

На правах рукописи



Родин Евгений Анатольевич

Влияние состава и структуры поверхности углеродных и бор-нитридных нанотрубок на их электронные и эмиссионные свойства

Специальность 1.4.4. – Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2025

Работа выполнена на кафедре аналитической и медицинской химии химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ)

Научный руководитель:

Князев Александр Владимирович

доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической и медицинской химии химического факультета ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ)

Официальные оппоненты:

Кетков Сергей Юлиевич

доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией строения металлоорганических и координационных соединений ФГБУН «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева» РАН (ИМХ РАН)

Маслов Михаил Михайлович

доктор физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой физики твердого тела и наносистем (№70) института лазерных и плазменных технологий ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (НИЯУ МИФИ)

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева» (НГТУ)

Защита состоится 23 декабря 2025 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета 24.2.340.04 по химическим наукам, созданного на базе Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ) по адресу: 603022, Нижний Новгород, пр-кт. Гаранина 23, корп. 5.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://diss.unn.ru/1582> и в библиотеке Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ)

Автореферат разослан «__» _____ 2025 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета:



Созин Андрей Юрьевич

доктор химических наук, профессор кафедры аналитической и медицинской химии химического факультета ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ)

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Практическое применение материалов, чьи эксплуатационные свойства прогнозируются исследованиями соответствующих теоретических моделей, сталкиваются с определенными трудностями, причинами которых являются отличия структуры и состава реальных веществ от их рассмотренных идеальных прототипов. Производство материалов, естественно, стремится минимизировать эти отличия, но избежать их полностью физически невозможно. Причем эти отличия могут улучшать некоторые эксплуатационные свойства, что представляется, как модификация материалов, но могут и ухудшать их. Эти обстоятельства в совокупности порождают задачу исследования влияния реальных отличий (дефектов) структуры и состава от идеальных моделей на используемые эксплуатационные свойства.

Перспективным направлением практического применения УНТ является использование их в качестве катодных материалов в микро- и наноэлектровакuumных устройствах [1–6]. Эмиссионные свойства углеродных нанотрубок с дефектами могут как превосходить, так и уступать свойствам бездефектных УНТ. Анализ существующих экспериментальных данных показывает, что характер влияния дефектов на эмиссионные свойства нанотрубок зависит от типа реализующихся дефектов в УНТ. Так, например, в работе [7] найдено, что наличие дефектов Стоуна–Уэльса в УНТ приводит к уменьшению эмиссионного тока, причем на величину эмиссионного тока оказывает влияние как концентрация дефектов Стоуна–Уэльса, так и их взаимное расположение в атомном каркасе УНТ. Образование вакансий на поверхности УНТ, напротив, может приводить к увеличению автоэлектронной эмиссии нанотрубок. В работе [7] полагается, что вакансии могут выступать в качестве дополнительных источников эмиссии, что приводит к росту величины эмиссионного тока. В то же время в экспериментальных работах [8–10] по образованию вакансии в многостенных УНТ путем обработки нанотрубок ускоренными ионами установлено, что увеличение эмиссионного тока [9] и уменьшение величины напряженности электрического поля, инициирующего

процесс эмиссии электронов [11,12], лимитируется некоторым критическим пороговым значением концентрации образующихся вакансий, преодоление которого приводит к ухудшению эмиссионных свойств УНТ [9].

Образование дефектов внедрения гетероатомов в атомном остове УНТ [8] при легировании поверхности углеродных нанотрубок, например, атомами азота, уменьшает работу выхода электронов из УНТ, что улучшает их эмиссионные свойства [8]. Следует отметить, что, как показано в [13], имеет место критическое значение концентрации образующихся дефектов внедрения гетероатомов, преодоление которого приводит к ухудшению эмиссионных свойств УНТ.

Несмотря на значительное количество экспериментальных и теоретических работ, посвященных изучению дефектов в нанотрубках, в литературе отсутствуют систематические исследования влияния реальных дефектов поверхности и состава УНТ на электронные и эмиссионные свойства. В связи с этим тема настоящей работы является актуальной.

Объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования выбраны модельные ультракороткие нанотрубки (НТ) хиральности $(n,0)$, где $n = 5-7$, и хиральности (n,n) , где $n = 3, 4$:

- углеродные нанотрубки, модифицированные гетероатомами;
- бор-нитридные нанотрубки;
- (BN-C) янус-нанотрубки;
- углеродные нанотрубки с дефектами-вакансиями в графеновой поверхности.

Методы исследования. Оптимизация геометрии и расчеты электронных характеристик модельных молекул выполнены в рамках теории функционала плотности (DFT) при использовании гибридного функционала B3LYP в базисе 6-31G из пакета прикладных программ FireFly QC [14], частично основанном на исходном коде GAMESS (US) [15].

Целью работы является: исследование электронных свойств нанотрубок хиральности «зигзаг» и «кресло» с модифицированной поверхностью и их

эмиссионных свойств на основе теории полевой эмиссии электронов из углеродных нанотрубок [16]. Для достижения данной цели в работе поставлены следующие задачи:

1. Предложить механизм полевой эмиссии электронов из цилиндрических сопряженных молекулярных систем (углеродных и бор-нитридных нанотрубок).
2. Изучить влияние направления и величины напряженности постоянного электрического поля на энергетический спектр нанотрубок хиральности «зигзаг» и «кресло» с модифицированной поверхностью.
3. Изучить влияние допирования атомами азота и бора поверхности углеродных нанотрубок хиральности «зигзаг» и «кресло» на их электронные и эмиссионные свойства.
4. Изучить различные янус-структуры из углеродных и бор-нитридных нанотрубок хиральности «зигзаг» и «кресло», и их электронные и эмиссионные свойства.
5. Изучить влияние одиночных, двойных и тройных дефектов-вакансий в поверхности углеродных нанотрубок хиральности «зигзаг» и «кресло» на их электронные и эмиссионные свойства.

Положения, выносимые на защиту сформулированы в цели и задачах работы, научной новизне, а также в Выводах.

Научная новизна полученных результатов заключается в разработке механизма полевой эмиссии электронов из цилиндрических сопряженных молекулярных систем (углеродных и бор-нитридных нанотрубок), позволяющего проводить качественную оценку эмиссионных свойств различных наноструктур. В основе данного подхода лежит анализ поведения электронного спектра углеродных нанотрубок в зависимости от напряженности приложенного электрического поля, что позволяет качественно оценивать эмиссионные характеристики исследуемых материалов. С помощью данного подхода изучены электронные и эмиссионные свойства углеродных нанотрубок, модифицированных гетероатомами; бор-нитридных нанотрубок; (BN-C) янус-нанотрубок; углеродных нанотрубок с дефектами в поверхности. Полученные

результаты открывают новые возможности для понимания и прогнозирования эмиссионных свойств наноструктур, что является значительным вкладом в развитие данной области науки.

Практическая значимость работы:

1. Показана возможность использования методов квантовой химии к качественной оценке эмиссионных свойств цилиндрических сопряженных молекул (углеродных и бор-нитридных нанотрубок).

2. Представленный в работе анализ влияния состава и структуры поверхности углеродных нанотрубок на их электронные и эмиссионные свойства создает для исследователей теоретическую основу выбора наиболее эффективных способов модификации поверхности углеродных нанотрубок для их последующего использования в получении катодных материалов нового поколения для микро- и наноэлектровakuумных приборов, с регулируемым значением минимальной напряженности электрического поля, необходимой для возникновения полевой эмиссии.

