

УДК 537.533.2

НИЗКОПороГОВАЯ ПОЛЕВАЯ ЭМИССИЯ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР

© 2019 г. Г. Н. Фурсей^{1, *}, М. А. Поляков¹, Н. Т. Баграев^{2, 3},
И. И. Закиров¹, А. В. Нашекин³, В. Н. Бочаров⁴

¹Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. М.А. Бонч-Бруевича,
НИЦ электрофизических проблем поверхности, 193232 Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251 Санкт-Петербург, Россия

³Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, 194021 Санкт-Петербург, Россия

⁴Санкт-Петербургский государственный университет, 199034 Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: g.fursej@gmail.com

Поступила в редакцию 10.10.2018 г.

После доработки 29.12.2018 г.

Принята к публикации 14.01.2019 г.

Обнаружено, что при помещении графеноподобных структур в электрическое поле напряженностью 1–10 В/мкм имеет место существенная деформация поверхности образца. Этот эффект наблюдается как в прямом поле, когда есть эмиссионный ток, так и в обратном, когда эмиссионный ток отсутствует. Деформация поверхности катода в электрическом поле стимулирует низкопороговую электронную эмиссию. Приводится качественная модель, объясняющая эффект низкопороговой полевой электронной эмиссии, базирующаяся на представлении о реконструкции поверхности и формировании центров с отрицательной корреляционной энергией.

Ключевые слова: низкопороговая эмиссия, сильнооточная полевая эмиссия, углеродные структуры, углеродные нанотрубки, графеноподобные структуры, высокоориентированный пиролитический графит, центры с отрицательной корреляционной энергией, полевое расщепление графита.

DOI: 10.1134/S0207352819090051

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее значимых эффектов, обнаруженных в последние годы, является низкопороговая полевая электронная эмиссия из различного рода углеродных структур – из нанотрубок [1, 2], графита [3], слоистых графеноподобных структур, полученных методом детонационного синтеза [4], и из высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) [5–8].

Установлено, что полевая эмиссия из этих материалов наблюдается в полях, которые в 1000 раз слабее, чем в случае металлов и полупроводников. При работе выхода из металлов и полупроводников, меняющейся в пределах от 2.5 до 5 эВ, напряженность электрического поля находится в интервале $(1-3) \times 10^3$ В/мкм. В случае углеродных материалов [1, 3, 4] эти поля составляют всего 1–4 В/мкм. В ходе прямых экспериментов [4] показано, что эффект низкопороговой полевой эмиссии не может быть объяснен тривиальным способом – простым усилением электрического поля на микронеоднородностях поверхности катода.

Углерод – сложное вещество, имеющее различные аллотропные модификации. В нем возможно формирование гетероструктур различного типа, что приводит к изменению процесса переноса носителей, возникновению квантовых ям, размерному квантованию, возникновению квазичастиц нового типа и другим особенностям [9, 10]. Это, в свою очередь, может оказывать существенное влияние на механизм эмиссии электронов. Поэтому можно полагать, что явление низкопороговой полевой эмиссии гораздо сложнее, чем это предполагает традиционная теория Фаулера–Нордгейма, на что обращалось внимание в ряде последних работ [3, 4, 10, 11].

На состояние вещества катода решающее воздействие может оказывать электрическое поле. В [5, 6] были получены предварительные результаты, показывающие, что при приложении электрического поля в процессе эмиссии происходит значительная деформация поверхности образца. Возможно, именно она играет важную роль в формировании эффекта низкопороговой полевой эмиссии.

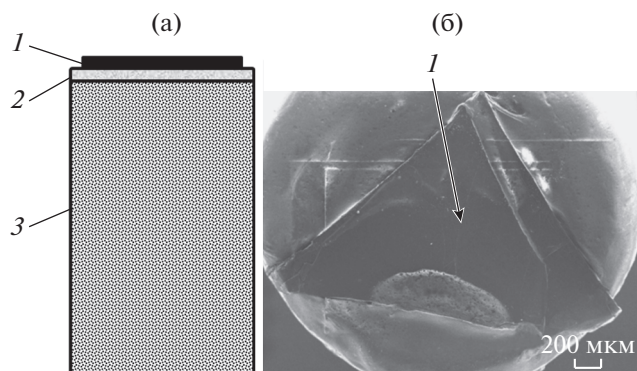


Рис. 1. Экспериментальный образец: а – конструкция катода: 1 – ВОПГ, 2 – проводящая серебряная паста, 3 – металлическая подложка; б – РЭМ-изображение ВОПГ-эмиттера.

В настоящей работе делается попытка четко отделить воздействие собственно электрического поля от изменений, которые могли бы произойти в эмиттере при одновременном воздействии электрического поля и тока эмиссии. Поскольку поперечные силы квадратично зависят от электрического поля, воздействие поля на образец не должно зависеть от его знака. Таким образом, чисто полевое воздействие на образец может быть осуществлено посредством приложения к образцу поля “антиэмиссионного” знака.

В настоящей работе дается анализ основных экспериментальных закономерностей, наблюдающихся при низкороговой полевой эмиссии. На основании сопоставления особенностей предлагается качественный механизм возникновения низкороговой полевой эмиссии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Геометрию поверхности и структуру образца до и после эксперимента исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM-7001F и спектрометра комбинационного рассеяния света Horiba Jobin-Yvon LabRam HR 800. Эксперименты проводили в стационарных и в импульсных режимах. Вакуум в процессе измерений был не хуже 10^{-8} Торр. Расстояние анод–катод могло варьироваться в пределах от 0,5 до 10 мм. Напряженность поля в стационарном режиме изменялась в диапазоне 1–7 В/мкм, в импульсных режиме – от 5 до 20 В/мкм.

Исследовали различные углеродные нанокластеры: графеноподобные структуры, нанотрубки, ВОПГ и двухслойный графен [12]. Контрольные измерения в прямом и в обратном поле выполнены на образцах ВОПГ. Конструкция катода представлена на рис. 1а. Электронно-микроскопическое изображение исходной поверхности ВОПГ (рис. 1б) получено до помещения образца в экс-

периментальную камеру. Отметим, что исходная поверхность образца достаточно гладкая и не содержит видимых микронеровностей.

После изготовления и проведения анализа образец помещали в экспериментальную камеру (рис. 2). Напряжение прямого и обратного знака подавали на катодный ввод 1. Сетка 3 служила экраном, устраняющим наводку, связанную с емкостными токами при импульсных исследованиях. Токи эмиссии регистрировали на подвижном электроде б, который при наблюдении эмиссионных картин выводили из пространства между сеткой-анодом 3 и люминесцентным экраном д. На рис. 2в представлено полевое эмиссионное изображение исследуемого образца. Его особенностью является достаточно высокая однородность распределения эмиссии из ВОПГ. Общая схема наблюдения эмиссионных изображений представлена на рис. 2г.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты эксперимента, касающиеся деформационных изменений поверхности, дают дополнительные сведения о явлении низкороговой полевой эмиссии. Суть их сводится к тому, что при воздействии электрического поля как прямого, так и обратного знака поверхность катода деформируется и расслаивается. Контрольные измерения были выполнены на образцах ВОПГ, исходная поверхность которых наиболее совершенная и гладкая по сравнению со всеми исследованными ранее образцами.

