



DOI: 10.5862/JPM.213.8

УДК 537.533.2

*А.В. Архипов¹, П.Г. Габдуллин¹, Н.М. Гнучев¹,
С.Н. Давыдов¹, С.И. Крель¹, Б.А. Логинов²*

¹ Санкт-Петербургский государственный
политехнический университет, г. Санкт-Петербург

² Национальный исследовательский университет «МИЭТ», г. Москва

ПОЛЕВАЯ ЭМИССИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ НАНОПОРИСТОГО УГЛЕРОДА

Исследовано влияние технологии приготовления порошков нанопористого углерода на их способность к низковольтной полевой эмиссии электронов. Образцы нанопористого углерода, произведенные из разных карбидов путем хлорирования при различной температуре, демонстрировали сходные эмиссионные свойства (пороговые значения электрического поля в диапазоне 2 – 3 В/мкм) при условии, что полученный материал имел пористую структуру с характерным размером пор 0,5 – 1,2 нм и высоким значением удельной поверхности (> 800 м²/г). Вид эмиссионных характеристик большинства образцов отклонялся от предсказаний классической теории Фаулера – Нордгейма. Предлагаемая модель механизма наблюдавшейся низковольтной эмиссии основана на предположении о ключевой роли относительно крупных (20 – 100 нм) углеродных частиц луковичной структуры, которые присутствовали в образцах.

НАНОПОРИСТЫЙ УГЛЕРОД, АВТОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ, УГЛЕРОДНЫЙ НАНОМАТЕРИАЛ, ГРАФИТОПОДОБНАЯ НАНОЧАСТИЦА.

В течение последнего десятилетия многие формы наноструктурированного углерода стали рассматриваться в качестве перспективных материалов для использования в составе «холодных» источников электронов [1, 2]. Первыми из них практическое применение нашли углеродные нанотрубки (УНТ) [3], ныне используемые в источниках микроволнового [4, 5], оптического [6] и рентгеновского [7, 8] излучений, в плазменных устройствах [9], космических двигателях [10], микроэлектронных компонентах [11, 12] и датчиках [13]. Однако технологии изготовления упорядоченных массивов УНТ остаются достаточно сложными и дорогими. Помимо этого, остается нерешенной проблема деградации свойств таких массивов в процессе работы [3, 7, 14 – 16]. Благодаря высочайшему геометрическому соотношению, УНТ обеспечивают значительное усиление приложенного электрического поля на локальных участках своей поверхности, что и определяет их высокую эмиссионную эффективность. Однако концентрация электрического тока,

пондеромоторных сил и ионной бомбардировки на этих локальных участках приводит к их ускоренному разрушению. Это обстоятельство стимулирует активные исследования альтернативных нанотрубкам углеродных эмиссионных материалов и структур, включая наноалмазные [17 – 25], графитовые [2, 26 – 28], аморфные [29 – 31] и композитные [32 – 36] пленки. Общими чертами всех перечисленных материалов являются неоднородность состава и (в большей или меньшей степени) разупорядоченность структуры. Они характеризуются относительно гладкой топографией поверхности, и «геометрическая» оценка коэффициента усиления приложенного электрического поля β дает значения, недостаточные для описания экспериментально наблюдаемой низковольтной эмиссии в рамках классической теории Фаулера – Нордгейма. Для объяснения этого явления были разработаны несколько принципиально различных моделей [24 – 26, 31 – 33, 37 – 40]. Чаще всего предлагаемые механизмы эмиссии включают в себя многосту-

пенчатый туннельный перенос электронов между наноразмерными областями с сильно различающимися электронными свойствами [2, 18 – 20, 41 – 47].

Объекты исследования и их физико-химические свойства

В данной работе были исследованы автоэмиссионные свойства нанопористого углерода (НПУ) – одного из таких нанопористых материалов с разупорядоченной структурой. Свойства подобных материалов были описаны ранее, например, в статьях [48, 49]. В представляемой работе изучалась одна из форм НПУ, получаемая путем высокотемпературного хлорирования карбидов [50–55]. Селективное химическое травление удаляет атомы всех элементов, за исключением углерода, и формирует твердотельную структуру с высокой пористостью. Благодаря развитой поверхности, однородности размера пор, высокой сорбционной способности, достаточно высокой электропроводности и механической прочности, НПУ, получаемый из карбидов, считают перспективным материалом для различных приложений, включая использование в составе холодных эмиттеров электронов [56].

Подробное описание методов приготовления и типичные параметры структуры образцов, приготовленных из карбидов бора, циркония, титана и молибдена, приведены в работах [53 – 55]. Эти параметры

существенно различаются. Средний размер пор в образцах НПУ, полученных из V_4C_5 и Mo_2C , приблизительно в пять раз больше аналогичного параметра для производных ZrC и TiC . Как следствие, последние обладают почти вдвое большей кажущейся плотностью, при этом значения пикнометрической плотности (плотность углеродного «скелета» без учета объема пор) для всех образцов близки.

В ходе данной работы исследовались также образцы НПУ, полученные из карбида кремния. В работе [55] показано, что разброс величин размера пор для этих образцов оказался больше, чем для образцов, произведенных из иных карбидов. Наблюдалась существенная зависимость размера пор от температуры хлорирования. Для образцов, полученных при низкой температуре (700 – 900 °С), размер был близок к 1 нм. При повышении температуры процесса до 1200 °С появлялись и более крупные поры (мезопоры). При этом плотность (и кажущаяся, и пикнометрическая) получаемого НПУ уменьшалась, вероятно, из-за роста эффективности травления самого углерода. Обработка при 2000 °С приводила к получению материала, содержащего лишь мезопоры. Углеродный скелет терял при этом более половины своей массы и претерпевал перестройку, приводившую к многократному снижению величины удельной поверхности.

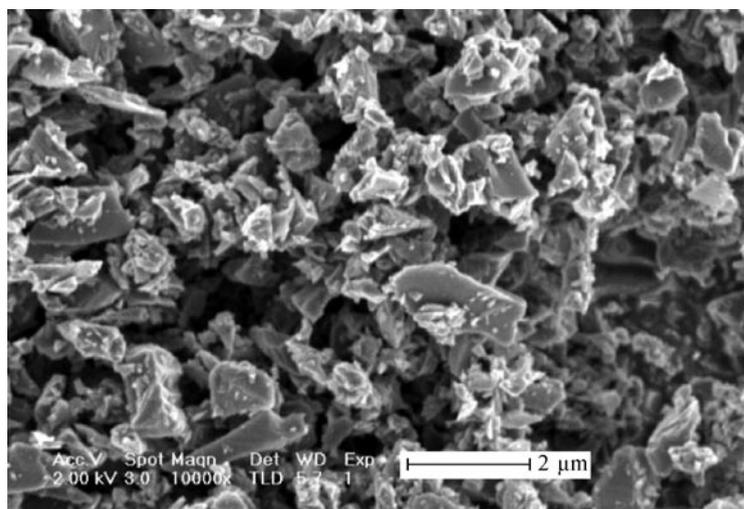


Рис. 1. Типичное обзорное изображение поверхности образца НПУ (получен хлорированием SiC при 1200 °С); использован сканирующий электронный микроскоп

Морфологию поверхности полученных образцов НПУ можно оценить, используя их микроскопические изображения. Все полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа обзорные изображения поверхности образца (с относительно невысоким увеличением и широким полем зрения) были подобны изображению, представленному на рис. 1.

Присутствующие на нем частицы микронных и субмикронных размеров «наследуют» форму частиц порошков карбидов, из которых получались порошки НПУ.

