

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

им. М.В. ЛОМОНОСОВА

---

Физический факультет

Кафедра физики полимеров и кристаллов

**АВТОЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА  
ДОПИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ  
НАНОТРУБОК**

*Курсовая работа*

*студента 2 курса*

Редекопа Е.В.

*Научный руководитель*

к. ф.-м. н. Клещ В.И.

Москва, 2016 г.

## Оглавление

<b>Введение</b> .....	<b>3</b>
<b>Литературный обзор</b> .....	<b>4</b>
Общие сведения об автоэлектронной эмиссии.....	4
Углеродные нанотрубки и их автоэмиссионные свойства .....	7
Особенности электронных свойств допированных углеродных нанотрубок .....	11
<b>Методика проведения эксперимента</b> .....	<b>15</b>
<b>Результаты</b> .....	<b>17</b>
<b>Результаты работы</b> .....	<b>21</b>
<b>Список литературы</b> .....	<b>22</b>
<b>Цитируемые труды</b> .....	Ошибка! Закладка не определена.

## Введение

В настоящее время пристальное внимание ученых обращено к материалам, созданным с помощью нанотехнологий - методов синтеза материалов с возможностью задания атомной структуры и их анализа.

Выделяют несколько основных типов наноматериалов, среди которых есть пористые структуры, наночастицы, нанодисперсии, наноструктурированные поверхности и пленки. Одними из самых интересных с точки зрения применения видов наноматериалов являются нанотрубки – протяженные цилиндрические структуры с диаметром от 1 до 100 нанометров и длиной до нескольких микрометров.

Впервые структуры в виде нанотрубок были получены из углерода, позднее – из нитрида бора, оксидов переходных металлов, карбида кремния и других соединений.

Интерес ученых к углеродным нанотрубкам объясняется их уникальными механическими и электронными свойствами. Так, к первым можно отнести их сверхвысокую прочность, позволяющую создавать длинные, при этом легкие и тонкие волокна. Это свойство уже нашло свои применения в технике, автомобилестроении, кораблестроении и других областях инженерных наук. К электронным свойствам углеродных нанотрубок можно отнести сверхпроводимость и малую работу выхода.

В последнее время большое количество исследований направлено на изменение структуры углеродных нанотрубок с помощью добавления модифицирующих добавок (допантов), и исследование свойств полученных модификаций наноструктур.

В настоящей работе будет составлен литературный обзор с целью поиска допантов, изменяющих автоэмиссионные и другие свойства углеродных нанотрубок и определения причин их изменения. Так же будет проведена серия экспериментов по исследованию зависимости автоэмиссионных свойств углеродных нанотрубок от времени отжига.

## Литературный обзор

### Общие сведения об автоэлектронной эмиссии

Автоэлектронная эмиссия (АЭ) – это явление испускания электронов из твердых и жидких тел под действием сильного внешнего электрического поля (напряженностью  $10^9 \dots 10^{10}$  В/м). Основным отличием АЭ от других видов эмиссии электронов является отсутствие затрат энергии на дополнительное...

В 1928 гг. Р. Фаулер и Л. Нордхейм [1] создали теоретическое объяснение автоэлектронной эмиссии на основе туннельного эффекта. Наиболее точно теория АЭ описывает автоэмиссионные свойства металлов. Процесс туннелирования электрона, обычно представляется на энергетической диаграмме (рис. 1), показывающей зависимость потенциальной энергии электрона от расстояния до поверхности металла.

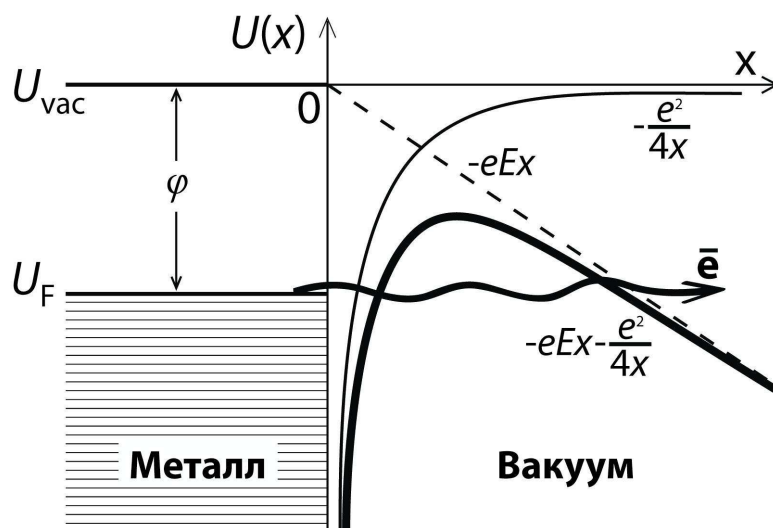


Рис. 1. Энергетическая диаграмма, иллюстрирующая процесс туннелирования электронов из металла в вакуум.

При воздействии внешнего электрического поля потенциальный порог превращается в потенциальный барьер, что дает электронам возможность туннелировать сквозь него. Чем приложенное поле больше, тем уже становится потенциальный барьер, что увеличивает вероятность туннелирования электрона. По теории Фаулера-Нордхейма плотность тока выражается следующей формулой:

$$J = C_1 E^2 \exp\left(-\frac{C_2}{E}\right)$$

Здесь  $C_1 = \frac{e^3}{8\pi h t^2(y)\varphi}$  и  $C_2 = \frac{8\pi\sqrt{2m}}{3he} \varphi^{\frac{3}{2}} \theta(y)$ , где  $e$  и  $m$  - заряд и масса электрона,  $\varphi$  - работа выхода поверхности металла,  $y = \frac{e(eE)^{1/2}}{\varphi}$ , а функции  $t(y)$  и  $\theta(y)$  - табулированные медленно меняющиеся функции.

При воздействии электрического поля на эмиттер в виде острия эквипотенциальные поверхности расположены плотнее всего у его окончания, где радиус кривизны поверхности максимален. Это приводит к увеличению напряженности поля возле такого эмиттера. Количественно усиление поля можно описать с помощью аспектного отношения  $\beta = E/E_0$ , где  $E_0$  - напряженность поля в отсутствии острия,  $E$  - напряженность поля вблизи окончания острия. В простейшем случае катода в виде цилиндра высотой  $h$  и радиусом  $r$ , находящегося на плоском проводящем основании, величина напряженности электрического поля на окончании эмиттера отличается от напряженности однородного поля между плоскими электродами  $E_0 = V/d$  (где  $V$  - напряжение между электродами,  $d$  - расстояние между ними) в  $\beta$  раз, где с хорошей точностью:

$$\beta \approx h/r$$

при  $d \gg h \gg r$  [2]. Отношение высоты острия к его радиусу называют аспектным отношением. Таким образом, в первом приближении, величина усиления электрического поля равна аспектному отношению эмиттера.