Стационарные исследования. Обнаружено, что в прямом и обратном поле происходит расслоение поверхности на отдельные фрагменты – кластеры, отчетливо наблюдающиеся в РЭМ (рис. 3, 4). Размеры кластеров составляют от 1 до 10 мкм. Возникают рельефные особенности: оборванные края на границах кластеров, изгиб кластеров и их деформация. На рис. 4 представлен один и тот же участок образца – исходного и подвергнутого воздействию обратного поля (5 В/мкм) в течение 10 мин. Такое же расщепление удалось обнаружить на плоских участках углеродных нанокластеров, полученных методом детонационного синтеза [13].

Косвенно наличие механических напряжений и возникновение деформаций и дефектов в поверхностных слоях образцов после воздействия электрического поля подтверждают изменения спектров комбинационного рассеяния света (КРС). Спектр КРС исходного образца ВОПГ представлен на рис. 5. Видны две интенсивные полосы G (1580 см^{-1}) и 2D (2722 см^{-1}). Полоса 2D имеет сложную форму и представляет собой обертоны второго порядка деформационной полосы D (рис. 5б). Сама полоса D в спектре не видна.

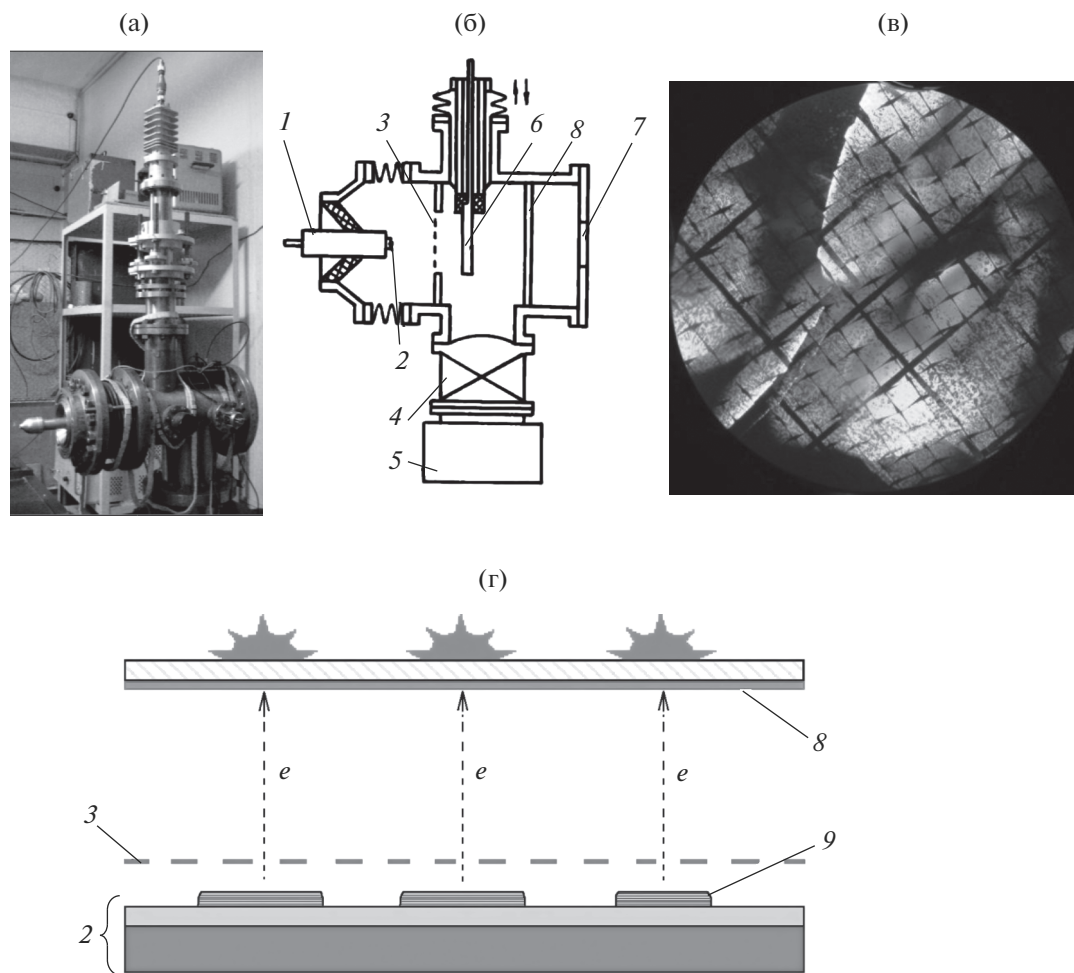


Рис. 2. Общий вид (а) и схема установки (б), эмиссионное изображение (в), принципиальная схема полевой эмиссионной микроскопии (г): 1 – катодный узел; 2 – катод; 3 – анодная сетка; 4 и 5 – откачные устройства; 6 – коллектор; 7 – окно для наблюдения эмиссионных картин; 8 – люминесцентный экран; 9 – углеродный эмиттер.

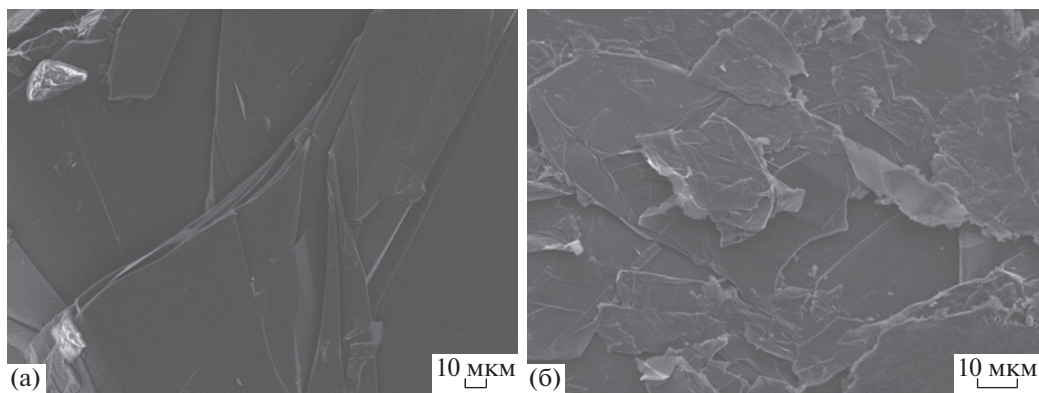


Рис. 3. Иллюстрация расщепления поверхности ВОПГ: а – исходное состояние; б – после воздействия поля эмиссионного знака ($F = 5 \text{ В/мкм}$).