Изображения отдельных участков частиц НПУ с атомным разрешением, по-

лученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа (HR TEM), приведены на рис. 2 (*a – c*). Они показывают, что исследуемый материал содержит как аморфные участки (см. рис. 2, *c*), так и области с выраженной кристаллической структурой (рис. 2, *a, b*). Внутри упорядоченных доменов атомные плоскости были изогнутыми (рис. 2, *b*) или изломанными (рис. 2, *a*), а расстояние между ними ($\sim 0,35$ нм) соответствовало постоянной решетки графита. Размеры таких доменов обычно составляли от 20 до 100 нм, однако иногда наблюдались и более крупные кристаллиты (см. рис. 2, *d*). Насколько можно судить

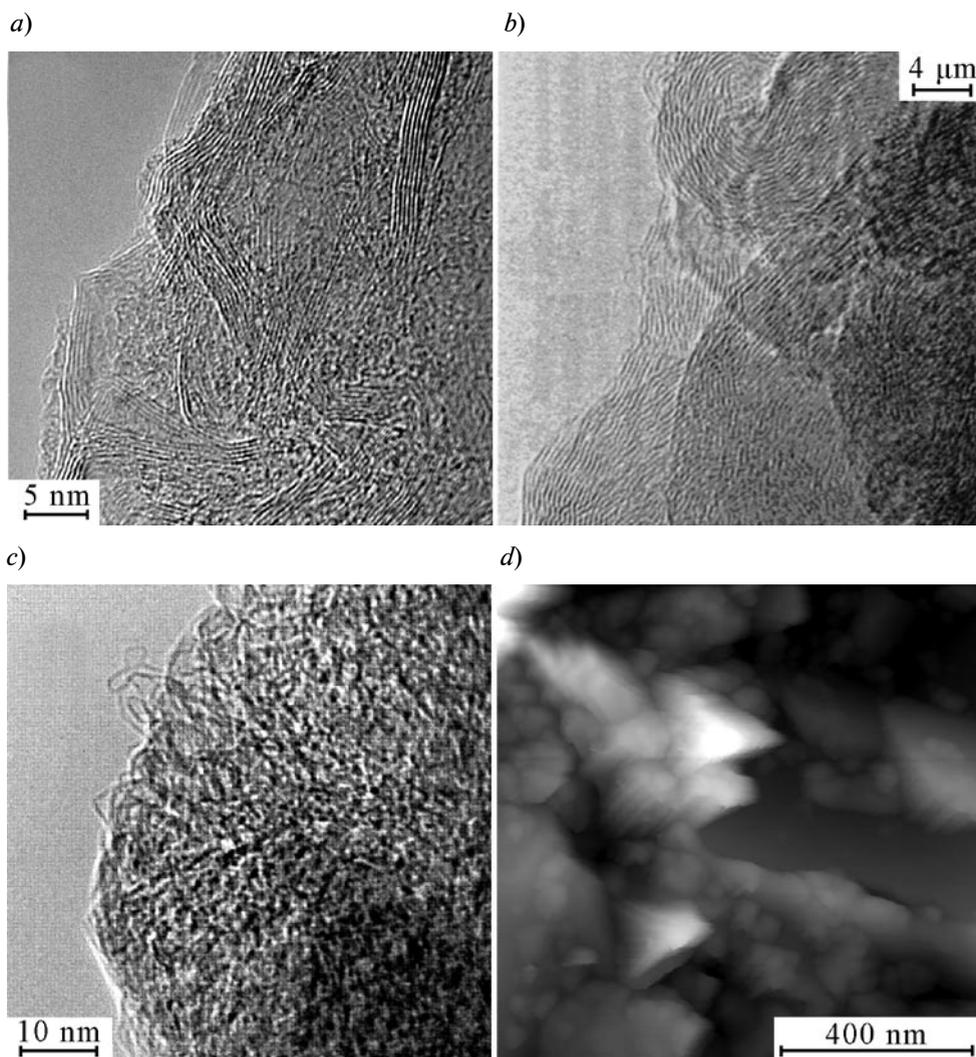


Рис. 2. Типичные изображения структуры образцов НПУ, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа (*a – c*) и атомного силового микроскопа (*d*)

по микроскопическим данным для образцов НПУ, произведенных из одного и того же карбида, относительная доля упорядоченных доменов возрастала с увеличением температуры хлорирования [52, 55].

Эмиссионные свойства

Эмиссионные свойства образцов НПУ исследовались в экспериментальном приборе, описанном ранее [56], в техническом вакууме, при давлении остаточного газа не выше 10^{-6} Торр. Тестируемые порошки наносились на металлические подложки. Электрическое поле создавалось в плоском зазоре шириной 0,50 – 0,75 мм между образцом и вольфрамовым цилиндрическим анодом с плоским торцом. Диаметр анода составлял 6 мм. В ходе измерений образец мог прогреваться до температуры не выше 400 °С для удаления летучих загрязнений и осуществления процедуры термополевого активирования [56].

Все исследованные разновидности НПУ продемонстрировали сходные эмиссионные свойства. Токковые характеристики образцов, полученных из различных карбидов, сопоставлены на рис. 3. Во всех представленных случаях пороговая величина поля, соответствующая появлению минимального измеримого тока (доли наноампер), лежала

в диапазоне 2 – 3 В/мкм, что может быть оценено как проявление высокой эмиссионной эффективности. К сожалению, другие образцы тех же серий, изготовленные в том же процессе, могли демонстрировать значительно худшие эмиссионные свойства. Это свидетельствует об определенной нестабильности использовавшейся нами технологии и о связи эмиссионных параметров со слабо контролируемыми характеристиками получаемых образцов.

Образцы НПУ, произведенного из карбида кремния хлорированием при различных температурах, также были близки по эмиссионной эффективности (рис. 4). Исключение составила разновидность, полученная при самой высокой температуре процесса – 2000 °С. Для данной формы нанокремнезема с наименьшим значением удельной поверхности эмиссионные токи не были получены в полях напряженностью до 10 В/мкм.

Измеренные в ходе тестирования токвые характеристики, как правило, имели приблизительно экспоненциальную форму (для полей, существенно превышающих эмиссионный порог). При представлении в координатах Фаулера – Нордгейма зависимость были близки к линейным (рис. 3, *b* и 4, *b*). В соответствии с классической теори-

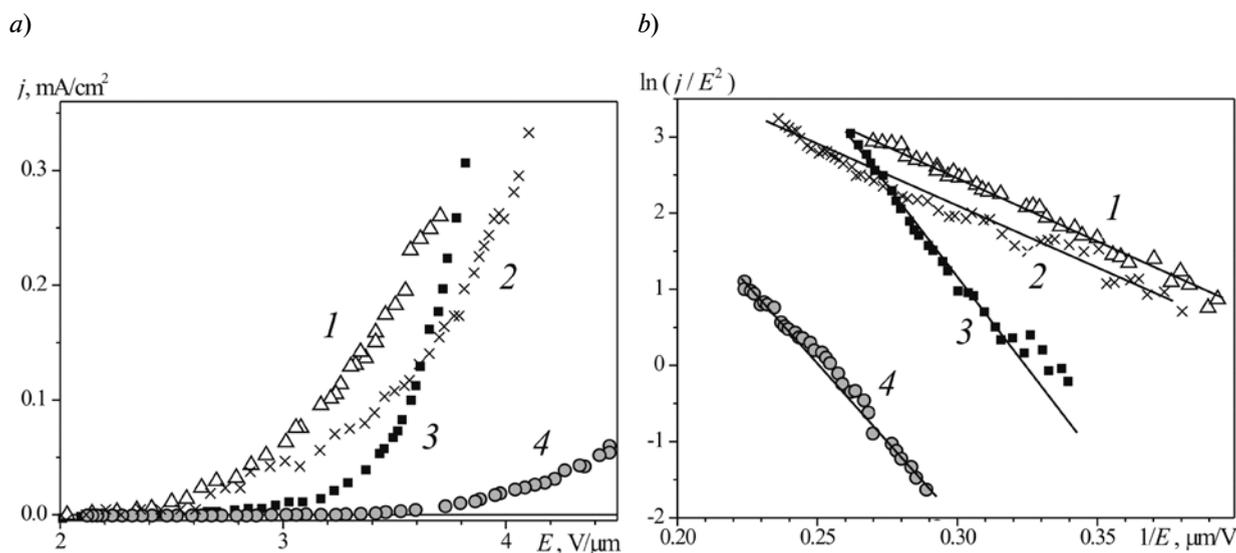


Рис. 3. Эмиссионные характеристики образцов НПУ в обычных координатах (*a*) и координатах Фаулера – Нордгейма (*b*); образцы произведены из различных карбидов: TiC (1), Mo₂C (2), ZrC (3), B₄C (4)