Для полупроводников данные рассуждения неверны в связи с существованием запрещенной зоны  $E_g$  в плотности электронных состояний полупроводника, за счет чего концентрация электронов в зоне проводимости у полупроводников существенно меньше, чем у металлов. По этой причине при приложении большого электрического поля может происходить истощение зоны проводимости, и в результате электрическое поле может проникать глубоко в полупроводник на расстояния порядка 1 мкм (1 Å для металла). В связи с этим

может происходить искривление энергетических зон вблизи поверхности полупроводника, как это показано на рис. 2.

Величину наклона обычно характеризуют параметром вырождения электронного газа  $\theta_s$ , который равен расстоянию от нижней границы зоны проводимости ( $U_C$ ) на поверхности до уровня Ферми ( $E_F$ ).

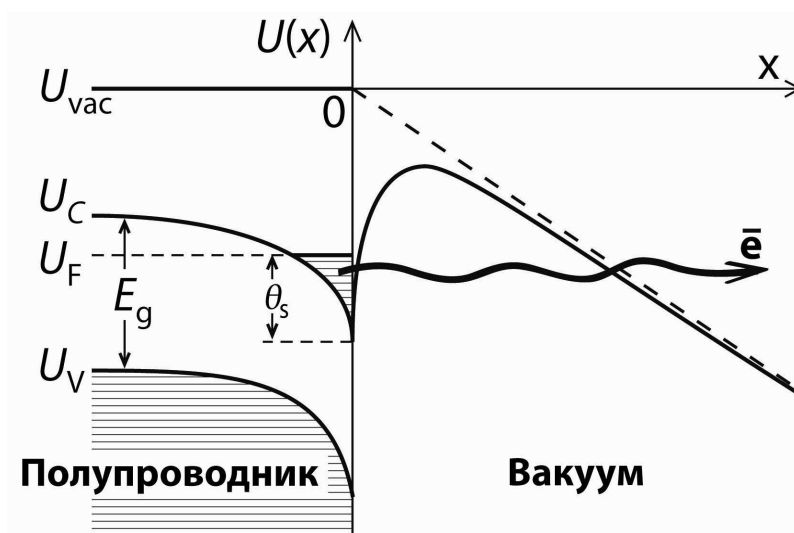


Рис. 2. Энергетическая диаграмма, иллюстрирующая процесс автоэлектронной эмиссии из полупроводника.

Таким образом автоэмиссионные свойства полупроводников зависят не только от конфигурации поверхности, но и от их электронных свойств (в частности, от расположения энергетических зон).

## Углеродные нанотрубки и их автоэмиссионные свойства

В кристалле графита реализуется  $sp^2$  гибридизация. При этом атомы соединены в параллельные плоскости, состоящие из правильных шестиугольников. Таким образом каждый атом углерода имеет 3  $\sigma$ -связи, лежащие в одной плоскости и составляющие углы в  $120^\circ$  между собой. Четвертая  $\pi$ -связь лежит перпендикулярно плоскости  $\sigma$ -связей. Энергия  $\sigma$ -связи 680 кДж/моль, длина связи 0,142 нм. Такие плоскости носят название «графен».

При сворачивании слоя графена в цилиндр можно получить углеродные нанотрубки (УНТ). Диаметр таких нанотрубок может быть от долей до нескольких нанометров при длине от единицы до десятков микрометров. Для характеристики способа сворачивания листа графена, вводят понятие хиральности – угла ориентации плоскости графена относительно оси нанотрубки (Рис. 3, 4). Хиральность нанотрубки обозначается набором символов  $(m, n)$ , указывающих координаты шестиугольника, который в результате сворачивания плоскости должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат. Также вводят понятие угла хиральности  $\theta$  между направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону.

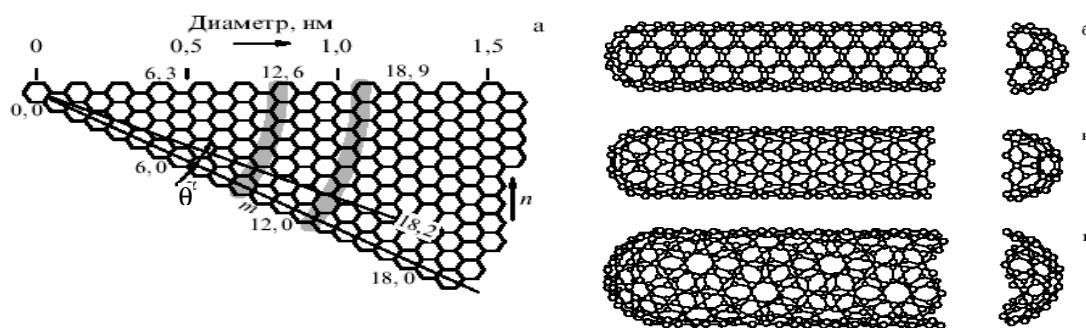


Рис. 3. Иллюстрация формирования нанотрубок с различной хиральностью.  
(а) часть плоскости графена с направляющими, иллюстрирующими образование нанотрубок с различной хиральностью;  
(б) сворачивание под углом  $\theta = 30^\circ$  (структура armchair);  
(в) угол  $\theta = 0^\circ$  (структура zigzag);  
(г) нанотрубка с индексами хиральности (10,5).

Ввиду большого значения аспектного отношения  $\beta = \frac{h}{r}$  углеродные нанотрубки представляют большой интерес в качестве эмиттеров в автоэлектронной эмиссии. Для разных нанотрубок  $\beta$  может варьироваться в пределах от 1000 до 10000. Впервые АЭ свойства углеродных нанотрубок были исследованы в работах [3-5]. Авторами было показано, что массивы углеродных нанотрубок демонстрируют стабильную эмиссию при относительно высоком уровне давления  $10^{-4} - 10^{-6}$  Торр. Максимальная плотность тока составляла  $3 \text{ А/см}^2$ . Учитывая, что основная часть силовых линий электрического поля приходится на область острия нанотрубки, то можно считать, что эмиссия электронов происходит только из их окончания.

Вообще говоря, обычно автоэмиссию исследуют из массива углеродных нанотрубок. Поэтому стоит отметить, что при наложении силовых линий от нескольких нанотрубок коэффициент усиления поля будет уменьшаться, так как эффективные высота и радиус эмиттера будут изменяться (Рис. 4) [6,7].

Электронные свойства графена, а следовательно и ОУНТ, обусловлены делокализацией в пространстве  $\pi$ -электронов. Так как  $\sigma$ -связи между атомами углерода достаточно сильные, то они локализованы и в проводимости не участвуют.

Для определения следующих электронных свойств ОУНТ необходимо определить понятие зон Бриллюэна. Графен – двумерная решетка, поэтому для нее можно ввести вектор трансляции. Основным трансляционным вектором называется минимальный в данном направлении вектор перехода из данной точки в ближайшую эквивалентную. Любой другой вектор трансляции в двумерной структуре можно построить как линейную комбинацию двух основных векторов трансляции  $a_1$  и  $a_2$  (рис. 4)[8].



