

# РЕГИБРИДИЗАЦИЯ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ И ПОЛЕВАЯ ЭМИССИЯ ЭЛЕКТРОНОВ ИЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО УГЛЕРОДА

*A. H. Образцов\*, A. P. Волков*

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

*A. И. Боронин, С. В. Кощеев*

*Институт катализа им. Г. К. Борескова Российской академии наук  
630090, Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 30 марта 2001 г.

В работе представлены результаты экспериментального исследования полевой эмиссии электронов, структурных особенностей и электронных свойств углеродных пленок, полученных методом газофазного химического осаждения. Показано, что для пленок, состоящих из пространственно-ориентированных углеродных нанотрубок и пластинчатых нанокристаллитов графита, полевая эмиссия наблюдается при напряженности электрического поля на один-два порядка ниже значений, характерных для металлических эмиттеров. Впервые получены экспериментальные данные, свидетельствующие о локальном уменьшении работы выхода в таких углеродных материалах по сравнению с графитом. Предложена модель эмиссионного центра и механизм полевой эмиссии для наноструктурированного углерода.

PACS: 73.61.Wp, 82.80.Pv, 85.45.Db

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Основными преимуществами полевых, или «холодных», катодов по сравнению с накаливаемыми являются отсутствие энергетических затрат на возбуждение электронов, высокая плотность эмиссионного тока, а также узкое распределение эмиттируемых электронов по направлению и величине скорости [1, 2]. В то же время чрезвычайно высокая напряженность электрического поля (около 100 В/мкм), требуемая в большинстве случаев для возникновения полевой эмиссии, составляет значительную проблему при практическом использовании холодных катодов. В частности, это приводит к необходимости изготовления таких катодов в виде тонких острий или лезвий (см., например, [3]), чтобы обеспечить локальное усиление поля. Альтернативный путь заключается в использовании при изготовлении катодов полупроводниковых материалов с низким или отрицательным сродством к электрону, что позволяет

снизить напряженность поля и, соответственно, разность потенциалов между катодом и анодом, так и избежать проблем, связанных с разрушающим воздействием бомбардирующих поверхность катода ионов и интенсивного электрического поля [4, 5].

Типичным примером полупроводниковых материалов такого рода является алмаз. На некоторых гранях монокристаллического алмаза реализуется отрицательное сродство к электрону [6], что позволяет надеяться на получение холодной эмиссии с низкими пороговыми значениями полей из различных алмазных или алмазоподобных материалов [7]. Однако в чистом алмазе концентрация свободных электронов слишком мала, для того чтобы эмиссионный ток имел заметную величину. В то же время легирование алмаза с целью создания мелких донорных уровней и соответствующего повышения концентрации свободных электронов остается до настоящего времени нерешенной задачей в том числе из-за наличия ряда проблем фундаментального характера [8]. Свободные электроны в алмазе могут

\*E-mail: obraz@acryst.phys.msu.su

быть также созданы под воздействием ультрафиолетового или рентгеновского излучения, как это происходит, например, при фотоэлектронных спектроскопических исследованиях, с помощью которых было обнаружено, в частности, отрицательное сродство к электрону алмаза (см., например, [6]). Электроны могут быть также инжектированы в зону проводимости алмаза из другого материала. При этом основными факторами, определяющими эффективность эмиссии, оказываются рекомбинационные процессы и транспорт электронов к поверхности катода [6, 9].

Анализ многочисленных экспериментальных данных свидетельствует, что эффективность холодной эмиссии в алмазных материалах возрастает с ростом содержания неалмазного углерода в виде протяженных структурных дефектов различного происхождения [10–12], включений графитоподобного материала, образующегося на межкристаллитных границах поликристаллических пленок, получаемых методом газофазного химического осаждения (ГФХО) [13, 14] или при формировании графито-алмазных компаундов [15, 16]. В наших недавних работах впервые было показано, что при постепенном изменении соотношения алмазной и графитоподобной компонент в ГФХО-пленках пороговые значения напряженности электрического поля, вызывающего полевую эмиссию, также постепенно уменьшаются. Величина пороговой напряженности служит одним из основных показателей эффективности полевой эмиссии, и ее значение достигает наименьших значений (менее 1.5 В/мкм) для ГФХО-пленок при полном отсутствии в них алмаза [17–19]. Столь низкие пороговые значения напряженности макроскопического электрического поля, высокие плотности эмиссионных токов (до 100 мА/см<sup>2</sup>) и эмиссионных центров (более 10<sup>6</sup> см<sup>-2</sup>), а также параметры вольт-амперных характеристик (ВАХ) пленочных углеродных катодов [17–19] не могут быть объяснены на основе традиционной теории полевой эмиссии [1, 2].

