



ема сигнала РИМ считывателем при некоторых ограничениях в ориентации РИМ относительно антенны считывателя. В дальнейшем при оптимизации формы вибраторов возможно улучшение сферичности ДН до требуемого уровня при сохранении высокой эффективности излучения.

Список литературы

1. *Sveshnikov B. V., Suchkov S. G., Yankin S. S., Nikitov S. A., Suchkov D. S., Plessky V. P.* Feasibility of SAW Tags in the 6 GHz Frequency Band // Proceedings of the 2013 IEEE International Ultrasonics Symposium. Prague, Czech Republic, 2013. P. 1408–1411.
2. *Сучков С. Г., Янкин С. С., Николаевцев В. А., Сучков Д. С., Шатрова Ю. А., Ермишин В. В., Никитов С. А.* Система радиочастотной идентификации на основе поверхностных акустических волн для нового

частотного диапазона 6 ГГц // Актуальные проблемы электронного приборостроения: сб. междунар. науч.-техн. конф. : в 2 т. Саратов, 2014. Т. 2. С. 307–312.

3. Пассивная радиочастотная идентификационная метка на поверхностных акустических волнах : пат. 135451 Рос. Федерация. № 2013128457/28 ; заявл. 24.06.13 ; опубл. 10.12.13, Бюл. № 34. 2 с.
4. *Давидович М. В.* Диаграммы направленности микрополосковых антенн : расчет с использованием разложений по Е- и Н- модам // Радиолокация, навигация, связь : сб. докл. VII междунар. науч.-техн. конф. : в 3 т. Воронеж, 2001. Т. 3. С. 572–574.
5. Решение Государственной комиссии по радиочастотам об использовании полос радиочастот 5150–5350 МГц и 5650–6425 МГц радиоэлектронными средствами фиксированного беспроводного доступа от 15 июля 2010 г. № 10-07-02. URL: http://minsvyaz.ru/common/upload/reshen_gkrch.pdf (дата обращения: 01.12.2014).

УДК 538.971

МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭМИССИОННОЙ СПОСОБНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

О. Е. Глухова, И. В. Кириллова, А. Н. Савин, К. А. Гребенюк, М. М. Слепченков, А. С. Колесникова, А. А. Фадеев, Д. С. Шмыгин

Саратовский государственный университет
E-mail: graphene@yandex.ru

Дан обзор работ, посвященных исследованию эмиссионных свойств углеродных нанотрубок и выявлению способов управления этими свойствами. Выделены пять основных методов повышения эмиссионной способности углеродных нанотрубок. **Ключевые слова:** углеродная нанотрубка, автокатод, эмиссионная способность, работа выхода, синтезирование, плазма, допирование.

Methods for Enhancing Emissive Ability of the Carbon Nanotubes

O. E. Glukhova, I. V. Kirillova, A. N. Savin, K. A. Grebenuk, M. M. Slepchenkov, A. S. Kolesnikova, A. A. Fadeev, D. S. Shmygin

The analysis of papers devoted to study of the emission properties of the carbon nanotubes and to revealing ways for the control of these properties has been performed. Five main methods for enhancing emissive ability of the carbon nanotubes have been singled out. **Key words:** carbon nanotube, cathodes, emissive ability, work function, synthesizing, plasma, doping.

Введение

Одной из актуальных задач современной эмиссионной электроники является получение токов автоэмиссии высокой и сверхвысокой плотностей с автокатодов. Материал, на основе которого могут быть построены подобные устройства, должен отвечать таким требованиям, как

стабильность атомной структуры, высокие тепло- и электропроводность, способность выдерживать высокие температуры.

Долгое время материалами для создания автокатодов служили тугоплавкие металлы (вольфрам, молибден, рений, платина), а также металлы переходных групп (хром, ниобий, гафний). Однако автокатоды из таких материалов не могут работать длительное время, так как происходит разрушение микровыступов, определяющих автоэмиссию с рабочей поверхности катода. В связи с этим в настоящее время проявляется высокий интерес к созданию автоэлектронных эмиттеров на основе углеродных наноструктурированных материалов: наноалмазов, алмазоподобного углерода, фуллеренов, углеродных нанотрубок, графена.

Уникальной особенностью автокатодов, изготовленных на основе углеродных нанокластеров, является низкий порог возбуждения автоэлектронной эмиссии. Низкий порог наблюдается практически для всех наноуглеродных эмиттеров и соответствует электрическим полям, на два-три порядка более низким, чем для металлов и полупроводников. Среди углеродных наноматериалов, на базе которых проектируются модели источников автоэмиссионного тока, наибольшее распространение получили углеродные нанотрубки.