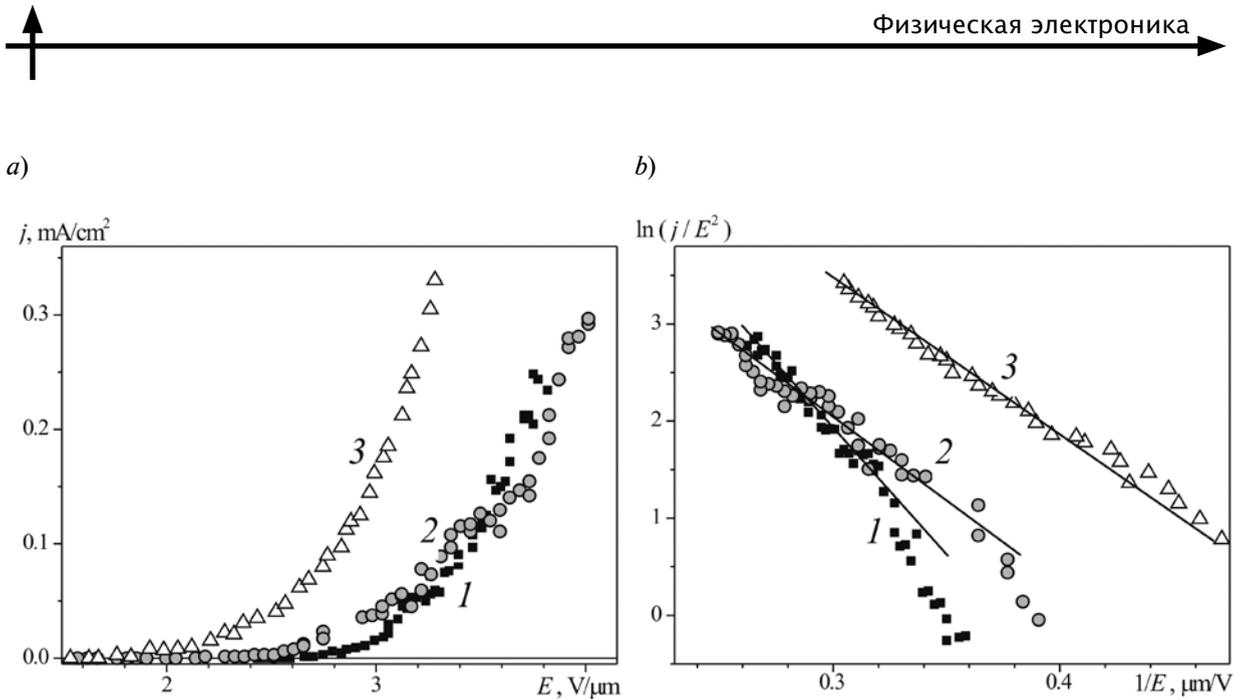


Рис. 4. Эмиссионные характеристики образцов НПУ в обычных координатах (а) и координатах Фаулера – Нордгейма (b); образцы произведены из SiC при различных температурах хлорирования, °C: 700 (1), 900 (2), 1200 (3)

ей, угол наклона этих прямых определяется отношением $\varphi^{3/2}/\beta$, где φ – работа выхода эмитирующего материала, а β – коэффициент усиления поля на эмитирующем участке поверхности. Для представленных экспериментальных характеристик это отношение варьируется в диапазоне от $2,0 \cdot 10^{-3}$ до $6,5 \cdot 10^{-3}$ $\text{эВ}^{3/2}$. Если для работы выхода использовать типичное для углеродных материалов значение $\varphi = 4,5$ эВ [28, 38, 57], то для коэффициента усиления поля получаем оценку $\beta = 1500$ – 4500 . Эти значения находятся в явном несоответствии с видом топографии поверхности, определяемым по микроскопическим данным (см. рис. 1, 2). Для более реалистичной оценки ($\beta = 10$), значения работы выхода окажутся равными $0,07$ – $0,16$ эВ . Для материала со столь низкой работой выхода нагрев до 400 °C должен был бы приводить к появлению тока термоэмиссии, плотность которого была бы ограничена полем его пространственного заряда на уровне более 10 A/cm^2 . Такой эмиссионный ток с относительно слабой зависимостью от приложенного поля в эксперименте не наблюдался. Следовательно, можно констатировать обычное для многих углеродных материалов расхождение экспериментальных данных с классической теорией полевой эмиссии.

Вблизи порога эмиссии отклонения вида токовых зависимостей от теоретических предсказаний были еще более заметны. На рис. 5 показаны характеристики, содержащие участки с нулевым или даже отрицательным наклоном. Будучи наиболее типичными для значений эмиссионного тока менее 3 – 5 μA , такие особенности иногда наблюдались и при больших токах (рис. 5, b). Частота их появления была слишком высокой, чтобы их можно было объяснить случайными флуктуациями. Воспроизводимость кривых при многократных измерениях в нарастающем и падающем полях позволяет исключить еще ряд возможных объяснений, например нагрев активных центров и удаление поверхностных загрязнений протекающим током.

Присутствие «тонкой структуры» на начальных участках эмиссионных зависимостей и их плавный экспоненциальный рост в области больших токов можно объяснить статистическим усреднением индивидуальных характеристик отдельных эмиссионных центров, каждая из которых сама по себе может иметь сложную форму. Вблизи порогового значения поля число работающих центров обычно невелико [58]. С ростом приложенного напряжения оно возрастает, и усреднение становится более эффективным.

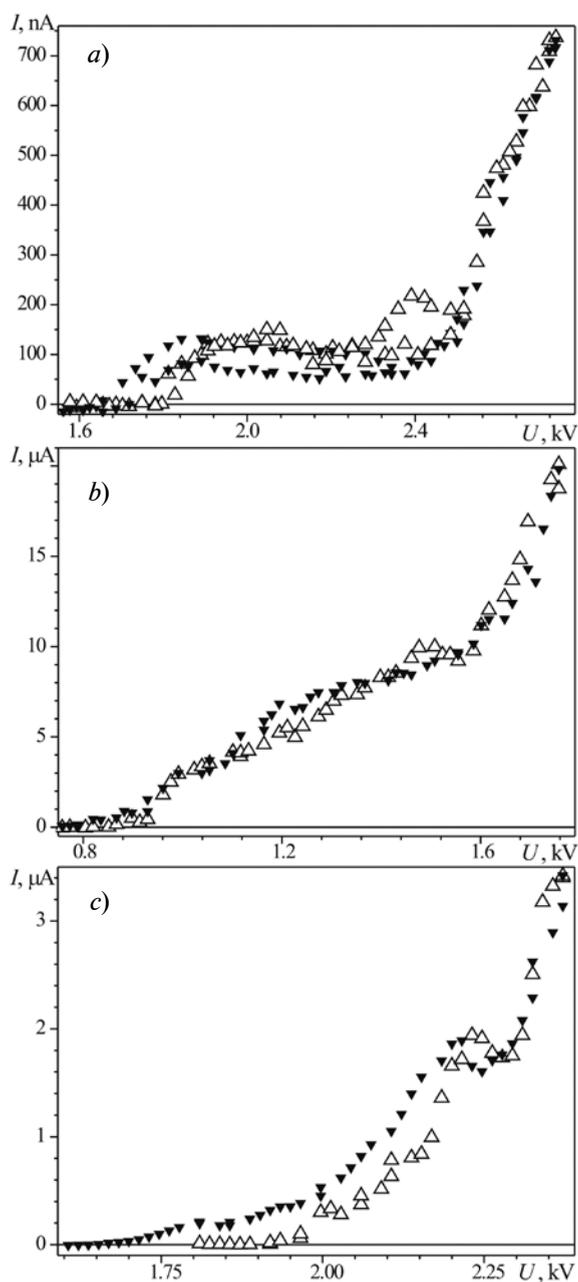


Рис 5. Начальные участки эмиссионных характеристик образцов НПУ; кривые получены в разных диапазонах приложенных напряжений и содержат воспроизводимые особенности. Время измерений каждой кривой составляло около 1 мин. Светлые и темные маркеры соответствуют увеличению и снижению напряжения соответственно

Таким образом, эксперименты, проведенные с несколькими разновидностями НПУ, продемонстрировали их способность

к низковольтной электронной эмиссии при условии наличия в их структуре наноразмерных пор, обеспечивающих высокие значения удельной поверхности. Как и для многих других форм наноуглерода, явление низковольтной полевой эмиссии из НПУ и некоторые особенности ее токовых характеристик, по-видимому, не находят адекватного описания в рамках теории Фаулера – Нордгейма. Это позволяет предположить, что действующий для данного материала эмиссионный механизм отличается от прямого туннелирования электронов в вакуум с состояний вблизи уровня Ферми поверхностного слоя эмиттера.

Обсуждение результатов

Явление низковольтной эмиссии электронов из наноструктурированного углерода часто ассоциируют с усилением приложенного поля образованиями с высоким геометрическим аспектным соотношением (нанотрубками, волокнами и т. п.), даже если такие элементы не создавались специально и присутствуют лишь в качестве технологического загрязнения [58 –60]. Хотя такое объяснение в ряде случаев может быть справедливым, мы считаем, что для исследованных нами материалов мог реализоваться иной механизм облегченной эмиссии. Помимо самого факта эмиссии в относительно слабом поле, предлагаемая модель объясняет и некоторые наблюдавшиеся ранее особенности эмиссии из НПУ:

- обсуждавшуюся выше «тонкую структуру» токовых характеристик вблизи порога эмиссии;

- гистерезис эмиссии в импульсных полях (с характерными временами порядка микросекунд) [61];

- широкое (до 1 эВ) энергетическое распределение эмитированных электронов [62].