В предложенной нами ранее модели предполагается, что столь высокая эффективность полевой эмиссии углеродных ГФХО-пленок, так же как и низковольтная эмиссия из других углеродных материалов, определяются наличием атомных кластеров с модифицированной электронной структурой в nanostructuredированном графитоподобном углероде, входящем в состав указанных пленок и других углеродных эмиттеров в виде углеродных нанотрубок, пластинчатых нанокристаллитов графита и фуллереноподобных элементов [17–19]. В данной работе впервые получены прямые эксперименталь-

ные свидетельства наличия в материале углеродных ГФХО-пленок таких кластеров, характеризующихся пониженным значением работы выхода.

## 2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы углеродных пленок изготавливались методом ГФХО в газовой смеси, состоящей из водорода и метана ( $H_2:CH_4 \approx 9:1$ ) и активированной разрядом постоянного тока. Подробное описание использовавшейся для осаждения установки представлено в работе [20]. Осаждение углеродных пленок проводилось на кремниевые подложки размером  $25 \times 25$  мм<sup>2</sup>, толщина использовавшихся стандартных пластин составляла 0.3 мм. В процессе осаждения температура подложки была около 1000°C. Длительность процесса осаждения составляла 90 мин.

Изучение полевой эмиссии из полученных пленочных материалов проводилось в режиме вакуумного диода. В качестве анода использовалась стеклянная пластина с нанесенной на нее проводящей прозрачной пленкой из смеси оксидов олова и индия. Поверх проводящей пленки наносился слой катодолюминофора. Расстояние между катодом и анодом регулировалось с помощью микрометрического винта с точностью 5 мкм. Типичное значение зазора  $d$  между электродами в процессе измерений было около 200 мкм. Величина усредненного (макроскопического) электрического поля в межэлектродном промежутке принималась равной  $F = U/d$ , где  $U$  – разность потенциалов между анодом и катодом. При использовавшейся нами плоскопараллельной конфигурации электродов электрическое поле в межэлектродном промежутке можно считать однородным, что существенно упрощает анализ экспериментальных данных в отличие от случая, когда используется игольчатый [21] или сферический анод [14, 22].

При измерении ВАХ с помощью компьютеризованной системы для защиты измерительных цепей максимальный эмиссионный ток ограничивался на уровне 1 мА. Для оценки максимально достижимых плотностей эмиссионных токов проводились отдельные измерения, основным критерием которых была долговременная стабильность эмиссии. Свечение катодолюминофора, нанесенного на анод, под действием эмиттированных электронов позволяло оценить распределение эмиссионных центров на поверхности катода. Соответствующее изображение фотографировалось или фиксировалось с помощью видеокамеры.

Спектроскопия комбинационного рассеяния и

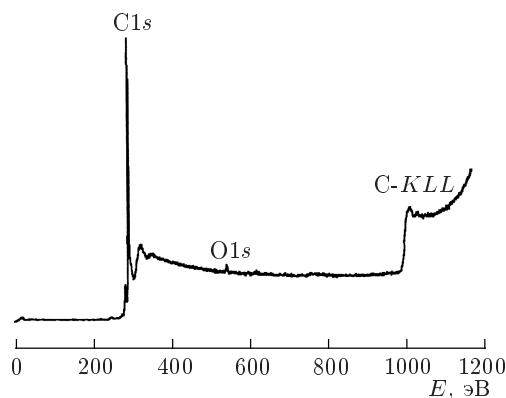


Рис. 1. Обзорный рентгеновский фотоэлектронный спектр углеродных ГФХО-пленок

электронная микроскопия углеродных ГФХО-пленок проводились с помощью стандартного оборудования. Фотоэлектронные спектры пленок получались с помощью установки «VG ESCALAB» фирмы «Vacuum Generators Scientific». Для возбуждения фотоэлектронов использовалось рентгеновское излучение с энергией квантов 1253.6 эВ (характеристическое излучение  $Mg K_{\alpha}$ , отфильтрованное Al-окном) и жесткое ультрафиолетовое (УФ) излучение с энергией квантов 21.2 эВ (газоразрядный источник HeI). Калибровка шкалы энергий проводилась по свежему скопу золота, энергия связи  $E_b(Au4f_{7/2}) = 84.0$  эВ, и меди  $E_b(Cu2p_{3/2}) = 932.7$  эВ [23, 24].