Степень достоверности полученных результатов. Результаты данного исследования характеризуются высокой степенью достоверности и научной обоснованности. Они были получены с применением апробированного и широко признанного в научном сообществе квантово-химического метода теории функционала плотности (DFT), реализованного в пакете прикладных программ FireFly QC. Использование этого метода, известного своей высокой точностью и надежностью, позволило получить данные, которые не только согласуются с теоретическими прогнозами, но и демонстрируют корреляцию с ранее опубликованными экспериментальными результатами. Такая согласованность свидетельствует о корректности выбранного методологического подхода и подтверждает высокую степень воспроизводимости и валидности полученных данных, что придает им существенную научную значимость и актуальность в контексте современной исследовательской практики.

Личный вклад автора. Автор исследования провел всесторонний анализ существующих литературных данных, что позволило определить актуальность и

научную новизну проводимого исследования. Вся работа, связанная с выполнением квантово-химических расчетов, включая подбор методик и программных комплексов, была выполнена непосредственно соискателем. Автор также осуществил детальную обработку и интерпретацию полученных результатов, что позволило сделать важные выводы и определить перспективные направления дальнейших исследований.

Научные результаты работы были широко представлены на международных и всероссийских научных конференциях. Кроме того, в процессе работы соискатель активно сотрудничал с научным руководителем, что обеспечило четкую постановку задач и качественное оформление научных публикаций, подготовленных по результатам исследования.

Апробация работы и публикации. По теме диссертации опубликовано **8** статей в научных журналах, включенных в перечень ВАК при Минобрнауки России и индексируемых в базах данных Web of Science (WoS), Scopus или Russian Science Citation Index (RSCI); опубликованы **32** тезиса докладов на конференциях всероссийского и международного уровней.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на **118** страницах и состоит из введения, трех разделов, выводов, списка публикаций по теме исследования, списка литературы, включающего **161** наименование отечественных и зарубежных источников, а также **3** приложений. В работе приведены **37** рисунков и **16** таблиц.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю, доктору химических наук, профессору Князеву Александру Владимировичу.

Также автор благодарит заведующего кафедрой физической химии Института наукоемких технологий и новых материалов МГУ им. Н.П. Огарёва, кандидата химических наук Томилина Олега Борисовича, а также доцента той же кафедры, кандидата химических наук Родионову Евгению Валерьевну за ценные советы и помощь при проведении исследования.

Особая благодарность кандидату физико-математических наук Каледину Олегу Евгеньевичу за предоставленную возможность выполнения расчетов на кластере Центра суперкомпьютерных технологий МГУ им. Н.П. Огарёва.

Автор также признателен профессору кафедры физики полупроводников и наноэлектроники Физического факультета Белорусского государственного университета, иностранному члену РАН, доктору физико-математических наук Поклонскому Николаю Александровичу, а также всем соавторам за участие в подготовке публикаций.

Работа выполнена в сотрудничестве с Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва» (ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва») (Саранск, Россия).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования, выбор объектов для изучения, а также сформулированы основные цели и задачи работы.

В первой главе, посвященной литературному обзору, выполнен анализ существующих литературных данных по экспериментальным и теоретическим исследованиям углеродных нанотрубок, а также кратко изложены различные подходы к описанию теории полевой эмиссии из этих наноструктур.

Во второй главе, состоящей из трех параграфов, детально определяются объекты исследования, приводятся и обосновываются используемые методы исследования, а также описываются применяемые аппаратные и программные средства.

В параграфе 2.1 обоснован подход, позволяющий качественно оценить пороговое значение напряженности электрического поля, при котором в торцевых областях углеродных нанотрубок (УНТ) происходит накопление электронов с последующим туннелированием в вакуум. Показано, что в сопряженной системе р-электронов углеродных нанотрубок реализуется in-plane электронное сопряжение, приводящее к формированию молекулярных орбиталей, локализованных на концевых фрагментах нанотрубок. Эти орбитали

обладают ридберговским характером, являются вакантными и представляют собой эмиссионные молекулярные орбитали (ЭМО). Пороговое значение $E_{кр}$ соответствует напряженности электрического поля, при которой ЭМО переходит в область валентной зоны и заполняется электронами. На рисунке 1 приведено схематическое представление механизма полевой эмиссии электронов из УНТ.

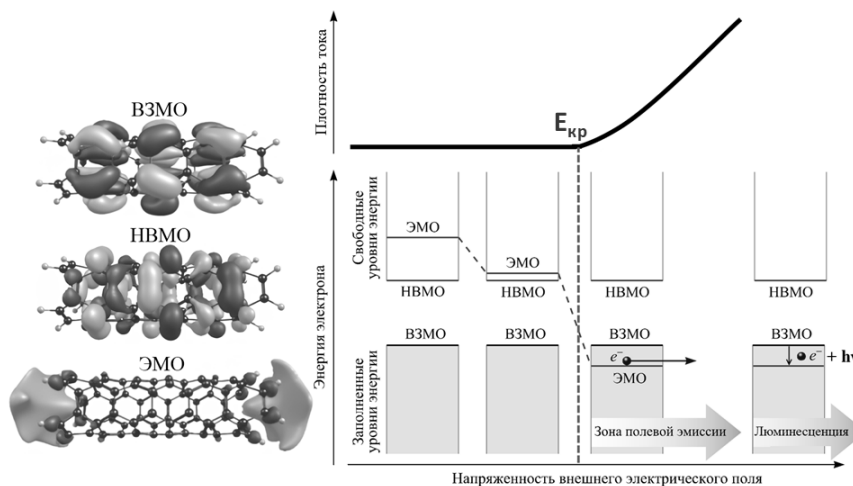


Рисунок 1 – Схематическое представление механизма полевой эмиссии электронов (e^-) из углеродных нанотрубок

В параграфе 2.2 определены объекты исследования, включая модельные ультракороткие нанотрубки различного типа и хиральности.

В параграфе 2.3 приведены методы моделирования и расчетов, а также описание примененных программных и аппаратных средств. Для изучения электронных и эмиссионных свойств наноструктур использован квантово-химический подход в рамках теории функционала плотности (DFT). Выбор гибридного функционала B3LYP и базисного набора 6-31G обеспечил оптимальный баланс между точностью расчетов и их вычислительной эффективностью, что позволило адекватно описать поведение исследуемых систем во внешнем электрическом поле.