невысокое значение коэффициента усиления поля на внешней, вакуумной границе эмиссионного центра ($\beta \sim 15$), полученное в работе [63] на основании анализа токовых характеристик, измеренных в импульсных полях с варьируемым временем нарастания и спада; связанную с этим особенность энергетического положения «эмиссионно-

го» электронного состояния для НПУ — по оценке, проведенной в этой работе, его энергия относительно уровня вакуума составила 0,3 – 0,6 эВ, что много меньше величины работы выхода углерода (4,5 – 5,0 эВ).

Мы считаем, что все эти особенности эмиссионного поведения НПУ находят объяснение в рамках двухстадийной модели эмиссии [2, 18 – 20, 41 – 47] с обсуждаемыми ниже дополнениями. В соответствии с моделью, электроны переносятся в вакуум с состояний вблизи уровня Ферми объема эмиттера (E_F) не напрямую, а через промежуточные состояния с существенно более высокой энергией, локализованные вблизи его границы. Их природа может быть различной для разных форм наноуглерода. Для электронов, заполнивших такие высокоэнергетические уровни в результате локального отклонения системы от термодинамического равновесия, вероятность дальнейшего перехода в вакуум оказывается большей, чем для электронов с энергиями вблизи E_F , благодаря меньшей высоте и большей прозрачности для них поверхностного барьера. Чтобы связанный с такими «горячими» электронами эмиссионный механизм мог эффективно реализоваться, должны быть выполнены следующие условия:

(а) приложенное извне электрическое поле должно проникать в эмитирующую структуру на глубину достаточную, чтобы служить источником энергии для генерации горячих электронов;

(б) внутри этой структуры поле должно концентрироваться на внутренних границах раздела, чтобы передаваемая электронам дополнительная энергия могла быть соизмеримой по величине с работой выхода ϕ ;

(в) образующиеся в эмиссионной структуре горячие электроны должны иметь возможность достигать вакуумного барьера и оставаться в его окрестности без термализации в течение значительного времени.

Имеющаяся информация о структуре и свойствах НПУ позволяет считать, что приведенные условия в этом случае могут выполняться.

Согласно работам [50 – 55] и нашим собственным данным, НПУ представляет собой пористый конгломерат небольших

(1 – 2 нм) «чешуек» графена с включением более крупных (50 – 200 нм) частиц, каждая из которых имеет «луковичную» структуру графитовых слоев либо окружена графитоподобными оболочками. Такой материал представляет собой полупроводник p -типа [51], то есть характеризуется ненулевой шириной запрещенной зоны и расположением уровня Ферми вблизи потолка валентной зоны. Избыток дырок формируется за счет захвата электронов локальными состояниями на границах зерен, объем которых оказывается заряженным положительно по отношению к границе. Вызванный этим изгиб зон изолирует зерна друг от друга, что позволяет приложенному извне полю проникать в материал. Это поле концентрируется на границах зерен (рис. 6). Связанный с этим коэффициент его усиления можно приблизительно оценить путем решения простой электростатической задачи, где зерно может быть представлено проводящей сферой радиуса R , расположенной на малом расстоянии h (ширина туннельного зазора) от проводящей плоскости (поверхность «остальной части» эмиттера). При приложении внешнего поля E по нормали к плоскости его локальное усиление в зазоре составит приблизительно $\beta_0 = AR/h$, где $A \approx 0,5$. Например, для зерна размером 80 нм и зазора шириной 0,4 нм коэффициент «внутреннего» усиления поля достигнет 100, что уже может оказаться достаточным для оцениваемой модели. В работе [64] аналогичная задача решена для частиц из sp^2 -углерода внутри аморфного слоя на поверхности проводящей подложки и получены значения коэффициента усиления поля до 300. В этих условиях разность потенциалов между соседними зернами достигнет 1 В при весьма умеренных напряженностях внешнего поля (< 10 В/мкм), и электроны, туннелирующие через разделяющий зерна зазор, окажутся на уровнях, расположенных существенно выше локального уровня Ферми (см. рис. 6).

Однако для влияния на эмиссионную эффективность необходимо еще, чтобы горячие электроны, инжектированные в зерно поверхностного слоя со стороны объема эмиттера, достигли его противоположной,

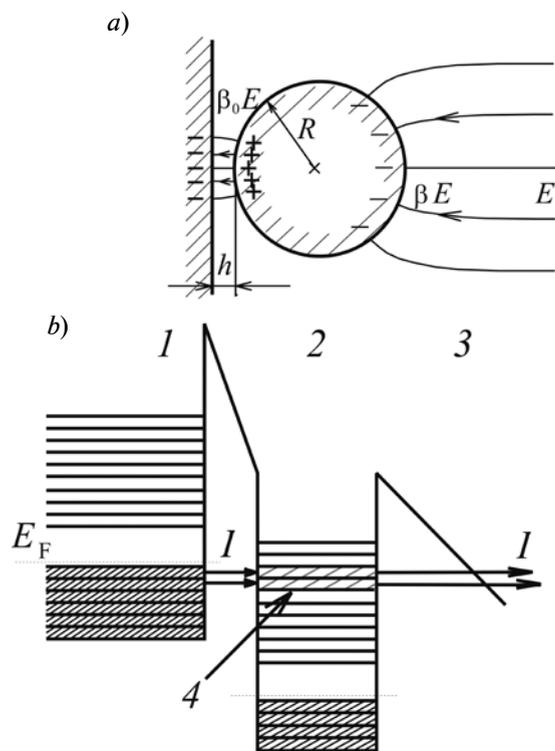


Рис. 6. Предполагаемая структура эмиссионного центра НПУ: упрощенная геометрическая модель (а) и соответствующая энергетическая диаграмма (б); I – объем эмиттера, 2 – наночастица, 3 – вакуум, 4 – долгоживущие горячие электроны; R – радиус наночастицы, h – зазор между ней и проводящей плоскостью, E_F – уровень Ферми, I – эмиссионный ток, E – напряженность внешнего электрического поля; β , β_0 – коэффициенты общего и локального усиления поля

вакуумной, границы и пребывали вблизи нее длительное время без релаксации на свободные нижерасположенные состояния. Согласно результатам недавних исследований [65, 66], такая возможность действительно может реализоваться для среды, составленной из изолированных частиц размером порядка 30 нм или менее. Время релаксации электронов в таких наночастицах очень велико по сравнению с этой величиной для монокристаллов или частиц большего размера. Причина этого – так называемый «эффект бутылочного горла» (“phonon bottleneck effect” [67 – 69]). Суть этого явления в том, что с уменьшением размера частицы уменьшается и плотность

состояний в ее зоне проводимости, что приводит к появлению там энергетических зазоров, превышающих максимально возможную энергию фонона. Результатом становится многократное снижение эффективности электрон-фононного взаимодействия как основного механизма энергетических потерь электронов. Экспериментально подтверждено [70], что среднее время жизни горячих носителей в наночастицах может превышать 1 нс, что в рассматриваемом случае более чем достаточно для их дрейфа через наночастицу к вакуумному барьеру. Экстремально большие значения времен релаксации позволили бы объяснить и гистерезис эмиссии в импульсном поле, описанный в статье [61].

Таким образом, присутствие в составе НПУ проводящих графитоподобных частиц оптимального размера (порядка десятков нм) может обеспечить выполнение всех описанных выше условий, необходимых для реализации двухступенчатого механизма низковольтной полевой эмиссии. Такие частицы способны усиливать приложенное извне электрическое поле на внутренних границах. С точки зрения возможности создания стабильных и долговечных эмиттеров, такой вариант имеет преимущества, по сравнению с концентрацией поля на локальных участках границы с вакуумом, так как области усиленного поля защищены от ионной бомбардировки, для них обеспечены лучшие условия теплоотвода и т. п. Вторая функция наночастиц оптимального размера может состоять в долговременной «консервации» горячих электронов, инжектированных из других частей эмиттера, что оказывается возможным не только для состояний дна зоны проводимости (как в случае эмиттеров на основе алмаза), но и практически для любых состояний, на которых могут оказаться электроны. Поэтому наноструктурированные материалы при оптимальном размере доменов могут проявлять свойство низковольтной эмиссии независимо от типа гибридизации содержащегося в них углерода и величины сродства к электрону. Пребывание углерода в sp^3 -состоянии может быть даже менее предпо-



чительным, поскольку наличие широкой запрещенной зоны может затруднять инжекцию в материал горячих носителей при относительно небольшой разности потенциалов, формирующейся между соседними наноразмерными доменами (см. рис. 6).