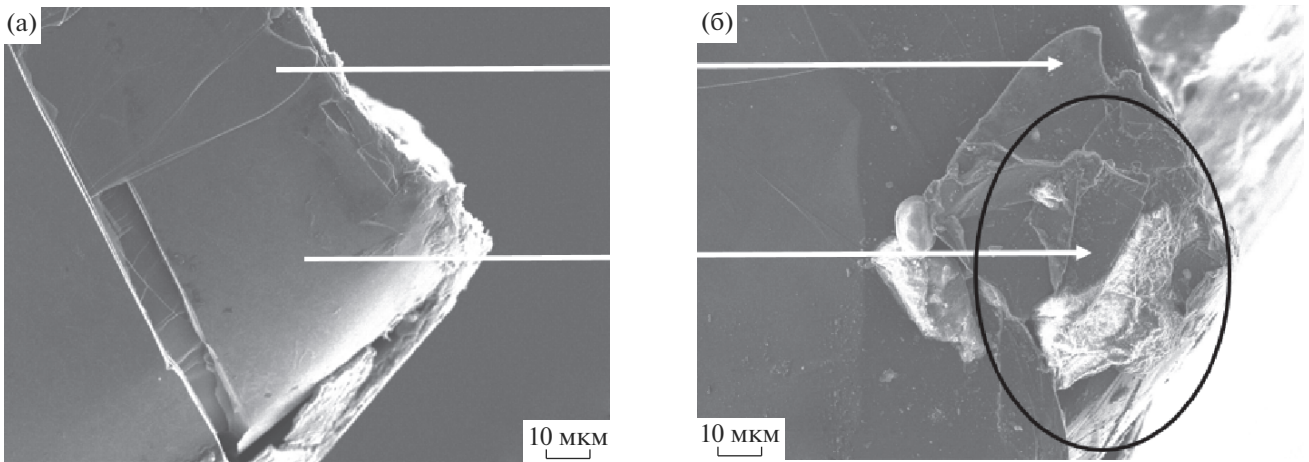


Рис. 4. Иллюстрация расщепления поверхности ВОПГ: а – исходное состояние; б – после воздействия поля анти-эмиссионного знака ($F = 5$ В/мкм). Стрелками показаны локальные области до и после деформации полем.

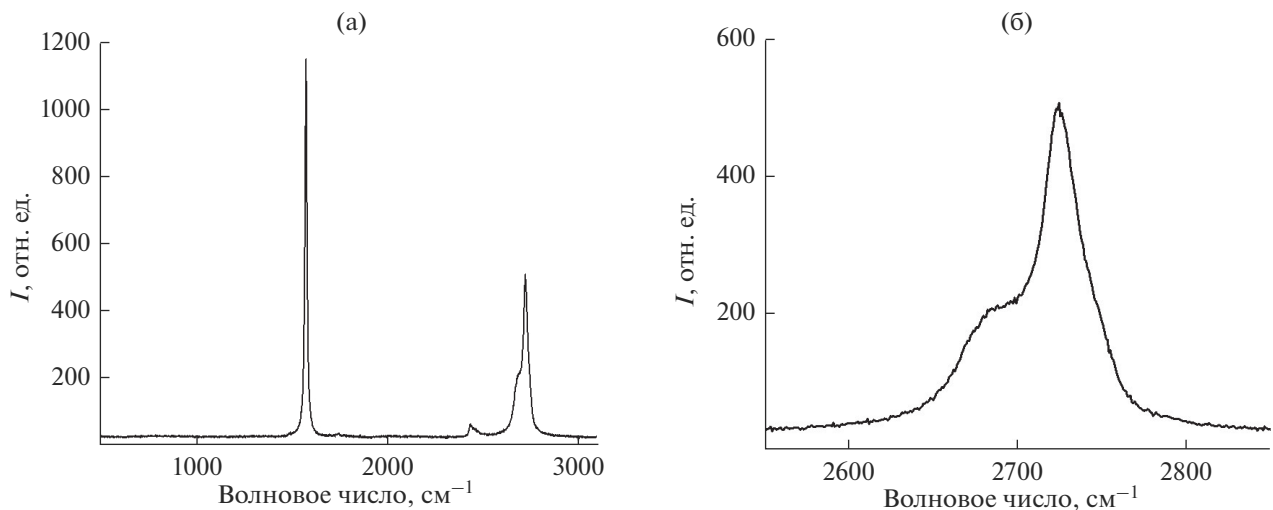


Рис. 5. Спектр КРС ВОПГ (а), характеризующий исходное состояние образца до воздействия электрического поля, и полоса $2D$ (б).

Воздействие на образец поля эмиссионного и обратного знаков одинаковым образом меняет первоначальный спектр. Появляется полоса D (1355 см^{-1}), и существенно изменяется форма полосы $2D$ (рис. 6, 7). Сравнение формы полосы $2D$ с литературными данными, в которых приводятся спектры в зависимости от числа графеновых слоев [14], дает возможность оценить количество слоев в образовавшихся кластерах. Такое сопоставление показывает, что число графеновых слоев в расщепленных фрагментах составляет от двух до пяти.

Импульсные исследования. Короткие импульсы дают возможность создавать поля приблизительно в десять раз сильнее, чем в стационарных условиях. В эксперименте были использованы импульсы длительностью 10 нс с амплитудой от

20 до 90 кВ. Существенной особенностью воздействия на поверхность является то, что в прямом поле (эмиссионного знака) наблюдаются очень большие токи, достигающие сотен ампер [15]. В этих условиях особенно важно понять, с чем связана деформация – с выделением энергии при протекании эмиссионного тока или в основном с электрическим полем.

Результаты приведены на рис. 8. Неожиданной особенностью оказалось то, что помимо расщепления на поверхности в сильном импульсном поле возникают структуры, подобные “кратерам”. Наблюдения в обратном поле показали, что такого же рода кратеры образуются также в условиях, когда ток эмиссии отсутствует (рис. 8б), т.е. при воздействии только электрического поля. Увели-

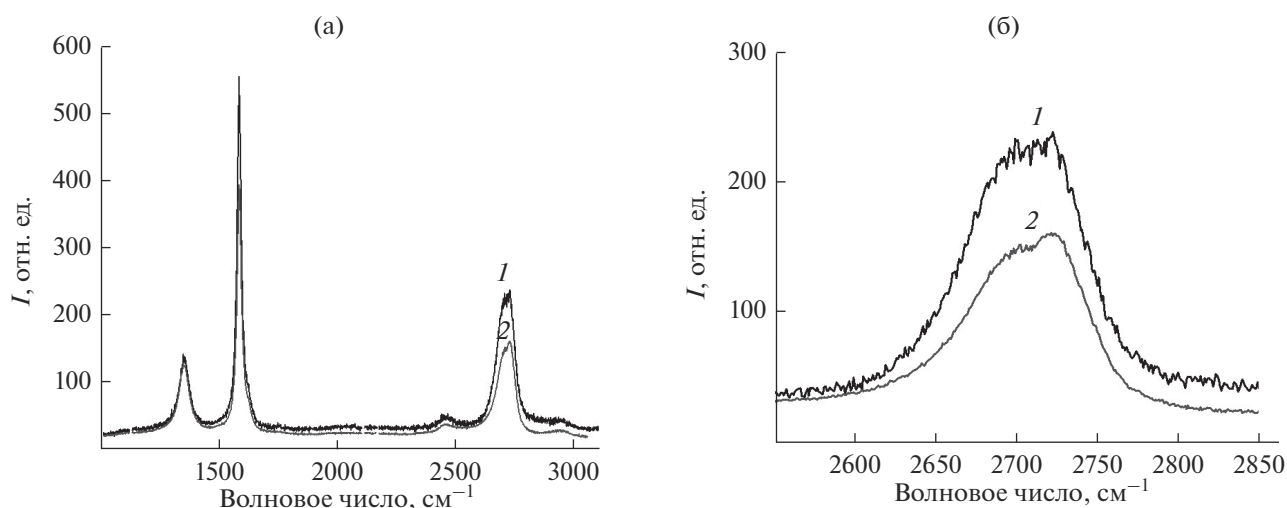


Рис. 6. Спектр КРС (а) и полоса 2D (б) ВОПГ после воздействия электрического поля эмиссионного знака: 1, 2 – различные области эмитирующей поверхности.