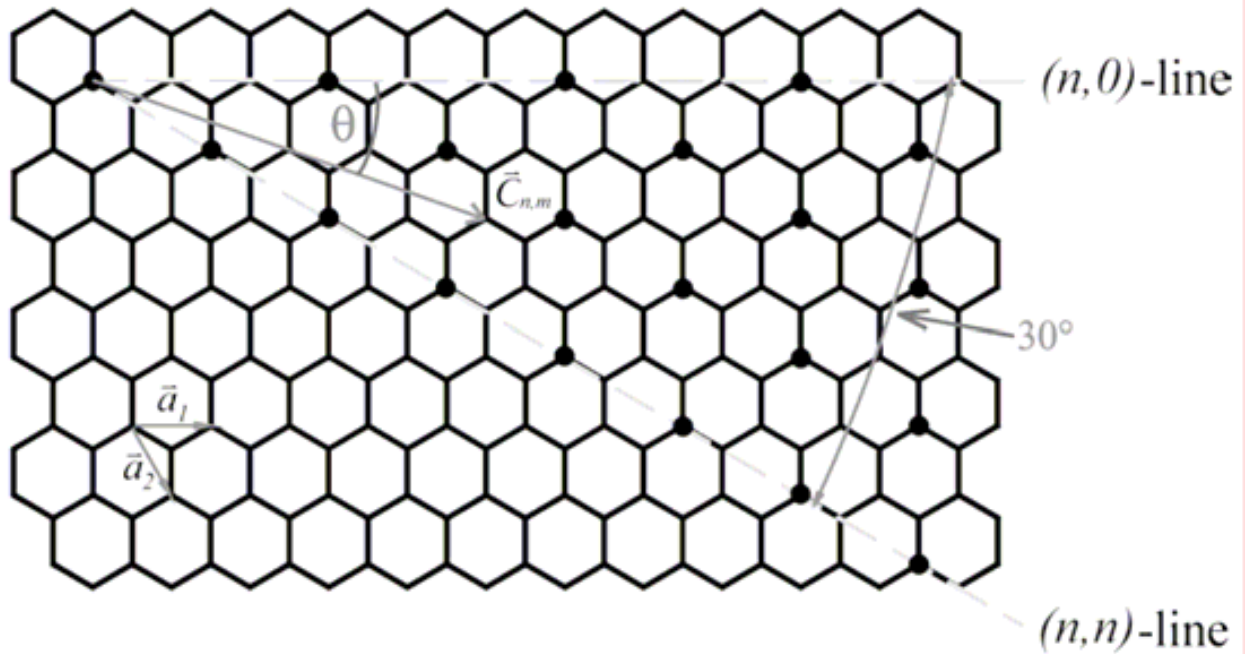


Рис. 4. Вид решетки графена с обозначенными основными векторами трансляции  $a_1$  и  $a_2$  и вектором хиральности  $C_{n,m}$

Решетка, построенная на основных векторах трансляции, называется решеткой Браве. Область кристаллической решётки с центром в некоторой точке решётки Браве, которая лежит ближе к этой точке решётки, чем к какой-либо другой точке решётки, называется ячейкой Вигнера — Зейтца.

Каждой кристаллической решетке соответствует обратная, образованная векторами  $b_1$  и  $b_2$ , задающимися следующими формулами:

$$b_1 = \frac{[a_2, n]}{a_1[a_2, n]}, \quad b_2 = \frac{[n, a_1]}{a_2[a_2, n]}$$

Элементарная ячейка обратной решётки в форме ячейки Вигнера-Зейтца в обратном пространстве — первая зона Бриллюэна. Точки на краю зоны Бриллюэна обозначаются латинскими буквами (X, L и т. д.). Для графена вид первой зоны Бриллюэна представлен на рисунке 5а [8]. Численный расчет указывает на то, что валентная зона и зона проводимости графена соприкасаются только в точках K, что указывает на то, что графен имеет электронные свойства полуметалла. Если теперь рассматривать ОУНТ, то необходимо учитывать, что, в отличие от бесконечной плоскости графена, решетка ОУНТ в развертке на плоскость имеет вполне конечные размеры.

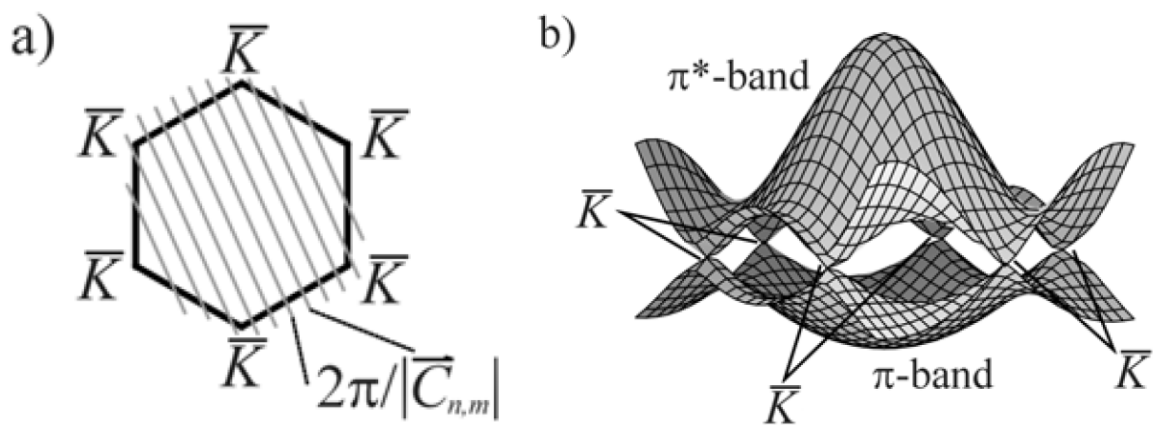


Рис. 5. (а) Первая зона Бриллюэна для графена. (б) трехмерный график расположения уровней основного и возбужденного состояний  $\pi$ -электронов в пространстве первой зоны Бриллюэна

Таким образом зоны Бриллюэна для нанотрубок будут иметь вид линий, причем их вид будет зависеть от вектора хиральности и осевой симметрии трубки (рис. 5, а)[8]. Таким образом, структура зоны УНТ представляет собой срез листа зонной структуры графена (без периодических граничных условий) вдоль некоторого направления (рис. 6)[9].