Углеродные нанотрубки обладают большим потенциалом в качестве эффективного автоэмиссионного материала благодаря своим уникальным физическим и химическим свойствам, к которым, в первую очередь, можно отнести высокие аспектное отношение, электрическую проводимость, механическую прочность и химическую инертность.

Существует целый ряд научных работ, посвященных исследованию эмиссионных свойств углеродных нанотрубок и выявлению способов управления этими свойствами. Целью данной работы стало выявление основных методов, используемых для улучшения эмиссионной способности углеродных нанотрубок. Для этого нами был проведен анализ работ [1–19], в результате которого были выделены пять основных методов повышения эмиссионной способности углеродных нанотрубок. Охарактеризуем каждый из выделенных методов.

Бомбардировка нанотрубок частицами плазмы

Обширные исследования были посвящены модификации эмиссионной способности углеродных нанотрубок посредством бомбардировки высокоэнергетичными ионами и электронами [1–3]. Установлено, что облучение ионами кислорода приводит к снижению работы выхода углеродных нанотрубок с 4.6 до 4 эВ [1]. Обработка нанотрубок ионами плазмы на атомах благородного газа (гелий, аргон и др.) способствует увеличению коэффициента поля с 737 до 2775 и снижению напряженности поля включения с 3.13 по 1.39 В/мкм [2]. Выявлено, что высокая доза облучения ионами кремния позволяет увеличить в несколько раз коэффициент усиления поля для нанотрубок [3].

Недостатком способов повышения эмиссионной способности углеродных нанотрубок, указанных в работах [1–3], является то, что они требуют очень высоких энергий бомбардировки (от КэВ до МэВ). Один из путей решения данной проблемы предложен в работе [4]. В этом исследовании авторы использовали бомбардировку нанотрубок ионами азота и водорода в энергетическом диапазоне всего несколько эВ. Объектом исследования был массив вертикально ориентированных углеродных нанотрубок, расположенных на оксидированных кремниевых подложках. Нанотрубки, подвергнутые низкоэнергетической бомбардировке ионами плазмы, показали лучшие результаты

по сравнению с чистыми образцами [4]. Для облученных нанотрубок поле включения составило ~ 0.16 В/мкм, в то время как для чистых образцов его значение равнялось ~ 0.36 В/мкм. Максимальная плотность тока, полученная для обработанных с помощью плазмы углеродных нанотрубок, составляет ~ 3 А/см², что в 300 раз больше, чем для необлученного плазмой массива углеродных нанотрубок. Коэффициент усиления чистых нанотрубок составляет ~ 5960 в области слабого поля и 24300 в области сильного поля. После бомбардировки атомами плазмы коэффициент возрастает до 16600 и 83957 в областях слабых и сильных полей соответственно. Образованные дефекты в виде разрушения стенок трубки в центральной области служили дополнительными эмиссионными центрами и способствовали снижению работы выхода материала на 0.5 эВ.

Таким образом, высокое аспектное отношение и формирование наноразмерных дефектов в стенке трубки являются главными причинами улучшения эмиссионной способности облученных плазмой углеродных нанотрубок.

Изменение условий синтеза нанотрубок

На процесс автоэлектронной эмиссии катодов на основе углеродных нанотрубок существенное влияние оказывает технология получения материалов. Установлено, что при синтезировании углеродных нанотрубок повышения их эмиссионной способности можно добиться:

1) путем выращивания углеродных нанотрубок на проводящей подложке (например, на подложке из сплава инконеля [5]);

2) путем использования гибридной технологии литья [6];

3) путем использования технологии спекания углеродных нанотрубок в искровой плазме [7, 8].

Для последнего случая было установлено повышение эмиссионной способности нанотрубок при снижении температуры спекания. Так, в работе [7] при снижении температуры спекания от 2000 до 1000 °С было достигнуто повышение коэффициента усиления поля с 3660 до 27869. В работе [8] показано, что образцы нанотрубок, синтезированных при низких температурах спекания, способны выстраиваться вдоль направления поля, демонстрируя лучшие эмиссионные свойства.



Формирование композита с другими материалами

В последнее время активно развивается метод улучшения эмиссионной способности углеродных нанотрубок, заключающийся в образовании композитного материала на их основе. При этом для формирования композита с нанотрубками используются два вида материалов: металл или графен.