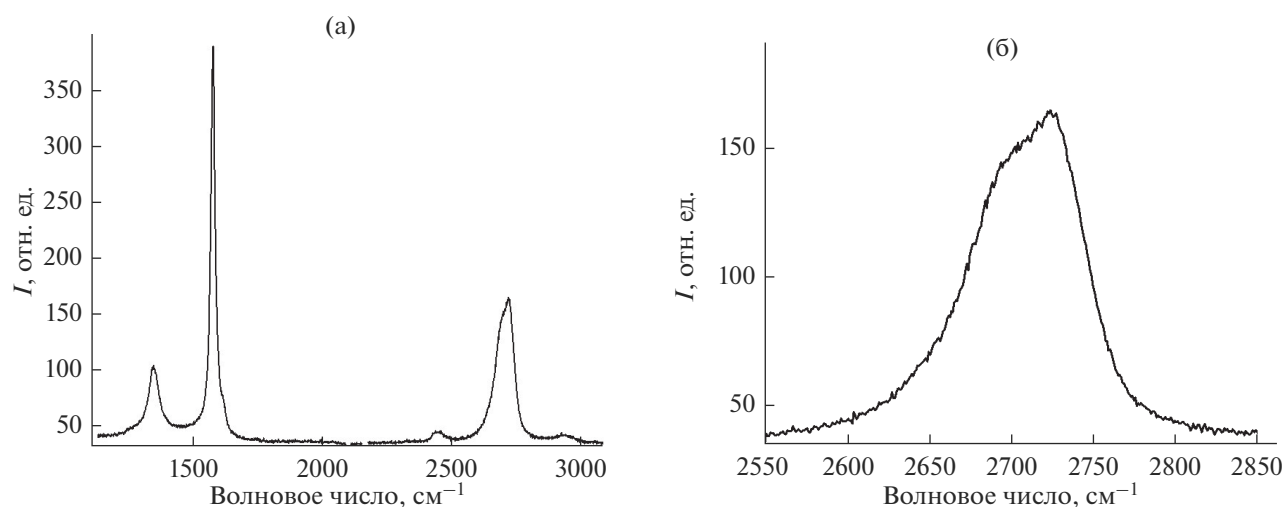


Рис. 7. Спектр КРС (а) и полоса 2D (б) ВОПГ после воздействия электрического поля антиэмиссионного знака.

чивающиеся деформации поверхности отражаются и в спектрах КРС. Деформационная полоса *D* становится интенсивнее, чем при стационарных исследованиях (рис. 9, 10). По сравнению с полосой *G* ее амплитуда увеличивается более чем в два раза.

Расслоение поверхности графита возможно как в результате протекания эмиссионного тока, так и вследствие прямого действия пондеромоторных сил электрического поля. Результаты, полученные в прямом и обратном поле, показывают, что расслоение обусловлено воздействием электрического поля. Имеется ряд работ, в которых сильное поле использовалось для получения графеновых покрытий посредством отрыва и переноса (напыления) фрагментов графеновых слоев на соответствующие подложки [16, 17]. По дан-

ном [16] поля отрыва составляют 170 В/мкм. Необходимо подчеркнуть, что поля отрыва, согласно [16], на порядок больше, чем поля, в которых экспериментально наблюдаются деформационные изменения поверхности. Максимальные поля в стационарных условиях составляли 7 В/мкм, в импульсных – 20 В/мкм.

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ НИЗКОПОРОВОЙ ЭМИССИИ

Рассмотренные выше данные о деформации поверхности являются частным случаем общей картины низкопороговой полевой эмиссии, исследованной экспериментально. В связи с этим считаем необходимым рассмотреть в настоящей

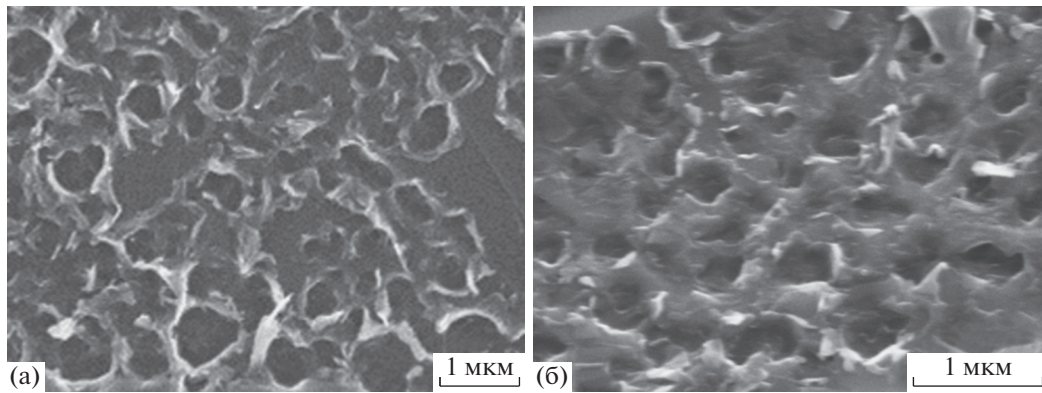


Рис. 8. Формирование “кратеров” в поле: а – эмиссионного знака; б – антиэмиссионного знака.

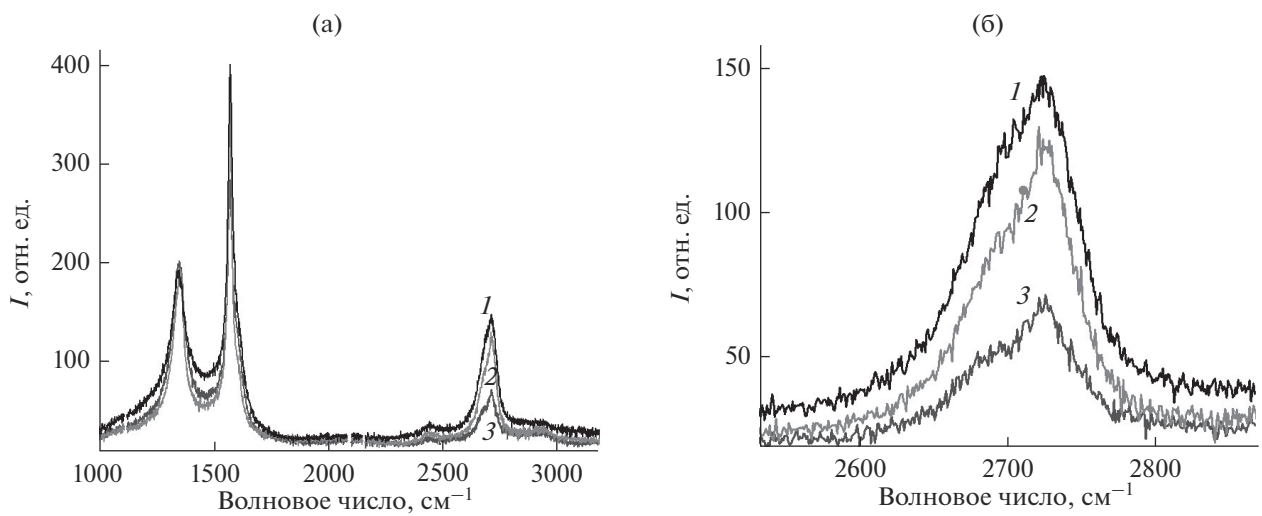


Рис. 9. Спектры КРС (а), снятые для различных областей поверхности, и полоса 2D (б) ВОПГ после воздействия импульсного поля эмиссионного знака: 1, 2, 3 – различные области эмитирующей поверхности.

