

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского»
(ННГУ)

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
заведующий кафедрой аналитической
и медицинской химии химического факультета
ННГУ им. Н.И. Лобачевского
Князев Александр Владимирович

Нижегород – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБАЗНАЧЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
§ 1.1 Дефекты атомной структуры углеродных нанотрубок.....	13
1.1.1 Структурные дефекты (дефекты Стоуна–Уэльса и дефекты-вакансия)	14
1.1.2 sp^3 -дефекты	16
1.1.3 Дефекты внедрения.....	17
1.1.3.1 Допирование поверхности углеродных нанотрубок гетероатомами	18
1.1.3.2 Бор-нитридные нанотрубки	20
1.1.3.3 Янус-нанотрубки.....	22
§ 1.2 Теория полевой эмиссии из углеродных нанотрубок	23
Выводы по главе 1.....	26
Глава 2. МОДЕЛИ И МЕТОДЫ	28
§ 2.1 Механизм полевой эмиссии электронов в цилиндрических сопряженных молекулярных системах.....	28
§ 2.2 Объекты исследования	32
2.2.1 Стохастическая модификация каркаса углеродных нанотрубок атомами бора и азота	33
2.2.2 Бор-нитридные нанотрубки	34
2.2.3 (BN-C) янус-нанотрубки	34
2.2.4 Углеродные нанотрубки со структурными дефектами поверхности	35
§ 2.3 Оптимизация геометрии и расчеты энергетических характеристик ..	40
Выводы по главе 2.....	43
Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	44
§ 3.1 Стабильность рассмотренных модельных молекул	44

3.1.1	Стабильность модельных углеродных нанотрубок, модифицированные гетероатомами	44
3.1.2	Стабильность модельных бор-нитридных нанотрубок	46
3.1.3	Стабильность модельных ультракоротких (BN-C) янус-нанотрубок	47
3.1.4	Стабильность модельных ультракоротких углеродных нанотрубок с дефектами поверхности.....	48
3.1.4.1	Энергия образования дефектов	50
§ 3.2	Электронные свойства рассмотренных модельных молекул	56
3.2.1	Электронные свойства углеродных нанотрубок, модифицированные гетероатомами	57
3.2.2	Электронные свойства модельных бор-нитридных нанотрубок ...	58
3.2.3	Электронные свойства ультракоротких (BN-C) янус-нанотрубок .	60
3.2.4	Электронные свойства модельных углеродных нанотрубок со структурными дефектами поверхности	62
§ 3.3	Эмиссионные свойства рассмотренных модельных молекул	63
3.3.1	Эмиссионные свойства углеродных нанотрубок, модифицированные гетероатомами	65
3.3.2	Эмиссионные свойства модельных бор-нитридных нанотрубок ...	70
3.3.3	Эмиссионные свойства ультракоротких (BN-C) янус-нанотрубок	73
3.3.4	Эмиссионные свойства ультракоротких углеродных нанотрубок со структурными дефектами поверхности	75
3.3.4.1	Эмиссионные свойства нанотрубок с дефектами Стоуна–Уэльса	76
3.3.4.2	Эмиссионные свойства нанотрубок с вакансиями атомов углерода (в электрическом поле, направленном вдоль оси УНТ)	77
3.3.4.3	Эмиссионные свойства нанотрубок с вакансиями атомов углерода (в электрическом поле, направленном перпендикулярно оси УНТ)	78

Выводы по главе 3.....	80
ВЫВОДЫ.....	83
СПИСОК РАБОТ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ.....	84
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	92
ПРИЛОЖЕНИЕ А Схема расположения гетероатомов в каркасе ультракоротких углеродных нанотрубок	108
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Зависимость энергий граничных молекулярных орбиталей и эмиссионных молекулярных орбиталей ультракоротких нанотрубок, модифицированных гетероатомами от величины напряженности E постоянного электрического поля.....	113
ПРИЛОЖЕНИЕ В Зависимость энергий граничных молекулярных орбиталей и эмиссионных молекулярных орбиталей ультракоротких (BN-C) янус- нанотрубок от величины напряженности E постоянного электрического поля	116

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБАЗНАЧЕНИЙ

ПЭ	Field emission	Полевая (туннельная, автоэлектронная, холодная, электростатическая) эмиссия – испускание электронов проводящими твердыми и жидкими телами под действием внешнего электрического поля без предварительного возбуждения этих электронов
МО	MO	Молекулярная орбиталь
ВЗМО	HOMO	Верхняя занятая молекулярная орбиталь
НВМО	LUMO	Нижняя вакантная молекулярная орбиталь
ЭМО	EMO	Эмиссионная молекулярная орбиталь
ДМО	DMO	Дефектная молекулярная орбиталь
E, В/Å	E, V/Å	Напряженность внешнего постоянного электрического поля
DFT		Теория функционала плотности
ε		Энергия
E_{кр2}	E _{cr}	Переход ЭМО в валентную зону сопровождается заполнением эмиссионного состояния электронами валентных токнесущих молекулярных орбиталей, что обеспечивает физические условия для эмиссии электронов из наноструктуры
ε_{ат}		Энергия атомизации в расчете на один атом наноструктуры
Δε	Band gap	Энергетическая щель, которая соответствует разности между энергиями нижней вакантной (НВМО) и верхней занятой молекулярных орбиталей (ВЗМО)
УНТ	CNT	Углеродные нанотрубки
BN-НТ	BNNT	Бор-нитридные нанотрубки
ЯНТ	JNT	Янус-нанотрубки
(n,0) «зигзаг»	zigzag	Индекс хиральности. 0° между направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону
(n,n) «кресло»	armchair	Индекс хиральности. 30° между направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону
Дефект Стоуна– Уэльса	Stone– Wales defect SW defect	Кристаллографический дефект, при котором происходит изменение связности двух π-связанных атомов углерода, что приводит к их повороту на 90° относительно середины их связи

ВВЕДЕНИЕ

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 определенные эксплуатационные свойства. 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 наноэлектривакуумных 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 наноэлектроввакуумных 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 журналах, включенных в перечень ВАК при Минобрнауки России и индексируемых в базах данных Web of Science (WoS), Scopus или Russian Science Citation Index (RSCI), одна статья принята к публикации и находится в печати; 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.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, научной

новизне и используемым методам исследования соответствует паспорту специальности 1.4.4. – Физическая химия в пунктах:

1. Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик.

10. Создание и разработка методов компьютерного моделирования строения и механизмов превращений химических соединений на основе представлений квантовой механики, различных топологических и статистических методов, включая методы машинного обучения, методов молекулярной механики и молекулярной динамики, а также подходов типа структура-свойства.

11. Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных среды и белковом окружении.

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).

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

§ 1.1 Дефекты атомной структуры углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки (УНТ) активно изучаются научным сообществом более четверти века. В настоящее время разработаны эффективные методы синтеза, позволяющие получать нанотрубки с заданными геометрическими параметрами в достаточном количестве. Области применения углеродных нанотрубок и наноматериалов на их основе постоянно пополняются [17–26]. Несмотря на успешные примеры использования углеродных нанотрубок, УНТ идеальной пространственной структуры («чистые» УНТ) обладают ограниченным спектром физических свойств. Наличие реальных дефектов, которые можно рассматривать, как модификацию поверхности УНТ, необходимо учитывать при исследовании свойств углеродных нанотрубок. Дефекты неизбежно возникают в процессах синтеза и очистки УНТ. Кроме того, дефекты в атомном остове УНТ могут образовываться при модификации нанотрубок путем бомбардировки их заряженными частицами [27,28].

Анализ литературных данных показывает возможность классификации дефектов атомной структуры углеродных нанотрубок следующим образом. Во-первых, это могут быть нарушения строения поверхности УНТ с сохранением ее топологической целостности, такие как дефекты Стоуна–Уэльса (см. рисунок 1а) [29]. Такие дефекты приводят к качественным изменениям сопряженной системы p -электронов. Во-вторых, это могут быть sp^3 -дефекты, вызванные хемосорбцией атомов и функциональных групп на поверхности УНТ (рисунок 1б) [30]. Отметим, что sp^3 -дефекты также не нарушают топологической целостности поверхности УНТ, а вызывают качественные и количественные изменения сопряженной системы p -электронов. В-третьих, это дефекты внедрения, представляющие собой замещение атомов углерода атомами III, IV, V групп периодической системы элементов (рисунок 1в) [26,31–35]. Внедрение именно этих примесных атомов

позволяет сохранять топологическую целостность поверхности УНТ, порождая качественные и количественные изменения сопряженной системы р-электронов. Наконец, в-четвертых, это дефекты, обусловленные нарушением топологической целостности поверхности УНТ в виде вакансий атомов углерода различных конфигураций (см. рисунок 1г) [36], причем число вакансий ограничено устойчивостью УНТ. В этом случае сопряженная система р-электронов претерпевает качественные и количественные изменения.

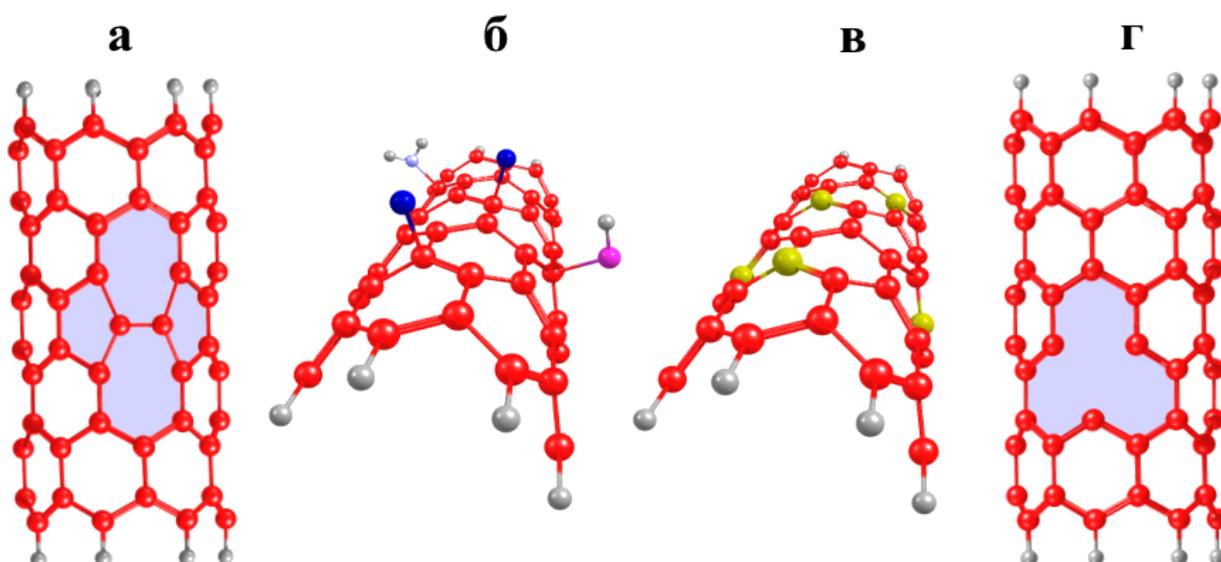


Рисунок 1 – Дефекты атомной структуры углеродных нанотрубок: а – дефекты Стоуна–Уэльса, б – sp^3 -дефекты, в – дефекты внедрения гетероатомов, г – вакансия атома углерода

Контроль степени дефектности синтезируемых нанотрубок является достаточно сложной задачей. Количество дефектов в УНТ в некоторой степени можно уменьшить с помощью воздействия на нанотрубки фемтосекундных импульсов лазерного излучения [37] или термического отжига [38].

1.1.1 Структурные дефекты (дефекты Стоуна–Уэльса и дефекты-вакансия)

Наличие дефектов, связанных с нарушением топологической целостности поверхности (вакансии атомов углерода) УНТ, вызывает

заметное снижение прочности на излом, прочности на разрыв и модуля Юнга нанотрубок [39,40]. Увеличение размеров скоплений вакансий атомов углерода, т.е. образование в атомном каркасе УНТ нанопор, усиливает деградацию механических характеристик [41]. При сохранении топологической целостности поверхности УНТ топологические дефекты (например, дефекты Стоуна–Уэльса) меньше влияют на механические свойства нанотрубок [42]. Отметим, что на механические свойства нанотрубок влияет не только наличие дефектов, их тип и концентрация, но и взаимное расположение дефектов друг относительно друга в атомном каркасе нанотрубок [41].

Структурные нарушения поверхности углеродных нанотрубок вызывают уменьшение их теплопроводности. В работе [43] показано, что дефекты внедрения гетероатомов и дефекты Стоуна–Уэльса оказывают большее влияние на теплопроводность нанотрубки хиральности «кресло», в то время как вакансии атомов углерода сильнее влияют на теплопроводность УНТ типа «зигзаг».

Образование дефекта любого типа неизбежно приводит к изменению электронных состояний нанотрубок, в частности состояния сопряженной системы p-электронов [44], что вызывает изменения электропроводящих свойств УНТ. В работах [7,45] установлено влияние дефектов различных типов на баллистическую проводимость углеродных нанотрубок. Для нанотрубок с дефектами Стоуна–Уэльса и вакансиями углерода прогнозируется уменьшение электропроводности, так как такие дефекты являются рассеивающими центрами для p-электронов [45,46].

Наличие дефектов строения поверхности нанотрубок приводит к повышению химической активности УНТ, так как дефекты могут являться локализованными катализаторами химических реакций. В первую очередь это относится к вакансиям атомов углерода. При формировании вакансии в поверхности у одного из атомов углерода образуется «висящая» связь [47]. Такой атом становится активным в реакциях присоединения различных

примесей и адсорбатов [48]. Кроме того, такая вакансия может являться активным центром для протекания окислительно-восстановительных реакций. Так, авторы [49] отмечают, что углеродные нанотрубки с высоким содержанием дефектов активируют реакции окисления органических загрязнений. При этом вакансия обеспечивает перенос электронов от УНТ к реагентам, который можно рассматривать как внутримолекулярную эмиссию под воздействием поля эффективных зарядов на атомах.

Как отмечалось выше, наличие дефектов в углеродных нанотрубках может не только ухудшать эксплуатационные свойства, но и улучшать их. Например, формирование sp^3 -дефектов при химической функционализации нанотрубок приводит к появлению новых пиков в спектре фотолюминесценции [50–52]. Модифицированные таким образом УНТ можно использовать в качестве квантовых источников света [52,53]. Дефекты Стоуна–Уэльса и вакансии также могут усиливать люминесценцию УНТ [54]. Другой областью потенциальных применений УНТ с большим количеством дефектов является использование их в качестве анодного материала в натрий-ионных батареях [55].

1.1.2 sp^3 -дефекты

Физическая и химическая адсорбция (хемосорбция) атомов, молекул и функциональных групп на внешней поверхности УНТ имеет экспериментальные доказательства [56–58]. Углеродные нанотрубки способны присоединять различные атомы, молекулы (фтор, водород, кислород, атомы щелочных металлов) и кислород содержащие функциональные группы. Большое количество других функциональных групп может присоединено к УНТ в результате реакций «вторичной» модификации, т.е. химических реакций, уже присоединенных к нанотрубке функциональных групп.

Если физическая адсорбция обеспечивает возмущение сопряженной системы p -электронов, то химическая адсорбция приводит к исключению из

сопряжения взаимодействующих с внешними агентами атомов углерода, что количественно уменьшает число электронов в исходной сопряженной системе. Если присоединение атомов и функциональных групп носит стохастический характер, то изменение свойств исходной сопряженной системы р-электронов связано, в основном, с фактором, указанным выше [59,60]. Если присоединение внешних агентов на поверхности УНТ носит регулярный характер, то исходная сопряженная система р-электронов деградирует на сопряженные подсистемы, свойства которых определяются реализуемым типом сопряжения, например, призматические и антипризматические модификации [61–63].

Возможно заполнение внутренних каналов УНТ различными веществами: атомными (металлы) и молекулярными (водород, фуллерены и другие кластеры, органические молекулы и др.) системами [64–68]. Такой модификации могут быть подвергнуты как одностенные и многостенные УНТ, так и массивы нанотрубок. Характер изменения свойств сопряженной системы УНТ при указанной модификации пока теоретически не обобщен.

1.1.3 Дефекты внедрения

Допирование – это замещение части углеродных атомов в каркасе УНТ на атомы других элементов с сохранением гексагональной структуры поверхности нанотрубки. В настоящее время теоретически предсказаны и получены нанотрубки, допированные атомами В, Al, Ga, Si, Ge, N, P, As, S [26,31–35]. Появление гетероатомов в каркасе УНТ может изменять количество электронов в исходной сопряженной системе р-электронов в зависимости от номера группы гетероатома: атомы третьей группы периодической системы элементов поставляют для участия в сопряжении вакантную р-атомную орбиталь, атомы пятой группы – р-атомную орбиталь с неподеленной электронной парой. Также возможно сохранение количества электронов в исходной сопряженной системе при замещении атомов углерода каркаса УНТ атомами четвертой группы. Кроме того, допирование УНТ

гетероатомами вызывает возмущение состояния сопряженной системы р-электронов благодаря электроотрицательности гетероатомов, отличающейся от электроотрицательности атомов углерода. Это возмущение выражается в поляризации сопряженной системы р-электронов.