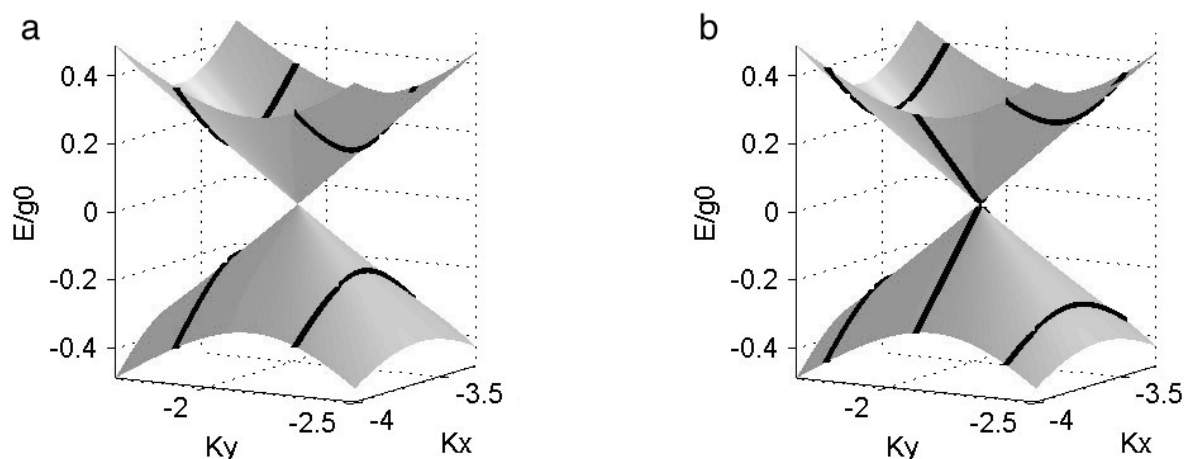


Рис. 6. Выделение в зонной структуре графена разрешенных состояний в случае полупроводниковой (а) и металлической (б) углеродной нанотрубки.

## Особенности электронных свойств допированных углеродных нанотрубок

Один из способов химической модификации УНТ заключается в добавлении в их структуру других элементов или веществ — так называемом легировании или допировании. Экспериментально наиболее подробно изучено допирование углеродных нанотрубок бором и азотом [296, 297]. Очевидно, что наличие таких примесных атомов должно возмущать электронную структуру нанотрубки. Добавление бора, например, должно приводить к p-типу проводимости УНТ, а азота — к n-типу.

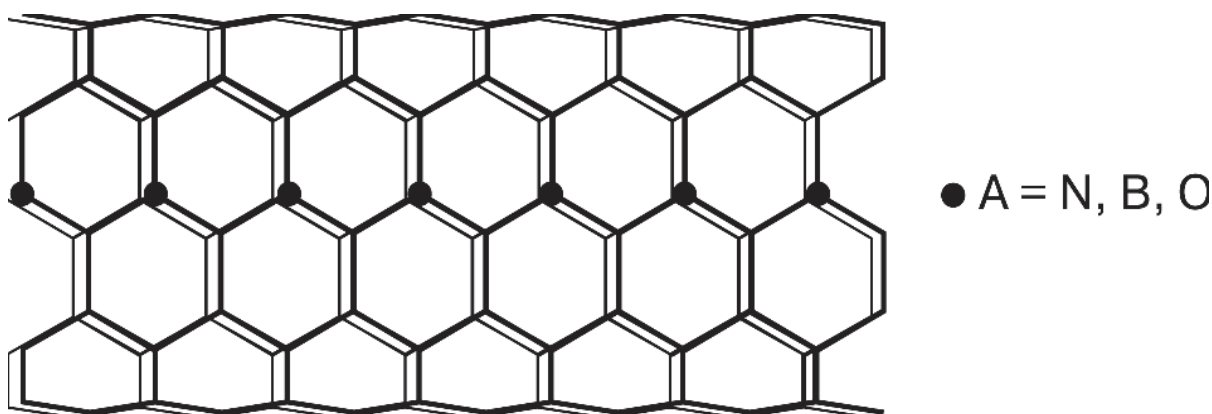


Рис. 7. Структура нанотрубки типа «кресло» с одним гетероатомом в расчете на элементарную ячейку.

Углеродная нанотрубка с конфигурацией типа «кресло» обладает металлическим типом электронной структуры. Запрещенная зона отсутствует. Замещение одного атома С в элементарной ячейке углеродной нанотрубки на атом N возмущает зонную структуру и плотность состояний (рис. 8).

Внедрение атома азота, имеющего на один валентный электрон больше, чем углерод, приводит к повышению уровня Ферми и его смещению в зону проводимости чисто углеродной нанотрубки (5,5). Существенно меняется и плотность состояний вблизи уровня Ферми. Резкое возрастание плотности состояний на уровне Ферми может привести к значительному изменению физических свойств нанотрубки, например, электропроводности и электронной теплоемкости.