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследовавшиеся в данной работе углеродные пленки были получены при стандартных условиях, оптимизированных для достижения наивысшей эффективности полевой эмиссии. Стабильность использовавшейся нами технологии осаждения пленок позволила достичь хорошей повторяемости результатов, благодаря чему данные измерений эмиссионных параметров, полученные для нескольких сотен образцов, имели практически одинаковые значения.

По данным спектроскопии комбинационного рассеяния и дифракции электронов материал исследовавшихся пленок имеет графитоподобную структуру с достаточно высокой степенью кристалличности [17–19]. Этот вывод подтверждается результатами исследований рентгеновских фотоэлектронных спектров. На рис. 1 представлен типичный обзорный рентгеновский спектр, на основании которого может быть, в частности, сделан вывод о том, что углеродном материале пленок отсутствуют постоянные примеси за исключением кислорода, относительная объемная концентрация которого (отношение концентрации кислорода к концентрации углерода) составляет около 1.5 ат.-% в анализируемом приповерхностном слое толщиной до 10 нм. Если предположить, что присутствие кислорода обусловлено его адсорбцией в результате контакта образцов с воздушной атмосферой и он локализован непосредственно на поверхности пленки, то его поверхностная концентрация может достигать 5–10%. Более детальные заключения о структурных особенностях материала пленок могут быть сделаны на основе анализа формы отдельных линий в рентгеновском фотоэлектронном спектре.

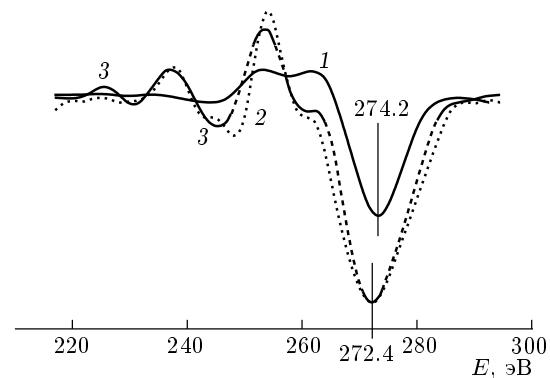
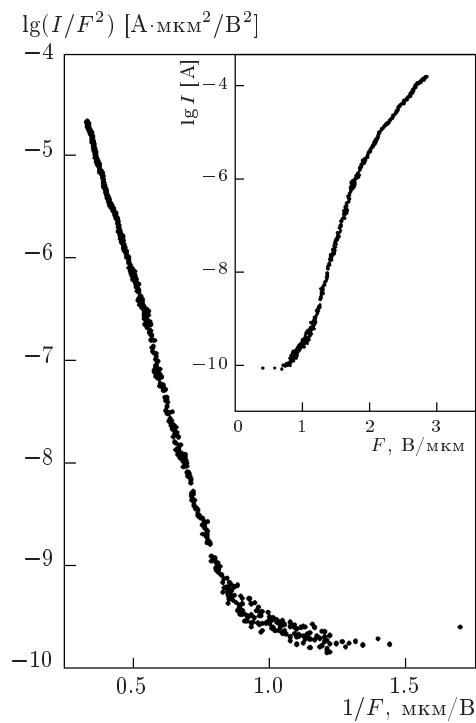


Рис. 2. Форма линии C-KLL в рентгеновских спектрах алмаза (1), пиролитического графита (2) и ГФХО-пленки (3)

Сравнительный анализ формы линий C1s фотоэлектронных спектров образцов углеродных пленок, монокристаллического алмаза, пиролитического графита и фуллереноподобного углерода, а также спектры потерь энергии электронов для этих же материалов показали, что формы соответствующих линий, C1s, зарегистрированных для пленок, близки к форме этих же линий пиролитического графита. При сравнении со спектрами, полученными для алмаза и фуллереноподобного углерода, были выявлены существенные различия. Аналогичные выводы следуют из сравнения спектров оже-перехода, C-KLL, для различных углеродных материалов. Анализ формы этих спектров обычно используется для идентификации различных форм углерода. На рис. 2 приведены такие спектры, зарегистрированные для образцов углеродной ГФХО-пленки, пиролитического графита и алмаза. Видно, что наилучшее совпадение формы линии C-KLL имеет место для графита и пленки.