В третьей главе подробно представлены результаты проведенных исследований по теме диссертационной работы, краткое содержание которых приведено ниже.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

§ 3.1. Стабильность рассмотренных модельных молекул

Для оценки относительной стабильности рассмотренных ультракоротких нанотрубок была рассчитана энергия атомизации (ϵ_{AT}), отнесенная к одному

атому и для (BN-C) янус-нанотрубок была рассчитана энергия диссоциации ($\epsilon_{\text{дис}}$), наноструктуры на составные (углеродную и бор-нитридную) части отнесенная к количеству связей C–X (X=B, N) разрываемых при диссоциации янус-нанотрубки.

$$\epsilon_{\text{AT}} = \frac{n \cdot \epsilon_{\text{C}} + m \cdot \epsilon_{\text{H}} - \epsilon_{\text{УНТ}}}{n + m}, \quad (1)$$

$$\epsilon_{\text{AT}} = \frac{n \cdot \epsilon_{\text{C}} + x \cdot \epsilon_{\text{A}} + m \cdot \epsilon_{\text{H}} - \epsilon_{\text{МОДУНТ}}}{n + x + m}, \quad (2)$$

$$\epsilon_{\text{AT}} = \frac{x \cdot (\epsilon_{\text{N}} + \epsilon_{\text{B}}) + m \cdot \epsilon_{\text{H}} - \epsilon_{(\text{BN})_x\text{H}_m}}{2x + m}, \quad (3)$$

$$\epsilon_{\text{дис}} = \frac{\epsilon(\text{C}_{\text{пол}}) + \epsilon(\text{BN}_{\text{пол}}) - \epsilon_{\text{C}_n(\text{NB})_x\text{H}_m}}{r}, \quad (4)$$

$$\epsilon_{\text{AT}} = \frac{n \cdot \epsilon_{\text{C}} + m \cdot \epsilon_{\text{H}} - \epsilon_{\text{д-УНТ}}}{n + m}, \quad (5)$$

где ϵ_{AT} – энергия атомизации в расчете на один атом молекулы; ϵ_{C} – энергия атома углерода; ϵ_{H} – энергия атома водорода; ϵ_{A} – энергия гетероатома (ϵ_{N} – атомов азота и ϵ_{B} – бора); n – количество атомов углерода; m – количество атомов водорода; x – количество гетероатомов (атомов азота и бора); $2x$ – суммарное число атомов азота и бора; $\epsilon_{\text{МОДУНТ}}$ – полная энергия молекулы, моделирующей ультракороткую нанотрубку, модифицированную гетероатомами; $\epsilon_{\text{УНТ}}$ – полная энергия соответствующей исходной ультракороткой УНТ; $\epsilon_{(\text{BN})_x\text{H}_m}$ – энергия молекулы, моделирующей ультракороткую бор-нитридную нанотрубку (BN-НТ); $\epsilon_{\text{дис}}$ – энергия необходимая для разложения янус-наноструктуры на две части различного химического состава; $\epsilon(\text{C}_{\text{пол}})$ – энергия углеродной «половины» модельной янус-нанотрубки; $\epsilon(\text{BN}_{\text{пол}})$ – энергия углеродной «половины» модельной янус-нанотрубки; $\epsilon_{\text{C}_n(\text{NB})_x\text{H}_m}$ – энергия молекулы, моделирующей ультракороткую (BN-C) янус-нанотрубку (ЯНТ); r – количество связей C–X (X=B, N) разрываемых при диссоциации янус-нанотрубки; $\epsilon_{\text{д-УНТ}}$ – энергия молекулы, моделирующей ультракороткую углеродную нанотрубку с дефектом.

Рассчитанные величины энергии атомизации и диссоциации для всех рассмотренных нанотрубок положительные, т.е. энергетически более выгодно

существование цилиндрических молекул, чем совокупность индивидуальных атомов.

Отметим следующие:

1. Относительное уменьшение стабильности модифицированных нанотрубок при достижении концентрации гетероатомов порядка 20 % в УНТ составляет приблизительно 5 % (для УНТ модифицированных атомами азота) и около 7 % (для УНТ модифицированных атомами бора). Таким образом, включение в углеродный каркас нанотрубки до 20 % гетероатомов не вызывает больших структурных напряжений каркаса УНТ и делает подобные структуры доступными для получения [17,18]. Гетероатомы могут оказывать влияние на электронные и химические свойства нанотрубок, что позволяет оптимизировать их для конкретных приложений, сохраняя при этом структурную стабильность и функциональность.

2. Относительная стабильность бор-нитридных нанотрубок увеличивается с увеличением их диаметра. Эти результаты можно связать с уменьшением кривизны в цилиндрической молекуле и, соответственно, с увеличением доли π -электронного сопряжения p -электронов, обладающего большим стабилизирующим эффектом. Энергия атомизации бор-нитридных нанотрубок примерно на 13 % меньше аналогичной величины для УНТ, но тем не менее стабильность BN-НТ достаточно высока, о чем свидетельствуют экспериментальные данные [19].

3. Для всех рассмотренных янус-нанотрубок энергия диссоциации $\epsilon_{\text{дис}}$ возрастает с увеличением диаметра нанотрубки. В поперечных ЯНТ хиральности $(n,0)$ величина энергии диссоциации $\epsilon_{\text{дис}}$ существенно больше соответствующей величины для ЯНТ хиральности (n,n) . В продольных ЯНТ зависимость величины энергии диссоциации $\epsilon_{\text{дис}}$ от типа хиральности изменяется на противоположную. В целом относительная стабильность янус-нанотрубок к диссоциации на составные части меньше относительной стабильности углеродных и бор-нитридных нанотрубок к атомизации. Однако, это различие уменьшается с увеличением диаметра нанотрубок.

4. Величины энергий атомизации для бездефектных УНТ выше, чем для УНТ с рассмотренными типом дефектов. Это свидетельствует о большей стабильности нанотрубок с идеальной атомной структурой остова, что соответствует литературным данным [20]. Образование дефекта Стоуна–Уэльса приводит к наименьшему снижению относительной устойчивости модельных углеродных нанотрубок. Увеличение диаметра нанотрубки приводит к незначительному увеличению энергии атомизации, что связано с уменьшением структурной «напряженности» атомного остова УНТ в связи с меньшей кривизной поверхности (УНТ).

5. Для вакансий можно отметить, что, в целом, с ростом величины суммарной доли ($S_{\text{ДЕФ}}$) площади поверхности нанотрубок, на которой локализованы дефекты, наблюдается уменьшение энергии атомизации. Однако энергия атомизации нанотрубок с дефектом V2 (дивакансия) незначительно превышает энергию атомизации нанотрубок с дефектом V1 (моновакансия), несмотря на то, что $S_{\text{ДЕФ}}(V2) > S_{\text{ДЕФ}}(V1)$. Это можно объяснить тем, что при образовании двойной вакансии область дефекта не содержит валентно-ненасыщенных атомов углерода, что приводит к увеличению стабильности такой молекулы.

Увеличение числа дефектов в структуре УНТ закономерно приводит к некоторому уменьшению относительной стабильности модельных нанотрубок, которое составляет примерно 2,6 % для 3V1 (три сопряженно расположенных одиночных вакансий) независимо от типа хиральности УНТ и ее диаметра.

§ 3.2. Электронные свойства рассмотренных модельных молекул

Была рассчитана величина энергетической щели $\Delta\epsilon$, которая соответствует разности между энергиями нижней вакантной (НВМО) и верхней занятой молекулярных орбиталей (ВЗМО), определяющих распределение электронной плотности по каркасу нанотрубки:

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{\text{НВМО}} - \epsilon_{\text{ВЗМО}}, \quad (6)$$

где $\epsilon_{\text{НВМО}}$ – энергия нижней вакантной для электронов молекулярной орбитали, $\epsilon_{\text{ВЗМО}}$ – энергия верхней занятой электронами молекулярной орбитали.

Визуально результаты представлены на рисунках 2-5.