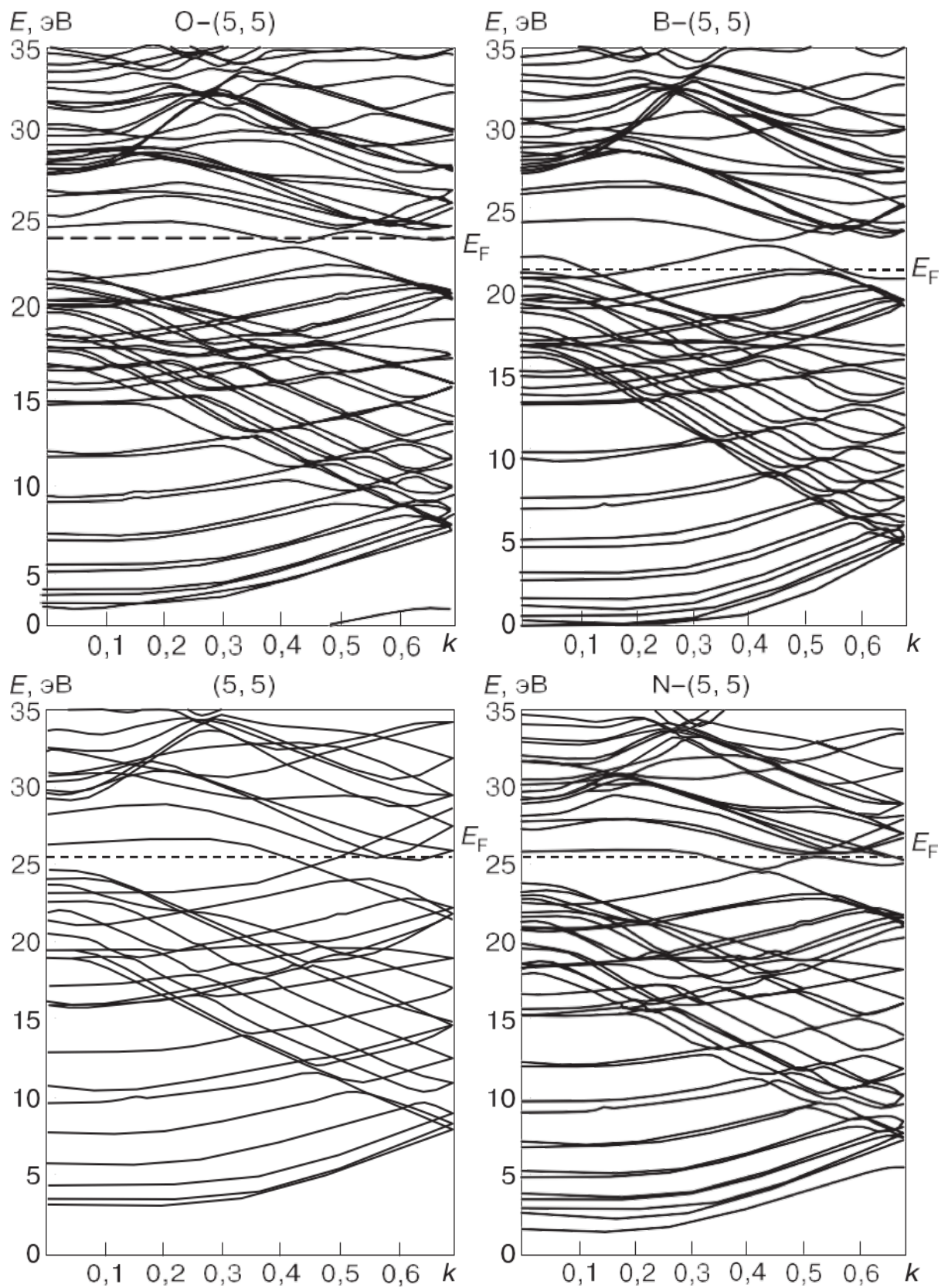


Рис. 8 Зонная структура нанотрубок (5, 5): чистой и содержащих один атом N, O или B в расчете на элементарную ячейку.

К еще более значительным изменениям электронного строения УНТ (5, 5) приводит замещение одного атома углерода атомом кислорода. Так как

кислород имеет на один валентный электрон больше, чем азот, переход от нанотрубки N-(5, 5) к нанотрубке O-(5, 5) приводит к дальнейшему смещению уровня Ферми в зону проводимости исходной углеродной нанотрубки, и здесь положение уровня Ферми оказалось в точности на пике плотности состояний. Бор имеет на один электрон меньше, чем углерод, поэтому его введение приводит к понижению уровня Ферми и смещению в валентную зону чисто углеродной нанотрубки (5, 5).

Рассмотрим теперь на примере трубки (15, 0) влияние легирования полуметаллической нанотрубки.

Результаты замещения атомов углерода на атомы N, B, O, в основном, аналогичны замещениям углерода на эти атомы в металлической нанотрубке (5, 5) типа «кресло». Они проявляются в виде смещения уровня Ферми в зону проводимости или валентную зону углеродной нанотрубки, что сопровождается ростом плотности состояний на уровне Ферми.

Углеродная нанотрубка состава (16, 0) конфигурации «зигзаг» является полупроводником. Уровень Ферми здесь расположен в запрещенной зоне. Плотность состояний на этом уровне равна нулю. Замещение одного атома C в элементарной ячейке на азот, кислород и бор приводит к металлизации нанотрубки за счет изменения числа валентных электронов и смещения уровня Ферми в зону проводимости или валентную зону.

Таким образом, легирование металлических углеродных нанотрубок сопровождается смещением уровня Ферми и резким, на порядок, возрастанием плотности состояний на этом уровне. При легировании полупроводниковых углеродных нанотрубок изменяется характер зонной структуры с полупроводникового на металлический за счет эффектов смещения уровня Ферми из запрещенной зоны в зону проводимости при введении азота и кислорода или в валентную зону при введении бора.

Другим способом изменения электронных свойств ОУНТ является внедрение кристаллов других веществ во внутреннюю полость трубки. При таком типе допирования электронные свойства УНТ изменяются по средствам изменения

концентрации электронов проводимости. При внесении кристалла вещества с количеством электронов на внешней оболочке большим, чем у углерода, УНТ будет в большей степени проявлять металлические свойства. Если же наоборот, внести кристалл вещества с количеством электронов на внешней оболочке меньшим, чем у углерода, то УНТ будет в большей степени проявлять свойства полупроводника, так как уровень Ферми спустится ниже верхней границы валентной зоны.

Есть еще множество способов допирования углеродных нанотрубок, про которые можно прочесть в статьях [9 - 15]

## Методика проведения эксперимента

ОУНТ пленки были получены с помощью аэрозольного метода, описанного подробно в другом месте [16]. Нанотрубки были собраны на нитроцеллюлозном фильтре в процессе синтеза. Время сбора было 2,5 мин. Толщина полученной пленки составляла около 100 нм и оптический коэффициент пропускания был 90% (при 550 нм). Метод сухой передачи был использован для переноса пленки из нитроцеллюлозного фильтра на кремниевую подложку размером 1 см<sup>2</sup>. Заполнение ОУНТ было сделано путем облучения пленки в смеси атмосферного воздуха и CuCl в газовой фазе при температуре 220 °С в течение 26 часов [17]. Другая партия образцов была сделана при тех же условиях, но без CuCl, то есть пленки отжигались при температуре 220 °С в течение 26 часов в нормальной атмосфере воздуха.

Определение характеристик образцов было проведено с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на устройстве Jeol JSM-7001F, оснащенного Oxford Instruments INCAx-act **электронного энергодисперсионного рентгеновского излучения (EDX) анализатора.**

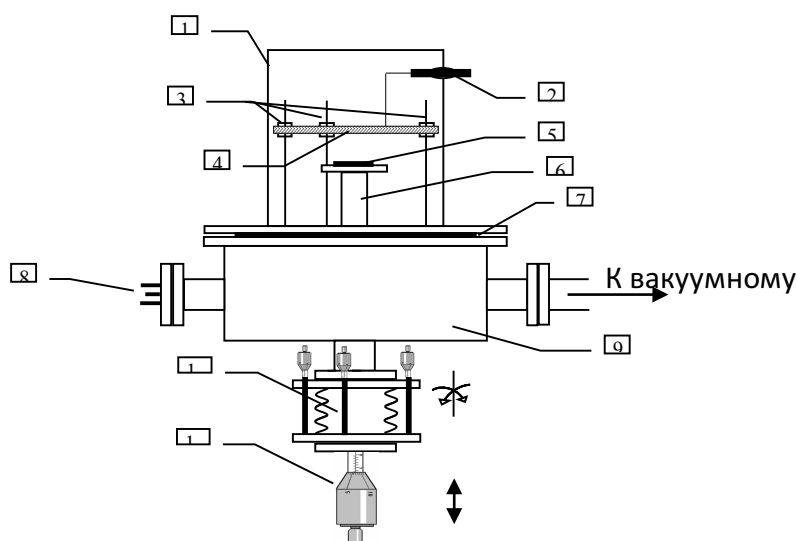


Рис. 9. Схема устройства измерительной ячейки. 1 - стеклянный колпак, приваренный через коваровое кольцо к стальному фланцу, 2 - высоковольтный токоввод, подсоединенный к аноду, 3 - крепежи для анода с фиксаторами, 4 - анод (люминофорный экран или стальная пластинка), 5 - автоэмиссионный катод, 6 - крепеж катода (штук со столиком для образца), 7 - фланец колпака, который крепится к камере через витоновое уплотнение, 8 - токовводы, 9 - камера из нержавеющей стали, 10 - механический регулятор наклона образца, 11 - вертикальная подача образца с микрометрическим винтом.