Установлено, что композиты на основе углеродных нанотрубок и металла можно успешно применять в конструировании автокатодов. Например, хорошей адгезией обладает эмиттер на основе композитного соединения многостенных нанотрубок и кобальта [9].

С появлением нового перспективного углеродного наноматериала – графена – начался новый этап развития автоэмиссионной электроники. Обладая высокой проводимостью и механической прочностью, графен является подходящим материалом для конструирования автокатодов. В настоящее время внимание исследователей привлекает возможность совместного использования графена и углеродных нанотрубок в качестве источника автоэлектронной эмиссии.

В работе [10] авторы исследуют эмиссионные характеристики гибридного материала на основе многослойного графена и углеродной нанотрубки. Объектами исследования были углеродные нанотрубки длиной ~ 20 мкм, диаметром ~ 40–60 нм и графеновые слои, длина каждого из которых составляла ~ 300 нм, ширина ~ 150 нм, а расстояние между слоями 0.34 нм. Число графеновых слоев варьировалось от 2 до 10. В ходе исследования установлено, что материал на основе многослойного графена и углеродных нанотрубок обладает хорошими эмиссионными свойствами. Полученные значения эмиссионных характеристик (коэффициент усиления поля $\beta \sim 3980$, работа выхода $\Phi = 4.67$ эВ, напряженность поля включения $E_{on} = 0.98$ В/мкм), а также высокая стабильность композита свидетельствуют о том, что гибридный материал на основе графена и нанотрубок является перспективным для конструирования высокоэффективных полевых эмиттеров.

Оптимизация геометрии нанотрубок

В работе [11] автоэлектронная эмиссия изучалась на примере одинарной многостенной углеродной нанотрубки, присоединенной к графитовому стержню, расположенному вдоль

направления внешнего электрического поля. При комнатной температуре и напряжении смещения менее чем 80 вольт был получен эмиссионный ток в диапазоне от 0.1 до 1 мА. В ходе исследования было установлено, что эмиссия может усиливаться посредством открытия концов нанотрубки. Именно в этих областях концентрируется максимальное электрическое поле.

Изменения в электронной структуре шапочек нанотрубки могут вызывать значительные различия в значениях тока автоэлектронной эмиссии и его температурной зависимости. Расчеты, проведенные методом функционала плотности, показали, что эмиссия при условии большого электрического поля на концах трубки может стабилизировать адсорбируемые вещества и снизить потенциал ионизации, облегчив тем самым испускание электронов [12].

Одностенные углеродные нанотрубки имеют меньший диаметр по сравнению с многостенными углеродными нанотрубками и поэтому способны достичь более высокой плотности тока и более длительного времени его существования. Вольт-амперные характеристики одинарных бездефектных нанотрубок выявили эмиссионный ток величиной 2 мА и плотностью 10^8 А/см² [13]. Таким образом, одностенные углеродные нанотрубки с открытыми концами обладают лучшими автоэмиссионными свойствами, чем закрытые углеродные нанотрубки.

Допирование атомами металлов

Одним из препятствий для использования углеродных нанотрубок в качестве материала для автокатодов является высокая работа выхода трубок (4.6–5 эВ), затрудняющая выход электронов. Процесс допирования нанотрубок различными химическими элементами является эффективным методом управления их автоэмиссионными свойствами. В частности, внимание исследователей привлекает допирование нанотрубок щелочными металлами с целью модификации их электронных свойств.

Установлено, что допирование атомами калия приводит к улучшению эмиссионных характеристик двустенных углеродных нанотрубок [14]. Показано, что для недопированных двустенных нанотрубок электрическое поле включения составило 1.42 В/мм и плотность эмиссионного тока 1 мкА/см² при величине внешнего поля 2.63 В/мм. С другой стороны, допированные калием двустенные нанотрубки показали низкое электрическое поле включения 1.08 В/мкм



и высокую плотность автоэмиссионного тока 1 мкА/см^2 при внешнем электрическом поле 2.2 В/мкм .

Авторами работы [15] выявлено, что для открытых атомами лития углеродных нанотрубок эмиссионный ток увеличился в 10 раз по сравнению с током беспримесных трубок. Работа выхода нанотрубок с атомами лития снижается с 5.3 до 4.9 эВ. Улучшения эмиссионных свойств нанотрубок можно добиться путем функционализации их поверхности атомами никеля и серебра [16]. Такая модификация позволяет добиться значений коэффициента усиления поля 24264 и 25565 для нанотрубок с атомами никеля и серебра соответственно.