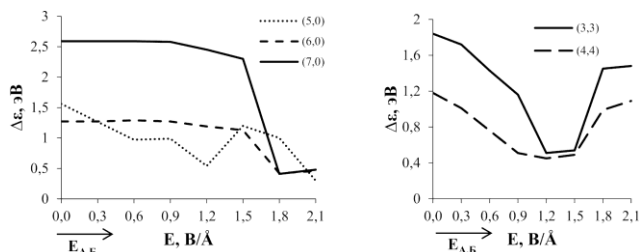


Рисунок 2 – Зависимости величины энергетической щели $\Delta\epsilon$ от напряженности внешнего постоянного электрического поля вдоль углеродной нанотрубки

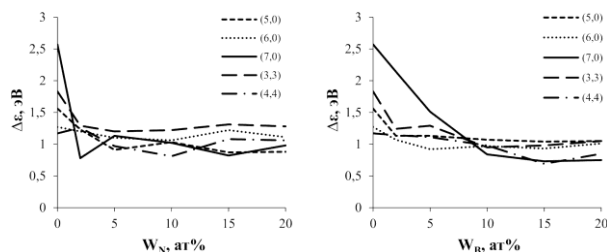


Рисунок 3 – Зависимость величины $\Delta\epsilon$ углеродных нанотрубок, модифицированных атомами азота / бора от концентрации гетероатомов в каркасе УНТ

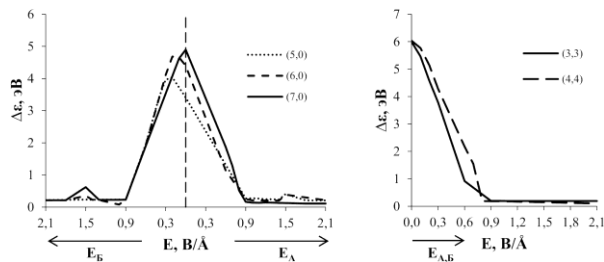


Рисунок 4 – Зависимости величины энергетической щели $\Delta\epsilon$ от напряженности внешнего постоянного электрического поля вдоль BN-нанотрубок

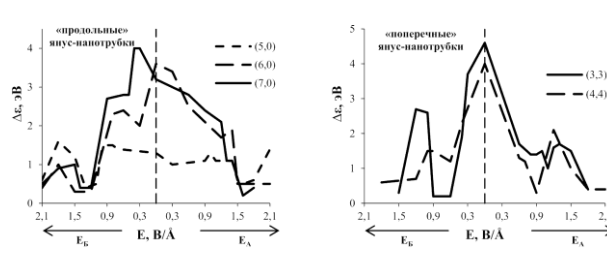


Рисунок 5 – Типичные величины энергетической щели $\Delta\epsilon$ от напряженности внешнего постоянного электрического поля вдоль янус-нанотрубок

Отметим следующие:

1. В углеродных нанотрубках, модифицированных атомами азота / бора, наиболее заметное уменьшение («сжатие» энергетической щели) $\Delta\epsilon$ наблюдается при введении двух гетероатомов в каркас УНТ. Модификация нанотрубок атомами бора приводит к большему уменьшению величины энергетической щели $\Delta\epsilon$, чем модификация нанотрубок атомами азота. Полученный результат находит экспериментальное подтверждение: модификация полупроводниковых нанотрубок атомами бора приводит к значительному уменьшению запрещенной зоны [21,22], в то время как замещение атомов углерода на атомы азота в УНТ не столь существенно изменяет величину $\Delta\epsilon$ [23,24].

2. Независимо от длины BN-НТ и направления вектора напряженности электрического поля E наблюдается «сжатие» энергетической щели $\Delta\epsilon$. Величина $\Delta\epsilon$ после «сжатия» для УНТ примерно в 2 раза больше, чем в BN-НТ. Данное различие обуславливается тем, что в отличие от углеродных нанотрубок бор-нитридные нанотрубки представляют собой системы взаимодействующих электрических диполей (химических связей B–N). Полученные результаты

соответствуют экспериментальным и расчетным данным, полученным в ряде исследований [25,26].

3. В рассмотренных янус-нанотрубках наблюдается явление «сжатия» энергетической щели под действием постоянного электрического поля, как и в УНТ и BN-НТ [27]. Однако определить интервалы, при которых величина $\Delta\epsilon$ стабилизируется, не представляется возможным, поскольку линейная протяженность углеродных и бор-нитридных подсистем ЯНТ составляет лишь три взаимодействующие циклические цепочки атомов. Тем не менее, полученные результаты позволяют сделать вывод, что исследуемые ЯНТ должны демонстрировать эмиссионные свойства, сравнимые с углеродными и бор-нитридными нанотрубками.

4. В УНТ со структурными дефектами также происходит «сжатие» энергетической щели под действием электрического поля. Однако, в случае УНТ с дефектами величина энергетической щели $\Delta\epsilon$ «сжимается» в поле в меньшей степени, по сравнению с бездефектными нанотрубками соответствующей хиральности. Учитывая, что величина энергетической щели обуславливает появление автоэмиссии электронов [16], можно заметить, что существование дефектов должно ухудшать эмиссионные свойства УНТ. Электрическое поле, направленное параллельно оси углеродной нанотрубки с дефектами-вакансиями, оказывает большее влияние на сопряженную систему p-электронов нанотрубки, чем электрическое поле силовые линии, которого направлены перпендикулярно оси УНТ. Следствием этого является отклик величины $\Delta\epsilon$ на величину напряженности постоянного электрического поля.

§ 3.3. Эмиссионные свойства рассмотренных модельных молекул

Расчеты электронной структуры модельных нанотрубок показали, что в энергетическом спектре всех рассмотренных наноструктур существуют вакантные эмиссионные молекулярные орбитали (ЭМО), которые характеризуются преимущественной локализацией электронной плотности в торцевых областях модельных макромолекул [16,27,28] даже в отсутствие внешнего электрического поля.

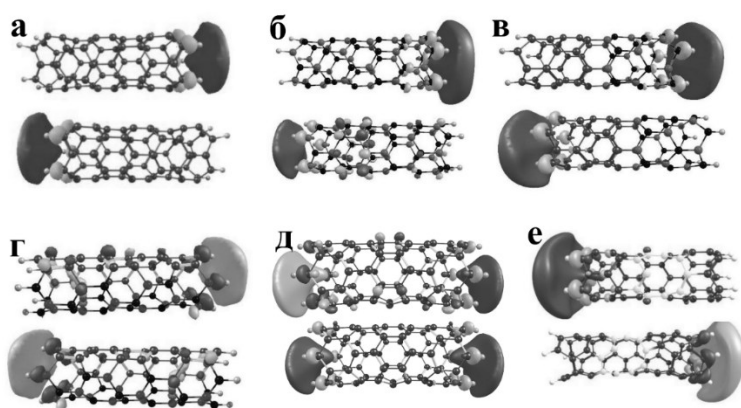


Рисунок 6 – Распределение электронной плотности ЭМО на атомах в молекулах: а – УНТ; б – BN-НТ; в – (BN-C) «поперечные» ЯНТ; г – (BN-C) «продольные» ЯНТ; УНТ с дефектами в поверхности: д – дефект Стоуна–Уэльса и е – дефект-вакансия

Так, в постоянном электрическом поле энергия одной из эмиссионных орбиталей ($\epsilon_{\text{ЭМО1}}$) уменьшается, и при некотором значении напряженности поля ($E=E_{\text{кр1}}$) величина энергии ЭМО достигает величины энергии НВМО, а затем, при $E=E_{\text{кр2}}$ – величины энергии ВЗМО. Переход ЭМО в валентную зону сопровождается заполнением эмиссионного состояния электронами, что обеспечивает физические условия для полевой эмиссии электронов из нанотрубки. Энергия другой эмиссионной орбитали ($\epsilon_{\text{ЭМО2}}$) при увеличении напряженности электрического поля значительно увеличивается и не представляет интереса при описании эмиссионных свойств УНТ. Энергии граничных орбиталей ($\epsilon_{\text{ВЗМО}}$ и $\epsilon_{\text{НВМО}}$) в приложенном электрическом поле изменяются в меньшей степени. Типичный вид зависимости представлен на рисунке 7.