Заключение

Проведенное исследование нанопористого углерода продемонстрировало способность данного материала к низковольтной полевой эмиссии электронов. Его эмиссионные свойства относительно слабо зависели от особенностей структуры и технологии изготовления, в том числе состава исходного карбида и температуры химической обработки. Единственным исключением стали образцы НПУ, изготовленные из SiC хлорированием при наивысшей температуре 2 000 °С. Такие образцы практически не обладали наноструктурой и не эмити-

ровали электроны во всем диапазоне прикладывавшихся электрических полей. Полученные результаты находят объяснение в рамках двухстадийной модели эмиссии. Мы считаем, что графитоподобные частицы размером 20 – 200 нм, присутствующие в поверхностном слое образцов НПУ, могут играть ключевую роль в эмиссионном механизме. Они выполняют одновременно две важные функции: во-первых, обеспечивают многократное усиление напряженности приложенного извне электрического поля на туннельных переходах, отделяющих такие частицы от остальной части эмиттера, и, во-вторых, создают условия для длительного сохранения неравновесного энергетического распределения электронов, инжектируемых в эти частицы через туннельные переходы.

Работа частично финансировалась из средств гранта Минобрнауки РФ 11.G34.31.0041.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Xu N.S., Ejaz Huq S. Novel cold cathode materials and applications // Mater. Sci. Eng. R. 2005. Vol. 48. No. 2–5. Pp. 47–189.
- [2] Obratsov A.N. Vacuum electronic applications of nanocarbon materials. In: Nanoengineered nanofibrous materials. Edited by S. Guceri, Yu. G. Gogotsi, V. Kuznetsov. Dordrecht-Boston-London: Kluwer Acad. Publ., 2004. Pp. 329–339.
- [3] Елецкий А.В. Холодные полевые эмиттеры на основе углеродных нанотрубок // УФН. 2010. Т. 180. Вып. 9. С. 897–930.
- [4] Teo K.B.K., Minoux E., Hudanski L., et al. Microwave devices: Carbon nanotubes as cold cathodes // Nature. 2005. Vol. 437. No. 7061. P. 968.
- [5] Dispenza M., Brunetti F., Cojocar C.-S., et al. Towards a THz backward wave amplifier in European OPTHER project // Proc. SPIE. 2010. Vol. 7837. 783706.
- [6] Huang J.X., Chen J., Deng S.Z., et al. Field-emission fluorescent lamp using carbon nanotubes on a wire-type cold cathode and a reflecting anode // J. Vac. Sci. Technol. B. 2008. Vol. 26. Pp. 1700–1704.
- [7] Li Tolt Z., McKenzie C., Espinosa R., et al. Carbon nanotube cold cathodes for application in low current x-ray tubes // J. Vac. Sci. Technol. B. 2008. Vol. 26. Pp. 706–710.
- [8] Wang S., Calderon X., Peng R., et al. Carbon nanotube field emission multipixel x-ray array source for microradiotherapy application // Appl. Phys. Lett. 2011. Vol. 98. 213701.
- [9] Zou Q., Wang M.Z., Yang Y.L. Field emission from multiwall carbon nanotubes in gas for producing microplasma discharge // J. Appl. Phys. 2009. Vol. 106. 013305.
- [10] Kronhaus I., Kapulkin A., Guelman M. Field emission cathode with electron optics for use in Hall thrusters // J. Appl. Phys. 2010. Vol. 108. 054507.
- [11] Natarajan S., Parker C.B., Glass J.T., et al. High voltage microelectromechanical systems platform for fully integrated, on-chip, vacuum electronic devices // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 92. 224101.
- [12] Manohara H., Dang W.L., Siegel P.H., et al. Field emission testing of carbon nanotubes for THz frequency vacuum microtube sources // Proc. SPIE. 2004. Vol. 5343. Pp. 227–234.
- [13] Choi I.M., Woo S.Y., Song H.W. Improved metrological characteristics of a carbon-nanotube-based ionization gauge // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 90. 023107.
- [14] Baik C.-W., Lee J., Choi J.H., et al. Structural degradation mechanism of multiwalled carbon nanotubes in electrically treated field emission // Appl. Phys. Lett. 2010. Vol. 96. 023105.
- [15] Liang X.H., Deng S.Z., Xu N.S., et al. Noncatastrophic and catastrophic vacuum

breakdowns of carbon nanotube film under direct current conditions // *J. Appl. Phys.* 2007. Vol. 101. 063309.

[16] **Bocharov G.S., Eletsii A.V.** Degradation of a CNT-based field emission cathode due to ion sputtering // *Fullerenes Nanotubes Car. Nanost.* 2012. Vol. 20. Pp. 444–450.

[17] **Getty S.A., Auciello O., Sumant A.V., et al.** Characterization of nitrogen-incorporated ultrananocrystalline diamond as a robust cold cathode material // *Proc SPIE.* 2010. Vol. 7679. 76791N.

[18] **Nose K., Fujita R., Kamiko M., Mitsuda Y.** Electron field emission from undoped polycrystalline diamond particles synthesized by microwave-plasma chemical vapor deposition // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2012. Vol. 30. 011204.

[19] **Tordjman M., Bolker A., Saguy C., Kalish R.** Temperature dependence of reversible switch-memory in electron field emission from ultrananocrystalline diamond // *Appl. Phys. Lett.* 2012. Vol. 101. 173116.

[20] **Jarvis J.D., Andrews H.L., Ivanov B., et al.** Resonant tunneling and extreme brightness from diamond field emitters and carbon nanotubes // *J. Appl. Phys.* 2010. Vol. 108. 094322.

[21] **Zhai C.X., Yun J.N., Zhao L.L., et al.** Effect of annealing on field emission properties of nanodiamond coating // *Physica B.* 2011. Vol. 406. Pp. 1124–1128.

[22] **Cheng H.F., Horng C.C., Chiang H.Y., et al.** Modification on the microstructure of ultrananocrystalline diamond films for enhancing their electron field emission properties via a two-step microwave plasma enhanced chemical vapor deposition process // *J. Phys. Chem. C.* 2011. Vol. 115. Pp. 13894–13900.

[23] **Uppireddi K., Weiner B.R., Morell G.** Study of the temporal current stability of field-emitted electrons from ultrananocrystalline diamond films // *J. Appl. Phys.* 2008. Vol. 103. 104315.

[24] **Yamaguchi H., Masuzawa T., Nozue S., et al.** Okano K. Electron emission from conduction band of diamond with negative electron affinity // *Phys. Rev. B.* 2009. Vol. 80. 165321.

[25] **Masuzawa T., Sato Y., Kudo Y., et al.** Correlation between low threshold emission and C–N bond in nitrogen-doped diamond films // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2011. Vol. 29. 02B119.

[26] **Koh A.T.T., Foong Y.M., Yu J., et al.** Understanding tube-like electron emission from nanographite clustered films // *J. Appl. Phys.* 2011. Vol. 110. 034903.

[27] **Krivchenko V.A., Pilevsky A.A., Rakhimov A.T., et al.** Nanocrystalline graphite: Promising material for high current field emission cathodes //

J. Appl. Phys. 2010. Vol. 107. 014315.

[28] **Busta H.H., Espinosa R.J., Rakhimov A.T., et al.** Performance of nanocrystalline graphite field emitters // *Sol. St. Electron.* 2001. Vol. 45. Pp. 1039–1047.

[29] **Panwar O.S., Khan M.A., Satyanarayana B.S., et al.** Effect of high substrate bias and hydrogen and nitrogen incorporation on density of states and field-emission threshold in tetrahedral amorphous carbon films // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2010. Vol. 28. Pp. 411–422.

[30] **Xu L., Wang C., Hu C.Q., et al.** Field electron emission enhancement of amorphous carbon through a niobium carbide buffer layer // *J. Appl. Phys.* 2009. Vol. 105. 014302.

[31] **Carey J.D., Silva S.R.P.** Field emission from amorphous semiconductors // *Sol. St. Electron.* 2001. Vol. 45. Pp. 1017–1024.

[32] **Karabutov A.V., Frolov V.D., Konov V.I., et al.** Low-field electron emission of diamond/pyrocarbon composites // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2001. Vol. 19. Pp. 965–970.

[33] **Ahmed S.F., Moon M.W., Lee K.R.** Enhancement of electron field emission property with silver incorporation into diamondlike carbon matrix // *Appl. Phys. Lett.* 2008. Vol. 92. 193502.