Тип структуры углеродного материала имеет



**Рис. 3.** Типичная ВАХ в координатах Фаулера–Нордхейма для вакуумного диода с холодным катодом из углеродной ГФХО-пленки. На вставке показана та же зависимость в других координатах

определяющее значение для объяснения эмиссионных характеристик пленок. На рис. 3 представлена типичная ВАХ для вакуумного диода с зазором между анодом и катодом 200 мкм. Как видно из представленной на рис. 3 зависимости, пороговое значение напряженности макроскопического электрического поля составляет менее 1.5 В/мкм, что на несколько порядков меньше значения, типичного для металлических эмиттеров. В то же время ВАХ хорошо линеаризуется в координатах Фаулера–Нордхейма, так же как для классических полевых эмиттеров из материала с металлической проводимостью [1]. Используя соответствующие теоретические зависимости, по наклону линейного участка ВАХ можно определить величину эффективного энергетического барьера, преодолеваемого электронами на границе раздела с вакуумом (см., например, [3, 14, 17–19, 22]). Однако для этого требуется также знание локального значения напряженности электрического поля, которое может сильно отличаться от его макроскопического значения в результате концентрации поля на конце микроскопических острий и подобных им структур на поверхности катода. Проведенная нами ранее оценка по-

казывает, что для материала, имеющего работу выхода, аналогичную случаю обычного графита, соответствующее усиление поля должно быть около  $5 \cdot 10^3$ – $10^4$  [17–19]. Однако столь большие коэффициенты усиления поля противоречат исходным положениям теории Фаулера–Нордхейма, на основании формального использования которой они получены. Более того, прямые экспериментальные наблюдения морфологических особенностей на поверхности пленок с помощью электронной микроскопии также указывают на существенно более низкие значения геометрического фактора усиления поля.

В качестве примера на рис. 4 приводится полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа изображение структур на поверхности ГФХО-пленки. Представленный на рисунке участок пленки содержит образования, аналогичные углеродным нанотрубкам и пластинчатым кристаллитам графита. С помощью микроскопии высокого разрешения ранее было показано, что указанные наноструктуры состоят из хорошо упорядоченных атомных слоев графитоподобного углерода [25]. Характерной особенностью этих структур является преимущественная ориентация составляющих их атомных слоев перпендикулярно плоскости подложки. Характерные диаметры нанотрубок и толщины кристаллитов ( $D$ ) около 20 нм. Толщина пленки, отсчитываемая от подложки до верхней границы относительно плотного слоя пластинчатых кристаллитов, составляет около 4 мкм. Длина выступающей над поверхностью пленки части нанотрубок ( $H$ ) обычно не превышает 1 мкм. Исходя из указанных размеров, коэффициент геометрического усиления поля можно оценить по порядку величины как  $D/H \sim 50$ . Принимая во внимание, что размер эмиттирующей области на поверхности трубки может быть существенно меньше ее полной площади, коэффициент усиления поля может несколько увеличиться. В то же время экранирующий эффект расположенных рядом трубок должен снижать величину этого коэффициента. Отметим также, что форма верхней части нанотрубок на поверхности ГФХО-пленок может иметь различную конфигурацию. Наряду с так называемыми открытыми трубками встречаются закрытые со сферической или конической формой верхней части, а также различные дендритоподобные структуры (см. рис. 4 и [25]). Какой-либо определенной корреляции формы входящих в состав пленок трубок и кристаллитов и их эмиссионных свойств не обнаружено.

Таким образом, величина коэффициента усиления поля, полученная из прямых эксперименталь-

Рис. 4. Полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии изображение поверхности графитоподобной ГФХО-пленки

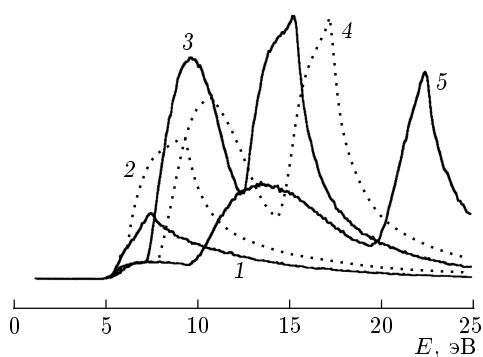
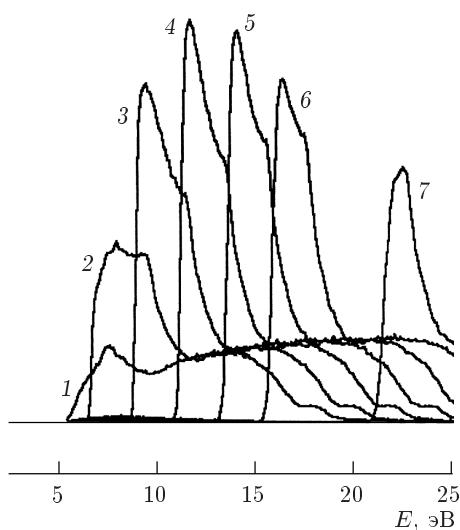


Рис. 5. Спектры вторичных электронов, полученные при возбуждении рентгеновским излучением и при различных значениях приложенного к образцу смещающего потенциала: 0 (1); -2 В (2); -8 В (3); -10 В (4); -15 В (5)

ных наблюдений, оказывается значительно ниже оценки, сделанной на основании предположения о том, что работа выхода для материала ГФХО-пленок аналогична работе выхода для обычного графита. Для определения возможных различий работы выхода для ГФХО-пленок и графита использовался метод спектроскопии выхода вторичных электронов.