1.1.3.1 Допирование поверхности углеродных нанотрубок гетероатомами

Наиболее исследовано допирование УНТ атомами азота и бора, что обуславливается близостью атомных радиусов углерода и данных элементов. Поэтому, введение атомов бора или азота незначительно искажает исходную структуру УНТ, что позволяет получать модифицированные нанотрубки с большим содержанием гетероатомов. Теоретически предсказано существование нанотрубок состава C_3N_4 [34] и BC_3 [26].

Атомы азота и бора в углеродном каркасе нанотрубки часто рассматриваются как донорные и акцепторные примеси [69]. Таким образом, даже незначительное количество легирующих гетероатомов в структуре УНТ существенно изменяет их электрофизические свойства. Введение атомов азота в каркас углеродной нанотрубки способствует увеличению проводимости, улучшению транспортных и эмиссионных свойств, а также увеличивает каталитическую активность модифицированных трубок [70,71]. Легирование бором приводит к изменению электронной структуры углеродных нанотрубок от полупроводниковой к металлической, изменяет механические свойства УНТ и увеличивает реакционную способность нанотрубок [72,73].

Среди работ, посвященных исследованию свойств допированных нанотрубок, можно выделить два основных подхода к формированию модельных наноструктур: регулярная или стохастическая декорации поверхности нанотрубок. Регулярная декорация предполагает размещение допирующих атомов в поверхности УНТ в соответствие с каким-либо геометрическим принципом или другой идеей автора. Стохастическая декорация моделирует модифицированные наноструктуры, которые

соответствует экспериментально получаемым нанотрубкам, когда включение гетероатома в каркас УНТ происходит случайным образом.

Кроме того, при допировании УНТ атом азота может быть включен в графеновый каркас нанотрубки в разных конфигурациях [74].

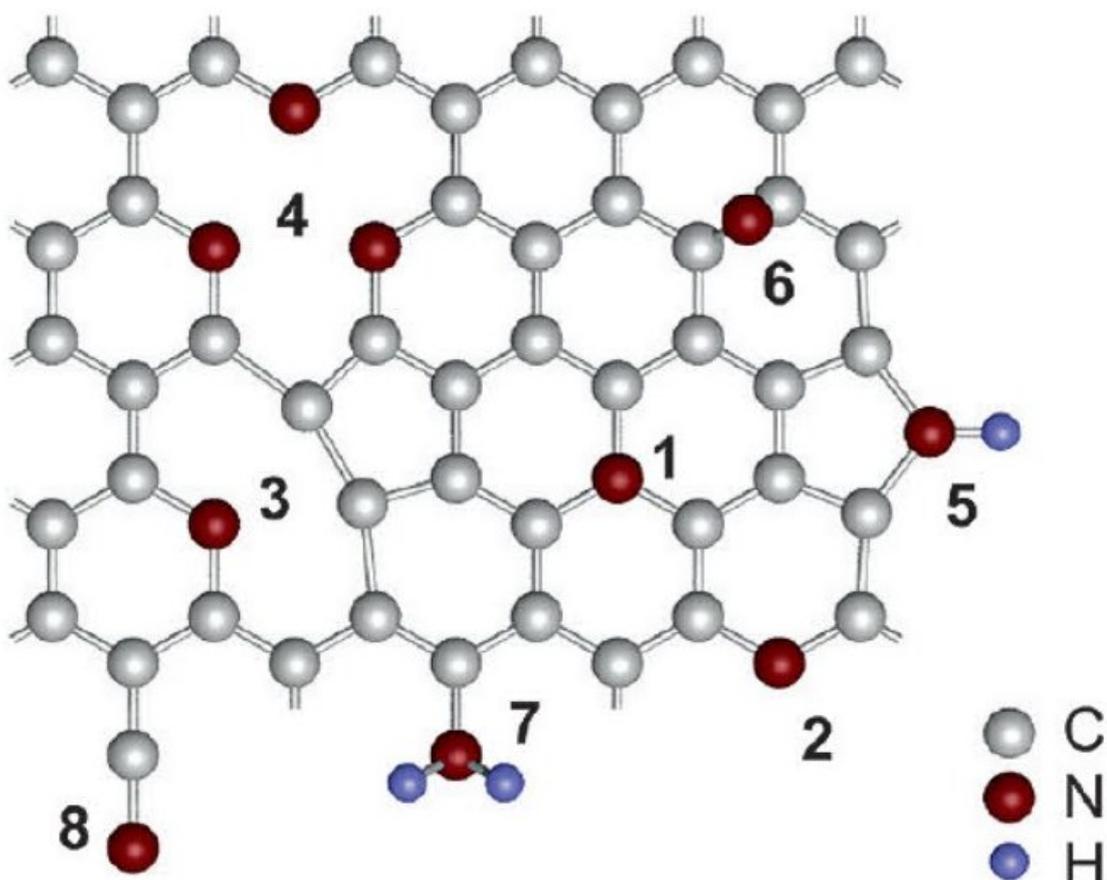


Рисунок 2 – Возможные конфигурации примесей азота в графене [74]:
 (1) замещенный или графитовый N, (2) пиридин-подобный N, (3) одиночный N пиридиновая вакансия, (4) тройная N пиридиновая вакансия, (5) пирролоподобная, (6) межузельный азот или адатом, (7) амин, (8) нитрил

Тип конфигурации включаемых в УНТ атомов азота, можно контролировать изменяя условия синтеза и природу используемых прекурсоров [74–76].

Предельным случаем структурной модификации углеродных нанотрубок является полное замещение атомов углерода на гетероатомы, такие как азот и бор. Этот процесс приводит к образованию бор-нитридных нанотрубок, которые представляют собой совершенно новые материалы с

уникальными электронными и эмиссионными свойствами, существенно отличающимися от исходных углеродных структур.

1.1.3.2 Бор-нитридные нанотрубки

Получены [77] и стехиометрические бор-нитридные нанотрубки BN-НТ, изоэлектронные углеродным нанотрубкам. Несмотря на сходство в атомном строении бор-нитридных и углеродных нанотрубок их механические, электрические и химические свойства сильно различаются [78,79].

Бор-нитридные нанотрубки (BN-НТ) механически прочны (как и УНТ) и обладают высокой теплопроводностью, стойкостью к окислению, а также отрицательным сродством к электрону. BN-НТ обладают большой термической устойчивостью по сравнению с углеродными нанотрубками [80]. BN-НТ используются как в качестве самостоятельного катодного материала, так и в качестве аддитивного компонента, улучшающего свойства композита [81].

В отличие от углеродных нанотрубок, проводящие свойства которых определяются их диаметром и хиральностью, бор-нитридные нанотрубки являются широкощелевыми полупроводниками, что имеет большую важность для создания материалов с заданными свойствами. Ширина запрещенной зоны для бор-нитридных нанотрубок составляет порядка 5,5 эВ и не зависит от диаметра и индекса хиральности нанотрубок [79]. Однако, для нанотрубок с малым диаметром (менее 1 нм) наблюдают уменьшение ширины запрещенной зоны [82]. Кроме того, значительное уменьшение величины запрещенной зоны наблюдается при приложении к BN-НТ поперечного электрического поля [83]. Например, авторы [78], используя приближение локальной плотности для однослойной (22,22) BN-НТ с шириной запрещенной зоны 4,5 эВ, обнаружили, что поперечное электрическое поле с напряженностью 0,1 В/Å уменьшает ширину запрещенной зоны до 2,25 эВ, тогда как поле с напряженностью 0,19 В/Å полностью устраняет запрещенную зону.

Крал и др. [84] показали, что воздействие на BN-НТ поляризованного света приводит к возникновению в нанотрубках электрического тока. Кроме того, Меле и Крал [85] предсказали пьезоэлектрический эффект для бор-нитридных нанотрубок.

Бор-нитридные нанотрубки обладают теплопроводностью сопоставимой с теплопроводностью углеродных нанотрубок. Так, для BN-НТ с диаметром 30–40 нм при комнатной температуре величина теплопроводности составляет примерно $350 \text{ Вт}\cdot\text{мК}^{-1}$ [79].

Нанотрубки из нитрида бора обладают уникальной комбинацией высоких теплопроводных и электроизоляционных свойств. Это сочетание открывает широкий спектр применения в электронике.

Оптические свойства нанотрубок из углерода и нитрида бора также существенно различаются: углеродные нанотрубки черные, тогда как нанотрубки из нитрида бора белые и оптически прозрачные, что делает их перспективными для использования в оптике [79].

Первое исследование, в котором оценивались эмиссионные свойства бор-нитридных нанотрубок, было проведено в работе [86]. Вопреки своим электрическим свойствам для BN-НТ был обнаружен заметный ток полевой эмиссии при относительно низкой напряженности электрического поля. Однако некоторые другие научные группы продемонстрировали, что полевые эмиттеры на основе BN-НТ демонстрируют низкие значения плотности тока эмиссии при больших напряженностях поля. В работе [87] заметные ток полевой эмиссии из BN-НТ, покрытых золотом, был зарегистрирован в электрическом поле с напряженностью $3,9 \text{ В/мкм}$.

Деструкция эмиттера, изготовленного из бор-нитридных нанотрубок зависит от первоначальной обработки BN-НТ. Так, предварительный отжиг нанотрубок приводит к получению стабильных, недеградирующих в процессе работы эмиттеров.

Химическая модификация бор-нитридных нанотрубок приводит к изменению свойств нанотрубок. Например, частичное замещение атомов

каркаса BN-НТ на атомы углерода приводит к улучшению их эмиссионных свойств [79,88,89].

1.1.3.3 Янус-нанотрубки

Янус-наночастицы все больше привлекают внимание ученых [90,91]. Янус-нанотрубки стали объектами исследований в течение последних лет [92–95]. Разработка янус-наночастиц с заданными свойствами представляет собой одну из современных научных задач. Эти наночастицы отличаются разнообразием химического состава и формы, однако углеродсодержащие янус-наночастицы менее исследованы по сравнению с металлическими. В последние годы значительное внимание уделяется исследованию янус-нанотрубок, в которых фрагменты разной химической природы объединены в одной наноструктуре.

Создание янус-наноструктур на основе углеродных наночастиц, таких как фуллерены или нанотрубки, может привести к материалам с выдающимися физическими и химическими свойствами, которые имеют большие практические перспективы. Например, такие наноструктуры могут использоваться в холодной полевой эмиссии электронов, для поглощения световой энергии и создания долгоживущих метастабильных возбужденных состояний, а также в каталитических процессах.

Исследования уже привели к успешному созданию нанотрубок смешанного CBN состава. В частности, работы показали, что нанотрубки, близкие по составу к BC_2N , имеют неоднородный состав, с «островками» C/BN [78]. Это подчеркивает важность дальнейшего исследования янус-нанотрубок, которые состоят из совмещенных фрагментов углеродных и борнитридных нанотрубок.

Дефекты, возникающие в каркасе УНТ оказывают большое влияние на морфологию нанотрубок, их теплопроводность, механические, электронные, эмиссионные и химические свойства [96].

После рассмотрения дефектов атомной структуры углеродных нанотрубок, следующим логичным шагом является изучение их влияния на электронные свойства и, в частности, на процесс полевой эмиссии. Теория полевой эмиссии из углеродных нанотрубок играет ключевую роль в понимании того, как структурные дефекты могут изменять эффективность эмиссии электронов, что делает этот аспект неотъемлемой частью дальнейшего анализа.

§ 1.2 Теория полевой эмиссии из углеродных нанотрубок

Теория автоэлектронной (полевой) эмиссии из углеродных нанотрубок имеет свою историю [97,98]. Первоначально для интерпретации экспериментальных данных использовалась теория полевой эмиссии электронов Фаулера–Нордгейма (ФН), развитая для металлических эмиттеров [99]. Теория ФН представляет процесс эмиссии туннельным переходом электронов через потенциальный барьер из твердого тела в вакуум. Потенциальный барьер для объемных твердых тел описывался комбинацией линейного потенциала внешнего стационарного (постоянного) электрического поля между анодом и катодом и потенциала изображения эмитируемого электрона в катоде. Величина работы выхода электрона из эмиттера на всем интервале напряженности приложенного электрического поля считалась постоянной [100]. К тому же теория ФН не учитывает геометрическую структуру поверхности катода [101]. Ключевым результатом теории ФН является установление линейной зависимости $\ln(J/E^2)$ от $1/E$, где J – плотность тока автоэлектронной эмиссии, E – напряженность внешнего постоянного электрического поля (координаты Фаулера–Нордгейма).

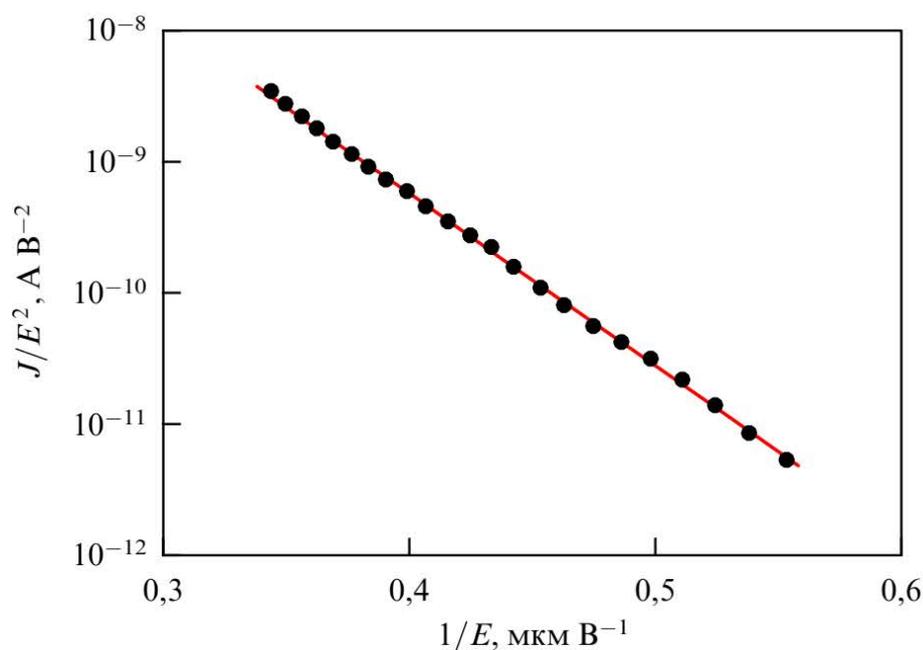


Рисунок 3 – Линейная зависимость плотности тока автоэлектронной эмиссии от напряженности внешнего постоянного электрического поля в координатах Фаулера-Нордгейма [102,103]

Экспериментальные данные по полевой эмиссии электронов из УНТ показали нелинейность в зависимости $\ln(J/E^2)$ от $1/E$ [104–106]. Для учета этих нелинейностей в формулу ФН предлагалось ввести поправочные коэффициенты без корректного обсуждения их физического смысла [107]. Наблюдалось также различие в расчетных и экспериментальных значениях величины работы выхода [108]. Кроме того, зависимость плотности эмиссионного тока J от напряженности электрического поля E имеет специфический вид, которую можно представить в виде двух пересекающихся прямых с положительными углами наклона θ [35,104,109,110]. В области малых значений E угол $\theta \rightarrow 0$, но, начиная с некоторого порогового значения $E_{кр}$, угол $\theta \rightarrow \pi/2$ (рисунок 4). Такое поведение J от E свидетельствует о существенном изменении работы выхода [100]. Не нашла теоретической поддержки и экспериментально регистрируемая фотолюминесценция при полевой эмиссии из УНТ [109].