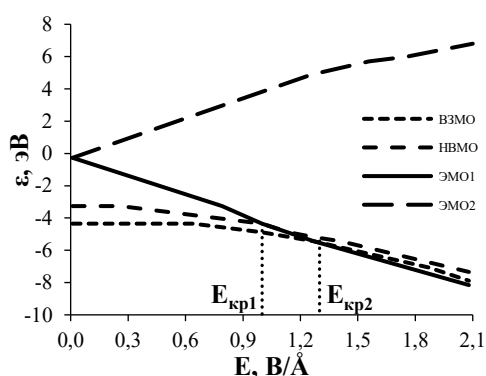


Рисунок 7 – Типичная зависимость энергий граничных и эмиссионных молекулярных орбиталей нанотрубок от величины напряженности E постоянного электрического поля

При исследовании энергетического спектра УНТ с дефектами-вакансия обнаружены заполненные электронами молекулярные орбитали с локализацией электронной плотности в области дефекта (ДМО), причем эти орбитали располагаются в валентной зоне УНТ. Данные ДМО локализуются на атомах углеродных циклов дефекта, состоящих из 9 и более атомов углерода (см.

рисунк 8). Роль локализованных электронных состояний в полевой эмиссии электронов отмечалась ранее в следующих работах [29–32].

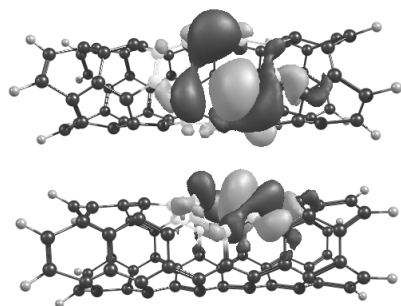


Рисунок 8 – Распределение электронной плотности ДМО на атомах модельной УНТ (3,3) с дефектом V1

В изученном интервале напряженностей E электрического поля ДМО является занятой электронами (см. рисунок 9). Таким образом, существование ДМО обеспечивает появление эмиссионного тока в УНТ с дефектами-вакансиями в поверхности нанотрубки практически при любой величине напряженности приложенного электрического поля. Этот результат объясняет регистрируемые малые значения эмиссионного тока при малых значениях величины E в УНТ [33]. Кроме того, наличие ДМО не исключает возможности их участия в термоэлектронной эмиссии из областей дефектов УНТ.

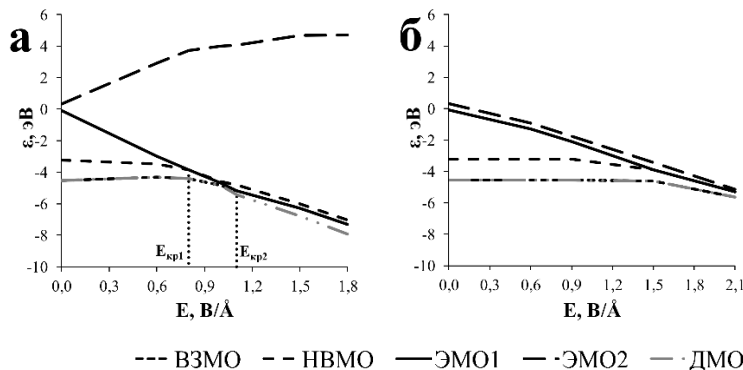


Рисунок 9 – Зависимость энергий ВЗМО, НВМО, ЭМО и ДМО от напряженности E приложенного постоянного электрического поля, направленного вдоль (а) и перпендикулярно (б) цилиндрической оси УНТ

Учитывая, что ДМО в энергетическом спектре УНТ всегда располагаются очень близко к граничным орбиталям или являются граничными МО, полученные результаты позволяют интерпретировать повышенную химическую активность дефектов поверхности УНТ, связанную с переносом электронов, как внутримолекулярную полевую эмиссию.

Сравнивая величины критических напряженностей $E_{кр2}$ модельных нанотрубок. Получаем следующие результаты:

1. Эмиссионные свойства бор-нитридных нанотрубок, исследуемые в данной работе, превосходят эмиссионные свойства углеродных нанотрубок [34].

Этот результат проявляется благодаря большому «сжатию» энергетической щели, что, как отмечено в [35], влияет на пороговое значение проявления холодной полевой эмиссии электронов.

2. Сравнение эмиссионных свойств углеродных бездефектных и дефектных, бор-нитридных и янус-нанотрубок различного строения показывает, что наилучшими свойствами обладают «поперечные» янус-нанотрубки типа 1 в электрическом поле, когда эмитирующим фрагментом нанотрубки является углеродный фрагмент. Тем самым, установление предполагаемых результатов является обоснованной теоретической основой для формирования практических рекомендаций по совершенствованию получения катодных материалов из УНТ, важнейшим современным материалом для электровакуумных приборов различного назначения.

ВЫВОДЫ

1. В цилиндрических сопряженных молекулах (нанотрубках) под действием in-plane электронного сопряжения формируется специфическая система молекулярных орбиталей, содержащая вакантные орбитали ридберговского характера с локализацией электронной плотности в торцевых областях, которые при заполнении их электронами обеспечивают физические условия для полевой эмиссии.

2. Разработан метод качественной оценки порогового значения полевой эмиссии в цилиндрических сопряженных молекулах, обеспечивающий точность анализа и подтвержденный на нанотрубках различного состава и структуры.

3. Выявлено влияние электрического поля на энергетический спектр нанотрубок, приводящее к «сжатию» энергетической щели и переходу эмиссионных молекулярных орбиталей в валентную зону, что создает условия для туннелирования электронов.

4. Определено влияние замещения атомов углерода на гетероатомы (азот, бор) на эмиссионные свойства нанотрубок, при котором азот снижает пороговое значение напряжения появления эмиссии, а бор его повышает; наилучшие характеристики показали янус-нанотрубки.

5. Методами квантово-химического моделирования показано, что вакансии могут служить активными центрами эмиссии, при этом их небольшие концентрации (до 5 %) не оказывают существенного влияния на эмиссионные свойства нанотрубок.