Сопротивления пленки измеряли с помощью Jandel RM3000 Test. Исследования комбинационного рассеяния были проведены с использованием Horiba LabRAM HR Evolution спектрометра при длине волны 633 нм.

АЭ свойства ОУНТ измеряли в диодной конфигурации с плоским вакуумным люминесцентным экраном, используемого в качестве анода [18]. Установка для изучения автоэмиссии состояла из специальной измерительной ячейки (рис. 5), соединенной с вакуумным постом и источником напряжения Keithley 248, а также из системы регистрации напряжения и АЭ тока Keithley 6487 picoammeter.

Параллельность анода и катода контролировалась специальным механическим регулятором наклона образца, что обеспечивало точность параллельности плоских электродов до  $0,1^\circ$ . Расстояние между катодом и анодом контролировалось при помощи механической прецизионной вертикальной подачи, снабженной микрометрическим винтом. Измерения проводились при вакууме не хуже  $10^{-5}$  Торр, который обеспечивался вакуумным постом на базе турбомолекулярного насоса. Вакуумная система была также оборудована термопарной и ионизационной вакуумметрическими лампами. Перед проведением измерений АЭ края пленки были покрыты диэлектрическим лаком, чтобы избежать дополнительного усиления поля (рис. 6).

Вольт-амперные характеристики АЭ были получены путем подачи постоянного напряжения между катодом (ОУНТ) и анодом.



## Результаты

Типичная СЭМ изображение ОУНТ пленки представлена на рис. 5. Из изображения видно, что она состоит из переплетенных нанотрубок, собранных в пучки диаметром несколько нанометров и длиной несколько микрометров [19].

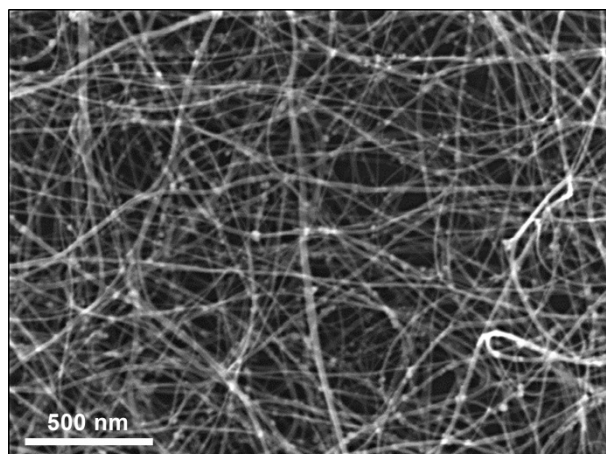


Рис. 10. СЭМ изображение тонкой пленки ОУНТ пленки, выращенной методом аэрозольного.

Никаких различий в РЭМ изображениях чистых и допированных ОУНТ обнаружено не было. Анализ EDX показал, что количество атомов Cu и Cl в пленках пропорционально периоду времени процесса заполнения (рис. 11). Образование 1D кристаллов CuCl внутри ОУНТ было непосредственно подтверждено ранее высокочастотной просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМВР) [20].

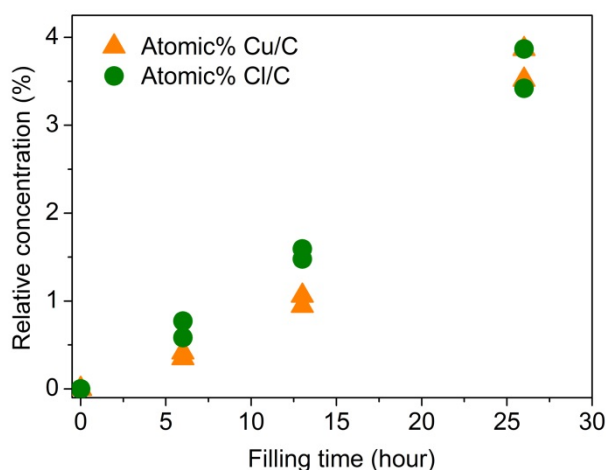


Рис. 11. Процентное содержание атомов Cu и Cl относительно общего количества атомов углерода в ОУНТ для различных периодов времени допирования.

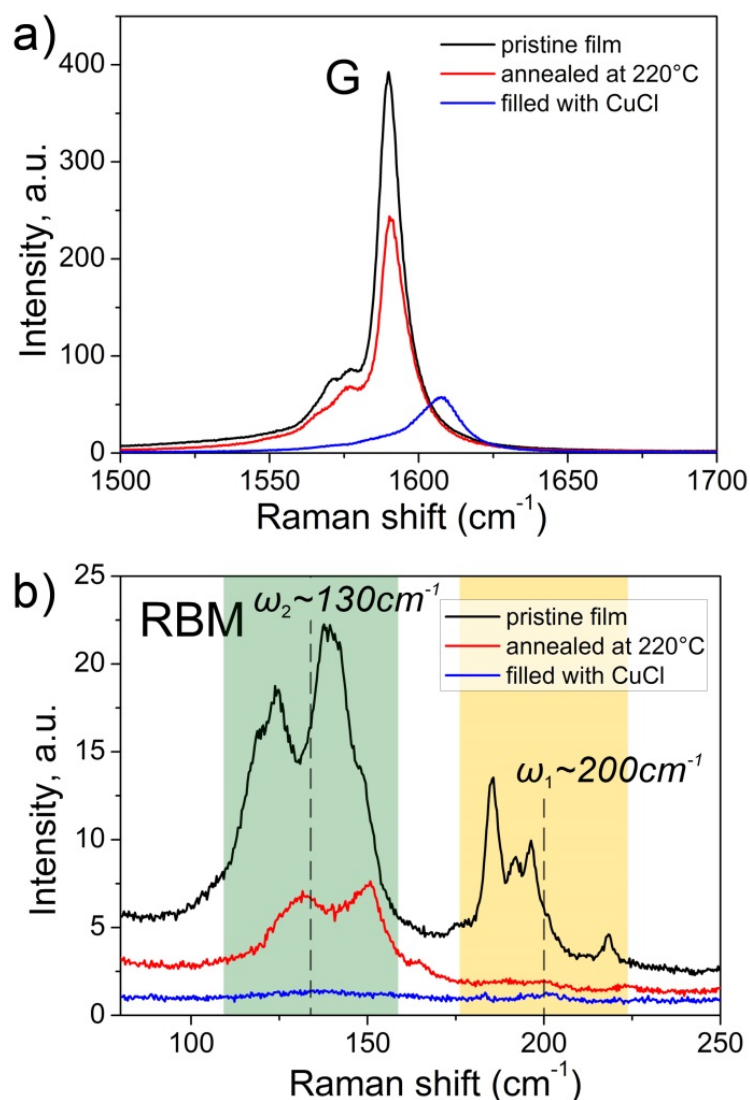


Рис. 12. Спектры комбинационного рассеяния чистых ОУНТ, отожженных при температуре 220 °С в течение 26 часов и нанотрубки, подвергшихся воздействию газообразного CuCl при температуре 220 °С в течение 26 часов. Длина волны возбуждения 633 нм.