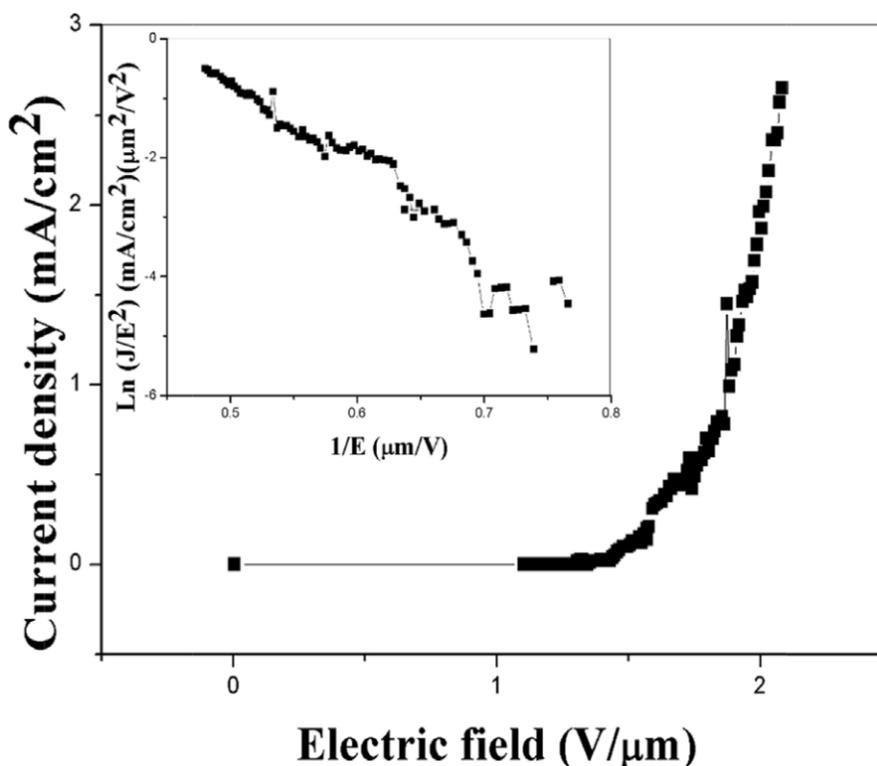


Рисунок 4 – Зависимость плотности эмиссионного тока от напряженности электрического поля, с пороговым значением [35]

Представляется, что отмеченные выше нерешенные задачи теоретического описания полевой эмиссии электронов из УНТ обусловлены двумя причинами.

1) Углеродные нанотрубки представляют собой квазиодномерные системы, для которых концепция потенциала изображения неприменима. Проблема корректного описания потенциального барьера для туннельного перехода электрона не имеет к настоящему времени окончательного решения. Поэтому обоснованность принятого в теории ФН предположения о фиксированной величине работы выхода электрона из катода в вакуум, не зависящей от напряженности внешнего постоянного электрического поля, сомнительна [100].

2) В углеродных нанотрубках определяющую роль в полевой эмиссии играют геометрическая структура и электронное строение их торцов (иначе «шапок» [111]). Пентагоны, существующие в «шапке» УНТ и представляемые, как дефектные гексагоны, порождают локализованные электронные состояния (орбитали) – эмиссионные молекулярные орбитали (ЭМО), обеспечивающие

высокую плотность тока эмиссии электронов [112,113]. Итак, современный этап описания полевой эмиссии электронов из УНТ связан с необходимостью учета электронной структуры углеродных нанотрубок и особенностей ее изменения во внешнем постоянном электрическом поле.

Отправной точкой теории полевой эмиссии, отличной от теории ФН, является постулирование существования как в открытых, так и в закрытых углеродных нанотрубках вакантных, локализованных на концевых пространственных элементах (торцевой области) УНТ, электронных состояний, которые порождаются дефектами декорации в «шапке» УНТ [114,115]. В рамках метода *ab initio* показано [116], что такие вакантные молекулярные орбитали под действием приложенного постоянного электрического поля перемещаются в валентную зону УНТ. В процессе этого перехода происходит перераспределение заряда по телу нанотрубки, приводя к накоплению электронов на ее «шапке». Это обстоятельство обуславливает физические предпосылки для снижения эффективной работы выхода [117]. Оцененная в [116] область локализации электронов в ЭМО в концевой области УНТ составляет 4–5 Å. Там же показано, что эмиссионный ток из локализованных электронных состояний более чем в десять раз превышает вклад от молекулярных состояний валентной зоны.

Выводы по главе 1

Эта глава посвящена анализу литературы, касающейся экспериментальных и теоретических исследований углеродных нанотрубок. В первом параграфе детально рассматриваются различные виды дефектов атомной структуры углеродных нанотрубок, включая дефекты Стоуна–Уэльса, sp^3 -дефекты, дефекты внедрения (когда атомы углерода частично или полностью замещаются гетероатомами в каркасе), а также дефекты вакансия. Во втором параграфе представлено краткое изложение различных подходов к описанию теории полевой эмиссии из углеродных нанотрубок.

Проведенный анализ литературы показывает, что, несмотря на значительное количество проведенных исследований, влияние реальных дефектов поверхности углеродных нанотрубок на их электронные и эмиссионные свойства до сих пор остается недостаточно изученным. В рамках данной диссертации проведены исследования, направленные на решение этих проблем, что позволяет устранить пробелы в существующих знаниях и внести вклад в дальнейшее развитие данной области науки.

Глава 2. МОДЕЛИ И МЕТОДЫ

§ 2.1 Механизм полевой эмиссии электронов в цилиндрических сопряженных молекулярных системах

Как известно, сопряженные системы обычно рассматриваются как плоские системы. Проявление хюккелевского или π -электронного сопряжения, связано со структурой системы молекулярных орбиталей сопряженной системы, образованной взаимодействующими p -электронами. Этом случае циклическая сопряженная молекула имеет планарный углеродный остов, что, собственно говоря, и определяет однозначно при сохранении sp^2 -гибридизации ориентацию p -атомных орбиталей (p -АО), как это представлено на рисунке 5а.

Однако, в цилиндрических [118] сопряженных углеродных молекулах свойства сопряженной системы p -электронов приобретают иные характеристики из-за отсутствия планарности углеродного остова. Естественно, что этот структурный фактор приводит к иному характеру взаимодействия p -электронов, обусловленному иной ориентацией p -атомных орбиталей относительно углеродного остова [97]. При сохранении sp^2 -гибридизации и отклонении углеродного остова от планарной конфигурации возможна пространственная ориентация p -атомных орбиталей, что иллюстрируется на рисунке 5б на примере моноциклических углеводородов

При сохранении sp^2 -гибридизации и отсутствии планарности углеродного остова возможна ориентация p -атомных орбиталей, как это представлено на рисунке 5б на примере моноциклических углеводородов [60].

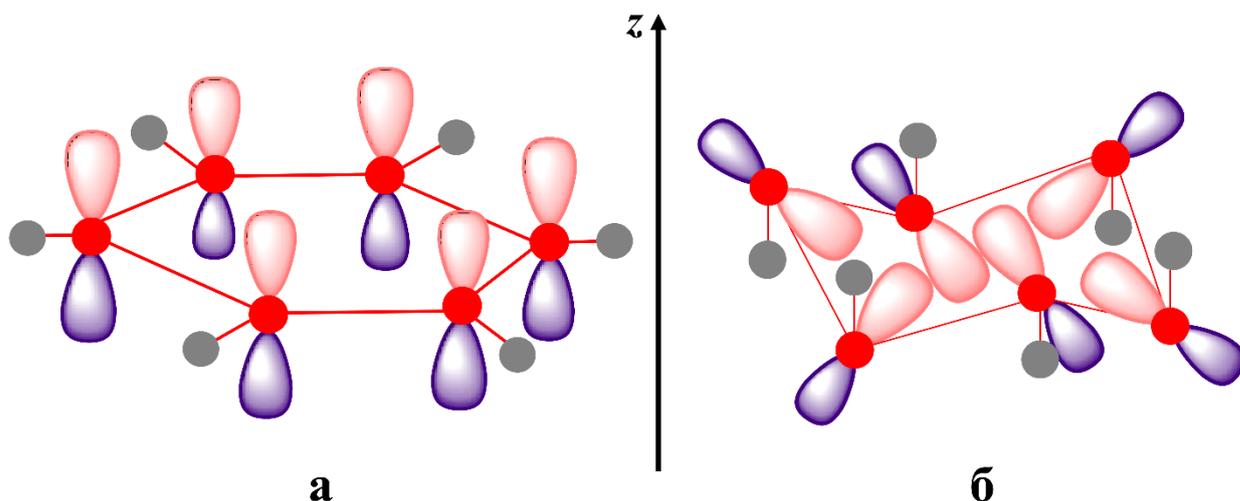


Рисунок 5 – Особенности сопряжения p-электронов в УНТ. Ориентация p-орбиталей атомов углерода в моноциклических углеводородах C_NH_N : а – π -электронное сопряжение, б – in-plane сопряжение [118]

Реализация ориентации p-АО в соответствии с рисунком 5б предложена в [118] и названа in-plane электронным сопряжением. Как видно из рисунка 5б, приведенные ориентации p-АО обеспечивают перекрывание атомных орбиталей в моноциклических молекулах. Образующиеся в этих случаях сопряженные системы p-электронов имеют свои собственные системы молекулярных орбиталей. Однако, эти системы молекулярных орбиталей имеют принципиальное отличие от системы МО с π -электронным сопряжением.

В настоящей работе представлено развитие механизма полевой эмиссии электронов из углеродных нанотрубок (УНТ), позволяющего оценить пороговую напряженность внешнего электрического поля ($E_{кр}$), при которой происходит локализация электронов в торцевых областях нанотрубок [119] с последующим их туннелированием в вакуум.

Расчетные данные [120] показывают, что в сопряженной системе p-электронов углеродных нанотрубок реализуется in-plane электронное сопряжение [118], приводящее к формированию молекулярных орбиталей, локализованных на концевых фрагментах УНТ. Эти орбитали обладают ридберговским характером, являются вакантными (свободными для заполнения) и образуют так называемые эмиссионные молекулярные орбитали (ЭМО), схематически представленные на рисунке 6.

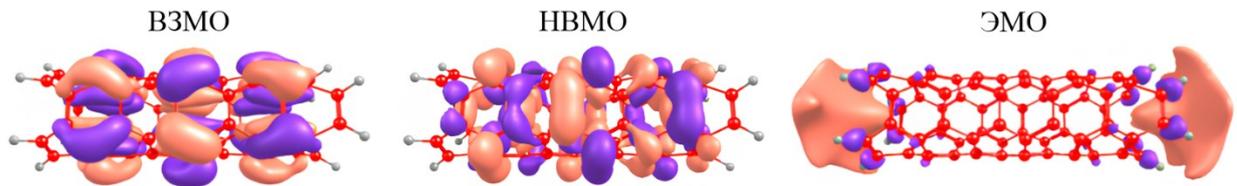


Рисунок 6 – Схема (по [119]) распределения электронной плотности на верхней занятой (ВЗМО), нижней вакантной (НВМО) и эмиссионной (ЭМО) молекулярных орбиталей в коротких УНТ типа (3,3) в отсутствие внешнего электрического поля

Согласно общим положениям теории МО ЛКАО (молекулярная орбиталь – линейная комбинация атомных орбиталей), высокоэнергетические вакантные ридберговские орбитали отличаются чувствительностью к внешнему электрическому полю и пространственной локализацией на отдельных фрагментах молекулярной системы. В π -сопряженных системах их энергия, как правило, составляет порядка 15 эВ. Однако, в случае УНТ in-plane сопряжение приводит к формированию ридберговских орбиталей с энергией около 0 эВ, что создает предпосылки для их заполнения под действием внешнего поля [118].

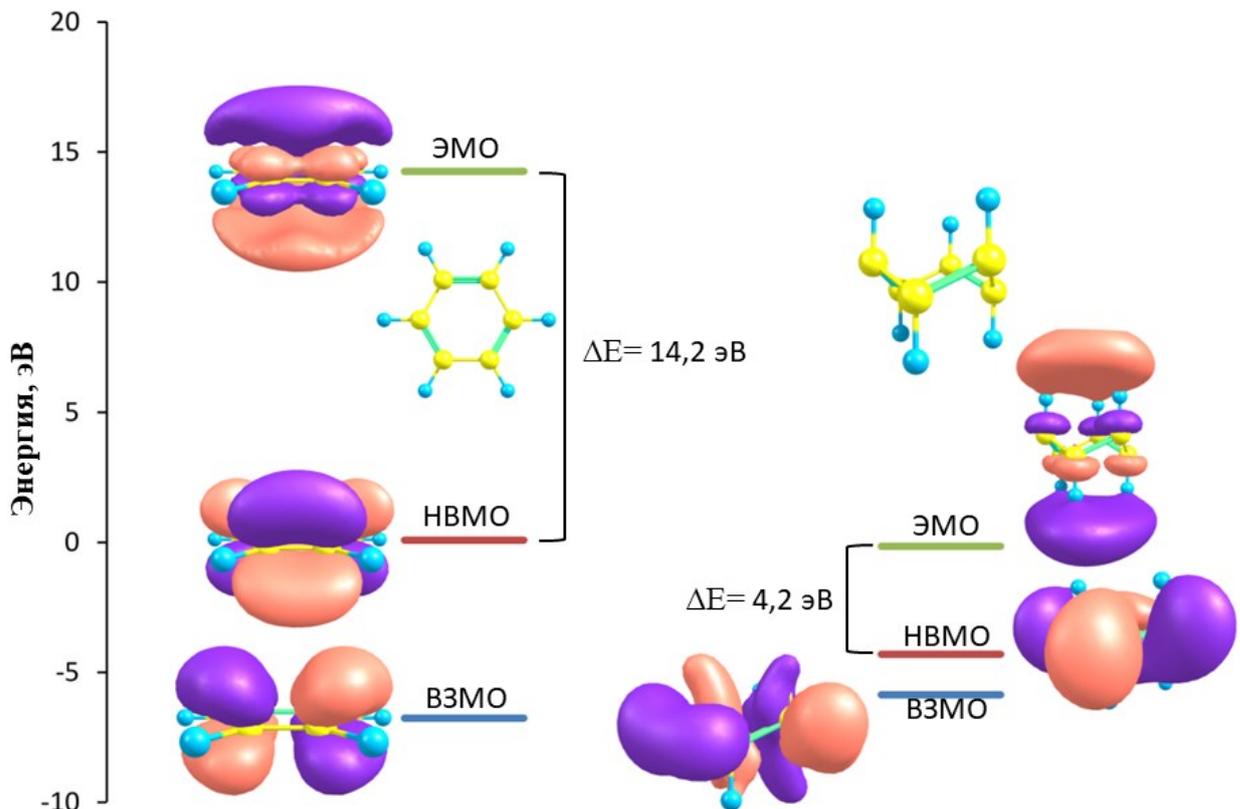


Рисунок 7 – Специфичные молекулярные орбитали

Как показано в [120], такие орбитали, названные эмиссионным МО (ЭМО), могут под действием приложенного электрического поля напряженности порядка 2 В/Å перемещаться в валентную зону, обеспечивая все физические условия для автоэлектронной эмиссии. Теория эмиссионных молекулярных орбиталей дает качественную оценку порогового значения напряженности электрического поля ($E_{кр}$) накопления электронов в торцевых областях УНТ для последующего туннелирования в вакуум. Данное пороговое значение $E_{кр}$ представляет собой величину напряженности электрического поля при которой ЭМО переходит в валентную зону, т.е. заполняется электронами. На рисунке 8 приведено схематическое представление механизма полевой эмиссии электронов из УНТ.

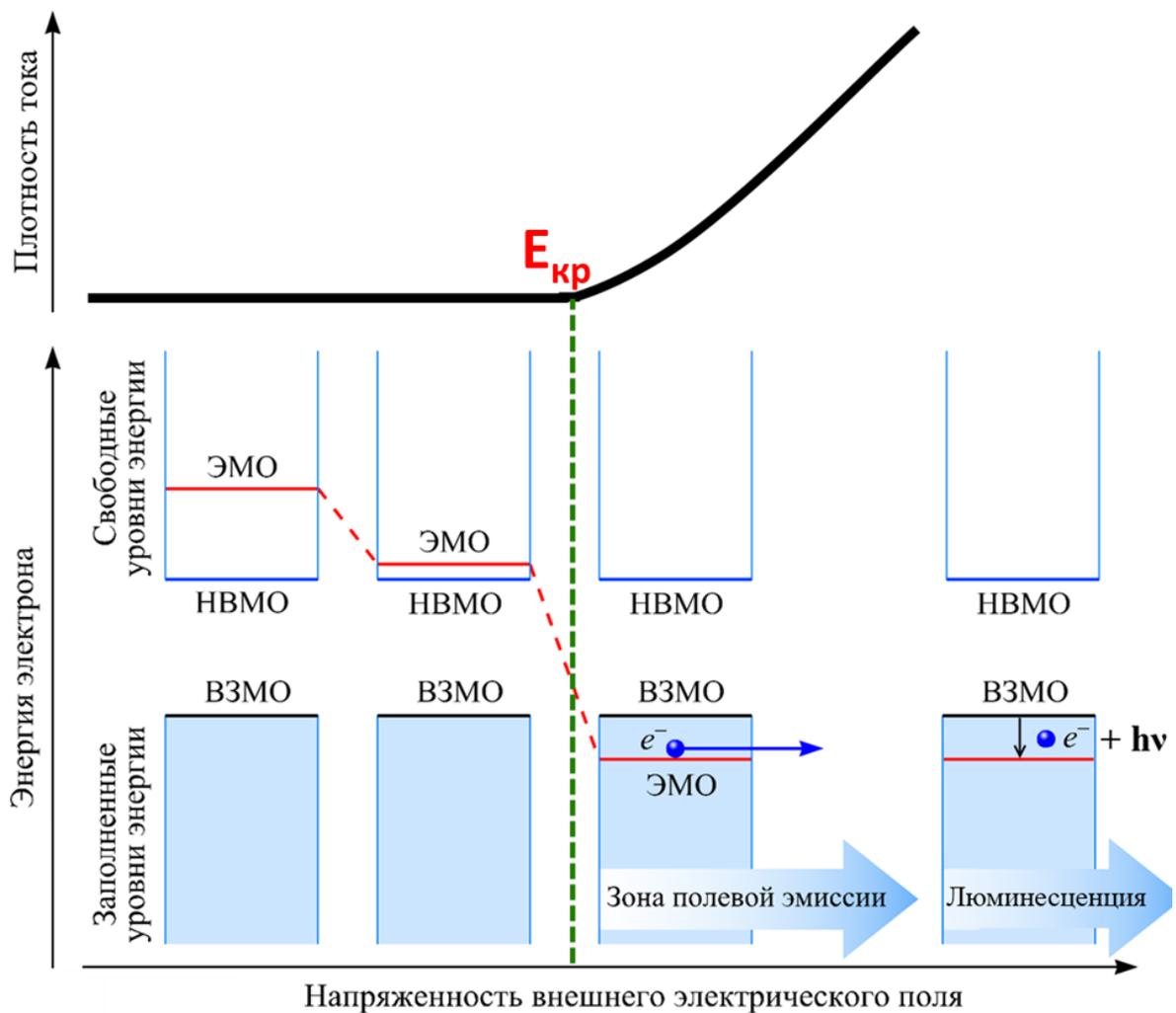


Рисунок 8 – Схематическое представление механизма полевой эмиссии электронов (e^-) из УНТ

Появление вакантных молекулярных орбиталей в валентной зоне УНТ качественно объясняет также экспериментально наблюдаемое явление люминесценции с концов УНТ, индуцируемое постоянным электрическим полем [109,121,122]. Таким образом, анализ поведения энергии ЭМО в постоянном электрическом поле позволяет связать электронную структуру УНТ с их эмиссионными свойствами и оценить пороговое значение напряженности $E_{кр}$ появления эмиссионного тока.

