшими автоэмиссионными параметрами (наиболее низкое значение пороговой напряженности электрического поля, наибольшая величина эмиссионного тока и плотности эмитирующих центров) обладают пленки, состоящие в основном из пластинчатых кристаллитов, в которых атомы углерода образуют типично графитную структуру в виде нескольких параллельных слоев, преимущественно ориентированных вдоль нормали к поверхности подложки. Такая автоэлектронная эмиссия может быть следствием усиления электрического поля на острие подобно тому, как это происходит в острых катодах [7]. Однако требуемая величина такого усиления составляет не менее 5000 для рассматриваемых

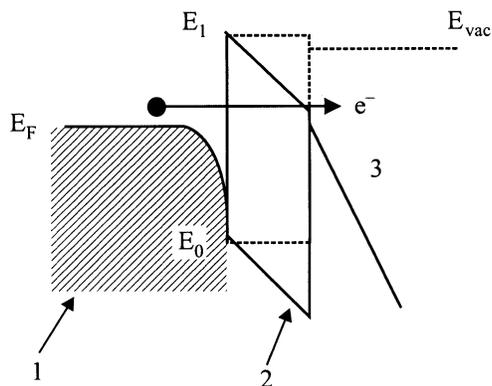


Рис. 7. Схема энергетической зонной диаграммы для автоэлектронного эмиттера на основе графитоподобной пленки: 1 — графитоподобный углерод, 2 — углерод с модифицированной электронной конфигурацией, 3 — вакуум.

углеродных пленок, что даже с учетом малых поперечных размеров острых графитоподобных структур (1–5 нм) требует, чтобы их длина составляла не менее нескольких микрон. Прямое наблюдение поверхности пленок с помощью электронной и атомно-силовой микроскопии свидетельствует об отсутствии острий такой длины на их поверхности.

Боле того, при столь малых размерах эмитирующего острия величина напряженности электрического поля у его поверхности, определяемая поверхностным распределением свободных носителей зарядов, должна существенно зависеть от особенностей атомной структуры материала. Это особенно важно для графита, электропроводность которого обусловлена незначительным перекрытием электронных p -орбиталей, расположенных ортогонально кристаллографической базисной плоскости графита. Можно предположить, что для атомов углерода, находящихся на самом краю таких плоскостей, электронная конфигурация будет изменяться, приводя к гибридизации связей, отличной от sp^2 , характерной для графита. Одновременно вместо сплошного спектра электронных состояний, как это имеет место в графите, в электронном спектре таких атомов может появиться запрещенная зона. Аналогичный эффект наблюдается в различных углеродных кластерах, при этом ширина зоны запрещенных состояний может находиться в пределах от 0 до 5 eV [6,35–37].

Наличие запрещенной зоны в электронной плотности состояний позволяет объяснить и КЛ особенности графитоподобных пленок (рис. 2): КЛ полоса в области 3.6 eV может быть обусловлена излучательной рекомбинацией электронно-дырочных пар, появляющихся в приповерхностной области пленки вследствие воздействия электронного пучка. Длинноволновая полоса КЛ в этом случае может быть обусловлена переходами электронов с уровня E_1 на уровень Ферми E_F в графитоподобной части пленки.

Указанные полосы в спектре КЛ могут иметь и другую природу, однако само их наличие указывает на принци-

пиально важное обстоятельство, заключающееся в модификации электронных свойств части атомов углерода, входящих в состав графитоподобных пленок. Эта модификация приводит, в частности, к появлению энергетических уровней, разделенных щелью шириной около 4 eV. Очевидно, такие атомы локализованы на поверхности ГХО пленок и составляют чрезвычайно тонкий слой. В этом случае можно схематически представить зонную энергетическую диаграмму такой пленки в виде участка, имеющего графитную зонную структуру, и примыкающей к нему тонкой пленки, имеющей запрещенную зону ($E_1 - E_0$) шириной около 4 eV (рис. 7). В соответствии с общими для всех широкозонных полупроводников закономерностями [6–9] можно ожидать, что энергетический уровень, соответствующий электрону в вакууме E_{vac} , окажется ниже дна верхней зоны E_2 , т. е. будет реализовано отрицательное электронное сродство. В этом случае единственной причиной наличия отличного от нуля порогового значения напряженности электрического поля, при которой наблюдается эмиссия электронов, будет необходимость преодоления энергетического барьера на границе раздела между модифицированной приповерхностной областью и основной частью графитных кластеров, составляющих ГХО пленку. Относительно слабая температурная зависимость наблюдаемой электронной эмиссии, особенно при низких температурах (рис. 6), подтверждает ее автоэлектронную природу.