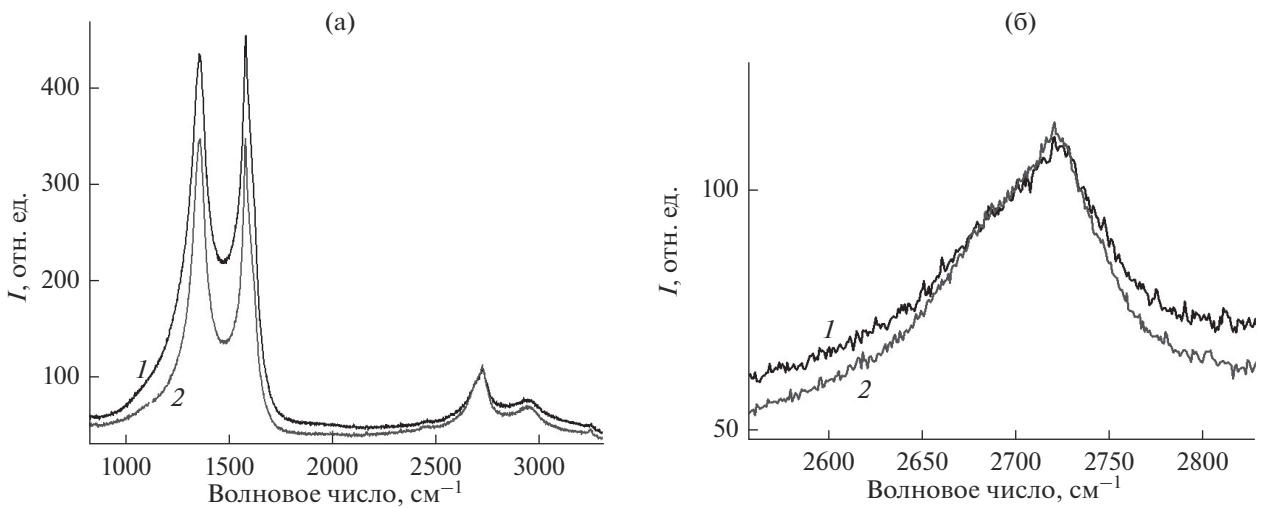


Рис. 10. Спектр КРС (а) и полоса 2D (б) ВОПГ после воздействия импульсного поля антиэмиссионного знака: 1, 2 – различные области эмитирующей поверхности.

работе также главные особенности низкопорогового эмиссионного процесса, которые экспериментально подтверждены ранее [1, 4–6, 15, 18]: вольт-амперные зависимости; распределение электронов по полной энергии; эффекты, обнаруженные в импульсных электрических полях при больших плотностях эмиссионного тока.

Вольт-амперные характеристики

Типичная вольт-амперная характеристика (ВАХ) представлена на рис. 11. Из вида эмиссионной зависимости (кривая 1) следует экспоненциальный характер зависимости величины тока от поля:

$$i = C \exp\left(-\frac{B\Delta}{\beta U}\right), \quad (1)$$

где C , B – постоянные, Δ – дельта-барьер, β – геометрический фактор, U – напряжение, i – ток эмиссии.

Внешне характеристика напоминает ВАХ в случае автоэлектронной эмиссии из металлов и полупроводников, которая достаточно хорошо описывается в рамках теории Фаулера–Нордгейма [19]. Однако наклон характеристик в случае углеродных нанокластеров существенным образом отличается от наклона, предсказываемого теорией Фаулера–Нордгейма (рис. 11). В ходе прямых экспериментов [1, 4, 10] было показано, что такой наклон невозможно объяснить тривиальным усилением электрического поля на неровностях поверхности. Неоднократно предпринимались попытки определить работу выхода из углеродных материалов по наклону ВАХ [20–22]. Полученные значения оказались экстраординарными и физически неоправданными. Они составляют порядка сотых долей электрон-вольта [4]. В то же время работа выхода, измеренная различными способами, для графита, графена и других углеродных материалов, лежит в диапазоне 4.3–5 эВ [23]. Это позволяет сделать вывод, что теория Фаулера–Нордгейма неприменима к случаю низкопороговой полевой эмиссии и, соответственно, метод определения работы выхода по наклону кривых Фаулера–Нордгейма некорректен.

Энергетический спектр эмитированных электронов

В энергетическом спектре эмитированных электронов обнаружены два пика, расположенные ниже уровня Ферми металла – на 1.5 и на 4.5 эВ (рис. 12). Наблюдается значительное уширение энергетического распределения и изменение положения максимумов в зависимости от напряженности электрического поля [5, 18]. Установлено, что уширение спектра (полуширина энергетического спектра) может достигать 2.5 эВ.

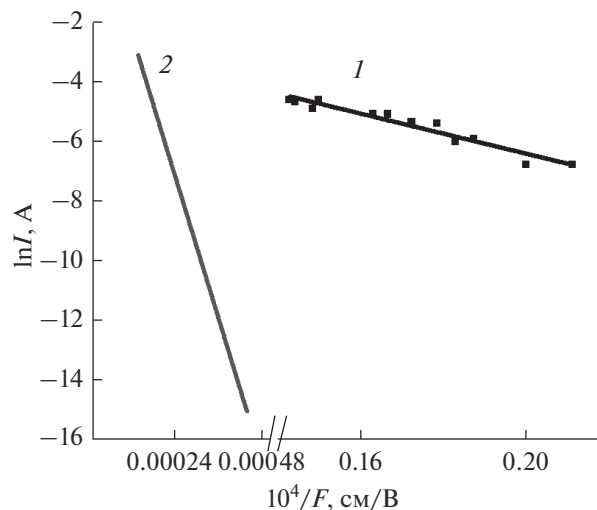


Рис. 11. Типичные ВАХ в случае: 1 – низкопороговой полевой эмиссии из углеродных нанокластеров; 2 – металла.

Сильноточная эмиссия электронов

Совсем недавно обнаружен эффект сильноточной полевой эмиссии на образцах практически всех исследованных ранее углеродных материалов [6, 15, 24]. Токи эмиссии достигали сотен ампер. Этот эффект получил название флеш-эмиссии [6, 15]. Характерной особенностью является то, что при некоторой “критической” плотности тока сокращается длительность его протекания. С увеличением поля амплитуда импульса тока растет, а его длительность уменьшается. Наблюдаемое экспериментально [4, 11, 15] укорочение импульса объясняется “истощением” заряда, находящегося в связанном состоянии в приповерхностной области образца.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотренные выше особенности низкопороговой эффективной полевой эмиссии из углеродных материалов могут быть рассмотрены в рамках модели низкоразмерных структур, ограниченных дипольными барьерами. Следует отметить, что впервые на возможность усиления эмиссии вследствие электрического поля, возникающего при формировании электрических диполей на дефектах углеродных структур, было указано в [25, 26]. Было отмечено, что именно материалы с низкой проводимостью, в которых доминируют дипольные центры с короткими расстояниями между разноименными зарядами, являются наиболее перспективными при получении эффективных полевых эмиттеров.