Представленный выше механизм полевой эмиссии электронов из УНТ открывает возможности для управления их параметрами при модификации углеродных нанотрубок.

§ 2.2 Объекты исследования

В качестве объектов исследования выбраны модельные ультракороткие нанотрубки (НТ) хиральности $(n,0)$ $n = 5-7$ и хиральности (n,n) $n = 3, 4$. Линейная протяженность модельных нанотрубок равна 6 взаимодействующих циклических цис- и транс- цепочек для НТ хиральности (n,n) и $(n,0)$ соответственно, что составляет 1,4 и 1,1 нм. Выбор числа взаимодействующих цепочек обусловлен тем, что цилиндрические молекулы, состоящие из шести циклических цепочек, достаточно хорошо описывают основные закономерности сопряженных систем p -электронов [97,120]. С другой стороны, модельные нанотрубки $(n,0)$ и (n,n) можно представить системами взаимодействующих линейных цис- и транс- атомных цепочек l_i , соответственно, располагающихся на цилиндрической поверхности нанотрубки, параллельно цилиндрической оси [97]. Число взаимодействующих линейных атомных цепочек в нанотрубке определяется ее хиральностью. Так, для нанотрубок $(n,0)$ число линейных цис-атомных цепочек равно индексу хиральности n ($i = n$), а для нанотрубок (n,n) число линейных транс-атомных цепочек равно удвоенному значению индекса хиральности n ($i = 2n$). Свободные валентности концевых атомов во всех рассмотренных модельных структурах насыщались атомами водорода.

2.2.1 Стохастическая модификация каркаса углеродных нанотрубок атомами бора и азота

В данной работе был выбран случайный характер замещения атомов углерода на атомы азота и бора. При реализации выбранного способа модификации был использован следующий алгоритм. Каждому атому углерода в модельной нанотрубке был присвоен порядковый номер и с помощью генератора случайных чисел были определены положения внедрения гетероатомов в каркас УНТ (Приложение А). При этом между гетероатомами исключалось валентное взаимодействие, а также, гетероатомы не располагались в концевых углеродных цепочках (рисунок 9).

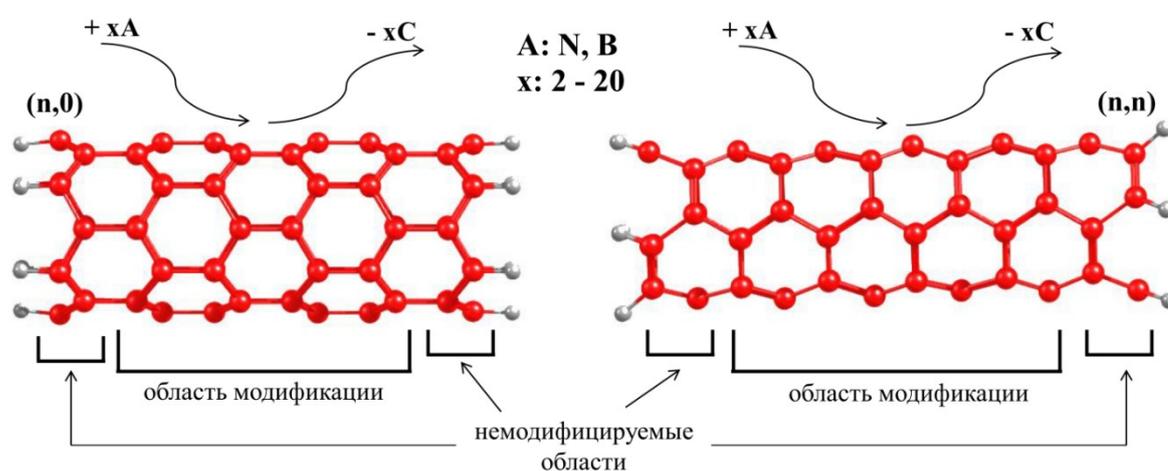


Рисунок 9 – Схема модификации углеродных нанотрубок гетероатомами

Для сохранения замкнутой электронной оболочки модифицированных УНТ замещение атомов углерода осуществлялось четным числом гетероатомов. Число гетероатомов, участвующих в замещении атомов углерода нанотрубки, изменялось от 2 до 20. Точная концентрация гетероатомов в каркасе УНТ рассчитывалась по формуле:

$$W = \frac{n_A}{n_C + n_A} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где n_A – число гетероатомов в модельной УНТ,

n_C – число углерода в модельной УНТ.

Содержание гетероатомов в рассмотренных модельных УНТ составило примерно 2 %, 5 %, 10 %, 15 %, 20 %. В рамках каждой концентрации

допирующих атомов были рассмотрены 10 модельных нанотрубок с различным расположением гетероатомов в каркасе УНТ (Приложение А).

2.2.2 Бор-нитридные нанотрубки

В качестве объектов исследования выбраны модельные ультракороткие одностенные бор-нитридные нанотрубки (BN-НТ) хиральности $(n,0)$ и хиральности (n,n) .

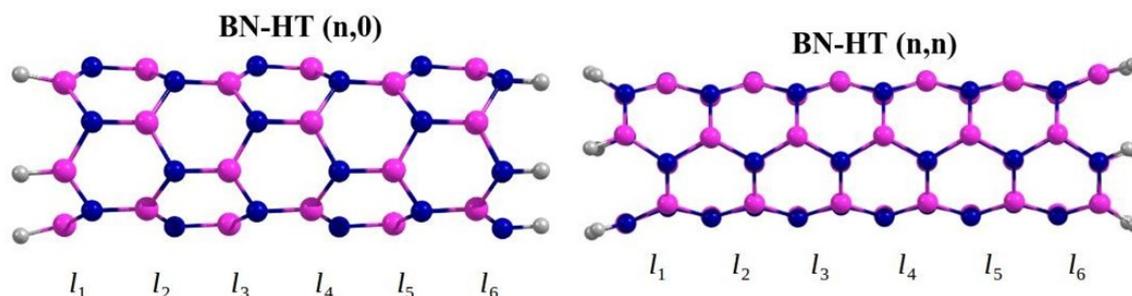


Рисунок 10 – Схематическое представление BN-нанотрубок в виде систем взаимодействующих циклических бор-нитридных транс- и цис-атомных цепочек l_i

2.2.3 (BN-C) янус-нанотрубки

В настоящей работе исследованы модельные ультракороткие ЯНТ, образованные равными по числу атомов и структуре фрагментами углеродных и бор-нитридных нанотрубок одинаковой хиральности. Выбирая структуру объединяемых фрагментов, можно построить ЯНТ двух классов: «поперечные» янус-нанотрубки и «продольные» янус-нанотрубки.

«Поперечные» янус-нанотрубки – наноструктуры, состоящие из трех циклических углеродных цепочек (l_1, l_2, l_3) (состава C_x) и трех циклических бор-нитридных изоэлектронных цепочек (l_4, l_5, l_6) состава $(BN)_x$. Для нанотрубок $(n,0)$ возможны два варианта соединения бор-нитридной и углеродной частей нанотрубки: 1) через связь углерод-азот; 2) через связь углерод-бор. Различные способы соединения углеродных и бор-нитридных частей в нанотрубке приводит к различным типам краевых бор-нитридных цепочек l_6 : тип 1 – в пери-положениях находятся пиррольные атомы азота, тип 2 – борининые атомы бора (рисунок 11а).

«Продольные» янус-нанотрубки – наноструктуры, состоящие из двух полуцилиндрических изоэлектронных фрагментов различной химической природы (углеродный фрагмент и бор-нитридный фрагмент) одинаковой линейной протяженности, соединенных в плоскости, параллельной цилиндрической оси нанотрубки (рисунок 11б).

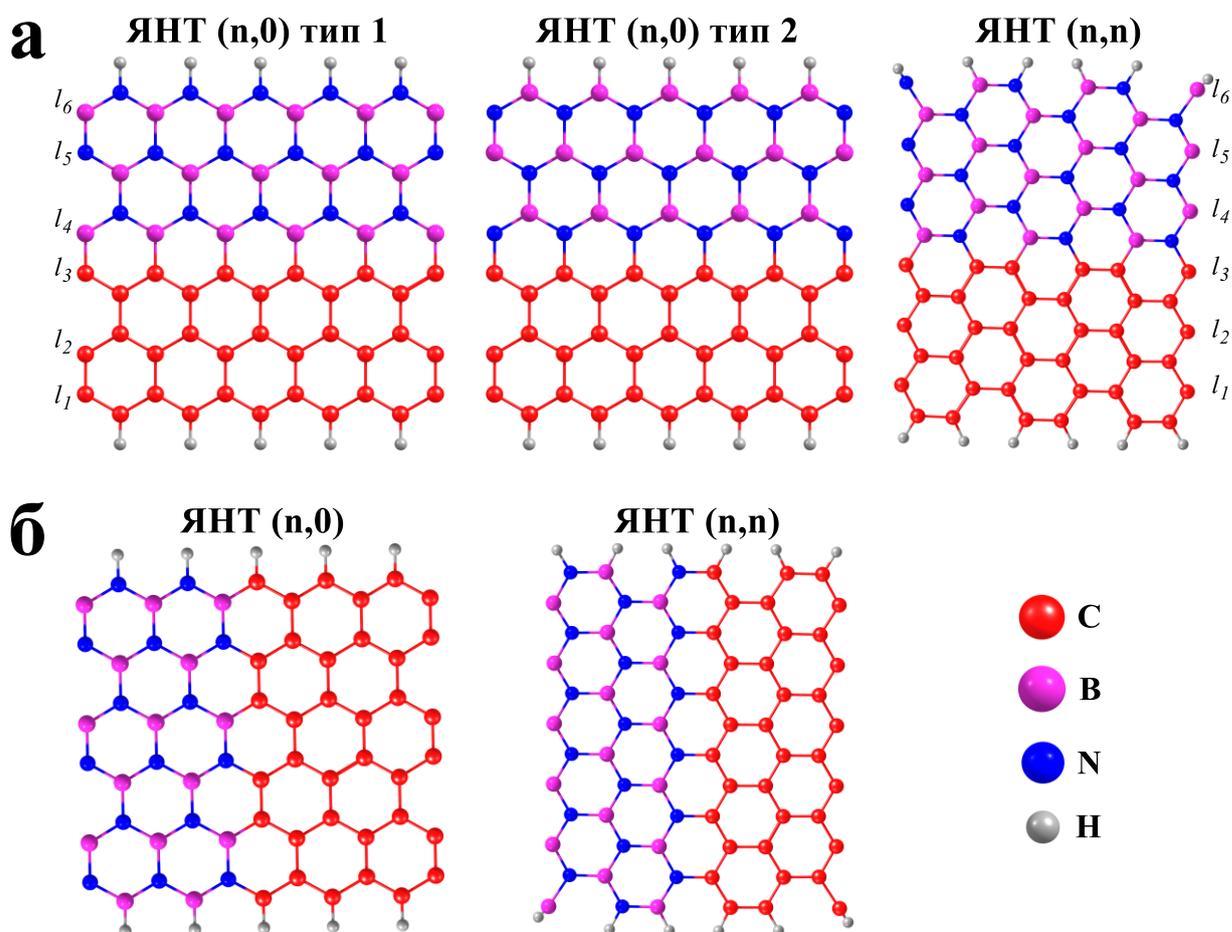


Рисунок 11 – Развертки, структуры рассмотренных модельных янус-нанотрубок: а – «поперечные» янус-нанотрубки и б – «продольные» янус-нанотрубки

2.2.4 Углеродные нанотрубки со структурными дефектами поверхности

В настоящей работе объектами исследования были выбраны ультракороткие молекулы, моделирующие одностенные открытые углеродные нанотрубки хиральности (n,0) и хиральности (n,n) со структурными дефектами Стоуна–Уэльса, обращенными дефектами Стоуна–Уэльса и вакансиями атомов углерода. Выбор модельных нанотрубок

позволяет изучить влияние как типа хиральности, так и диаметра УНТ на эмиссионные характеристики нанотрубок с дефектами.

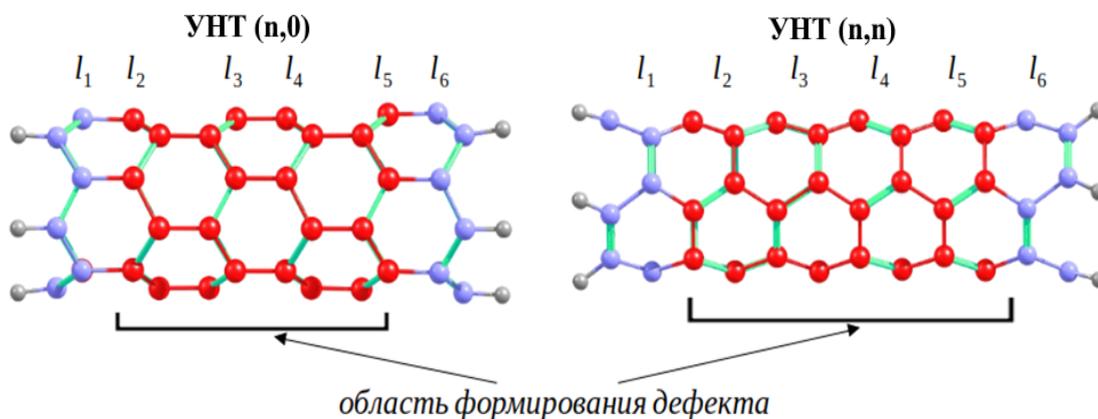


Рисунок 12 – Схематическое представление модельных УНТ в виде систем, взаимодействующих циклических транс- и цис-углеродных цепочек, красным цветом выделена центральная часть наноструктуры

Рассматриваемые дефекты сосредоточены в центральной части нанотрубки. Стратегия создания дефектов в центральной части нанотрубки соответствует тому, чтобы избежать возможных изменений в значениях энергии, возникающих из-за краевых дефектов.

1) Дефект Стоуна–Уэльса (SW) относится к классу топологических дефектов и формируется при повороте одной из связей С–С на угол 90° . Такой поворот связи приводит к образованию двух пар семи- и пятичленных углеродных циклов, которые и являются дефектом Стоуна–Уэльса. Для каждой модельной УНТ возможно образование двух различных дефектов Стоуна–Уэльса: при повороте связи С–С ориентированной вдоль оси УНТ (см. рисунок 13, конформация 1) или связи, располагающейся под углом к оси нанотрубки (см. рисунок 13, конформация 2).

2) Обращенный дефект Стоуна–Уэльса (InvSW) также представляет собой два пяти- и два семичленных углеродных цикла. Однако в случае InvSW дефекта семичленные углеродные циклы не имеют общих атомов углерода, в то время как в дефекте SW общих атомов не имеют пятичленные углеродные циклы (см. рисунок 13). Для обращенного дефекта Стоуна–Уэльса также возможны два варианта его расположения в атомном остове нанотрубки относительно оси УНТ.

3) Дефект V1 – одиночная вакансия образуется при удалении одного атома углерода из атомного остова УНТ. Образующиеся свободные валентности атомов углерода не насыщались атомами водорода, обеспечивая их возможное дальнейшее взаимодействие. Образование одиночной вакансии в графене и углеродных нанотрубках приводит к образованию одного пяти- и одного девятичленного циклов (см. рисунок 13).