В устройствах вакуумной микроэлектроники широко используется осаждение цезия. Было установлено, что интеркаляция цезия в пучки углеродных нанотрубок снижает их работу выхода с 4.8 до 2.4 эВ и структура является стабильной в сверхвысоком вакууме во время эмиссии электронов [17].

В работе [18] исследуется влияние допирования цезия на автоэмиссионные свойства многостенной углеродной нанотрубки известных индексов киральности. Объектом исследования была нанотрубка длиной 0.6 мкм, внутренним диаметром 4 нм и внешним диаметром 8 нм. Было обнаружено, что для данной беспримесной трубки коэффициент усиления поля составляет $3.4 \times 10^6 \text{ м}^{-1}$, а работа выхода – 4.8 эВ. Установлено, что осаждение атомов цезия приводит к снижению работы выхода углеродной нанотрубки от 4.8 до 3.8 эВ. В процессе допирования атомы цезия осаждались на внешней оболочке и концах трубки. В результате уровень Ферми сдвигался ближе к уровню вакуума, что привело к более низкой работе выхода нанотрубки.

В работе [19] объектом исследования была закрытая нанотрубка (5.5), протяженностью 20 Å. Адсорбируемый атом цезия располагался перед нанотрубкой. Исследования показали, что сдвиг адсорбируемого атома на $\pm 0.1 \text{ Å}$ от равновесного положения приводит к изменению эмиссионного тока менее чем на 10%. Установлено, что адсорбируемый атом снижает потенциальный барьер для эмитируемых электронов и вносит дополнительные электронные состояния вблизи уровня НОМО (последнего заполненного энергетического уровня) в спектре углеродных нанотрубок. Эти состояния локализованы на концах закрытой трубки.

Выводы

На основании проведенного обзора можно сделать вывод, что в настоящее время существуют следующие методы повышения эмиссионной способности углеродных нанотрубок:

- 1) бомбардировка нанотрубок частицами плазмы;
- 2) изменение условий синтезирования нанотрубок;
- 3) оптимизация геометрии нанотрубок;
- 4) формирование композитных соединений с другими материалами;
- 5) допирование трубок атомами металлов.

Однако большинство этих методов еще находится на стадии поисковых исследований, и в целом проблема повышения эмиссионной способности углеродных нанотрубок не может пока считаться решенной.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (госконтракт 14.В37.21.1094) и при поддержке стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (грант № СП-2302.2013.1).

Список литературы

1. Chen Z., den Engelsen D., Bachmann P. K., Elsbergen van V., Koehler I., Merikhi J., Wiechert D. U. High emission current density microwave-plasma-grown carbon nanotube arrays by postdepositional radio-frequency oxygen plasma treatment // Applied Physics Letters. 2005. Vol. 87. P. 243104-1–243104-3.
2. Kyung S. J., Park J. B., Lee J. H., Yeom G. Y. Improvement of field emission from screen-printed carbon nanotubes by He/(N₂,Ar) atmospheric pressure plasma treatment // Journal of Applied Physics. 2006. Vol. 100. P. 124303-1–124303-4.
3. Ni Z., Ishaq A., Yan L., Gong J., Zhu D. Enhanced electron field emission of carbon nanotubes by Si ion beam irradiation // Journal of Physics D: Applied Physics. 2009. Vol. 42. P. 075408-1–075408-4.
4. Hazra K. S., Koratkar N. A., Misra D. S. Improved field emission from multiwall carbon nanotubes with nanosize defects produced by ultra-low energy ion bombardment // Carbon. 2011. Vol. 49. P. 4760–4766.
5. Venugopalan R., Prakash J., Ghatak, S., Mittal K. C., Sathiyamoorthy D. The development and characterisation of carbon nanotubes grown on conductive substrate for field emission application // AIP Conference Proceedings. 2013. Vol. 1538. P. 177–180.