6. Полученные результаты создают теоретическую основу для разработки катодных материалов на основе нанотрубок, применимых в электровакуумных приборах и устройствах наноэлектроники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kosakovskaya Z.Ya. et al. Peculiarities of charge transfer under cold field emission from carbon nanotubes cathodes // *Journal of Radio Electronics*. 2022. Vol. 12. P. 8.
2. Gupta N., Gupta S.M., Sharma S.K. Carbon nanotubes: synthesis, properties and engineering applications // *Carbon Letters*. 2019. Vol. 29, № 5. P. 419–447.
3. Liu L. et al. Aligned, high-density semiconducting carbon nanotube arrays for high-performance electronics // *Science* (1979). 2020. Vol. 368, № 6493. P. 850–856.
4. Zhao M. et al. DNA-directed nanofabrication of high-performance carbon nanotube field-effect transistors // *Science* (1979). 2020. Vol. 368, № 6493. P. 878–881.
5. Franklin A.D., Hersam M.C., Wong H.-S.P. Carbon nanotube transistors: Making electronics from molecules // *Science* (1979). 2022. Vol. 378, № 6621. P. 726–732.
6. Sun W. et al. Precise pitch-scaling of carbon nanotube arrays within three-dimensional DNA nanotrenches // *Science* (1979). 2020. Vol. 368, № 6493. P. 874–877.
7. Wei G. Emission property of carbon nanotube with defects // *Appl Phys Lett*. 2006. Vol. 89, № 14. P. 143111.
8. Hazra K.S., Koratkar N.A., Misra D.S. Improved field emission from multiwall carbon nanotubes with nano-size defects produced by ultra-low energy ion bombardment // *Carbon N Y*. 2011. Vol. 49, № 14. P. 4760–4766.
9. Deng J.-H. et al. Irradiation Damage Determined Field Emission of Ion Irradiated Carbon Nanotubes // *ACS Appl Mater Interfaces*. 2014. Vol. 6, № 7. P. 5137–5143.
10. Sharma H. et al. Impact of ion induced changes on field emission in multi-walled carbon nanotubes // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2023. Vol. 34, № 14. P. 1152.
11. Chen G. et al. Improved field emission stability of thin multiwalled carbon nanotube emitters // *Nanotechnology*. 2010. Vol. 21, № 1. P. 015704.
12. Kyung S.-J. et al. Improvement of electron field emission from carbon nanotubes by Ar neutral beam treatment // *Carbon N Y*. 2008. Vol. 46, № 10. P. 1316–1321.
13. Tomilin O.B. et al. Emission properties of boron and nitrogen doped ultrashort carbon nanotubes // *Appl Surf Sci*. 2024. Vol. 669. P. 160433.
14. Granovsky A.A. Firefly version 8 [Electronic resource]. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.

15. Schmidt M.W. et al. General atomic and molecular electronic structure system // *J Comput Chem*. 1993. Vol. 14, № 11. P. 1347–1363.
16. Томилин О.Б., Родионова Е.В., Родин Е.А. Механизм полевой эмиссии электронов в одностенных углеродных нанотрубках // *Журнал физической химии*. 2020. Т. 94, № 8. С. 1242–1247.
17. Gracia J., Kroll P. First principles study of C₃N₄ carbon nitride nanotubes // *J Mater Chem*. 2009. Vol. 19, № 19. P. 3020.
18. Usachov D. et al. Nitrogen-Doped Graphene: Efficient Growth, Structure, and Electronic Properties // *Nano Lett*. 2011. Vol. 11, № 12. P. 5401–5407.
19. Smith M.W. et al. Very long single- and few-walled boron nitride nanotubes via the pressurized vapor/condenser method // *Nanotechnology*. 2009. Vol. 20, № 50. P. 505604.
20. Lu Q., Bhattacharya B. Effect of randomly occurring Stone–Wales defects on mechanical properties of carbon nanotubes using atomistic simulation // *Nanotechnology*. 2005. Vol. 16, № 4. P. 555–566.
21. Sawant S.V. et al. Boron doped carbon nanotubes: Synthesis, characterization and emerging applications – A review // *Chemical Engineering Journal*. 2022. Vol. 427. P. 131616.
22. Chiang W.-H. et al. Controllable boron doping of carbon nanotubes with tunable dopant functionalities: an effective strategy toward carbon materials with enhanced electrical properties // *RSC Adv*. 2015. Vol. 5, № 118. P. 97579–97588.
23. Muz Ī., Kurban M. A comprehensive study on electronic structure and optical properties of carbon nanotubes with doped B, Al, Ga, Si, Ge, N, P and As and different diameters // *J Alloys Compd*. 2019. Vol. 802. P. 25–35.
24. Jamshidi M. et al. First principles study of a heavily nitrogen-doped (10,0) carbon nanotube // *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct*. 2018. Vol. 103. P. 201–207.
25. Ishigami M. et al. Observation of the Giant Stark Effect in Boron-Nitride Nanotubes // *Phys Rev Lett*. 2005. Vol. 94, № 5. P. 056804.
26. Zheng F. et al. Structural characterizations and electronic properties of boron nitride nanotube crystalline bundles // *J Chem Phys*. 2005. Vol. 123, № 12. P. 124716.
27. Томилин О.Б. и др. Зависимость энергии эмиссионных молекулярных орбиталей в коротких открытых углеродных нанотрубках от электрического поля // *Физика твердого тела*. 2022. Т. 64, № 3. С. 359–364.
28. Томилин О.Б. и др. Закономерности сопряжения p-электронов в цилиндрических углеродных молекулах // *Журнал физической химии*. 2022. Т. 96, № 7. С. 1048–1055.
29. Carroll D.L. et al. Electronic Structure and Localized States at Carbon Nanotube Tips // *Phys Rev Lett*. 1997. Vol. 78, № 14. P. 2811–2814.
30. Zhou G., Duan W. Atomic-vacancy effects on field electron emission of carbon nanotubes: A first-principles study // *Chem Phys Lett*. 2006. Vol. 423, № 1–3. P. 229–233.
31. Zhou G., Duan W., Gu B. Single electron emission from the closed-tips of single-walled carbon nanotubes // *J Chem Phys*. 2004. Vol. 121, № 24. P. 12600–12605.
32. Fransen M.J., van Rooy Th.L., Kruit P. Field emission energy distributions from individual multiwalled carbon nanotubes // *Appl Surf Sci*. 1999. Vol. 146, № 1–4. P. 312–327.

33. Yang X.H., Ma H.I., Zeng F.G. Observation of field emission from carbon nanoparticles film coating on top of vertically aligned carbon nanotubes on silicon substrate // *Vacuum*. 2019. Vol. 167. P. 113–117.

34. Томилин О.Б., Родионова Е.В., Родин Е.А. Исследование устойчивости модели полевой эмиссии электронов из углеродных нанотрубок к изменению их геометрических параметров // *Журнал физической химии*. 2021. Т. 95, № 9. С. 1396–1398.

35. Mañanes A. et al. Half-metallic finite zigzag single-walled carbon nanotubes from first principles // *Phys Rev B*. 2008. Vol. 78, № 3. P. 035432.

СПИСОК РАБОТ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Статьи:

1. Emission properties of boron and nitrogen doped ultrashort carbon nanotubes / O.B. Tomilin, E.V. Rodionova, **E.A. Rodin**, A.V. Knyazev // *Applied Surface Science*. – 2024. – Vol. 669. – P. 160433.

2. Квантово-химический расчет порога полевой эмиссии электронов из коротких бор-нитридных нанотрубок / О.Б. Томилин, Е.В. Родионова, **Е.А. Родин**, Н.А. Поклонский, А.В. Князев // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2024. – Т. 91, № 5. – С. 697-706 (Quantum chemical calculation of the field electron emission threshold from short boron-nitride nanotubes / O.B. Tomilin, E.V. Rodionova, **E.A. Rodin**, N.A. Poklonski, A.V. Knyazev // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 2024. – Vol. 91, No. 5. – P. 1032-1041).