4) Дефект V2 – двойная вакансия (дивакансия) образуется при удалении двух смежных атомов углерода из атомного каркаса УНТ. Образующиеся свободные валентности атомов углерода не насыщались атомом водорода, обеспечивая их возможное дальнейшее взаимодействие. При образовании двойной вакансии происходит образование углеродных 5-, 8- и 5-членных циклов в атомном остове УНТ (см. рисунок 13).

5) Дефект V3 – тройная вакансия (тривакансия) образуется при удалении трех смежных атомов углерода из атомного каркаса УНТ. Образующиеся свободные валентности атомов углерода не насыщались атомами водорода, обеспечивая их возможное дальнейшее взаимодействие. Удаление трех смежных атомов углерода из каркаса УНТ ведет к образованию 5-, 10- и 5-членных углеродных циклов в атомном остове нанотрубки (см. рисунок 13).

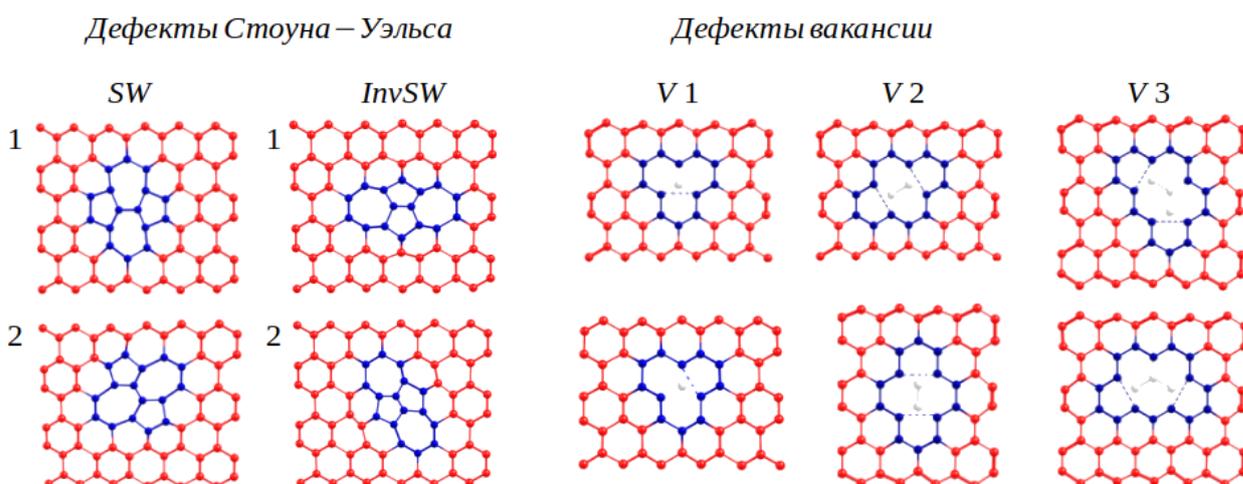


Рисунок 13 – Схемы рассмотренных дефектов на графеновых поверхностях, которые являются развертками углеродных нанотрубок. SW – дефекты Стоуна–Уэльса, InvSW – обращенные дефекты Стоуна–Уэльса (показаны две возможные конфигурации 1 и 2), V1 – вакансия, V2 – дивакансия, V3 – тривакансия

Для исследования влияния концентрации дефектов на эмиссионные свойства углеродных нанотрубок были исследованы модельные нанотрубки (как макромолекулы), содержащие различное количество одиночных и двойных вакансий. Для одиночных вакансий были рассмотрены варианты как изолированного, так и сопряженного расположения дефектов на поверхности. В случае сопряженного расположения двух одиночных вакансий дефекты могут иметь от двух до четырех общих атомов углерода (см. рисунок 14). Для трех одиночных вакансий были рассмотрены варианты полностью изолированного, частично изолированного (две одиночных вакансии сопряжены и одна вакансия располагается изолированно) и полностью сопряженного расположения (см. рисунок 14).

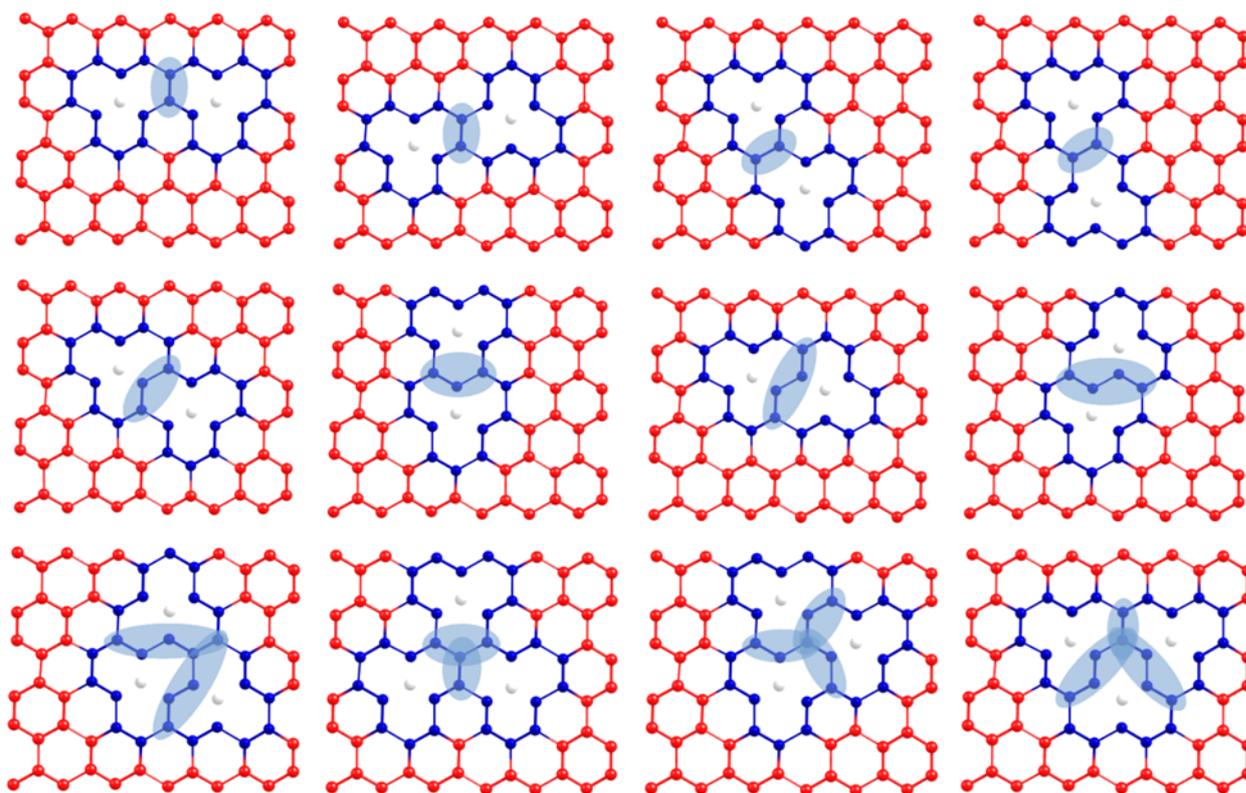


Рисунок 14 – Схемы двух и трех сопряженно расположенных одиночных вакансий V1

В таблице 1 приведено количество рассмотренных углеродных нанотрубок с дефектами. Рассмотрены все возможные расположения дефектов в центральной части УНТ.

Таблица 1 – Количество исследованных УНТ с различными дефектами

Хиральность УНТ	Тип дефекта						
	SW	V1	2V1	3V1	V2	2V2	V3
(5,0)	2	3	6	4	2	2	3
(6,0)	2	2	6	4	2	2	2
(7,0)	2	1	4	4	2	2	2
(3,3)	2	2	6	4	2	2	2

Сопряженная система р-электронов УНТ может быть количественно охарактеризована величиной площади своей локализации на поверхности нанотрубки, качественной характеристикой которой является диаметр УНТ. В связи с этим для удобства сравнения влияния дефектов различного типа и различного их количества в модельных УНТ на проявляемые свойства определим суммарную долю $S_{\text{ДЕФ}}$ поверхности нанотрубки, на которой локализованы рассматриваемые дефекты:

$$S_{\text{ДЕФ}} = \frac{\sum_i S_i}{S_{\text{УНТ}}}, \quad (2)$$

где S_i – площадь поверхности УНТ, на которой локализован i -й дефект,

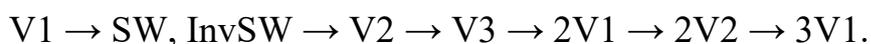
$S_{\text{УНТ}}$ – площадь поверхности углеродной нанотрубки без дефектов.

Полученные значения величины $S_{\text{ДЕФ}}$ представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Суммарная доля площади $S_{\text{ДЕФ}}$ поверхности нанотрубок, на которой локализованы дефекты

УНТ	$S_{\text{ДЕФ}}, \%$						
	SW, InvSW	V1	2V1	3V1	V2	2V2	V3
(5,0)	16,0	12,0	24,0	36,0	16,0	32,0	20,0
(6,0)	13,3	10,0	20,0	30,0	13,3	26,7	16,7
(7,0)	11,4	8,6	17,1	25,7	11,4	22,9	14,3
(3,3)	13,3	10,0	20,0	30,0	13,3	26,7	16,7
(4,4)	10,0	7,5	15,0	22,5	10,0	20,0	12,5

Из данных таблицы 2 видно, что площадь поверхности нанотрубки, «нарушаемая» дефектами, увеличивается согласно следующему ряду переходов рассматриваемых дефектов:



§ 2.3 Оптимизация геометрии и расчеты энергетических характеристик

Оптимизация геометрии и расчеты энергетических характеристик модельных макромолекул выполнялись в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала B3LYP и базисного набора 6-31G, реализованных в программном пакете FireFly QC [14], частично основанном на исходном коде GAMESS (US) [15]. Выбор данного метода обусловлен его высокой эффективностью при описании структурных параметров углеродных наноструктур, включая фуллерены, углеродные нанотрубки и нанолуковицы [123–127], а также края энергетических зон углеродных наноструктур [128,129]. Предварительно были проведены тестовые расчеты с использованием расширенных базисных наборов 6-31G+ и 6-31G++, которые показали количественное согласие с результатами, полученными на уровне 6-31G: отклонения по ключевым параметрам не превышали 10 %. При этом увеличение сложности базисного набора сопровождалось значительным ростом вычислительных затрат: время расчета увеличивалось в 2–3 раза, а объем выходных файлов возрастал в 2,5 раза. С учетом незначительного прироста точности и рекомендаций, представленных в литературе, метод DFT/B3LYP/6-31G был признан оптимальным выбором, обеспечивающим баланс между точностью моделирования и требуемыми вычислительными ресурсами.

Влияние приложенного постоянного электрического поля на электронное строение рассматриваемых моделей УНТ осуществлялось численным моделированием с использованием опции EFIELD пакета прикладных программ FireFly QC. В варианте EFIELD взаимодействие

электронной структуры материального объекта с постоянным электрическим полем рассматривается в рамках модели, предложенной в [130].

При стохастической модификация каркаса углеродных нанотрубок атомами бора и азота, вектор напряженности E постоянного электрического поля совпадает с цилиндрической осью УНТ (рисунок 15).

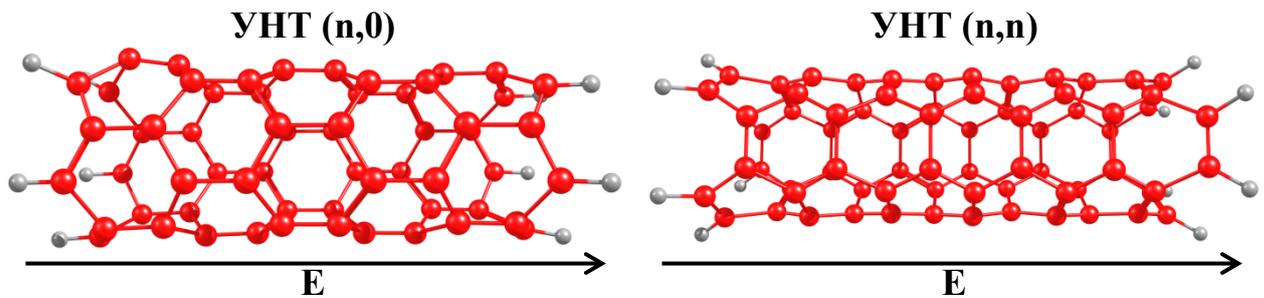


Рисунок 15 – Направления вектора напряженности E приложенного постоянного электрического поля

Электронные и эмиссионные свойства рассмотренных BN-нанотрубок исследовались в приложенном постоянном электрическом поле, силовые линии которого направлены вдоль аксиальной оси нанотрубок. Так как концевые цепочки в модельных нанотрубках хиральности $(n,0)$ неравнозначны, в данной работе были рассмотрены два возможных направления приложенного вектора напряженности постоянного электрического поля (рисунок 16).

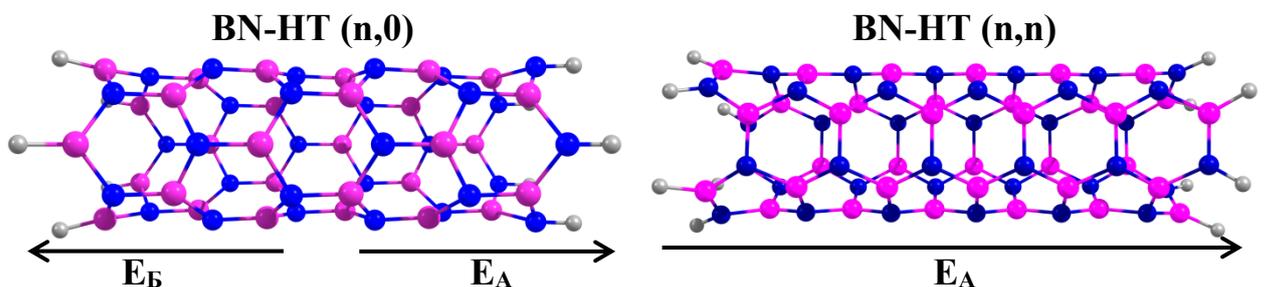


Рисунок 16 – Направления вектора напряженности E (с индексами А – вдоль и Б – против оси НТ) приложенного постоянного электрического поля

Для янус-нанотрубок возможны два направления вектора напряженности E электрического поля. Для «поперечных» янус-нанотрубок: направление А – силовые линии постоянного электрического поля направлены вдоль цилиндрической оси от углеродной части янус-нанотрубок к бор-

нитридной, направление Б – наоборот. Для «продольных» янус-нанотрубок: А – силовые линии постоянного электрического поля направлены вдоль цилиндрической оси в сторону концевой фрагмента ЯНТ, содержащего связи N–H, направление Б – силовые линии постоянного электрического поля направлены в сторону концевой фрагмента ЯНТ, содержащего связи B–H (рисунок 17).