[34] **Zhao Y., Zhang B., Yao N., et al.** Improved field emission properties from metal-coated diamond films // *Diamond Relat. Mater.* 2007. Vol. 16. Pp. 650–653.

[35] **Uppireddi K., Weiner B.R., Morell G.** Field emission stability and properties of simultaneously grown microcrystalline diamond and carbon nanostructure films // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2010. Vol. 28. Pp. 1202–1205.

[36] **Huang P.C., Shih W.C., Chen H.C., Lin I.N.** The induction of a graphite-like phase on diamond films by a Fe-coating/post-annealing process to improve their electron field emission properties // *J. Appl. Phys.* 2011. Vol. 109. 084309.

[37] **Рейх К.В., Эйдельман Е.Д., Вуль А.Я.** Определение разности температур в углеродных наноструктурах при полевой эмиссии // *ЖТФ.* 2007. Т. 77. Вып. 7. С. 123–126.

[38] **Ilie A., Hart A., Flewitt A.J., et al.** Effect of work function and surface microstructure on field emission of tetrahedral amorphous carbon // *J. Appl. Phys.* 2000. Vol. 88. Pp. 6002–6010.

[39] **Forbes R.G.** Low-macroscopic-field electron emission from carbon films and other electrically nanostructured heterogeneous materials: hypotheses about emission mechanism // *Sol. St. Electron.* 2001. Vol. 45. Pp. 779–808.

[40] **Carey J.D., Silva S.R.P.** Disorder, clustering, and localization effects in amorphous carbon // *Phys. Rev. B.* 2004. Vol. 70. 235417.

- [41] Geis M.W., Efremow N.N., Krohn K.E., et al. A new surface electron-emission mechanism in diamond cathodes // *Nature*. 1998. Vol. 393. Pp. 431–435.
- [42] Silva S.R.P., Amaratunga G.A.J., Okano K. Modeling of the electron field emission process in polycrystalline diamond and diamond-like carbon thin films // *J. Vac. Sci. Technol. B*. 1999. Vol. 17. Pp. 557–561.
- [43] Shi X., Cheah L.K., Tay B. K., Silva S.R.P. Electron field emission from surface treated tetrahedral amorphous carbon films // *Appl. Phys. Lett.* 1999. Vol. 74. Pp. 833–835.
- [44] Obratsov A.N., Zakhidov A.A. Low-field electron emission from nanocarbons // *Diamond Relat. Mater.* 2004. Vol. 13. Pp. 1044–1049.
- [45] Altman I.S., Pikhitsa P.V., Choi M. Two-process model of electron field emission from nanocarbons: Temperature effect // *J. Appl. Phys.* 2004. Vol. 96. Pp. 3491–3493.
- [46] Gupta S., Morell G., Weiner B.R. Electron field-emission mechanism in nanostructured carbon films: A quest // *J. Appl. Phys.* 2004. Vol. 95. Pp. 8314–8320.
- [47] Xie W.G., Chen J., Chen J., et al. Effect of hydrogen treatment on the field emission of amorphous carbon film // *J. Appl. Phys.* 2007. Vol. 101. 084315.
- [48] Lai S.H., Chang K.L., Shih H.C., et al. Electron field emission from various morphologies of fluorinated amorphous carbon nanostructures // *Appl. Phys. Lett.* 2004. Vol. 85. Pp. 6248–6250.
- [49] Ojima M., Hiwatashi S., Araki H., et al. Pore size dependence of field emission from nanoscale porous carbon // *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 88. 053103.
- [50] Smorgonskaya E., Kyutt R., Danishevskii A., et al. X-ray and HRTEM structural studies of bulk nanoporous carbon materials produced from carbides // *J. Non-Cryst. Solids*. 2002. Vol. 299–302. Pt. 2. Pp. 810–814.
- [51] Вейнгер А.И., Шанина Б.Д., Данишевский А.М. и др. Электрофизические исследования нанопористых углеродных материалов, приготовленных из порошков карбида кремния // *ФТТ*. 2003. Т. 45. Вып. 6. С. 1141–1150.
- [52] Hoffman E.N., Yushin G., Barsoum M.W., Gogotsi Y. Synthesis of carbide-derived carbon by chlorination of Ti_3AlC // *Chem. Mater.* 2005. Vol. 17. Pp. 2317–2322.
- [53] Kravchik A.E., Kukushkina Ju.A., Sokolov V.V., Tereshchenko G.F. Structure of nanoporous carbon produced from boron carbide // *Carbon*. 2006. Vol. 44. Pp. 3263–3268.
- [54] Кравчик А.Е., Кукушкина Ю.А., Соколов В.В. и др. Структура нанопористого углерода, полученного из карбида и карбонитрида титана // *Журнал прикладной химии*. 2008. Т. 81. Вып. 10. С. 1605–1612.
- [55] Arkhipov A., Davydov S., Gabdullin P., et al. Field-induced electron emission from nanoporous carbons // *J. Nanomater.* 2014. Vol. 2014. 190232.
- [56] Бондаренко В.Б., Габдуллин П.Г., Гнучев Н.М. и др. Эмиссионные характеристики порошков из нанопористого углерода // *ЖТФ*. 2004. Т. 74. Вып. 10. С. 113–116.
- [57] Groening O., Nilsson L.-O., Groening P., Schlapbach L. Properties and characterization of chemical vapor deposition diamond field emitters // *Sol. St. Electron.* 2001. Vol. 45. Pp. 929–944.
- [58] Захидов А.А., Образцов А.Н., Волков А.П., Ляшенко Д.А. Статистический анализ низковольтной автоэлектронной эмиссии из наноуглерода // *ЖЭТФ*. 2003. Т. 124. Вып. 6(12). С. 1391–1397.
- [59] Koenigsfeld N., Kalish R., Hoffman A. Improved field emission at electric-discharge-conditioned sites on diamond surfaces due to the formation of carbon nanotubes // *Appl. Phys. Lett.* 2003. Vol. 82. Pp. 4687–4689.
- [60] Бабенко А.Ю., Дидейкин А.Т., Эйдельман Е.Д. Графеновая «лестница» – модель центра полевой эмиссии на поверхности рыхлых наноуглеродных материалов // *ФТТ*. 2009. Т. 51. Вып. 2. С. 410–414.
- [61] Arkhipov A.V., Mishin M.V., Parygin I.V. Hysteresis of pulsed characteristics of field emission from nanocarbon materials // *Surf. Interface Anal.* 2007. Vol. 39. С. 149–154.
- [62] Davydov S.N., Gabdullin P.G., Ryumin M.A. Apparatus for investigating physical nature of nanoporous carbon structure field emission // *Abs. Int. Workshop on Fullerenes and Atomic Clusters, 2009, St. Petersburg, Russia, 6-10 July 2009 (A. F. Ioffe Institute, St. Petersburg, Russia 2009)*. P. 165.
- [63] Arkhipov A.V., Gabdullin P.G., Mishin M.V. On possible structure of field-induced electron emission centers of nanoporous carbon // *Fullerenes Nanotubes Car. Nanost.* 2011. Vol. 19. Pp. 86–91.
- [64] Kokkorakis G.C., Xanthakis J.P. Local electric field and enhancement factor around nanographitic structures embedded in amorphous carbon // *Surf. Interface Anal.* 2007. Vol. 39. Pp. 135–138.
- [65] Pandey A., Guyot-Sionnest P. Hot electron extraction from colloidal quantum dots // *Science*. 2008. Vol. 322. Pp. 929–932.
- [66] Tisdale W.A., Williams K.J., Timp B.A., et al. Hot-electron transfer from semiconductor nanocrystals // *Science*. 2010. V. 328. Pp. 1543–1547.
- [67] Benisty H. Reduced electron-phonon relaxation rates in quantum-box systems:

Theoretical analysis // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 51. Pp. 13281–13293.

[68] **Inoshita T., Sakaki H.** Electron-phonon interaction and the so-called phonon bottleneck effect in semiconductor quantum dots // Physica B. 1996. Vol. 227. Pp. 373–377.

[69] **Nozik A.J.** Spectroscopy and hot electron

relaxation dynamics in semiconductor quantum wells and quantum dots // Annu. Rev. Phys. Chem. 2001. Vol. 52. Pp. 193–231.

[70] **Mukai K., Sugawara M.** Phonon bottleneck effect in quantum dots. In: self-assembled InGaAs/GaAs quantum dots. Academic Press: San Diego, 1999. Vol. 60. P. 209.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

АРХИПОВ Александр Викторович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физической электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
arkhipov@rphf.spbstu.ru

ГАБДУЛЛИН Павел Гарифович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физической электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
pavel-gabdullin@yandex.ru

ГНУЧЕВ Николай Михайлович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физической электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
gnuchev.nm@spbstu.ru

ДАВЫДОВ Сергей Николаевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физической электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
phys-el@spbstu.ru

КРЕЛЬ Святослав Игоревич – аспирант кафедры физической электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
8svyatoslav8@mail.ru

ЛОГИНОВ Борис Альбертович – начальник научно-исследовательской лаборатории атомной модификации и анализа поверхности полупроводников Национального исследовательского университета «МИЭТ».