3. Зависимость энергии эмиссионных молекулярных орбиталей в коротких открытых углеродных нанотрубках от электрического поля / О.Б. Томилин, Е.В. Родионова, **Е.А. Родин**, Н.А. Поклонский, И.И. Аникеев, С.В. Раткевич // *Физика твердого тела*. – 2022. – Т. 64, № 3. – С. 359-364 (Dependence of the energy of emission molecular orbitals in short open carbon nanotubes on the electric field / O.B. Tomilin, E.V. Rodionova, **E.A. Rodin**, N.A. Poklonski, I.I. Anikeev, S.V. Ratkevich // *Physics of the Solid State*. – 2022. – Vol. 64, No. 3. – P. 359).

4. Томилин, О.Б. Исследование устойчивости модели полевой эмиссии электронов из углеродных нанотрубок к изменению их геометрических параметров / О.Б. Томилин, Е.В. Родионова, **Е.А. Родин** // *Журнал физической химии*. – 2021. – Т. 95, № 9. – С. 1396-1398 (Tomilin, O.B. Studying the Resistance of the Model of Field Emission of Electrons from Carbon Nanotubes to a Change in Their Geometric Parameters / O.B. Tomilin, E.V. Rodionova, **E.A. Rodin** // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2021. – Vol. 95, No. 9. – P. 1883-1885).

5. Томилин, О.Б. Механизм полевой эмиссии электронов в одностенных углеродных нанотрубках / О.Б. Томилин, Е.В. Родионова, **Е.А. Родин** // *Журнал физической химии*. – 2020. – Т. 94, № 8. – С. 1242-1247 (Tomilin, O.B. Mechanism of the Field Emission of Electrons in Single-Walled Carbon Nanotubes / O.B. Tomilin,

E.V. Rodionova, **E.A. Rodin** // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2020. – Vol. 94, No. 8. – P. 1657-1662).

6. The effect of carbon nanotube modifications on their emission properties / O.B. Tomilin, E.V. Rodionova, **E.A. Rodin**, M.D. Poroshina, A.S. Frolov // Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2020. – Vol. 28, No. 2. – P. 123-128.

7. Simulations of emission properties of carbon nanobelts / O.B. Tomilin, E.V. Rodionova, **E.A. Rodin**, V.I. Soldatova, T.S. Koscheeva // Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2020. – Vol. 28, No. 2. – P. 129-134.

8. Influence of admixture atom chemisorption on properties of p-electron conjugated system of open carbon nanotubes / O.B. Tomilin, E.V. Rodionova, **E.A. Rodin**, E.E. Muryumin // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. – 2018. – Vol. 9, No. 1. – P. 70-72.

Тезисы докладов научных конференций:

1. Определение энергии образования дефектов атомного остова ультракоротких углеродных нанотрубок / Д.О. Соваренко, О.Б. Томилин, Е.В. Родионова, **Е.А. Родин** // Достижения молодых ученых: химические науки : Сборник тезисов X Всероссийской молодежной конференции, Уфа, 22–23 мая 2025 года. – Уфа: Уфимский университет науки и технологий, 2025. – С. 313-314.

2. Электронные и эмиссионные свойства янус-нанотрубок / О.Б. Томилин, Е.В. Родионова, **Е.А. Родин**, А.В. Князев, А.Ю. Мякишев, Е.В. Киселев // XXVII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) : тезисы докладов, Нижний Новгород, 16–18 апреля 2024 года. – Нижний Новгород: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», 2024. – С. 475.

3. Квантово-химическое моделирование устойчивости борнитридных наноколец в постоянном электрическом поле / О.Б. Томилин, Е.В. Родионова, **Е.А. Родин**, А.Ю. Мякишев, А.В. Князев // XXVII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) : тезисы докладов, Нижний Новгород, 16–18 апреля 2024 года. – Нижний Новгород: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», 2024. – С. 480.

4. Распределение эффективных зарядов на атомах бор-нитридных нанотрубок (5,0) и (3,3) в постоянном электрическом поле / О.Б. Томилин, Е.В. Родионова, **Е.А. Родин**, Е.А. Голякова // Достижения молодых ученых: химические науки : Сборник тезисов IX Всероссийской молодежной конференции, Уфа, 23–24 мая 2024 года. – Уфа: Уфимский университет науки и технологий, 2024. – С. 185-186.

5. Электронные и эмиссионные свойства дефектных одностенных открытых углеродных нанотрубок / А.Ю. Мякишев, Е.В. Родионова, **Е.А. Родин**, О.Б. Томилин // Достижения молодых ученых: химические науки : Сборник тезисов IX Всероссийской

молодежной конференции, Уфа, 23–24 мая 2024 года. – Уфа: Уфимский университет науки и технологий, 2024. – С. 212-213.

6. Янус нанотрубки хиральности (5,0) и (3,3) состава $(\text{BN})_x\text{C}_{2x}$ и их эмиссионные свойства / О.Б. Томилин, Е.В. Родионова, **Е.А. Родин**, Е.А. Киселева // Достижения молодых ученых: химические науки : Сборник тезисов IX Всероссийской молодежной конференции, Уфа, 23–24 мая 2024 года. – Уфа: Уфимский университет науки и технологий, 2024. – С. 230.

7. Квантово-химическое моделирование электронных и эмиссионных свойств углеродных наноколец полиаценового типа / О.Б. Томилин, Е.В. Родионова, **Е.А. Родин**, А.В. Князев // XXVI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) : тезисы докладов, Нижний Новгород, 18–20 апреля 2023 года. – Нижний Новгород: Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 2023. – С. 385.

8. Родионова Е.В. Эмиссионные свойства наноколец / Е.В. Родионова, **Е.А. Родин**, О.Б. Томилин, А.Ю. Мякишев // V Международная научно-практическая конференция «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение» (GRS–2023). Тамбов, Россия 12–13 октября, 2023. – С. 176-180.

9. Стабильность и эмиссионные свойства $\text{C}_x(\text{BN})_y$ -наноколец / О.Б. Томилин, Е.В. Родионова, **Е.А. Родин**, А.Ю. Мякишев // ЛП ОГАРЁВСКИЕ ЧТЕНИЯ: Часть 2 ЕСТЕСТВЕННЫЕ НАУКИ. Саранск, Россия 6–10 декабря, 2023. – С. 121-127.

10. Стабильность и эмиссионные свойства янус-нанотрубок (5,0) и (3,3) / О.Б. Томилин, Е.В. Родионова, **Е.А. Родин**, Е.В. Киселев // ЛП ОГАРЁВСКИЕ ЧТЕНИЯ: Часть 2 ЕСТЕСТВЕННЫЕ НАУКИ. Саранск, Россия 6–10 декабря, 2023. – С. 127-133.

11. Моделирование углеродных наноколец полиаценового типа, модифицированных атомами азота и исследование эмиссионных свойств / О.Б. Томилин, А.В. Князев, Е.В. Родионова, **Е.А. Родин**, В.Ф. Адиллов // XXV Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) : Тезисы докладов, Нижний Новгород, 19–21 апреля 2022 года. – Нижний Новгород: Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 2022. – С. 256.