Спектры комбинационного рассеяния ОУНТ пленок представлены на рис. 12. G-режим после обработки CuCl изменил форму и был сильно сдвинут в сторону высоких частот на  $20 \text{ cm}^{-1}$ . Радиальные режимы дыхания также были сдвинуты и значительно подавлены. Изменения в спектрах комбинационного рассеяния света, показывают, что углеродные нанотрубки были допированы эффективно [20]. В результате осаждения кристаллов CuCl сопротивление нанотрубок уменьшилось почти на один порядок величины от  $1050 \text{ Ом/см}^2$  до  $120 \text{ Ом/м}^2$ .

Для полученных образцов, отожженных при 220 ° С в отсутствие газа CuCl режим G практически не изменился (рис. 12 а), в то время как спектр УКР был

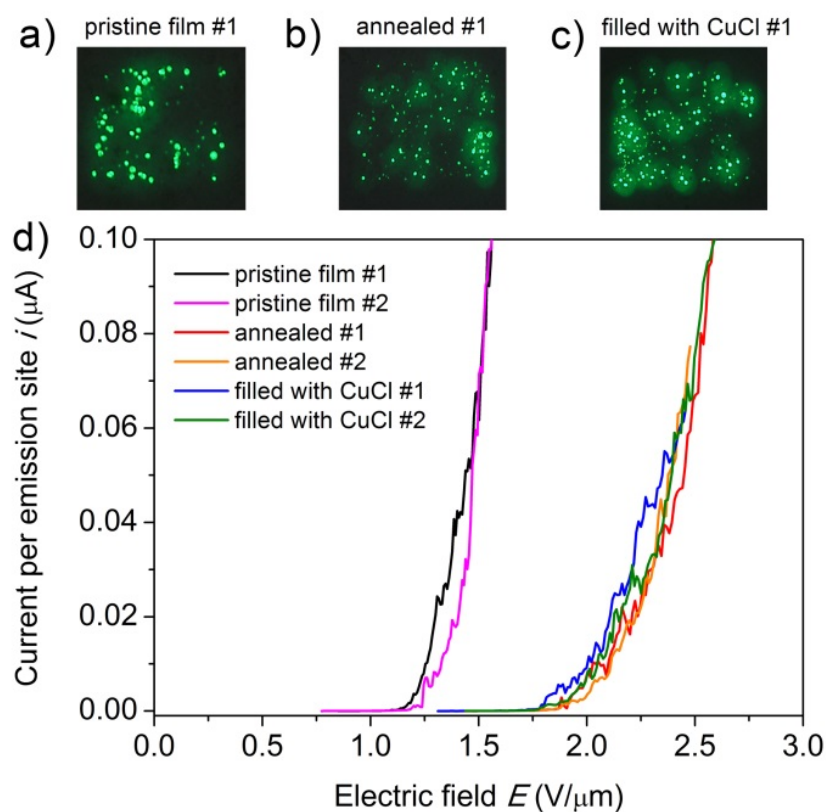


Рис. 13 (а-с) Картина на аноде при токе 10 мкА и расстоянии между катодом и анодом 500 мкм для чистых, отожженных и допированных ОУНТ. Размер каждого рисунка 1 см x 1 см. (d) зависимость тока, нормированного на количество эмитирующих участков от приложенного электрического поля для трех типов ОУНТ.

заметно сдвинут и почти полностью подавлен выше 175  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 12 b) , В общем случае частота режима дыхания обратно пропорциональна диаметру ОУНТ. Исчезновение высокочастотной УКР подразумевает, что нанотрубки малого диаметра были удалены из пленки из-за селективного окисления во время процесса отжига[17].

Характеристики АЭ, демонстрируемые чистыми ОУНТ были типичными для такого рода материала. В частности, пороговое поле для таких нанотрубок равно 1 В/мкм (при плотности тока 10 мкА /  $\text{cm}^2$ ). Такое значение обычно дают плоские катоды из углеродных нанотрубок [21-23]. Картина, наблюдаемая на люминофоре анода состояла из ярких пятен с плотностью в пределах от 50 ... 100 штук на 1  $\text{cm}^2$  (рис. 13 а), в то время как для отожженных и легированных

пленок плотность участков была в диапазоне от 100 ... 500 штук на  $1 \text{ см}^2$  (рис. 13 b, c).

Для того чтобы сравнивать вольт-амперные характеристики различных образцов ток  $I$  рассчитывали как отношение общего количества тока со всей пленки к числу ярких пятен на экране и наносили на график в зависимости от напряженности электрического поля  $E$ , рассчитанной как отношение приложенного напряжения к расстоянию между катодом и анодом (рис. 13 d). Был выявлен сильный сдвиг  $I(E)$  для чистых и модифицированных ОУНТ. Пороговое поле (при 0,01 мкА) увеличилось с  $E_1 = 1,3 \text{ В/мкм}$  до  $E_2 = 2 \text{ В/мкм}$ . Однако не было никаких существенных различий в  $I(E)$  между допированными и отожженными ОУНТ.

Сдвиг кривых  $I(E)$  можно объяснить с помощью данных, полученных с помощью измерений комбинационного рассеяния. УКР частоты  $\omega$  обратно пропорциональны диаметрам нанотрубок, содержащихся в пленке. В то же время, пороговое поле пропорциональна диаметру  $d$  нанотрубки, потому что коэффициент усиления поля  $\beta \sim d^{-1}$  [24]. Поэтому большая часть тока обеспечивается нанотрубками с наименьшим диаметром. У чистых ОУНТ нанотрубки с наименьшими диаметрами характеризуются частотами УКР вокруг  $\omega_1 = 200 \text{ см}^{-1}$  (рис. 12 b). Для отожженных пленок эти УКР исчезают и характерные частоты вокруг  $\omega_2 = 130 \text{ см}^{-1}$ . Легко видеть, что изменение среднего диаметра, который определяется отношением  $\omega_1/\omega_2 = 200/130$ , равна отношению пороговых полей  $E_2 / E_1 = 2 / 1.3$ . Поэтому изменения в свойствах АЭ, полученных с помощью модификации ОУНТ пленок хорошо объясняются удалением нанотрубок с конечного диаметра за счет селективного окисления.