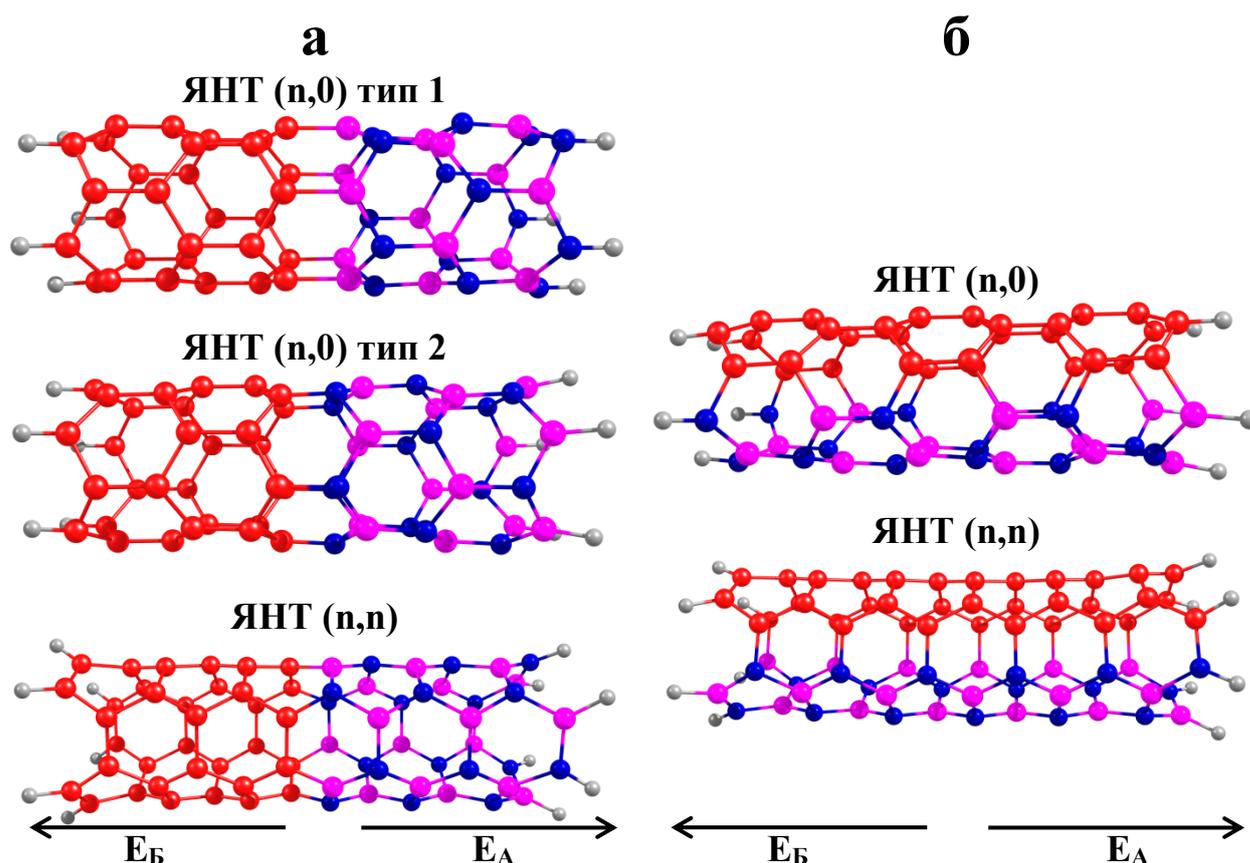


Рисунок 17 – Направления вектора напряженности E (с индексами А и Б) приложенного постоянного электрического поля: а – «поперечные» янус-нанотрубки и б – «продольные» янус-нанотрубки

УНТ с дефектами в поверхности исследовались при численном моделировании действия постоянного электрического поля, силовые линии которого направлены вдоль цилиндрической оси нанотрубок. Кроме того, для оценки влияния дефектов-вакансий на полевую эмиссию с боковой поверхности УНТ проводилось моделирование действия постоянного электрического поля, силовые линии которого направлены перпендикулярно цилиндрической оси нанотрубок (рисунок 18).

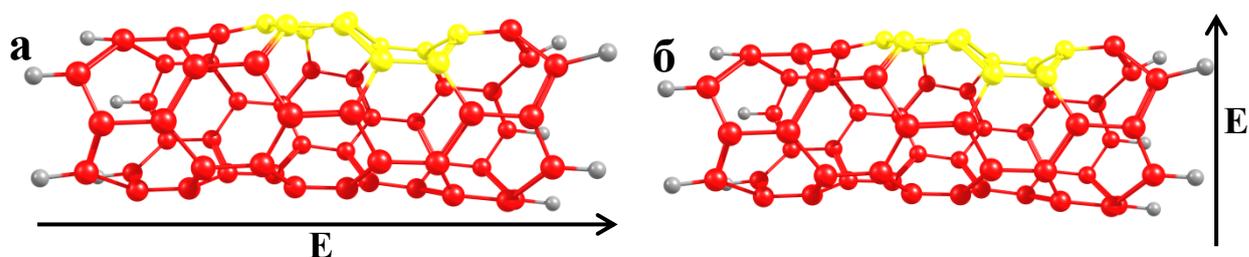


Рисунок 18 – Направления вектора напряженности E приложенного электрического поля: а – параллельно и б – перпендикулярно цилиндрической оси УНТ с дефектами в поверхности

Величина напряженности E постоянного электрического поля, приложенного к модельным структурам, варьировалась в пределах $0,0-2,1 \text{ V/\AA}$ ($0,0-2,1 \cdot 10^{10} \text{ В/м}$) с шагом в $0,1 \text{ V/\AA}$.

Расчеты проводились на кластере Центра суперкомпьютерных технологий Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национального исследовательского Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарёва».

Выводы по главе 2

В данной главе детально определяются объекты исследования, приводятся и обосновываются используемые методы исследования, а также описываются применяемые аппаратные и программные средства. Рассматриваются как теоретические аспекты выбора объектов и методов, так и практическая реализация исследования, включая описание программных комплексов, которые были задействованы в процессе работы. Особое внимание уделено обоснованию выбора конкретных методик и инструментов, их роли в достижении поставленных целей и обеспечении надежности полученных результатов.

Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

§ 3.1 Стабильность рассмотренных модельных молекул

Для оценки относительной стабильности рассмотренных нанотрубок была рассчитана энергия атомизации (ϵ_{AT}), отнесенная к одному атому. Расчет энергии атомизации позволит оценить устойчивость различных структурных модификаций и выявить наиболее стабильные из них.

3.1.1 Стабильность модельных углеродных нанотрубок, модифицированные гетероатомами

Для не модифицированных УНТ использовалась формула (3) и формула (4) для нанотрубок, модифицированные гетероатомами:

$$\epsilon_{AT} = \frac{n \cdot \epsilon_C + m \cdot \epsilon_H - \epsilon_{УНТ}}{n + m}, \quad (3)$$

$$\epsilon_{AT} = \frac{n \cdot \epsilon_C + x \cdot \epsilon_A + m \cdot \epsilon_H - \epsilon_{\text{модУНТ}}}{n + x + m}, \quad (4)$$

где ϵ_{AT} – энергия атомизации в расчете на один атом нанотрубки,

ϵ_C – энергия атома углерода,

ϵ_A – энергия гетероатома,

ϵ_H – энергия атома водорода,

n – количество атомов углерода,

x – количество гетероатомов,

m – количество атомов водорода,

$\epsilon_{\text{модУНТ}}$ – полная энергия молекулы, моделирующей ультракороткую нанотрубку, модифицированную гетероатомами,

$\epsilon_{УНТ}$ – полная энергия соответствующей исходной ультракороткой УНТ.

Полученные значения представлены в таблице 3, где указаны энергии атомизации для каждой из рассмотренных нанотрубок, что позволяет провести сравнительный анализ их стабильности и выбрать наиболее устойчивые структуры.

Таблица 3 – Средние величины энергий атомизации нанотрубок, модифицированные гетероатомами

Концентрация гетероатомов в УНТ, %	$\epsilon_{AT}, \text{эВ}$							
	УНТ (5,0)		УНТ (6,0)		УНТ (7,0)		УНТ (3,3)	
	B	N	B	N	B	N	B	N
0	7,62	7,62	7,75	7,75	7,84	7,84	7,99	7,99
2	7,55	7,56	7,69	7,70	7,78	7,79	7,97	7,64
5	7,44	7,49	7,62	7,65	7,72	7,73	7,90	7,58
10	7,38	7,43	7,54	7,57	7,58	7,63	7,82	7,51
15	7,27	7,35	7,37	7,46	7,44	7,51	7,66	7,38
20	7,08	7,20	7,21	7,33	7,29	7,40	7,49	7,25

Рассчитанные величины энергии атомизации для всех рассмотренных нанотрубок положительные, т.е. энергетически более выгодно существование цилиндрических сопряженных молекул, чем совокупность индивидуальных атомов. Энергия атомизации углеродных нанотрубок превышает энергию атомизации нанотрубок, модифицированных как атомами бора, так и атомами азота. Таким образом, замещение части атомов углерода на гетероатомы в каркасе УНТ приводит к уменьшению их относительной стабильности. Увеличение содержания гетероатомов в каркасе нанотрубок уменьшает их стабильности. 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 [34,74]. Гетероатомы могут оказывать влияние на электронные и химические свойства нанотрубок, что позволяет оптимизировать их для конкретных приложений, сохраняя при этом структурную стабильность и функциональность.

3.1.2 Стабильность модельных бор-нитридных нанотрубок

Для оценки относительной стабильности BN-нанотрубок была рассчитана энергия атомизации ϵ_{AT} , отнесенная к одному атому, из соотношения:

$$\epsilon_{AT} = \frac{x \cdot (\epsilon_N + \epsilon_B) + m \cdot \epsilon_H - \epsilon_{(BN)_xH_m}}{2x + m}, \quad (5)$$

где ϵ_{AT} – энергия атомизации в расчете на один атом нанотрубки,

ϵ_N – энергия атома азота,

ϵ_B – энергия атома бора,

ϵ_H – энергия атома водорода,

$2x$ – суммарное число атомов азота и бора,

m – количество атомов водорода,

$\epsilon_{(BN)_xH_m}$ – энергия молекулы, моделирующей ультракороткую BN-нанотрубку.

Полученные значения величины ϵ_{AT} представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Величины энергии атомизации ϵ_{AT} бор-нитридных нанотрубок

$E_{AT}, \text{эВ}$				
(5,0)	(6,0)	(7,0)	(3,3)	(4,4)
6,76	6,87	6,94	6,82	6,95

Из таблицы 4 видно, что найденные величины энергии атомизации ϵ_{AT} для всех рассмотренных модельных нанотрубок положительные, т.е. энергетически более выгодно существование цилиндрических макромолекул, чем совокупность индивидуальных изолированных атомов. 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 р-электронов, обладающего большим стабилизирующим эффектом. Из результатов таблиц 2 и 3 следует, что 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 [131].

3.1.3 Стабильность модельных ультракоротких (BN-C) янус-нанотрубок

Для оценки относительной стабильности (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, из соотношения:

$$\epsilon_{\text{дис}} = \frac{\epsilon(C_{\text{пол}}) + \epsilon(BN_{\text{пол}}) - \epsilon_{C_n(NB)_xH_m}}{r}, \quad (6)$$

где $\epsilon_{\text{дис}}$ – энергия необходимая для разложения янус-наноструктуры на две части различного химического состава,

$\epsilon(C_{\text{пол}})$ – энергия углеродной «половины» модельной янус-нанотрубки,

$\epsilon(BN_{\text{пол}})$ – энергия углеродной «половины» модельной янус-нанотрубки,

$\epsilon_{C_n(NB)_xH_m}$ – энергия молекулы, моделирующей ультракороткую (BN-C) янус-нанотрубку,

r – количество связей C–X (X=B, N) разрываемых при диссоциации янус-нанотрубки.

Полученные значения величины $\epsilon_{\text{дис}}$ для ультракоротких молекул, моделирующих (BN-C) янус-нанотрубки представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Величины энергий атомизации $\epsilon_{\text{дис}}$ (BN-C) «поперечных» и «продольных» янус-нанотрубок

Тип (BN-C) янус-нанотрубок	$\epsilon_{\text{дис}}$, эВ							
	(5,0)		(6,0)		(7,0)		(3,3)	(4,4)
	Тип 1	Тип 2	Тип 1	Тип 2	Тип 1	Тип 2	Тип 1	Тип 1
«поперечные»	5,72	5,41	6,09	5,71	6,05	5,73	4,11	4,64
«продольные»	3,76		4,14		4,48		5,31	5,93

Из таблицы 5 видно, что найденные величины $\epsilon_{\text{дис}}$ для всех рассмотренных нанотрубок положительные, и, следовательно, данные наноструктуры устойчивы к диссоциации на взаимодействующие блоки.

Отметим, что 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.

3.1.4 Стабильность модельных ультракоротких углеродных нанотрубок с дефектами поверхности

Для сравнения относительной стабильности молекул, моделирующих ультракороткие углеродные нанотрубки с дефектами и без дефектов, была рассчитана энергия атомизации $E_{\text{АТ}}$, отнесенная к одному атому, по формулам (3) и (7):

$$\epsilon_{\text{АТ}} = \frac{n \cdot \epsilon_{\text{С}} + m \cdot \epsilon_{\text{Н}} - \epsilon_{\text{д-УНТ}}}{n + m}, \quad (7)$$

где $\epsilon_{\text{АТ}}$ – энергия атомизации в расчете на один атом молекулы,

$\epsilon_{\text{С}}$ – энергия атома углерода,

n – количество атомов углерода,

$\epsilon_{\text{Н}}$ – энергия атома водорода,

m – количество атомов водорода,

$\epsilon_{\text{д-УНТ}}$ – энергия молекулы, моделирующей ультракороткую углеродную нанотрубку с дефектом.

Для удобства анализа полученных результатов, значения энергии атомизации ($\epsilon_{\text{АТ}}$) усреднялись по каждому типу дефекта. Найденные величины $\epsilon_{\text{АТ}}$ представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Средняя энергия атомизации ε_{AT} (эВ) рассмотренных ультракоротких углеродных нанотрубок с дефектами в поверхности

УНТ	Тип дефекта								
	б/д	SW	InvSW	V1	2V1	3V1	V2	2V2	V3
(5,0)	C ₆₀ H ₁₀	C ₆₀ H ₁₀	C ₆₀ H ₁₀	C ₅₉ H ₁₀	C ₅₈ H ₁₀	C ₅₇ H ₁₀	C ₅₈ H ₁₀	C ₅₆ H ₁₀	C ₅₇ H ₁₀
	7,62	7,59	7,62	7,53	7,48	7,44	7,55	7,47	7,49
(6,0)	C ₇₂ H ₁₂	C ₇₂ H ₁₂	C ₇₂ H ₁₂	C ₇₁ H ₁₂	C ₇₀ H ₁₂	C ₆₉ H ₁₂	C ₇₀ H ₁₂	C ₆₈ H ₁₂	C ₆₉ H ₁₂
	7,75	7,73	7,75	7,68	7,62	7,54	7,70	7,63	7,64
(7,0)	C ₈₄ H ₁₄	C ₈₄ H ₁₄	C ₈₄ H ₁₄	C ₈₃ H ₁₄	C ₈₂ H ₁₄	C ₈₁ H ₁₄	C ₈₂ H ₁₄	C ₈₀ H ₁₄	C ₈₁ H ₁₄
	7,84	7,82	7,83	7,78	7,72	7,64	7,79	7,73	7,65
(3,3)	C ₇₂ H ₁₂	C ₇₂ H ₁₂	C ₇₂ H ₁₂	C ₇₁ H ₁₂	C ₇₀ H ₁₂	C ₆₉ H ₁₂	C ₇₀ H ₁₂	C ₆₈ H ₁₂	C ₆₉ H ₁₂
	7,71	7,71	7,71	7,64	7,58	7,51	7,61	7,57	7,60
(4,4)	C ₉₆ H ₁₆	C ₉₆ H ₁₆	C ₉₆ H ₁₆	C ₉₅ H ₁₆	C ₉₄ H ₁₆	C ₉₃ H ₁₆	C ₉₄ H ₁₆	C ₉₂ H ₁₆	C ₉₃ H ₁₆
	7,89	7,87	7,89	7,84	7,78	7,73	7,84	7,79	7,80

Как видно из данных таблицы 6, рассчитанные величины ε_{AT} для всех рассмотренных УНТ положительные, т.е. энергетически более выгодно существование коротких УНТ как с дефектами, так и без дефектов, чем совокупность индивидуальных атомов. Величины энергий атомизации для бездефектных УНТ выше, чем для всех УНТ с рассмотренными типам дефектов. Это свидетельствует о большей стабильности нанотрубок с идеальной атомной структурой остова, что соответствует литературным данным [132]. 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).

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 незначительно превышает энергию атомизации нанотрубок с дефектом V1, 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 $3V1$ независимо от типа хиральности УНТ и ее диаметра.

3.1.4.1 Энергия образования дефектов

Для оценки возможности образования дефектов Стоуна–Уэльса была рассчитана энергия образования дефекта по формуле (8). В случае УНТ с вакансиями атомов углерода была рассчитана энергия образования дефекта $\epsilon_{\text{ДЕФ}}$ по формуле (9) из [133], модифицированной с учетом насыщения свободных валентностей концевых атомов рассмотренных УНТ атомами водорода. А именно:

$$\epsilon_{\text{ДЕФ}} = \epsilon_{\text{д-УНТ}} - \epsilon_{\text{УНТ}}, \quad (8)$$

$$\epsilon_{\text{ДЕФ}} = \left(\epsilon_{\text{д-УНТ}} + n \cdot \frac{\epsilon_{\text{УНТ}}}{N} \right) - \epsilon_{\text{УНТ}}, \quad (9)$$

где $\epsilon_{\text{УНТ}}$ – энергия молекулы, моделирующей ультракороткую углеродную нанотрубку,

$\epsilon_{\text{д-УНТ}}$ – энергия молекулы, моделирующей ультракороткую углеродную нанотрубку с дефектом,

ϵ_{C} – энергия атома углерода,

n – количество изъятых атомов углерода,

N – количество атомов в ультракороткой углеродной нанотрубке.

Как было отмечено выше, для всех модельных УНТ были рассмотрены различные варианты расположения каждого типа дефекта в атомном остове нанотрубки. Энергии образования дефектов, найденные по формулам (8) и (9) с различным расположением дефекта на поверхности УНТ, представлены на рисунке 19.