124498, Российская Федерация, Москва, Зеленоград, проезд 4806, 5
logi@mice.ru

Arkhipov A.V., Gabdullin P.G., Gnuchev N.M., Davydov S.N., Krel S.I., Loginov B.A. FIELD-INDUCED ELECTRON EMISSION FROM NANOPOROUS CARBONS OF VARIOUS TYPES.

Influence of fabrication technology on field electron emission properties of nanoporous carbon (NPC) has been investigated. Samples of NPC derived from different carbides via chlorination at different temperatures demonstrated similar low-field emission ability with threshold electric field 2 – 3 V/ μm . This property correlated with the presence of nanopores with characteristic size 0.5 – 1.2 nm determining high values of specific surface area ($> 800 \text{ m}^2/\text{g}$) of the material. In most cases, current characteristics of emission were approximately linear in Fowler-Nordheim (FN) coordinates (excluding a low-current part near emission threshold), but the plots' slope angles were in notable disagreement with known material morphology and electronic properties, unexplainable within the frames of FN emission theory. We suggest that the actual emission mechanism for NPC involves hot electrons generated at internal boundaries, and that



emission centres may be associated with relatively large (20 – 100 nm) onion-like particles observed in many microscopy images.

NANOPOROUS CARBON, FIELD ELECTRON EMISSION, CARBON NANOMATERIALS, GRAPHITE-LIKE NANOPARTICLES.

REFERENCES

- [1] **N.S. Xu, S. Ejaz Huq**, Novel cold cathode materials and applications, *Mater. Sci. Eng. R.* 48 (2–5) (2005) 47–189.
- [2] **A.N. Obraztsov**, Vacuum electronic applications of nanocarbon materials. In: *Nanoengineered nanofibrous materials*. Edited by S. Guceri, Yu.G. Gogotsi, V. Kuznetsov; Kluwer Acad. Publ., Dordrecht-Boston-London, 2004, pp. 329–339.
- [3] **A.V. Eletsii**, Carbon nanotube-based electron field emitters, *Physics-Uspekhi.* 180 (9) (2010) 897–930.
- [4] **K.B.K. Teo, E. Minoux, L. Hudanski, et al.**, Microwave devices: Carbon nanotubes as cold cathodes, *Nature.* 437 (7061) (2005) 968.
- [5] **M. Dispenza, F. Brunetti, C.-S. Cojocar, et al.**, Towards a THz backward wave amplifier in European OPTHER project, *Proc. SPIE.* 7837 (2010) 783706.
- [6] **J.X. Huang, J. Chen, J.C. Deng, et al.**, Field-emission fluorescent lamp using carbon nanotubes on a wire-type cold cathode and a reflecting anode, *J. Vac. Sci. Technol. B.* 26 (2008) 1700–1704.
- [7] **Z. Li Tolt, C. Mckenzie, R. Espinosa, et al.**, Carbon nanotube cold cathodes for application in low current x-ray tubes, *J. Vac. Sci. Technol. B.* 26 (2008) 706–710.
- [8] **S. Wang, X. Calderon, R. Peng, et al.**, Carbon nanotube field emission multipixel x-ray array source for microradiotherapy application, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 213701.
- [9] **Q. Zou, M.Z. Wang, Y.L. Yang**, Field emission from multiwall carbon nanotubes in gas for producing microplasma discharge, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 013305.
- [10] **I. Kronhaus, A. Kapulkin, M. Guelman**, Field emission cathode with electron optics for use in Hall thrusters, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 054507.
- [11] **S. Natarajan, C.B. Parker, J.T. Glass, et al.**, High voltage microelectromechanical systems platform for fully integrated, on-chip, vacuum electronic devices, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 224101.
- [12] **H. Manohara, W.L. Dang, P.H. Siegel, et al.**, Field emission testing of carbon nanotubes for THz frequency vacuum microtube sources, *Proc. SPIE.* 5343 (2004) 227–234.
- [13] **I.M. Choi, S.Y. Woo, H.W. Song**, Improved metrological characteristics of a carbon-nanotube-based ionization gauge, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 023107.
- [14] **C.-W. Baik, J. Lee, J.H. Choi, I. et al.**, Structural degradation mechanism of multiwalled carbon nanotubes in electrically treated field emission, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 023105.
- [15] **X.H. Liang, S.Z. Deng, N.S. Xu, et al.**, Noncatastrophic and catastrophic vacuum breakdowns of carbon nanotube film under direct current conditions, *J. Appl. Phys.* 2007. Vol. 101 063309.
- [16] **G.S. Bocharov, A.V. Eletsii**, Degradation of a CNT-based field emission cathode due to ion sputtering, *Fullerenes Nanotubes Car. Nanost.* 20 (2012) 444–450.
- [17] **S.A. Getty, O. Auciello, A.V. Sumant, et al.**, Characterization of nitrogen-incorporated ultrananocrystalline diamond as a robust cold cathode material, *Proc SPIE.* 7679 (2010) 76791N.
- [18] **K. Nose, R. Fujita, M. Kamiko, Y. Mitsuda**, Electron field emission from undoped polycrystalline diamond particles synthesized by microwave-plasma chemical vapor deposition, *J. Vac. Sci. Technol. B.* 30 (2012) 011204.
- [19] **M. Tordjman, A. Bolker, C. Saguy, R. Kalish**, Temperature dependence of reversible switch-memory in electron field emission from ultrananocrystalline diamond, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 173116.
- [20] **J.D. Jarvis, H.L. Andrews, B. Ivanov, et al.**, Resonant tunneling and extreme brightness from diamond field emitters and carbon nanotubes, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 094322.
- [21] **C.X. Zhai, J.N. Yun, L.L. Zhao, et al.**, Effect of annealing on field emission properties of nanodiamond coating, *Physica B.* 406 (2011) 1124–1128.
- [22] **H.F. Cheng, C.C. Horng, H.Y. Chiang, et al.**, Modification on the microstructure of ultrananocrystalline diamond films for enhancing their electron field emission properties via a two-step microwave plasma enhanced chemical vapor deposition process// *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 13894–13900.
- [23] **K. Uppireddi, B.R. Weiner, G. Morell**, Study of the temporal current stability of field-emitted electrons from ultrananocrystalline diamond films, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 104315.
- [24] **H. Yamaguchi, T. Masuzawa, S. Nozue, et al.**, Electron emission from conduction band of diamond with negative electron affinity, *Phys. Rev. B.* 80 (2009) 165321.
- [25] **T. Masuzawa, Y. Sato, Y. Kudo, et al.**, Correlation between low threshold emission and C–N bond in nitrogen-doped diamond films, *J.*

Vac. Sci. Technol. B. 29 (2011) 02B119.

[26] **A.T.T. Koh, Y.M. Foong, J. Yu, et al.**, Understanding tube-like electron emission from nanographite clustered films, *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 034903.

[27] **V.A. Krivchenko, A.A. Pilevsky, A.T. Rakhimov, et al.**, Nanocrystalline graphite: Promising material for high current field emission cathodes, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 014315.

[28] **H.H. Busta, R.J. Espinosa, A.T. Rakhimov, et al.**, Performance of nanocrystalline graphite field emitters, *Sol. St. Electron.* 45 (2001). Pp. 1039–1047.

[29] **O.S. Panwar, M.A. Khan, B.S. Satyanarayana, et al.**, Effect of high substrate bias and hydrogen and nitrogen incorporation on density of states and field-emission threshold in tetrahedral amorphous carbon films, *J. Vac. Sci. Technol. B.* 28 (2010) 411–422.

[30] **L. Xu, C. Wang, C.Q. Hu, et al.**, Field electron emission enhancement of amorphous carbon through a niobium carbide buffer layer, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 014302.

[31] **J.D. Carey, S.R.P. Silva**, Field emission from amorphous semiconductors, *Sol. St. Electron.* 45 (2001) 1017–1024.

[32] **A.V. Karabutov, V.D. Frolov, et al.**, Low-field electron emission of diamond/pyrocarbon composites, *J. Vac. Sci. Technol. B.* 19 (2001) 965–970.

[33] **S.F. Ahmed, M.W. Moon, K.R. Lee**, Enhancement of electron field emission property with silver incorporation into diamondlike carbon matrix, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 193502.