## Результаты работы

В ходе проведения данной работы были изучены свойства АЕ из ОУНТ, легированных CuCl газофазным методом. Наблюдалось увеличение порогового поля (при автоэмиссионном токе 0,01 мкА) от 1,3 В/мкм для чистых пленок до 2 В/мкм для отожженных и легированных пленок. Это было объяснено удалением нанотрубок малого диаметра из-за селективного окисления, который был выявлен с помощью спектров комбинационного рассеяния света в режиме дыхания.

Отожженные и допированные пленки продемонстрировали практически одинаковые вольтамперные характеристики АЕ. Это означает, что работа выхода электронов на остриях излучающих нанотрубок существенно не изменилась. Полученный результат показывает, что, поскольку лишь небольшая часть нанотрубок испускает электроны, то легирование этих конкретных нанотрубок вблизи острия маловероятно. Увеличить вероятность изменения работы функции можно с помощью увеличения времени процесса допирования и выполнение его в вакуумной среде.

## Список литературы

1. Fowler R.H., Nordheim L. Electron emission in intense electric fields // Proc. Roy. Soc. ser. A. – 1928. – V. 119. – № 781. – P. 173-181.
2. Gomer R. Field Emission and Field Ionization // MA.: Harvard University Press, 1961. – 195 P.
3. Gulyaev Yu.V., Chernozatonskii L.A., Kosakovskaya Z.Ja., Sinitsyn N.I., Torgashov G.V., Zakharchenko Yu.F. Field emitter arrays on nanofilament carbon structure films // Technical Digest 7th Int. Vacuum Microelectronics Conf. 1994, Grenoble, July. – 1994. – P. 322-325.
4. Gulyaev Yu.V., Chernozatonskii L.A., Kosakovskaja Z.Ja., Sinitsyn N.I., Torgashov G.V., Zakharchenko Yu.F. Field emitter arrays on nanotube carbon structure films // J. Vac. Sci. Technol. B. – 1995. – V. 13. – № 2. – P. 435-436.
5. Chernozatonskii L.A., Gulyaev Yu.V., Kosakovskaja Z.J., Sinitsyn N.I., Torgashov G.V., Zakharchenko G.V., Fedorov E.A., Val'chuk V.P. Electron field emission from nanofilament carbon films // Chem. Phys. Lett. – 1995. – V. 233. – P. 63-68.
6. Nilsson L, Groening O., Emmenegger C., Kuettel O. Scanning field emission from patterned carbon nanotube films // Appl. Phys. Lett. – 2000. – V. 76. – № 15. – P. 2071-2073.
7. Бельский М.Д., Бочаров Г.С., Елецкий А.В., Sommerer T.J. Усиление электрического поля в холодных полевых катодах на основе углеродных нанотрубок // ЖТФ. – 2010. – Т. 80. – № 2. – С. 130-137.
8. “Doped Nanomaterials and Nanodevices”, Ed. Wei Chen (2007).
9. Kharlamova M. V. Advances in tailoring the electronic properties of single-walled carbon nanotubes // Progress in Materials Science. — 2016. — Vol. 77. — P. 125–211.
10. Zhao, Chungui and Ji, Lijun and Liu, Huiju and Hu, Guangjun and Zhang, Shimin and Yang, Mingshu and Yang, Zhenzhong J. L. Bahr; J. M. Tour. J.

- Functionalized carbon nanotubes containing isocyanate groups // *Mater. Chem.*, 12, 1952-1958, (2002)
11. A. Hirsch. *Angew. Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes* // *Chem. Int. Ed*, 41, 11, 1853-1859, (2002)
  12. S. Banerjee; M. G. C. Kahn; S. S. Wong. *J. Chem. Eur.*, 9, 1898 -1908, (2003)
  13. C. A. Dyke; J. M. Tour. *J. Phys. Chem. A*, 108, 51, (2004)
  14. S. Banerjee; T. Hemraj-Benny; S. S. Wong. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, 17, 1, 17 - 29, (2005)
  15. K. Balasubramanian; M. Burghard. *Small*, 1, 2, 180 -192, (2005).
  16. Olivier Reynaud, Albert G. Nasibulin, Anton S. Anisimov, Ilya V. Anoshkin, Hua Jiang, Esko I. Kauppinen, Aerosol feeding of catalyst precursor for CNT synthesis and highly conductive and transparent film fabrication // *Chemical Engineering Journal*, Volume 255, 1 November 2014, Pages 134-140, ISSN 1385-8947.
  17. S. N. Bokova, V. I. Konov, E. D. Obraztsova, A. V Osadchii, A. S. Pozharov, and S. V Terekhov Laser-induced effects in Raman spectra of single-wall carbon nanotubes // *Quantum Electron.* 33, 645 (2003).
  18. V. I. Kleshch, S. Rackauskas, A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen, E. D. Obraztsova, and A. N. Obraztsov, J. Field emission properties of metal oxide nanowires // *Nanoelectron. Optoelectron.* 7, 35 (2012).
  19. Kaskela, A. G. Nasibulin, M. Y. Zavodchikova, B. Aitchison, A. Papadimitratos, Y. Tian, Z. Zhu, H. Jiang, D. P. Brown, A. Zakhidov, and E. I. Kauppinen Aerosol Synthesis of Single-walled Carbon Nanotube // *Nano Lett.* 10, 4349 (2010).
  20. P. V Fedotov, A. A. Tonkikh, E. A. Obraztsova, A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen, A. L. Chuvilin, and E. D. Obraztsova Optical properties of single-walled carbon nanotubes filled with CuCl by gas-phase technique // *Phys. Status Solidi B* 251, 2466 (2014).

21. V. I. Kleshch, T. Susi, A. G. Nasibulin, E. D. Obraztsova, A. N. Obraztsov, and E. I. Kauppinen A comparative study of field emission from NanoBuds, nanographite and pure or N-doped single-wall carbon nanotubes // *Phys. Status Solidi B* 247, 3051 (2010).
22. I. V. Obronov, V. I. Kleshch, E. A. Smolnikova, D. A. Bandurin, and A. N. Obraztsov, J. Field Emission Properties of Single-Walled Carbon Nanotube Films // *Nanoelectron. Optoelectron.* 8, 71 (2013).
23. D. A. Bandurin, V. I. Kleshch, E. A. Smolnikova, I. V. Obronov, A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen, and A. N. Obraztsov, Scanning anode field emission microscopy of nanocarbons // *J. Nanoelectron. Optoelectron.* 8, 114 (2013).
24. V. I. Kleshch, A. N. Obraztsov, and E. D. Obraztsova, Modeling of field emission from nano carbons // *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct.* 16, 384 (2008).