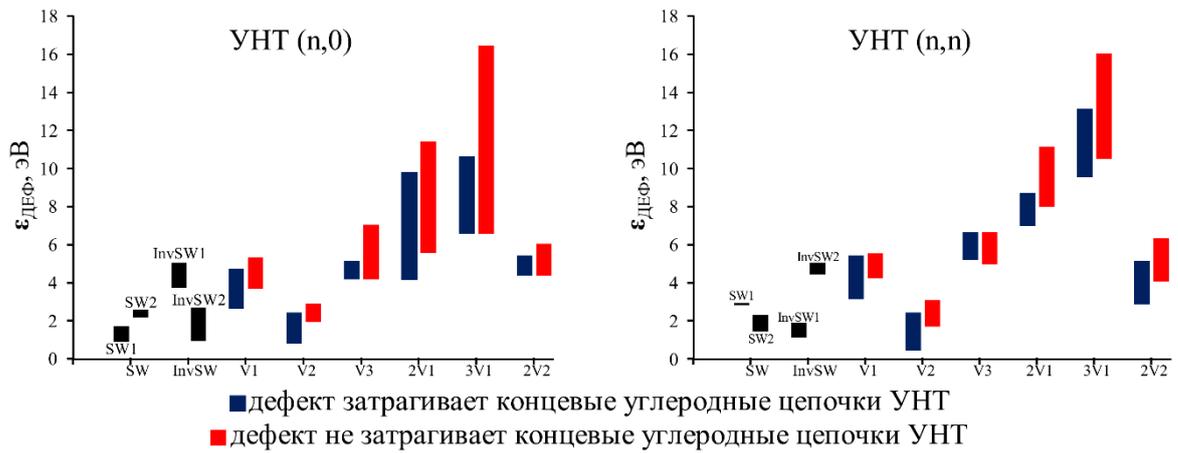


Рисунок 19 – Энергия образования различных дефектов для УНТ (n,0) и (n,n)

Анализируя влияние характера расположения дефектов в атомном остове УНТ на энергию образования данных дефектов, можно отметить следующее: 1) При образовании дефекта Стоуна–Уэльса энергетически более выгодным является такой поворот связи С–С, который приведет к образованию дефекта SW1 для УНТ (n,0) и SW2 – для УНТ (n,n). В случае образования обращенного дефекта Стоуна–Уэльса наблюдается противоположная тенденция; 2) Энергия образования дефектов в концевой области нанотрубки меньше по сравнению с дефектами, локализованными в центральной области УНТ. Нарушение гексагональной структуры поверхности нанотрубки приводит к увеличению «напряженности» ее атомного остова. В случае расположения дефекта в концевой области УНТ, вызванное дефектом искажение остова нанотрубки будет меньше, а образующаяся структура будет более стабильной; 3) Сопряжение одиночных вакансий приводит к уменьшению энергии образования дефектов по сравнению с дефектами, расположенными изолированно друг от друга; 4) Энергетически более выгодным является образование одиночной вакансии в концевой области УНТ в виде четырех- и восьмичленных циклов, вместо пяти- и девятичленных.

В таблице 7 представлены рассчитанные средние величины $\epsilon_{\text{ДЕФ}}$ энергий образования различных дефектов в рассмотренных модельных нанотрубках. Средняя энергия образования каждого типа дефекта $\epsilon_{\text{ДЕФ}}$ (эВ) рассчитывалась

по совокупности модельных УНТ с различным расположением дефекта в атомном остове.

Таблица 7 – Средняя энергия образования дефекта $\epsilon_{\text{ДФ}}$ (эВ) ультракоротких углеродных нанотрубок

УНТ	Тип дефекта							
	SW	InvSW	V1	2V1	3V1	V2	2V2	V3
(5,0)	1,77	2,35	3,97	6,54	8,85	1,73	4,74	4,62
(6,0)	1,81	3,13	5,11	9,00	12,50	2,21	4,62	5,75
(7,0)	2,24	3,94	5,39	10,46	15,60	2,84	5,63	6,55
(3,3)	2,15	3,12	4,56	7,99	12,62	1,77	3,52	5,85
(4,4)	2,68	3,21	5,15	9,55	14,04	2,86	5,80	6,11

Из данных таблицы 7 видно, что энергия образования дефекта Стоуна–Уэльса в УНТ в среднем составляет 2,13 эВ. Согласно теоретическим расчетам, энергия образования дефекта Стоуна–Уэльса в графене оценивается от 2 до 5 эВ в зависимости от используемого квантово-химического метода [134]. В углеродных нанотрубках энергия образования дефекта данного типа уменьшается на 0,6-1 эВ по сравнению с графеновой плоской поверхностью. Так, авторы работы [135] рассмотрели образование дефекта Стоуна–Уэльса в УНТ (5,5) и (9,0). Энергия образования дефекта в данных УНТ составила $\epsilon_{\text{ДФ}} \approx 4$ эВ. Другое исследование [136] предсказывает в УНТ (8,0) величину $\epsilon_{\text{ДФ}} \approx 1,45$ эВ.

Из таблицы 7 видно, что энергия образования обращенного дефекта Стоуна–Уэльса в среднем на 1 эВ превышает энергию образования прямого дефекта Стоуна–Уэльса. Таким образом, при перестройке атомного остова УНТ вероятность образования дефекта Стоуна–Уэльса значительно выше.

Экспериментально в структуре углеродных нанотрубок обращенные дефекты Стоуна–Уэльса пока не обнаружены. Однако данный тип дефекта графеновой поверхности достижим при стратегии синтеза «снизу-вверх». Так, авторы [137] получили π -сопряженные производные азулено[2,1,8-*ija*]азулена. А в работах [138,139] описаны методы синтеза N-допированных

нанографенов, содержащих обращенные дефекты Стоуна–Уэльса. Таким образом, расчетные значения $E_{\text{ДЕФ}}$, полученные в нашей работе, согласуются с результатами исследований в данной области.

Энергия образования одиночной вакансии в рассмотренных нанотрубках составляет 3,97–5,39 эВ. Отметим, что с ростом диаметра модельной УНТ величина $E_{\text{ДЕФ}}$ увеличивается. Это можно объяснить уменьшением структурной «напряженности» атомного остова УНТ, связанного с уменьшением кривизны поверхности нанотрубки, что делает формирование вакансии энергетически менее выгодным. Логично ожидать, что максимальная энергия образования одиночной вакансии будет наблюдаться для графенового листа, кривизна углеродного остова которого равна нулю. Известно, что для графена энергия образования дефекта одиночной вакансии составляет 7,5 эВ [140,141].

В работах [40,142] была проведена теоретическая оценка энергии образования одиночной вакансии в УНТ. Так, энергия образования одиночной вакансии в УНТ (10,10) и (5,5) составляет 6,51 и 5,3 эВ, соответственно [142]. Сходные результаты были получены авторами [40]: для нанотрубок (10,0) и (5,5) энергия образования одиночной вакансии составляет 4,5 и 5,2 эВ, соответственно.

Из данных таблицы 7 видно, что энергия образования дивакансии в УНТ меньше по сравнению с энергиями образования одиночной и тройной вакансии. Вероятно, это связано с тем, что одиночная и тройная вакансии содержат атом углерода с «висящей» связью. Подобная валентная ненасыщенность атома углерода приводит к незначительному уменьшению стабильности УНТ с одиночной и тройной вакансиями. В то же время, энергия образования тройной вакансии на 0,64–1,29 эВ превышает энергию образования одиночной вакансии. Это можно объяснить тем, что тройная вакансия приводит к большим структурным искажениям УНТ, что связано со значительно большей долей площади $S_{\text{ДЕФ}}$ графеновой поверхности, которую занимает тройная вакансия.

Энергия образования двойной вакансии в рассмотренных УНТ составляет 1,73–2,86 эВ. Полученные в данной работе значения $\epsilon_{\text{ДЕФ}}$ для двойной вакансии меньше значений, представленных в работе [40]. Авторы [40] теоретически оценили энергию образования двойной вакансии: 4,5–5,5 эВ и 5,5–5,9 эВ для нанотрубок (10,0) и (5,5) соответственно. Данное расхождение можно объяснить тем, что рассмотренные в работе [40] УНТ имеют больший диаметр, для которых закономерно ожидать больших значений энергии образования данного дефекта.

Из данных таблицы 7 видно, что образование большего числа дефектов требует большей энергии. Для того чтобы корректно сравнить энергии образования различного числа дефектов и дефектов различного размера проведем нормировку ранее рассчитанных $\epsilon_{\text{ДЕФ}}$ на число атомов углерода r , «извлекаемых» из углеродного каркаса УНТ при образовании каждого дефекта (таблица 8).

Таблица 8 – Средняя энергия образования дефекта $\epsilon_{\text{ДЕФ}}/r$ (эВ), нормированная на количество атомов r , извлекаемых из остова УНТ при образовании дефекта

УНТ	Тип дефекта					
	V1	2V1	3V1	V2	2V2	V3
	$r = 1$	$r = 2$	$r = 3$	$r = 2$	$r = 4$	$r = 3$
(5,0)	3,97	3,27	2,95	0,87	1,19	1,54
(6,0)	5,11	4,59	4,17	1,11	1,16	1,92
(7,0)	5,39	5,23	5,20	1,42	1,41	2,18
(3,3)	4,56	4,00	4,21	0,89	0,88	1,95
(4,4)	5,15	4,78	5,68	1,43	1,45	2,04

Из данных таблицы 8 видно, что энергия образования одиночной вакансии $\epsilon_{\text{ДЕФ}}/r$ уменьшается в ряду V1, 2V1, 3V1, т. е. при увеличении степени дефектности поверхности УНТ ожидается уменьшение энергии образования «новых» дефектов.

Данное утверждение было проверено расчетом энергии стадий образования дефектов различных размеров (см. рисунок 20). Величина

энергии образования $\varepsilon_{\text{ДЕФ}}/r$ двойной вакансии мало отличается от энергии образования двух дефектов данного типа. Из данных таблицы 8 следует, что энергетически наиболее выгодным является образование двойных вакансий V2.

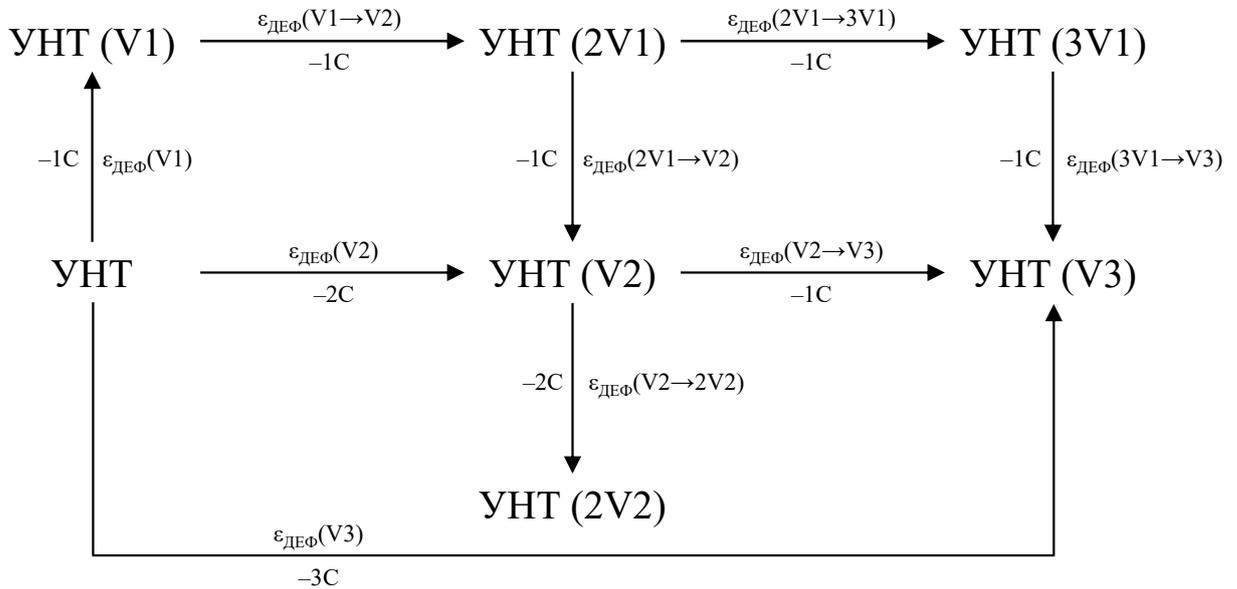


Рисунок 20 – Схема постадийного образования различных вакансий атомов углерода на поверхности УНТ

По данным таблицы 9 проанализируем изменение энергии образования каждой последующей одиночной вакансии. Для всех рассмотренных УНТ образование второй моновакансии требует меньших затрат энергии. В то же время, энергия образования третьей одиночной вакансии несколько увеличивается для УНТ (3,3), (4,4) и (7,0), а для УНТ (5,0) и (6,0) наблюдается уменьшение энергии $\varepsilon_{\text{ДЕФ}}(\text{2V1} \rightarrow \text{3V1})$. Образование второй двойной вакансии может требовать как больших, по сравнению с энергией образования первой двойной вакансии, затрат энергии для УНТ (5,0), (6,0), (4,4), так и меньших – для УНТ (7,0) и (3,3). Превращение двойной вакансии в тройную требует меньшего количества энергии по сравнению с энергией образования одиночной вакансии.

Таблица 9 – Энергия стадий $\epsilon_{\text{ДЕФ}}$ (эВ) образования различных вакансий атомов углерода на поверхности УНТ

Стадия	УНТ				
	(5,0)	(6,0)	(7,0)	(3,3)	(4,4)
$\epsilon_{\text{ДЕФ}}(V1)$	3,97	5,11	5,39	4,56	5,15
$\epsilon_{\text{ДЕФ}}(V1 \rightarrow 2V1)$	2,56	3,88	4,60	3,43	4,40
$\epsilon_{\text{ДЕФ}}(2V1 \rightarrow 3V1)$	2,31	3,50	5,61	4,42	4,49
$\epsilon_{\text{ДЕФ}}(V2)$	1,73	2,21	2,84	1,77	2,86
$\epsilon_{\text{ДЕФ}}(V2 \rightarrow V3)$	2,89	3,54	3,71	4,08	3,24
$\epsilon_{\text{ДЕФ}}(V2 \rightarrow 2V2)$	3,01	2,41	2,79	1,75	2,94
$\epsilon_{\text{ДЕФ}}(V3)$	4,62	5,75	6,55	5,85	6,11
$\epsilon_{\text{ДЕФ}}(2V1 \rightarrow V2)$	-4,80	-6,79	-7,15	-6,22	-6,69
$\epsilon_{\text{ДЕФ}}(3V1 \rightarrow V3)$	-4,23	-6,75	-9,29	-6,56	-7,93

Энергия трансформации двух одиночных вакансий в одну двойную, а также трех одиночных вакансий в одну тройную имеет отрицательное значение. Это означает, что энергетически выгодным будет процесс образования более крупных дефектов, таких как V2 и V3.

§ 3.2 Электронные свойства рассмотренных молекулярных 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:

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{\text{НВМО}} - \epsilon_{\text{ВЗМО}}, \quad (10)$$

где $\epsilon_{\text{НВМО}}$ – энергия нижней вакантной для электронов молекулярной орбитали,

$\epsilon_{\text{ВЗМО}}$ – энергия верхней занятой электронами молекулярной орбитали.

3.2.1 Электронные свойства углеродных нанотрубок, модифицированные гетероатомами

Исследование влияния модификации УНТ на величину энергетической щели $\Delta\varepsilon$, показало, что, допирование рассмотренных модельных углеродных нанотрубок как атомами азота, так и атомами бора приводит к уменьшению величины энергетической щели $\Delta\varepsilon$ (рисунок 21).