Кроме того, показано, что дипольные центры формируются в области границ зерен в углеродных структурах, содержащих дислокации, вакан-

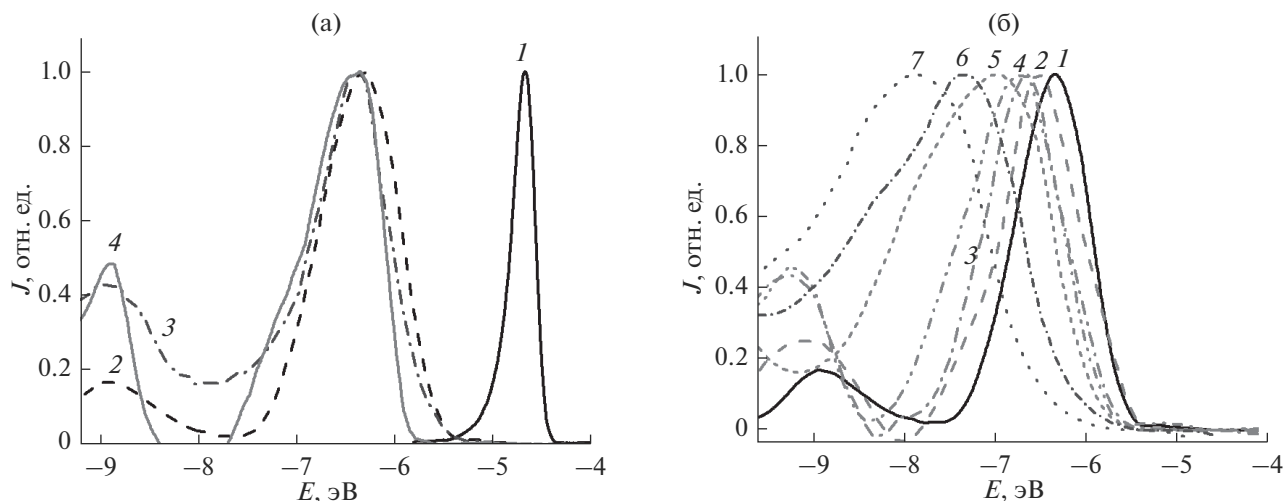


Рис. 12. Типичные энергетические спектры : а – металла (1) в поле 3×10^3 В/мкм, ВОПГ (2), слоистых графеноподобных структур (3), многостенных углеродных нанотрубок (4) (среднее поле для углеродных нанокластеров 2 В/мкм); б – ВОПГ при напряжении на аноде [5]: 4.2 (1), 4.3 (2), 4.7 (3), 5.2 (4), 6 (5), 6.4 (6), 7 кВ (7).

сионные центры, кластеры межузельных атомов, которые способствуют реконструкции поверхности в процессе полевой эмиссии [27]. Большинство точечных и протяженных дефектов, располагающихся на глубоких уровнях в кристаллах и неупорядоченных твердотельных структурах, проявляет свойства центров с отрицательной корреляционной энергией из-за компенсации кулоновского отталкивания низкосимметричными искажениями решетки. Одноэлектронные состояния спонтанно распадаются на двухэлектронные и “пустые”, приводя к образованию диполей, состоящих из парных центров [28–30]. Важно, что присутствие локальной фононной моды способствует не только реконструкции глубоких центров, сопровождающейся их самокомпенсацией и образованием диполей [30]. Оно приводит также к формированию низкоразмерных структур, например, краевых каналов, ограниченных дипольными центрами в квантовых ямах, и, в частности, широкозонных энергетических барьеров, между которыми формируются квантовые ямы, проволоки и точки в углеродных структурах. Благодаря этому явлению квантовый транспорт можно наблюдать при высоких температурах, вплоть до комнатной [31].

Дипольные центры, сформированные в условиях самокомпенсации точечных и протяженных дефектов вдоль границ зерен, по-видимому, приводят к стабилизации последовательности графеноподобных слоев, которые возникают при распаде углеродных структур в процессе полевой электронной эмиссии (рис. 13). Дипольные центры формируют широкую запрещенную зону (рис. 14), при наличии которой в углеродном материале возникают барьеры, ограничивающие

квантовые ямы (в роли которых выступают графеноподобные плоскости). Приложенное напряжение в основном концентрируется именно на дипольных барьерах, приводя к их электростатическому упорядочению и формируя между ними каналы для переноса к поверхности носителей с высокой подвижностью. Соответственно, в условиях воздействия электрического поля дипольные центры с отрицательной корреляционной энергией способны перемещаться вдоль графеноподобных плоскостей, что приводит к трансформации поверхности с выигрывом в энергии при их электростатическом упорядочении.

На рис. 14 показано формирование дельта-барьера, возникающего при наличии дипольных центров и проявляющегося в форме дельта-потенциала на поверхности. Сплошные линии обозначают положения уровней размерного квантования (пунктир – изменения положения квазиуровня Ферми в условиях электрического поля, способствующего оптимальному туннелированию носителей). Положения уровней размерного квантования соответствуют энергетическому распределению измеряемого эмиссионного тока.

Плотность дипольных центров, между которыми формируются каналы для переноса носителей к поверхности, можно оценить, принимая во внимание данные структурных исследований [32, 33]. Полученные результаты определяют среднее расстояние 10 нм между дипольными центрами, ограничивающими каналы с высокой подвижностью носителей, что коррелирует с размерами неоднородностей в графеновых пленках [34, 35].

Малое расстояние между дипольными центрами (10 нм) позволяет объяснить обнаруженное

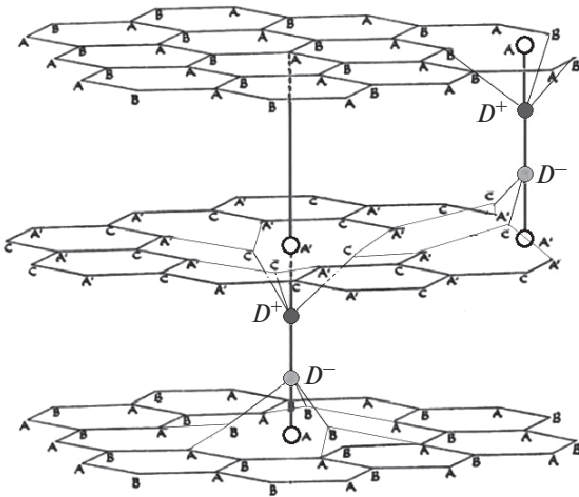


Рис. 13. Графеноподобные плоскости, связанные дипольными центрами с отрицательной корреляционной энергией (D^+D^-).

при исследовании низкопороговой эмиссии энергетическое распределение по положениям уровней размерного квантования низкоразмерных структур, сформированных между широкозонными дипольными барьерами (рис. 14). Принимая это во внимание, получаем:

$$E_1 = \frac{\hbar^2 n^2}{2m_1 a^2}, \quad n = 1, \quad E_1 = 2.5 \text{ эВ}, \quad (2)$$

$$E_2 = \frac{\hbar^2 n^2}{2m_2 a^2}, \quad n = 2, \quad E_2 = 5 \text{ эВ}. \quad (3)$$

При анализе считали, что нумерация уровней размерного квантования и, соответственно, отсчет их энергетического положения ведется от дна зоны проводимости. Согласно (2), (3)

$$m_1 = 1.87 \times 10^{-4} m_0, \quad (4)$$

$$m_2 = 3.74 \times 10^{-4} m_0. \quad (5)$$

Значение эффективной массы электронов находится в согласии с известными данными исследований квантовых явлений в графене (например, [36]), а также оценками [11]. Увеличение эффективной массы с номером уровня размерного квантования можно связать с малыми расстояниями между центрами с отрицательной корреляционной энергией. Приведенные выше оценки позволяют определить плотность носителей с высокой подвижностью в каналах и, таким образом, обосновать предложенную модель низкопороговой эмиссии из углеродных материалов.