На рис. 5 приводятся несколько спектров вторич-

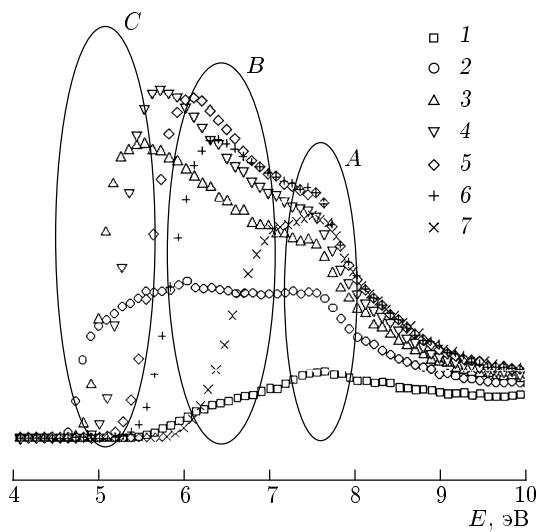
ных электронов, зарегистрированных в диапазоне 0–20 эВ. Для возбуждения электронов использовалось рентгеновское излучение. Регистрация спектров проводилась при подаче на образец смещающего потенциала, чтобы разделить электроны, эмиттируемые образцом и анализатором. Как видно из этого рисунка, наблюдаются две группы электронов: для одних из них сдвиг в сторону больших кинетических энергий точно соответствует приложенному к образцу потенциальному; для других величина сдвига составляет примерно 30% от соответствующего значения энергии. Можно предположить, что вторичные электроны, эмиттируемые при освещении образца рентгеновским излучением и составляющие две эти группы, имеют различное происхождение. Электроны из первой группы (с большей энергией), видимо, появляются при возбуждении собственных электронов проводимости, а электроны второго типа (с меньшей энергией) эмиттируются в результате двухступенчатого процесса. На первой стадии происходит генерация электронно-дырочных пар в результате поглощения кванта рентгеновского излучения. Последующая эмиссия электронов приводит к формированию в приповерхностном слое фиксированного положительного заряда. Электрическое поле этого положительного заряда приводит к частично-



**Рис. 6.** Спектры вторичных электронов, полученные при УФ возбуждении и при различных значениях приложенного к образцу смещающего потенциала: 0 (1); -2 В (2); -4 В (3); -6 В (4); -8 В (5); -10 В (6); -15 В (7)

му снижению кинетической энергии эмиттируемых в вакуум электронов. Интенсивность эмиссии электронов этого типа должна определяться интенсивностью возбуждающего излучения и скоростью рекомбинации нескомпенсированных дырок. Последняя может иметь незначительную величину, если эмиссия электронов и образование дырки происходят за счет структур с локализованной электронной плотностью. Зависимость эффективности эмиссии от интенсивности возбуждающего излучения можно объяснить то обстоятельство, что при использовании для возбуждения УФ излучения наблюдаются только электроны первого типа, энергетическое распределение которых сдвигается при приложении дополнительного потенциала точно на величину энергии, определяемой этим потенциалом (рис. 6).

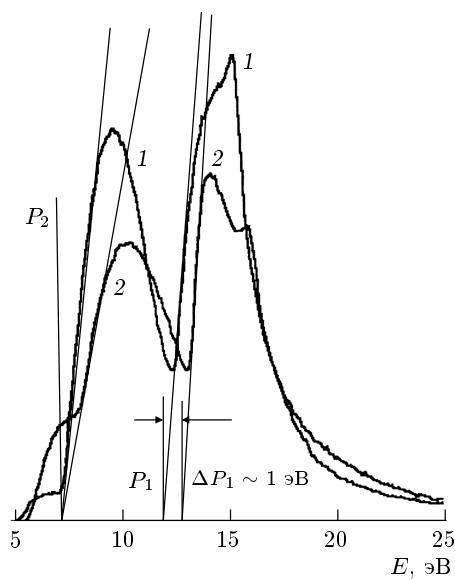
Сравнительный анализ спектров выхода вторичных электронов, полученных при УФ возбуждении, показывает наличие в энергетическом распределении вторичных электронов ГФХО-пленок со стороны низких энергий «плеча», отсутствующего в спектрах для кристаллического графита. Для большей наглядности на рис. 7 представлены низкоэнергетические участки спектров, показанных на рис. 6, после приведения их к общему значению нулевой кинетической энергии. Низкоэнергетическому плечу на этом рисунке соответствует область *C*, присутствие которой в спектрах выхода вторичных электронов