С помощью этого механизма может быть объяснена низковольтная электронная эмиссия и в других углеродных материалах с графитным типом структуры, например углеродных нанотрубок [20,21]. Действительно, эти кластеры также состоят в основном из sp^2 координированного графитоподобного углерода. Атомы углерода, расположенные на краю такой трубки, должны иметь модифицированную электронную конфигурацию, которая, очевидно, и приводит к ОЭС или по крайней мере к значительному снижению работы выхода, способствующему электронной эмиссии. Необходимо отметить, что экспериментальные факты свидетельствуют о том, что электронная эмиссия наблюдается только для "открытых" углеродных трубок, имеющих на их верхних торцах атомы с оборванными электронными связями [20,21].

Аналогичный механизм эмиссии может иметь место и в случае поликристаллических алмазных пленок, которые практически всегда содержат некоторую долю графитоподобного углерода на межкристаллитных границах. По данным, полученным с помощью туннельной микроскопии, центры автоэлектронной эмиссии в таких пленках локализованы именно на этих границах [12].

Заключение

Таким образом, в данной работе для углеродных пленок, полученных методом ГХО, обнаружена чрезвычайно высокая эффективность автоэлектронной эмиссии, наблюдаемой при напряженности электрического поля с пороговым значением около 1.5 V/μm, высокой плотностью эмиссионного тока (1 mA/cm²) и плотностью

эмитирующих центров ($10^6 - 10^7 \text{ cm}^{-2}$). Указанные пленки состоят из пластинчатых кристаллитов графита, ориентированных таким образом, что графитные базисные плоскости перпендикулярны поверхности подложки. В результате на поверхности катода образуется слой атомов с модифицированной электронной конфигурацией, что существенно снижает работу выхода для электронов, повышая эффективность полевой эмиссии электронов.

В заключение авторы выражают искреннюю признательность В.И. Петрову и Е.В. Раковой за помощь в проведении исследований.