6. Kim T.-S., Jeong E.-W., Kim D.-Y., Kim H.-B., Cho Y.-R. Field enhancement factor of carbon nanotube cathode fabricated by hybrid molding technology // 25th International Vacuum Nanoelectronics Conference Proceedings. 2012. №. 6316963. P. 348–349.
7. Zhang H. L., Li J. F., Yao K. F., Chen L. D. Spark plasma sintering and thermal conductivity of carbon nanotube bulk materials // Journal Applied Physics. 2005. Vol. 97. P. 114310–114315.
8. Hojati-Talemi P., Kannan A. G., Simon G. P. Fusion of carbon nanotubes for fabrication of field emission cathodes // Carbon. 2012. Vol. 50. P. 356–361.
9. Arai S., Miyagawa K. Field emission properties of cobalt/multiwalled carbon nanotube composite films fabricated by electrodeposition // Applied Surface Science. 2013. Vol. 280. P. 957–961.
10. Deng J., Zheng R., Yang Y., Zhao Y., Cheng G. Excellent field emission characteristics from few-layer graphene-carbon nanotube hybrids synthesized using radio frequency hydrogen plasma sputtering deposition // Carbon. 2012. Vol. 50. P. 4732–4737.
11. Fransen M. J., van Rooy Th. L., Kruit P. Field emission energy distributions from individual multiwalled carbon nanotubes // Applied Surface Science. 1999. Vol. 146. P. 312–327.
12. Zhou G., Duan W., Gu B. Electronic structure and field-emission characteristics of open-ended single-walled carbon nanotubes // Physics Review Letters. 2001. Vol. 87. P. 095504-1–095504-4.
13. Buldum A., Lu J.P. Electron field emission properties of closed carbon nanotubes // Physics Review Letters. 2003. Vol. 91. P. 236801-1–236801-4.
14. Chun K.Y., Cheol J. L. Potassium Doping in the Double-Walled Carbon Nanotubes at Room Temperature // J. Phys. Chem. C. 2008. Vol. 112. P. 4492–4497.
15. Kim J. P., Chang H. B., Kim B. J., Park J. S. Enhancement of electron emission and long-term stability of tip-type carbon nanotube field emitters via lithium coating // Thin Solid Films. 2013. Vol. 528. P. 242–246.
16. Ye Y., Guo T. Improvement of the field emission of carbon nanotubes-metal nanocomposite // J. Mater. Sci : Mater. Electron. 2013. Vol. 24. P. 1775–1781.
17. Мусатов А. Л., Израэльянц К. Р., Чиркова Е. Г., Крестинин А. В. Автоэлектронная эмиссия из одностенных углеродных нанотрубок с нанесенными на них атомами цезия // Физика твердого тела. 2011. Т. 53, вып. 7. С. 1428–1432.
18. Zhao G., Zhang Q., Zhang H., Yang G., Zhou O., Qin L. C. Field emission of electrons from a Cs-doped single carbon nanotube of known chiral indices // Applied Physics Letters. 2006. Vol. 89. P. 263113-1–263113-3.
19. Driscoll J. A., Varga K. Time-dependent density-functional study of field emission from tipped carbon nanotubes // Physical Review B. 2009. Vol. 80. P. 245431-1–245431-4.

УДК 539.193/194;535/33/34

СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И СПЕКТРАЛЬНАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ МОНОГИДРОКСИФЛАВОНОЛОВ

П. М. Элькин, И. Т. Шагаутдинова¹, В. Ф. Пулин

Саратовский государственный технический университет
E-mail: elkinmd@mail.ru

¹Астраханский государственный университет

На основании расчетов параметров адиабатического потенциала конформеров моногидроксизамещенных флавонов в рамках метода функционала плотности предложены их структурно-динамические модели, выявлены признаки спектральной идентификации конформеров соединений.

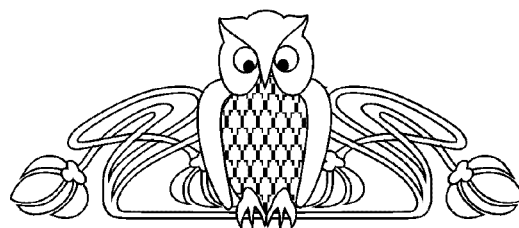
Ключевые слова: моногидроксифлавоны, колебательные спектры, структурно-динамические модели, внутримолекулярное взаимодействие.

Structural-dynamics Models and Spectral Identification of Monohydroxysubstituted Flavone

P. M. Elkin, I. T. Shagautdinova, V. F. Pulin

On based of the calculations for parameters of adiabatic potential by method DFT/b3LYP are proposed the structural-dynamics models

© Элькин П. М., Шагаутдинова И. Т., Пулин В. Ф., 2014



for monohydroxyflavones. The indications of spectral identification are revealed.

Key words: monohydroxyflavones, vibrational spectra, parameters of adiabatic potential, intermolecular interaction.

Введение

Моногидроксизамещенные флавоны (рисунки) являются простейшими представителями флавоноидов – обширного класса низкомолекулярных многоатомных фенолов растительного происхождения. Интерес к исследованию их строения, физико-химических свойств, биологической активности по отношению к другим организмам не ослабевает. Соединения обла-