**Рис. 7.** Низкоэнергетические участки спектров выхода вторичных электронов, полученных при УФ возбуждении и при различных значениях приложенного к образцу смещающего потенциала: 0 (1); -2 В (2); -4 В (3); -6 В (4); -8 В (5); -10 В (6); -15 В (7). Энергия отсечки для всех зависимостей приведена к общему нулевому значению

отмечалось только для ГФХО-пленок в отличие от двух других характерных энергетических областей, *B* и *A*, присутствие которых отмечалось также и в спектрах других форм графитоподобного углерода. Из представленных на рис. 7 данных видно, что низкоэнергетическое плечо в распределении электронов появляется при некотором отличном от нуля значении смещающего потенциала. Более низкие энергии вторичных электронов соответствуют меньшей работе выхода, а относительно небольшая доля таких низкоэнергетических электронов означает либо незначительное количество соответствующих эмиттирующих структур, либо их частичную экранировку, влияние которой уменьшается с ростом потенциала смещения. Немонотонный характер зависимости доли низкоэнергетических электронов от потенциала может быть обусловлен расширением их углового распределения, которое нами не анализировалось.

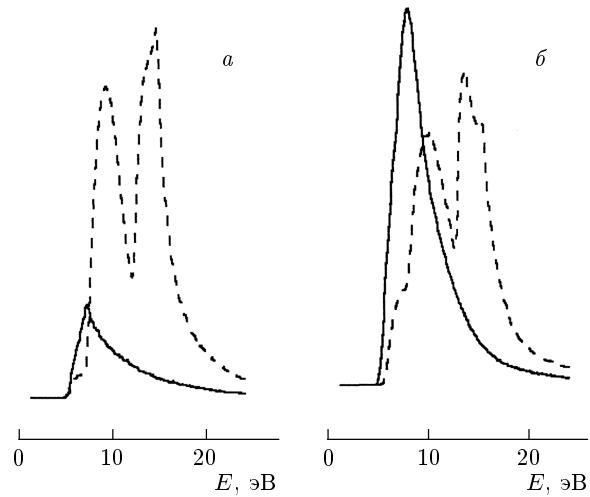
Аналогичный эффект отмечается в спектрах, полученных при возбуждении рентгеновским излучением. На рис. 8 показаны два спектра вторичных электронов, зарегистрированные для ГФХО-пленки и для образца пиролитического графита при одинаковом смещающем потенциале (-8 В). Аппроксимация низкоэнергетического участка спектральных кривых прямыми линиями позволяет определить соответствующие пороговые энергии ( $P_1$  и  $P_2$ ),



**Рис. 8.** Спектры выхода вторичных электронов для ГФХО-пленки (1) и пиролитического графита (2), полученные при рентгеновском возбуждении и приложенном к образцу смещающем потенциале  $-8$  В. На рисунке показан использовавшийся метод определения энергии отсечки электронов

которые имеют одинаковое значение для низкоэнергетических электронов в материалах обоих типов. Эти электроны, как уже указывалось, эмиттируются, очевидно, из локализованных состояний, обусловленных структурными дефектами. Энергия отсечки высокозергетической группы электронов, эмиттируемых из нелокализованных состояний, оказывается примерно на 1 эВ меньше в ГФХО-пленках по сравнению с графитом. Такое снижение пороговой энергии означает снижение работы выхода на некоторой части поверхности пленки.

Другим свидетельством наличия структур с пониженной работой выхода служит сравнение эффективности вторичной эмиссии, которая обычно повышается с уменьшением работы выхода. На рис. 9 показаны спектры выхода вторичных электронов, полученные для графита и ГФХО-пленки при смещающих потенциалах 0 и  $-8$  В. В отличие от графита для пленочных наноструктурированных материалов отмечается существенное увеличение интенсивности вторичной эмиссии при наложении дополнительного потенциала. Это означает, что при наличии структур с меньшими значениями работы выхода они не проявляются без дополнительного потенциала из-за существования порога, определяемого работой выхода анализатора используемого спектрометра.