Список литературы

- [1] *Himpfel F.J., Knapp J.A., Van Vechten J.A., Eastman D.E.* // Phys. Rev. B. 1979. Vol. 20. P. 624.
- [2] *Van der Weide J., Zhang Z., Baumann P.K.* et al. // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 50. P. 5803.
- [3] *Bozeman S.P., Bauman P.K., Ward B.L.* et al. // Diamond and Related Materials. 1996. Vol. 5. P. 802.
- [4] *Eimori N., Mori Y., Hatta A.* et al. // Diamond and Related Materials. 1995. Vol. 4. P. 806.
- [5] *Zhu W., Kochanski G.P., Jin S., Seibles L.* // J. Appl. Phys. 1995. Vol. 78. P. 2707.
- [6] *Robertson J.* // Thin Solid Films. 1997. Vol. 296. P. 61.
- [7] *Zhirnov V.V., Wojak G.J., Choi W.B.* et al. // J. Vac. Soc. A. 1997. Vol. 15. P. 560.
- [8] *Chi E.J., Shim J.Y., Baik H.K., Lee S.M.* // Appl. Phys. Lett., 1997. Vol. 71. P. 324.
- [9] *Nemanich R.J., Baumann P.K., Benjamin M.C.* et al. // Diamond and Related Materials. 1996. Vol. 5. P. 790.
- [10] *Huang Z.-H., Cutler P.H., Miskovsky N.M., Sullivan T.E.* // Appl. Phys. Lett. 1994. Vol. 65. P. 2562.
- [11] *Dworsky L.N., Jaskie J.E., Kane R.C.* // US Patent. N 5180951.
- [12] *Karabutov A.V., Konov V.I., Pimenov S.M.* et al. // J. de Physique IV. Colloque 5. 1996. Vol. 6. P. 113.
- [13] *Talin A.A., Pan L.S., McCarty K.F.* et al. // Appl. Phys. Lett. 1996. Vol. 69. P. 3842.
- [14] *Satyanarayana B.S., Hart A., Milne W.I., Robertson J.* // Appl. Phys. Lett. 1997. Vol. 71. P. 1430.
- [15] *Weiss B.L., Badzian A., Pillone L., Badzian T.* // Appl. Phys. Lett. 1997. Vol. 71. P. 794.
- [16] *Dadykin A.A., Naumovets A.G., Andreev V.D.* et al. // Diamond and Related Materials. 1996. Vol. 5. P. 771.
- [17] *Tcherepanov A.Y., Chakovskoi A.G., Sharov V.B.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 1995. Vol. 13. P. 482.
- [18] *Suvorov A.L., Sheshin E.P., Protasenko V.V.* et al. // Rev. "Le Vide, les Couches Minces". Suppl. au N271. 1994. P. 326.
- [19] *Gulyaev Yu.V., Chernozatonskii L.A., Kosakovskaja Z.Ja.* et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1995. Vol. 13. P. 435.
- [20] *De Heer W.A., Châtelain A., Ugarte D.* // Science. 1995. Vol. 270. P. 1179.
- [21] *Saito Y., Hamaguchi K., Hata K.* et al. // Nature. 1997. Vol. 389. P. 555.
- [22] *De Heer W.A., Bonard J.-M., Fauth K., Châtelain A.* // Adv. Mater. 1997. Vol. 9. P. 87.
- [23] *Baker F.S., Osborn A.R., Williams J.* // J. Phys. D. 1974. Vol. 7. P. 2105.
- [24] *Yamamoto S., Hosoki S., Fukuhara S., Futamoto M.* // Surf. Sci. 1979. Vol. 86. P. 734.
- [25] *Павловский И.Ю., Образцов А.Н.* // ПТЭ. 1998. № 1. С. 152.
- [26] *Spitsyn B.V.* // Handbook of Crystal Growth. Vol. 3. Elsevier Science B. 1994. P. 402.
- [27] *Shroder R.E., Nemanich R.J., Glass J.T.* // Phys. Rev. B. 1990. Vol. 41. P. 3738.
- [28] *Lopez-Rios T., Sandre E., Leclercq S., Sauvain E.* // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 76. P. 4935.
- [29] *Lespade P., Al-Jishi R., Dresselhaus M.S.* // Carbon. 1982. Vol. 20. P. 427.
- [30] *Graham R.J., Moustakas T.D., Disco M.M.* // J. Appl. Phys. 1991. Vol. 69. P. 3212.
- [31] *Obraztsov A.N., Saparin G.V., Obyden S.K., Pavlovsky I.Yu.* // Scanning. 1997. Vol. 19. P. 455.
- [32] *Образцов А.Н., Окуши Х., Ватанабе Х., Павловский И.Ю.* // ФТТ. 1997. Т. 39. С. 1787.
- [33] *Mori Y., Eimori N., Kozuka H., Yokota Y., Moon J.* // Appl. Phys. Lett. 1992. Vol. 60. P. 47.
- [34] *Obraztsov A.N., Pavlovsky I.Yu., Volkov A.P.* // J. Vac. Sci. Tec. B. 1999. Vol. 17(2). P. 674.
- [35] *Gulyaev Yu.V., Sinitsyn N.I., Glukhova O.E.* // IVMC'97 Kyongju. Korea, 1997. P. 523.
- [36] *Robertson J., O'Reilly E.P.* // Phys. Rev. B. 1987. Vol. 35. P. 2946.
- [37] *Robertson J.* // Adv. in Physics. 1986. Vol. 35. P. 317.