12. Влияние адсорбированных примесей на эмиссионные свойства углеродных одностенных нанотрубок / О.Б. Томилин, **Е.А. Родин**, А.В. Князев, Е.В. Родионова // International conference «Materials science of the future: research, development, scientific training (MSF'2022)». Nizhny Novgorod, Lobachevsky University, 5-7 April, 2022. – С. 144.

13. Томилин, О.Б. Влияние допирования углеродных нанотрубок (n,0) атомами азота на их эмиссионные свойства / О.Б. Томилин, Е.В. Родионова, **Е.А. Родин** // Материалы и структуры современной электроники : материалы X Международной научной конференции, Минск, 12–14 октября 2022 года. – Минск: Белорусский государственный университет, 2022. – С. 550-555.

14. Томилин, О.Б. Эмиссионные свойства одностенных углеродных нанотрубок (5,0) и (3,3), содержащих дефекты / О.Б. Томилин, Е.В. Родионова, **Е.А. Родин** // XII Международная научная конференция «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах» (ФНСКС-2022). Минск, Беларусь 21–23 сентября, 2022. – С. 251-255.

15. Влияние направления вектора напряженности постоянного электрического поля на изменение эмиссионных свойств углеродных нанотрубок / О.Б. Томилин, Е.В. Родионова, Е.Е. Матросова, **Е.А. Родин**, А.В. Князев, В.А. Карпунина // XXIV Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). Нижний Новгород, Россия 20-22 апреля, 2021. – С. 202.

16. Электронные и эмиссионные свойства наноколец состава $C_x(BN)_y$ / О.Б. Томилин, Е.В. Родионова, **Е.А. Родин**, А.В. Князев, А.Ю. Мякишев, В.И. Солдатова // XXIV Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). Нижний Новгород, Россия 20-22 апреля, 2021. – С. 205.

17. Evaluation of the in-plane electronic conjugation in carbon nanobelts / О.В. Tomilin, E.V. Rodionova, **E.A. Rodin**, V.I. Soldatova // ACNS'2021. 15th International Conference Advanced Carbon NanoStructures. Saint-Petersburg, Russia June 28 – July 2, 2021. – P. 88.

18. Influence of the p-electrons concentration in carbon nanobelts on their emission properties / О.В. Tomilin, E.V. Rodionova, **E.A. Rodin**, V.F. Adilov // ACNS'2021. 15th International Conference Advanced Carbon NanoStructures. Saint-Petersburg, Russia June 28 – July 2, 2021. – P. 100.

19. Emission properties of $C_x(BN)_y$ nanobelts / О.В. Tomilin, E.V. Rodionova, **E.A. Rodin**, A.Y. Myakishev // ACNS'2021. 15th International Conference Advanced Carbon NanoStructures. Saint-Petersburg, Russia June 28 – July 2, 2021. – P. 108.

20. Томилин, О.Б. Распределение эффективных зарядов на атомах в углеродных нанотрубках в постоянном электрическом поле / О.Б. Томилин, Е.В. Родионова, **Е.А. Родин** // XXIII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). Нижний Новгород, Россия 21-23 апреля, 2020. – С. 389.

21. Возможность упорядочения массивов углеродных нанотрубок действием постоянного электрического поля / О.Б. Томилин, Е.В. Родионова, **Е.А. Родин**, Е.Е. Матросова, В.А. Карпунина // XXIII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). Нижний Новгород, Россия 21-23 апреля, 2020. – С. 390.

22. Перераспределение электронов по углеродной нанотрубке во внешнем постоянном электрическом поле / О.Б. Томилин, Н.А. Поклонский, Е.В. Родионова, **Е.А. Родин**, И.И. Аникеев, В.А. Кушнеров, А.С. Читалов // Материалы и структуры современной электроники : Материалы IX Международной научной конференции, Минск, 14–16 октября 2020 года / Редколлегия: В.Б. Оджаев (гл. ред.) [и др.]. – Минск: Белорусский государственный университет, 2020. – С. 406-410.

23. The influence of the carbon nanotubes orientation in an electric field on their emission properties / О.В. Tomilin, E.V. Rodionova, **E.A. Rodin**, V.A. Karpunina //

International conference «Materials science of the future: research, development, scientific training (MSF'2020)». Nizhny Novgorod, Lobachevsky University, 17-18 November, 2020. – P. 57.

24. Emission properties of carbon nanobelts / O.B. Tomilin, E.V. Rodionova, **E.A. Rodin**, V.I. Soldatova // ACNS'2019. 14th International Conference Advanced Carbon NanoStructures. Saint-Petersburg, Russia July 1-5, 2019. – P. 174.

25. Tomilin, O.B. Emission properties of carbon nanotubes / O.B. Tomilin, E.V. Rodionova, **E.A. Rodin** // ACNS'2019. 14th International Conference Advanced Carbon NanoStructures. Saint-Petersburg, Russia July 1-5, 2019. – P. 288.

26. Сопряжение p-электронов как физическая основа, обеспечивающая полевою эмиссию электронов в углеродных нанотрубках / О.Б. Томилин, Е.В. Родионова, **Е.А. Родин**, Е.Е. Мурюмин // XXII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). Нижний Новгород, Россия 23-25 апреля, 2019. – С. 24.

27. Field electron emission from closed carbon nanotubes / O.B. Tomilin, Yu.N. Altushkina, E.V. Rodionova, **E.A. Rodin**, E.E. Muryumin // IWSN 2018, the 7th International School for Young Researchers will address. Rostov-on-Don, Russia October 23-26, 2018. – P. 16.

28. Field electron emission from open carbon nanotubes / O.B. Tomilin, E.V. Rodionova, **E.A. Rodin**, E.E. Muryumin // ACNS'2017. 13th International Conference Advanced Carbon NanoStructures. Saint-Petersburg, Russia July 3-7, 2017. – P. 115.

29. Properties of p-electron conjugated system in closed carbon nanotubes / O.B. Tomilin, E.V. Rodionova, E.E. Muryumin, **E.A. Rodin** // ACNS'2017. 13th International Conference Advanced Carbon NanoStructures. Saint-Petersburg, Russia July 3-7, 2017. – P. 253.

30. Influence of admixture atom chemisorption on properties of p-electron conjugated system of open carbon nanotubes / O.B. Tomilin, E.V. Rodionova, **E.A. Rodin**, E.E. Muryumin // ACNS'2017. 13th International Conference Advanced Carbon NanoStructures. Saint-Petersburg, Russia July 3-7, 2017. – P. 254.

31. Механизм полевой эмиссии электронов в углеродных нанотрубках / О.Б. Томилин, Е.Е. Мурюмин, Е.В. Родионова, **Е.А. Родин** // Наноструктурные материалы – 2016: Беларусь – Россия – Украина : НАНО–2016 : материалы V Междунар. науч. конф., Минск, 22–25 ноября 2016 г. / ред. совет : П. А. Витязь (пред.) [и др.]. – Минск : Беларуская навука, 2016. – С. 400-402.

32. Полевая эмиссия электронов в борнитридных нанотрубках / О.Б. Томилин, Е.В. Родионова, **Е.А. Родин**, Е.Е. Мурюмин // Наноструктурные материалы – 2016: Беларусь – Россия – Украина : НАНО–2016 : материалы V Междунар. науч. конф., Минск, 22–25 ноября 2016 г. / ред. совет : П. А. Витязь (пред.) [и др.]. – Минск : Беларуская навука, 2016. – С. 397-400.