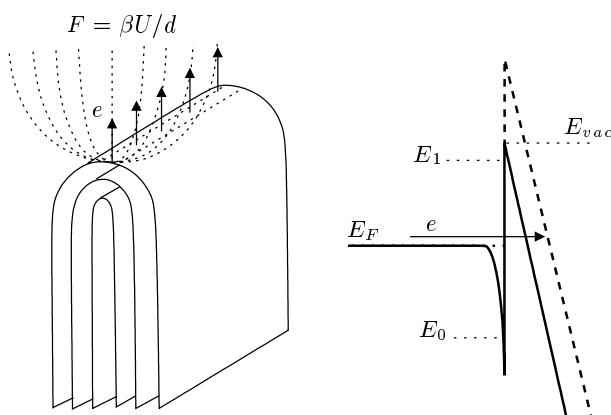


**Рис. 9.** Сравнение интенсивности вторичной электронной эмиссии для ГФХО-пленки (а) и пиролитического графита (б) при смещающих потенциалах 0 (сплошная кривая) и  $-8$  В (штрихи)

ра. Увеличение эмиссии после приложения смещающего потенциала может происходить при наличии структур с меньшими работами выхода, а при их отсутствии интенсивность эмиссии должна оставаться неизменной.

Таким образом, проведенное исследование свидетельствует о наличии в пленочных углеродных материалах структурных элементов с пониженной по отношению к обычным графитным материалам работой выхода. В соответствии с ранее сделанным предположением [18, 19, 25] такие структурные элементы могут представлять собой кластеры в виде двойных цепочек атомов, локализованных на изгибе графитоподобных атомных слоев. В углеродных трубках такие цепочки могут располагаться вдоль боковой поверхности. В пластинчатых кристаллитах они выстраиваются вдоль их острой кромки. Наличие таких кластеров с пониженной работой выхода позволяет непротиворечивым образом объяснить не только низковольтную полевую эмиссию электронов, но и ряд других явлений, наблюдавшихся в наноструктурированных углеродных материалах, включая катодолюминесценцию [26] и излучение света в процессе полевой эмиссии электронов [27].

В соответствии со сделанными предположениями эмиссионный центр на поверхности наноструктурированного углеродного материала может быть представлен в виде одного или нескольких изогнутых атомных слоев (рис. 10). Графитный тип связей между основной частью атомов, входящих в та-



**Рис. 10.** Модель эмиссионного центра в наноструктурированном углеродном материале и соответствующая ему зонная энергетическая диаграмма при наличии внешнего электрического поля  $F = \beta U/d$ ,  $\beta = D/H$ .  $E_0$  и  $E_1$  — уровни энергии, ограничивающие снизу и сверху запрещенную зону в плотности электронных состояний углеродных кластеров,  $E_{vac}$  — уровень вакуума,  $E_F$  — уровень Ферми. Штрихами показана энергетическая диаграмма для обычного графита

кие структурные элементы, обеспечивает их высокую электропроводность. Наличие кластеров с модифицированными электронными свойствами на поверхности графита изменяет величину энергетических барьеров на границе с вакуумом, как это показано в зонной энергетической диаграмме на рис. 10. Плотность электронных состояний для атомов, входящих в состав таких кластеров, должна существенно отличаться от плотности состояний, характерной для полуметаллического графита с нулевой запрещенной зоной. Наиболее важным различием является появление в плотности состояний запрещенной зоны, ограниченной уровнями энергии  $E_1$  и  $E_0$  соответственно сверху и снизу. Как указывалось ранее [17–19], естественно предположить, что ширина этой энергетической щели составляет около 4 эВ. При приложении к такой гетерогенной структуре внешнего электрического поля электроны будут инжектироваться из графитовой части в приповерхностный слой с характеристиками, эквивалентными широкозонному материалу, на поверхности которого можно ожидать низкое или отрицательное сродство к электрону, аналогично тому как это имеет место в алмазе. При этом толщина переходной области между графитоподобной и алмазоподобной частями такого эмиттирующего центра составляет по порядку величины не более нескольких постоянных решет-

ки, что делает возможным эффективный транспорт электронов.