[34] **Y. Zhao, B. Zhang, N. Yao, et al.**, Improved field emission properties from metal-coated diamond films, *Diamond Relat. Mater.* 16 (2007) 650–653.

[35] **K. Uppireddi, B.R. Weiner, G. Morell**, Field emission stability and properties of simultaneously grown microcrystalline diamond and carbon nanostructure films, *J. Vac. Sci. Technol. B.* 28 (2010) 1202–1205.

[36] **P.C. Huang, W.C. Shih, H.C. Chen, I.N. Lin**, The induction of a graphite-like phase on diamond films by a Fe-coating/post-annealing process to improve their electron field emission properties, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 084309.

[37] **K.V. Reich, E.D. Eidelman, A.Ya. Vul'** Determination of temperature difference in carbon nanostructures in field emission, *Tech. Phys.* 77 (7) (2007) 123–126.

[38] **A. Ilie, A.J. Hart, A. Flewitt, et al.**, Effect of work function and surface microstructure on field emission of tetrahedral amorphous carbon, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 6002–6010.

[39] **R.G. Forbes**, Low-macroscopic-field electron emission from carbon films and other

electrically nanostructured heterogeneous materials: hypotheses about emission mechanism, *Sol. St. Electron.* 45 (2001) 779–808.

[40] **J.D. Carey, S.R.P. Silva**, Disorder, clustering, and localization effects in amorphous carbon, *Phys. Rev. B.* 70 (2004) 235417.

[41] **M.W. Geis, N.N. Efremow, K.E. Krohn, et al.**, A new surface electron-emission mechanism in diamond cathodes, *Nature.* 393 (1998) 431–435.

[42] **S.R.P. Silva, G.A.J. Amaratunga, K. Okano**, Modeling of the electron field emission process in polycrystalline diamond and diamond-like carbon thin films, *J. Vac. Sci. Technol. B.* 17 (1999) 557–561.

[43] **X. Shi, L.K. Cheah, B.K. Tay, S.R.P. Silva**, Electron field emission from surface treated tetrahedral amorphous carbon films, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 833–835.

[44] **A.N. Obratsov, A.A. Zakhidov**, Low-field electron emission from nanocarbons, *Diamond Relat. Mater.* 13 (2004) 1044–1049.

[45] **I.S. Altman, P.V. Pikhitsa, M. Choi**, Two-process model of electron field emission from nanocarbons: Temperature effect, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 3491–3493.

[46] **S. Gupta, B.R. Morell, G. Weiner**, Electron field-emission mechanism in nanostructured carbon films: A quest, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 8314–8320.

[47] **W.G. Xie, Jun Chen, Jian Chen, et al.**, Effect of hydrogen treatment on the field emission of amorphous carbon film, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 084315.

[48] **S.H. Lai, K.L. Chang, H.C. Shih, et al.**, Electron field emission from various morphologies of fluorinated amorphous carbon nanostructures, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 6248–6250.

[49] **M. Ojima, S. Hiwatashi, H. Araki, et al.**, Pore size dependence of field emission from nanoscale porous carbon, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006). 053103.

[50] **E. Smorgonskaya, R. Kyutt, A. Danishevskii, et al.**, X-ray and HRTEM structural studies of bulk nanoporous carbon materials produced from carbides, *J. Non-Cryst. Solids.* 299–302 (2) (2002) 810–814.

[51] **A.I. Veinger, B.D. Shanina, A.M. Danishevskii, et al.**, Electrophysical studies of nanoporous carbon materials prepared of silicon carbide powders, *Soviet Physics – Solid State.* 45 (6) (2003) 1141–1150.

[52] **E.N. Hoffman, G. Yushin, M.W. Barsoum, Y. Gogotsi**, Synthesis of carbide-derived carbon by chlorination of Ti_2AlC , *Chem. Mater.* 17 (2005) 2317–2322.

[53] **A.E. Kravchik, Ju.A. Kukushkina, V.V. Sokolov, G.F. Tereshchenko**, Structure of nanoporous

carbon produced from boron carbide, *Carbon*. 44 (2006) 3263–3268.

[54] **A.E. Kravchik, Ju.A. Kukushkina, V.V. Sokolov, et al.**, Structure of nanoporous carbon produced from titanium carbide and carbonitride, *Russ. J. Appl. Chem.* 81 (10) (2008) 1605–1612.

[55] **A. Arkhipov, S. Davydov, P. Gabdullin, et al.**, Field-induced electron emission from nanoporous carbons, *J. Nanomater.* 2014 (2014). 190232.

[56] **V.B. Bondarenko, P.G. Gabdullin, N.M. Gnuchev, et al.**, Emissivity of powders prepared from nanoporous carbon, *Tech. Phys.* 74 (10) (2004) 113–116.

[57] **O. Groening, L.-O. Nilsson, P. Groening, L. Schlapbach**, Properties and characterization of chemical vapor deposition diamond field emitters, *Sol. St. Electron.* 45 (2001) 929–944.

[58] **A.A. Zakhidov, A.N. Obratsov, A.P. Volkov, D.A. Lyashenko**, Statistical analysis of low-voltage electron emission from nanocarbon cathodes, *JETP*. 124 (6) (12) (2003) 1391–1397.

[59] **N. Koenigsfeld, R. Kalish, A. Hoffman**, Improved field emission at electric-discharge-conditioned sites on diamond surfaces due to the formation of carbon nanotubes, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 4687–4689.

[60] **A.Yu. Babenko, A.T. Dideykin, E.D. Eidelman**, Graphene ladder: A model of field emission center on the surface of loose nanocarbon materials, *Phys. Solid State*. 51 (2) (2009) 410–414.

[61] **A.V. Arkhipov, M.V. Mishin, I.V. Parygin**, Hysteresis of pulsed characteristics of field emission from nanocarbon materials, *Surf. Interface Anal.* 39 (2007) 149–154.

[62] **S.N. Davydov, P.G. Gabdullin, M.A.**

Ryumin, Apparatus for investigating physical nature of nanoporous carbon structure field emission, *Abs. Int. Workshop on Fullerenes and Atomic Clusters*, 2009, St. Petersburg, Russia, 6–10 July 2009 (A. F. Ioffe Institute, St. Petersburg, Russia 2009), p. 165.

[63] **A.V. Arkhipov, P.G. Gabdullin, M.V. Mishin**, On possible structure of field-induced electron emission centers of nanoporous carbon, *Fullerenes Nanotubes Car. Nanost.* 19 (2011) 86–91.

[64] **G.C. Kokkorakis, J.P. Xanthakis**, Local electric field and enhancement factor around nanographitic structures embedded in amorphous carbon, *Surf. Interface Anal.* 39 (2007) 135–138.

[65] **A. Pandey, P. Guyot-Sionnest**, Hot electron extraction from colloidal quantum dots, *Science*. 322 (2008) 929–932.

[66] **W.A. Tisdale, K.J. Williams, B.A. Timp, et al.**, Hot-electron transfer from semiconductor nanocrystals, *Science*. 328 (2010) 1543–1547.

[67] **H. Benisty**, Reduced electron-phonon relaxation rates in quantum-box systems: Theoretical analysis, *Phys. Rev. B*. 51 (1995) 13281–13293.

[68] **T. Inoshita, H. Sakaki**, Electron-phonon interaction and the so-called phonon bottleneck effect in semiconductor quantum dots, *Physica B*. 227 (1996) 373–377.

[69] **A.J. Nozik**, Spectroscopy and hot electron relaxation dynamics in semiconductor quantum wells and quantum dots, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 52 (2001) 193–231.

[70] **K. Mukai, M. Sugawara**, Phonon bottleneck effect in quantum dots. In: *Self-assembled InGaAs/GaAs quantum dots*. Academic Press, San Diego. 60 (1999) 209.

THE AUTHORS

ARKHIPOV Alexander V.

St. Petersburg Polytechnic University

29 Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
arkhipov@rphf.spbstu.ru

GABDULLIN Pavel G.

St. Petersburg Polytechnic University

29 Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
pavel-gabdullin@yandex.ru

GNUCHEV Nikolai M.

St. Petersburg Polytechnic University

29 Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
gnuchev.nm@spbstu.ru

DAVYDOV Sergei N.

St. Petersburg Polytechnic University

29 Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
phys-el@spbstu.ru

KREL Svyatoslav I.

St. Petersburg Polytechnic University

29 Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation

8svyatoslav8@mail.ru

LOGINOV Boris A.

National Research University of Electronic Technology

5 Pass. 4806, Zelenograd, Moscow, 124498, Russian Federation,

logi@miec.ru