Двумерную плотность носителей в квантовых ямах, ограниченных широкозонными дипольными барьерами, можно оценить на основании со-

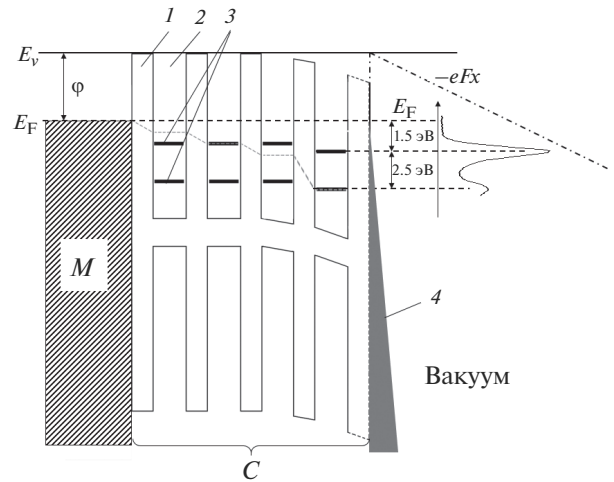


Рис. 14. Одноэлектронная зонная схема эмитирующей поверхности графеноподобной структуры: 1 – пространство диполей; 2 – область размерного квантования; 3 – уровни квантования; 4 – дельта-барьер, сформированный диполями; E_v – уровень вакуума; E_F – уровень Ферми; ϕ – работа выхода из металла ($\phi = 4.5$ эВ); F – напряженность электрического поля; M – металл; C – слой углеродного кластера.

поставления положения квазиуровня Ферми с положениями уровней размерного квантования, соответствующих режиму оптимального квантово-механического туннелирования. Принимая во внимание полученные экспериментально положения уровней энергии (рис. 14), уровни размерного квантования можно представить следующим образом:

$$E_{F1} = \frac{\hbar^2 k_{F1}^2}{2m_1} = 2.5 \text{ эВ}, \quad (6)$$

$$E_{F2} = \frac{\hbar^2 k_{F2}^2}{2m_2} = 5 \text{ эВ}, \quad (7)$$

$$n_{2D} = \frac{k_F^2}{2\pi}. \quad (8)$$

Отсюда

$$n_{2D1} = \frac{k_{F1}^2}{2\pi} = 1.96 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}, \quad (9)$$

$$n_{2D2} = \frac{k_{F2}^2}{2\pi} = 6.29 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}, \quad (10)$$

где E_{F1} и E_{F2} – значения энергии квазиуровня Ферми при совпадении с первым и вторым уровнями размерного квантования соответственно; n_{2D1} и n_{2D2} – плотности двумерных носителей при значениях энергии первого и второго уровней размерного квантования соответственно.

На основании экспериментальных результатов можно провести численную оценку объемной плотности носителей в графеноподобной сверхрешетке:

$$n_{3D1} \approx 8.69 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}, \quad (11)$$

$$n_{3D2} \approx 4.98 \times 10^{23} \text{ м}^{-3}. \quad (12)$$

Экстремально малая эффективная масса носителей предполагает получение больших эмиссионных токов в рамках дрейфового механизма токопереноса вследствие высокой подвижности:

$\mu = \frac{e\tau}{m^*}$, даже при комнатной температуре (время релаксации импульса $\tau = 10^{-13}$ с, $T = 300$ К).

Отсюда, учитывая возможную разницу в подвижностях носителей, туннелирующих через уровни размерного квантования с различными номерами, получаем:

$$\mu_1 = 94 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с}), \quad (13)$$

$$\mu_2 = 47 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с}). \quad (14)$$

Таким образом, вследствие малой эффективной массы в углеродных структурах может быть реализована высокая подвижность при комнатной температуре, что позволяет получить высокую плотность эмиссионного тока даже при относительно небольших значениях напряженности электрического поля. Наличие дипольных центров с малым расстоянием между разноименными зарядами (двукратно заряженными и пустыми центрами, обладающими отрицательной корреляционной энергией, стимулирующей их самокомпенсацию) приводит к значительной напряженности электрического поля из-за большой величины дипольного момента $p = ql$, где $l \sim 10$ нм соответствует ширине квантового объекта. Это позволяет объяснить возникновение очень сильного электрического поля вблизи поверхности эмиттера напряженностью вплоть до $F = 10^4$ В/мкм. Такое возможно в условиях малого внешнего электрического поля 1–10 В/мкм [1, 3, 4]. Данное значение напряженности электрического поля обусловлено большой концентрацией диполей и подтверждается оценкой в рамках модели цепочек дипольных центров в диэлектрике (формула (11.33) в [37]):

$$F = (0.383/a^3)(p/\epsilon_0), \quad (15)$$

где p – дипольный момент, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость углеродной матрицы, a – расстояние между дипольными центрами, что в рассматриваемом случае соответствует расстоянию между цепочками диполей в углеродной матрице. Оценка электрического поля внутри эмиттера с использованием данной формулы хорошо согласуется с приведенной выше величиной $F = 10^4$ В/мкм.

Такая большая величина поля практически обеспечивает эмиссионный процесс.

Наличие отрицательной корреляционной энергии может приводить к эффективному уменьшению работы выхода носителей вплоть до формирования “отрицательного сродства к электрону” [30, 38]. В рамках данной модели электрическое поле, возникающее в условиях небольшого приложенного напряжения к поверхности образца, достигает значений больших 10^3 В/мкм для поверхностных дипольных центров. В случае центров с отрицательной корреляционной энергией это стимулирует возникновение линейного и квадратичного эффекта Штарка, что превращает поверхностный барьер в дельтообразный. Его толщина уменьшается пропорционально $\exp(AF^2)$ [39]. В данном случае имеется в виду эффект Штарка, реализующийся на глубоком центре, который возникает вследствие зависимости константы электронно-колебательного взаимодействия от электрического поля на центре. В свою очередь, константа электронно-колебательного взаимодействия для центра с отрицательной корреляционной энергией взаимосвязана с электрон-электронным взаимодействием, что приводит к эффективному снижению работы выхода носителей и соответствующему снижению порога эмиссии из углеродных структур.

Как отмечено выше, дипольные центры способны мигрировать в условиях воздействия внешнего электрического поля на образец, что может приводить к образованию “эмиссионных жгутов” [27] и, таким образом, к насыщению эмиссии и образованию структурных микродефектов на поверхности, регистрируемых с помощью электронной микроскопии (рис. 3, 4, 8).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные особенности низкопороговой эмиссии из углеродных структур могут быть рассмотрены в рамках модели формирования дипольных центров с отрицательной корреляционной энергией. Эта модель позволяет обосновать не только возможность возникновения такой эмиссии вследствие воздействия электрического поля упорядоченных дипольных сверхрешеток, но также приводит к снижению работы выхода за счет возникновения линейного и квадратичного эффекта Штарка на дипольных поверхностных центрах.