Представленная модель эмиттирующего центра и механизм полевой эмиссии не являются специфичными только для данного типа ГФХО-пленок. Аналогичным образом можно объяснить и другие экспериментальные наблюдения низковольтной полевой эмиссии в различных углеродных материалах, содержащих наноструктурированные графитоподобные элементы в виде нанотрубок, нанокристаллитов. Кроме поликристаллических алмазных пленок, алмазо-графитовых компаундов [5, 7, 9–16] и собственно углеродных нанотрубок [22, 27] к числу таких материалов могут быть отнесены аморфные углеродные пленки, состоящие из фуллереноподобных элементов [28], углеродные волокна [29, 30], порошкообразный [31] или разупорядоченный [32] графит и т. п.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные экспериментальные данные подтверждают ранее сделанные предположения о наличии в наноструктурированном графитоподобном материале кластеров с алмазным типом межатомных связей. Локальное понижение работы выхода в области таких кластеров способствует снижению пороговых значений напряженности электрического поля, при котором наблюдается полевая эмиссия электронов. Предложенные модель эмиссионного центра и механизм полевой эмиссии позволяют объяснить ряд эффектов, наблюдавшихся в различных углеродных материалах и свидетельствующих об их отличиях от эмиссии из металлических катодов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. G. Fowler and L. Nordheim., Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **119** (781), 173 (1928).
2. *Ненакаливаемые катоды*, под ред. М. И. Елинсона, Советское Радио, Москва (1974).
3. C. A. Spindt, I. Brodie, L. Humphrey, and E. R. Westerberg, J. Appl. Phys. **47**, 5248 (1976).
4. J. Robertson, Thin Solid Films **296**, 61 (1997).
5. R. J. Nemanich, P. K. Baumann, M. C. Benjamin et al., Diamond and Related Mat. **5**, 790 (1996).
6. F. J. Himsel, J. A. Knapp, J. A. VanVechten, and D. E. Eastman, Phys. Rev. B **20**, 624 (1979).

7. M. W. Geis, N. N. Efremov, J. D. Woodhouse et al., IEEE Electron. Devices Lett. **12**, 456 (1991).
8. S. A. Kajihara, A. Antonelli, J. Bernholc, and R. Car, Phys. Rev. Lett. **66**, 2010 (1991).
9. M. W. Geis, N. N. Efremov, K. E. Krohn et al., Nature **393**, 431 (1998).
10. W. Zhu, G. P. Kochanski, S. Jin et al., Appl. Phys. Lett. **67**, 1157 (1995).
11. J. W. Steeds, A. Gilmore, K. M. Bussman et al., Diamond and Related Materials **8**, 996 (1999).
12. A. T. Sowers, B. L. Ward, S. L. English et al., Diamond and Related Materials **9**, 1569 (2000).
13. W. Zhu, G. P. Kochanski, S. Jin, and L. Seibles, J. Appl. Phys. **78**, 2707 (1995).
14. O. Gröning, O. M. Küttel, P. Gröning, and L. Schlapbach, J. Vac. Sci. Technol. B **17**, 1970 (1999).
15. J. Ristein, Diamond and Related Materials **9**, 1129 (2000).
16. V. Ralchenko, A. Karabutov, I. Vlasov et al., Diamond and Related Materials **8**, 1496 (1999).
17. А. Н. Образцов, В. П. Волков, И. Ю. Павловский, Письма в ЖЭТФ **68**, 56 (1998).
18. A. N. Obraztsov, I. Yu. Pavlovsky, and A. P. Volkov, J. Vac. Sci. Technol. B **17**, 674 (1999).
19. A. N. Obraztsov, A. P. Volkov, and I. Yu. Pavlovsky, Diamond and Related Materials **9**, 1190 (2000).
20. И. Ю. Павловский, А. Н. Образцов, ПТЭ, № 1, 152 (1998).
21. V. D. Frolov, A. V. Karabutov, V. I. Konov et al., J. Phys. D: Appl. Phys. **32**, 815 (1999).
22. O. Gröning, O. M. Küttel, Ch. Emmenegger et al., J. Vac. Sci. Technol. B **18**, 665 (2000).
23. J. E. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer, Eden Prairie (1992).
24. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, под ред. Д. Бригса и М. Сиха, Мир (1987).
25. А. Н. Образцов, А. П. Волков, И. Ю. Павловский и др., Письма в ЖЭТФ **69**, 381 (1999).
26. А. П. Волков, А. Н. Образцов, И. Ю. Павловский и др., Поверхность № 5–6, 161 (1999).
27. J.-M. Bonard, T. Stockli, F. Maier et al., Phys. Rev. Lett. **81**, 1441 (1998).
28. H.-J. Scheibe, H. Banzhof, A. Luft et al., Abstract № 8B.4 of the Int. Conf. DIAMOND'98, Greece (1998).
29. C. Lea, J. Phys. D: Appl. Phys. **6**, 1105 (1973).
30. E. P. Sheshin, Ultramicroscopy **79**, 101 (1999).
31. A. Y. Tcherepanov, A. G. Chakhovskoi, and V. B. Sharov, J. Vac. Sci. Technol. B **13**, 482 (1995).
32. A. L. Suvorov, E. P. Sheshin, V. V. Protasenko et al., Rev. «Le Vide, les Couches Minces», № 271 (1994), p. 326.