БЛАГОДАРНОСТИ

Спектры КРС регистрировали в РЦ “Геомодель” Научный парк СПбГУ. РЭМ-измерения выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП “Материаловедение и диагностика в передовых технологиях”, поддер-

жанного Министерством науки и высшего образования РФ (уникальный идентификатор проекта RFMEFI62117X0018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Furseys G.N.* // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 215. Iss. 1–4. P. 113.
[https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00315-5](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00315-5)
2. *Furseys G.N., Novikov D.V., Dyuzhev G.A. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 215. Iss. 1–4. P. 135.
[https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00316-7](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00316-7)
3. *Захидов А.А., Образцов А.Н., Волков А.П., Лященко Д.А.* // ЖЭТФ. 2005. Т. 127. Вып. 1. С. 100.
4. *Фурсей Г.Н., Поляков М.А., Кантонистов А.А. и др.* // Журн. технич. физики. 2013. Т. 83. Вып. 6. С. 71.
5. *Zakirov I., Fursey G., Egorov N. et al.* // 2017 Young Researchers in Vacuum Micro, Nano Electronics (VMNE-YR), St. Petersburg, 2017. P. 121.
6. *Fursey G., Polyakov M., Zakirov I.* // 2017 Young Researchers in Vacuum Micro, Nano Electronics (VMNE-YR), St. Petersburg, 2017. P. 49.
7. *Фурсей Г.Н.* Автоэлектронная эмиссия. СПб.: Лань, 2012. 320 с.
8. *Fursey G.N.* Field Emission in Vacuum Microelectronics. N.Y.: Springer, 2005. 205 p.
9. *Новоселов К.С.* // УФН. 2011. Т. 181. С. 1299.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0181.201112f.1299>
10. *Yafyasov A., Bogevolnov V., Fursey G. et al.* // Ultramicroscopy. 2011. V. 111. P. 409.
<https://doi.org/10.1016/j.ultramicro.2010.12.035>
11. *Fursey G., Konorov P., Pavlov B., Yafyasov A.* // Electronics. 2015. V. 4. P. 1101.
<https://doi.org/10.3390/electronics4041101>
12. *Fursey G.N., Polyakov M.A., Voznyakovskii A.P.* // Abstr. Intern. Workshop “Low-Dimensional Materials: Theory, Modeling, Experiment”. Dubna, 2018. P. 22.
13. *Vozhevolnov Yu.V., Vozhevolnov V.B., Yafyasov A.M.* // Explosive Production of New Materials: Science, Technology, Business, and Innovations. / Ed. Deribas A.A., Scheck Yu.B. Moscow: Tourus, 2012. P. 23.
14. *Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardaci V. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 187401.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>
15. *Поляков М.А., Фурсей Г.Н.* // Радиотехника и электроника. 2018. Т. 63. № 3. С. 262.
16. *Liang X., Chang A.S.P., Zhang Y. et al.* // Nano Lett. 2009. V. 9. № 1. P. 467.
<https://doi.org/10.1021/nl803860x>
17. *Sidorov A.N., Yazdanpanah M. M., Jalilian R. et al.* // Nanotechnology. 2007. V. 18. P. 135301.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/13/135301>
18. *Фурсей Г.Н., Егоров Н.В., Закиров И.И. и др.* // Радиотехника и электроника. 2015. Т. 60. Вып. 11. С. 1.
19. *Fowler R.H., Nordheim L.W.* // Proceed. Roy. Soc. A. 1928. V. 119. № 981. P. 173.
20. *Frolov V.D., Pimenov S.M., Konov V.I.* // Nanotechnologies in Russia. 2012. V. 7. Iss. 1–2. P. 36.
<https://doi.org/10.1134/S1995078012010053>
21. *Gulyaev Yu.V., Chernozatonskii L.A., Kosakovskaja Z.J. et al.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 1995. V. 13. P. 435.
<https://doi.org/10.1116/1.587964>
22. *Obraztsov A.N., Pavlovsky I.Yu., Volkov A.P. et al.* // Diamond and Related Materials. 1999. V. 8. P. 814.
[https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(98\)00421-X](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(98)00421-X)
23. *Garg R., Dutta N.K., Choudhury N.R.* // Nanomater. 2014. V. 4. P. 267.
<https://doi.org/10.3390/nano4020267>
24. *Fursey G., Polyakov M.* // Intern. J. Scientific Engin. Res. 2015. V. 6. Iss. 10. P. 9.
25. *Baskin L.M., Fursey G.N.* // Proceed. 13th Intern. Symp. on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum. Paris, 1998. V. 1. P. 31.
26. *Баскин Л.М., Мкртычан П.З., Шаркова Н.М.* // Информационные технологии и телекоммуникации. 2014. Вып. 2. С. 4.
27. *Красавин С.Е., Осипов В.А.* // Журн. структурной химии. 2018. Т. 59. С. 896.
<https://doi.org/10.26902/JSC20180415>
28. *Anderson P.W.* // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 34. P. 953.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.34.953>
29. *Street R.A., Mott N.F.* // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 35. P. 1293.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.35.1293>
30. *Bagraev N.T., Mashkov V.A.* // Solid State Commun. 1984. V. 51. P. 515.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(84\)91024-X](https://doi.org/10.1016/0038-1098(84)91024-X)
31. *Bagraev N.T., Grigoryev V.Yu., Klyachkin L.E. et al.* // ФТП. 2016. Т. 50. Вып. 8. С. 1047.
32. *Joucken F., Tison Y., Logaite J. et al.* // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. P. 161408(R).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.161408>
33. *Guinea F., Katsnelson M.I., Vozmediano M.A.H.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 075422.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.075422>
34. *Meyer J.C., Geim A.K., Katsnelson M.I. et al.* // Nature. 2007. V. 446. P. 61.
<https://doi.org/10.1038/nature05545>
35. *Geim A.K., Novoselov K.S.* // Nature Mater. 2007. V. 6. P. 183.
<https://doi.org/10.1038/nmat1849>
36. *Novoselov K.S., Jiang Z., Zhang Y. et al.* // Science. 2007. V. 315. P. 1379.
<https://doi.org/10.1126/science.1137201>
37. *Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М.* Фейнмановские лекции по физике. Электричество и магнетизм / Ред. Смородинский Я.А. и др. М.: Мир, 1977. 300 с.
38. *Bagraev N.T.* // Mate. Sci. Forum. 1994. V. 143–147. P. 543. doi 10.4028/www.scientific.net/MSF.143-147.543
39. *Bagraev N.T., Mashkov V.A.* // Solid State Commun. 1988. V. 65. P. 1111.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(88\)90904-0](https://doi.org/10.1016/0038-1098(88)90904-0)

Low Threshold Field Emission from Carbon Structures

G. N. Fursey, M. A. Polyakov, N. T. Bagraev, I. I. Zakirov, A. V. Nashchekin, V. N. Bocharov

When graphene-like structures are placed in an electric field with strength of 1–10 V/ μm , a significant deformation of the sample surface is found to take place. This effect is observed both in the direct field (there is an emission current) and in the reverse one, when there is no emission current. The deformation of the cathode surface in the electric field initiates low-threshold electron emission. A qualitative model explaining the effect of low-threshold field electron emission, based on the concept of surface reconstruction and the formation of negative-correlation energy centers (negative- U centers) is suggested.

Keywords: low-threshold field emission, high power emission, carbon structures, carbon nanotubes, graphene-like structures, highly oriented pyrolytic graphite, negative- U centers, field graphite exfoliation.