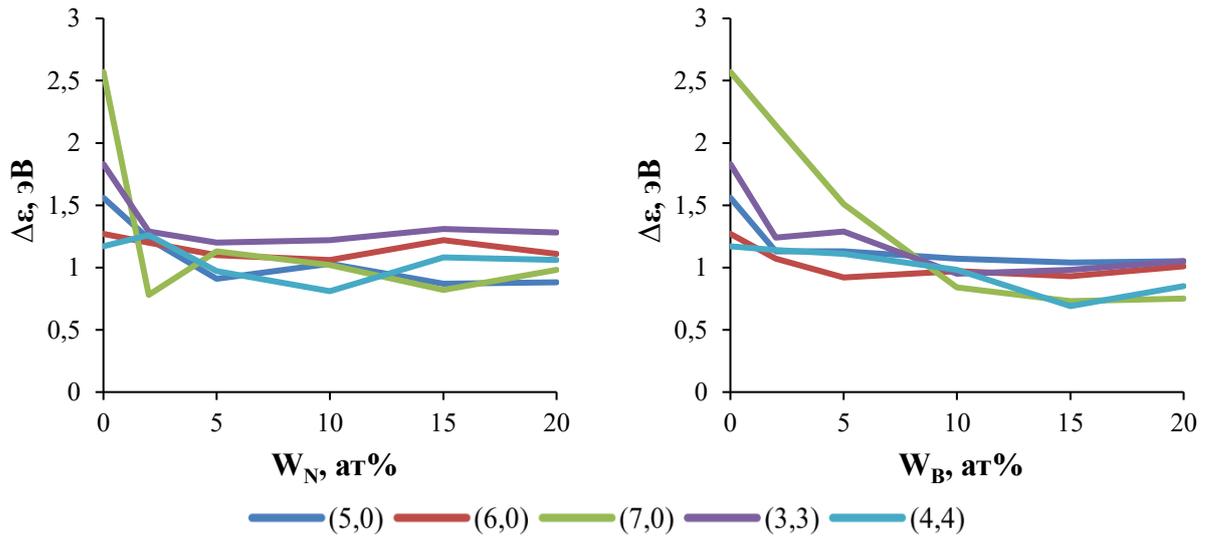


Рисунок 21 – Зависимость величины $\Delta\varepsilon$ углеродных нанотрубок, модифицированных атомами азота / бора от концентрации гетероатомов в каркасе УНТ

Наиболее заметное уменьшение $\Delta\varepsilon$ наблюдается при введении двух гетероатомов в каркас УНТ. Похожие результаты описаны в работе [143], где авторы на примере УНТ (n,n) показали, что замена одного атома углерода на гетероатом (B, Al, Ga, Si, Ge, N, P, As) приводит к уменьшению $\Delta\varepsilon$. Дальнейшее увеличение числа введенных гетероатомов приводит к снижению интенсивности уменьшения величины $\Delta\varepsilon$. С ростом концентрации гетероатомов в УНТ происходит сближение величины энергетической щели для нанотрубок разных хиральностей. Так, при концентрации гетероатомов порядка 20 % для УНТ, допированных атомами азота величина $\Delta\varepsilon$ изменяется в интервале 1,27–0,89 эВ, в то время как для УНТ, допированных атомами бора – 1,07–0,78 эВ. Таким образом, модификация нанотрубок атомами бора приводит к большему уменьшению величины энергетической щели $\Delta\varepsilon$, чем модификация нанотрубок атомами азота. Полученный результат находит

экспериментальное подтверждение: модификация полупроводниковых нанотрубок атомами бора приводит к значительному уменьшению запрещенной зоны [26,73], в то время как замещение атомов углерода на атомы азота в УНТ не столь существенно изменяет величину $\Delta\epsilon$ [143,144].

3.2.2 Электронные свойства модельных бор-нитридных нанотрубок

В таблице 10 представлены значения $\Delta\epsilon$ для углеродных и бор-нитридных нанотрубок линейной протяженностью $i = 6$ взаимодействующих углеродных и бор-нитридных циклических цепочек. Известно, что для углеродных нанотрубок хиральности $(n,0)$ наблюдаются затухающие колебания величины ширины запрещенной зоны при увеличении диаметра УНТ. Минимумы на данной зависимости соответствуют индексам хиральности $n = 3k$, где $k = 1, 2, 3, \dots$ [145]. Этот результат наблюдается в данных, представленных в таблице 10. В углеродных нанотрубках хиральности (n,n) происходит монотонное уменьшение величины энергетической щели (запрещенной зоны) с увеличением индекса хиральности.

Таблица 10 – Величины энергетической щели $\Delta\epsilon$ однослойных углеродных (УНТ) и бор-нитридных нанотрубок (BN-НТ) различной хиральности

Тип нанотрубок		Индекс хиральности				
		(5,0)	(6,0)	(7,0)	(3,3)	(4,4)
УНТ	$\Delta\epsilon$, эВ	1,59	1,27	2,59	1,84	1,18
BN-НТ	$\Delta\epsilon$, эВ	3,41	4,40	4,90	6,00	6,03

Из таблицы 10 видно, что величина энергетической щели $\Delta\epsilon$ для бор-нитридных нанотрубок: 1) монотонно увеличивается при увеличении их диаметра; 2) превышает величину $\Delta\epsilon$ для чисто углеродных нанотрубок. Похожие результаты были получены в работах [146,147]. Величина $\Delta\epsilon$ при увеличении диаметра бор-нитридных нанотрубок асимптотически стремится к величине ширины запрещенной энергетической зоны (≈ 6 эВ) плоского гексагонального нитрида бора [148].

Согласно экспериментальным данным бор-нитридные нанотрубки являются широкозонными полупроводниками [149,150]. Ширина запрещенной зоны BN-нанотрубок по разным оценкам составляет от 5,4 эВ до 6 эВ. Таким образом, наблюдается соответствие расчетных величин и экспериментальных данных.

На рисунке 22 представлены зависимости величины $\Delta\varepsilon$ от напряженности E электрического поля для бор-нитридных нанотрубок. Видно, что независимо от длины BN-НТ и направления вектора напряженности электрического поля E наблюдается «сжатие» энергетической щели $\Delta\varepsilon$. Отметим, что уменьшение величины $\Delta\varepsilon$ до некоторого относительно постоянного значения достаточно велико. Величина $\Delta\varepsilon$ для BN-нанотрубок, начиная с величины напряженности электрического поля $E \approx 0,9 \text{ В/\AA}$, достигает значения 0,2 эВ, которое примерно сохраняется при дальнейшем увеличении напряженности поля.

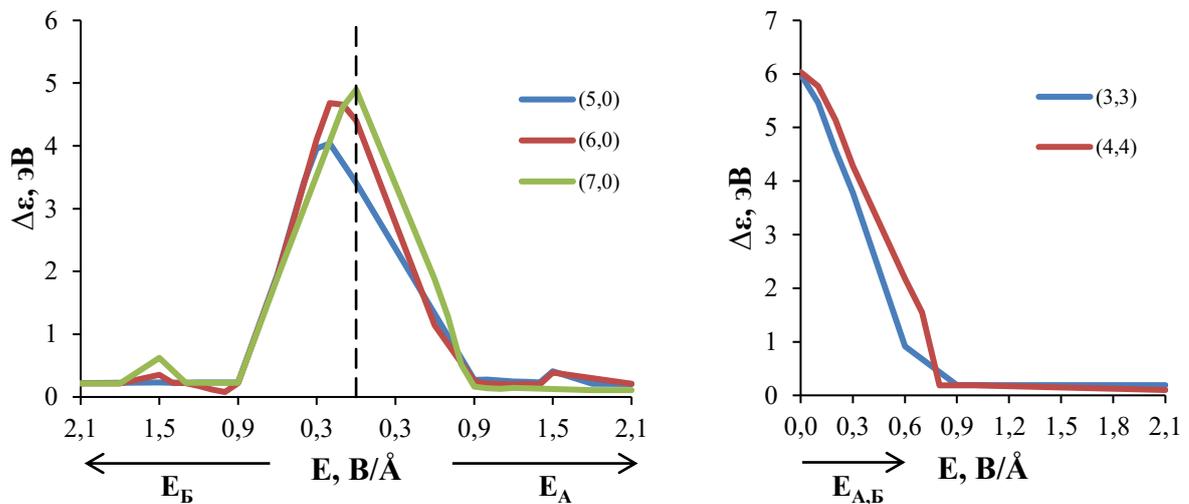


Рисунок 22 – Зависимости величины энергетической щели $\Delta\varepsilon$ от напряженности внешнего постоянного электрического поля вдоль BN-нанотрубок

Отметим, что «сжатие» энергетической щели под действием приложенного постоянного электрического поля наблюдается и в углеродных нанотрубках (рисунок 23).

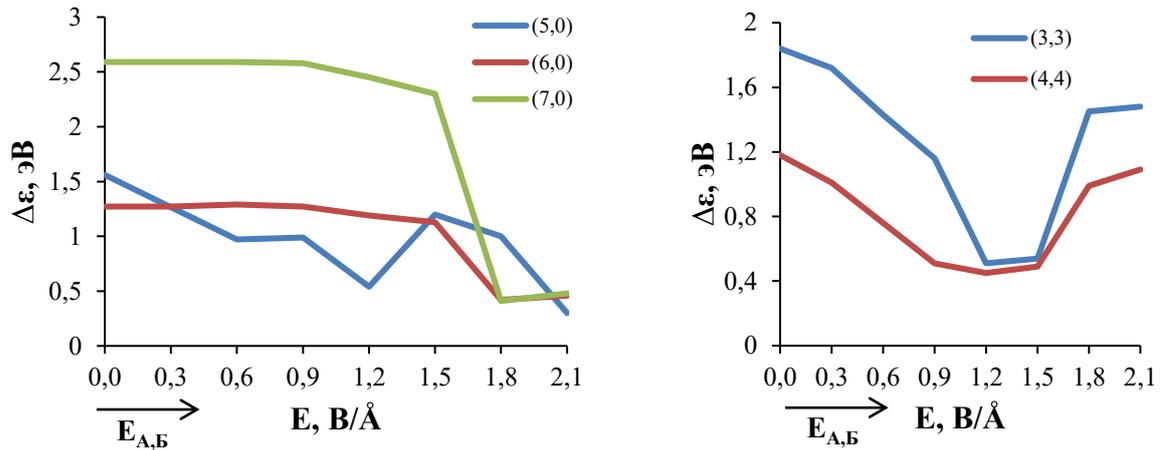


Рисунок 23 – Зависимости величины энергетической щели $\Delta\varepsilon$ от напряженности внешнего постоянного электрического поля вдоль углеродной нанотрубки

Расчеты показывают, что величина $\Delta\varepsilon$ после «сжатия» при $E \approx 0,9$ В/Å для УНТ составляет 0,4–0,5 эВ. Это 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 В–N).

Полученные результаты соответствуют экспериментальным и расчетным данным, полученным в ряде исследований. Так, авторы [83,151] отмечают существенное уменьшение ширины запрещенной энергетической зоны $\Delta\varepsilon$ бор-нитридных нанотрубок во внешнем постоянном электрическом поле. Немонотонное изменение энергетической щели углеродных нанотрубок может происходить также и при их механической деформации [152].

3.2.3 Электронные свойства ультракоротких (BN-C) янус-нанотрубок

Полученные значения величины $\Delta\varepsilon$ для ультракоротких молекул, моделирующих (BN-C) янус-нанотрубки при различных величинах напряженности E постоянного электрического поля представлены на рисунке 24.

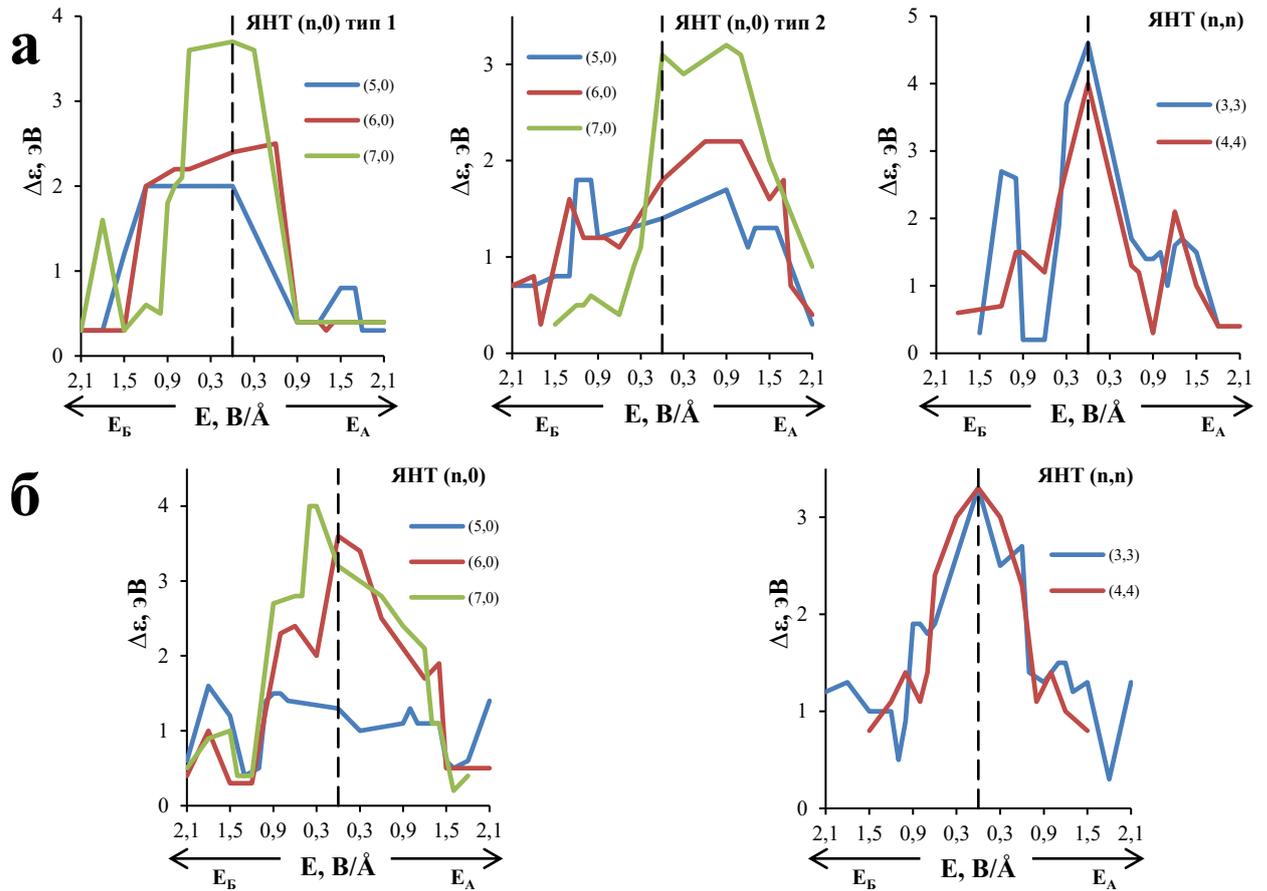


Рисунок 24 – Зависимость влияния напряженности E электрического поля на величину энергетической щели $\Delta \epsilon$: а – «поперечных» янус-нанотрубок и б – «продольных» янус-нанотрубок

Из представленных данных видно, что в рассмотренных янус-нанотрубках наблюдается явление «сжатия» энергетической щели под действием постоянного электрического поля, как и в УНТ и BN-НТ [119]. 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.

3.2.4 Электронные свойства модельных углеродных нанотрубок со структурными дефектами поверхности

На рисунке 25 представлены зависимости влияния напряженности электрического поля на усредненную величину энергетической щели $\Delta\varepsilon$ углеродных нанотрубок, содержащих дефекты в поверхности.

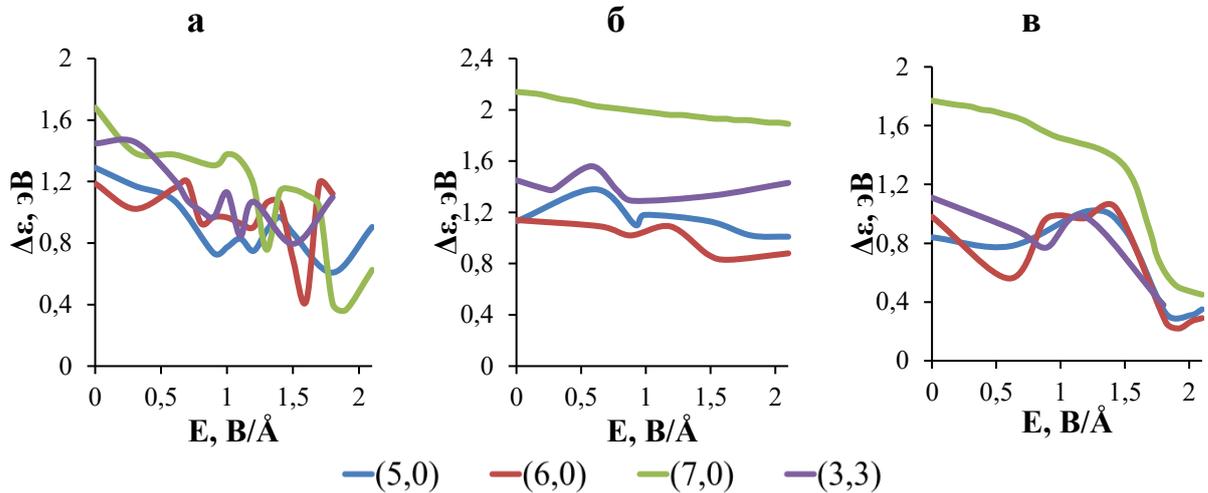


Рисунок 25 – Зависимость влияния напряженности E электрического поля на усредненную величину энергетической щели $\Delta\varepsilon$. УНТ с дефектами-вакансия, силовые линии напряженности направлены: а – параллельно и б – перпендикулярно цилиндрической оси УНТ; в – УНТ с дефектами Стоуна–Уэльса

Как видно из рисунка 25, в УНТ со структурными дефектами также происходит «сжатие» энергетической щели под действием электрического поля. Однако, в случае УНТ с дефектами Стоуна–Уэльса величина энергетической щели $\Delta\varepsilon$ «сжимается» в поле в меньшей степени, по сравнению с бездефектными нанотрубками соответствующей хиральности. Так, для УНТ с идеальной структурой атомного каркаса величина $\Delta\varepsilon_{\min}$ лежит в интервале 0,4–0,5 эВ. В то время как, для УНТ с вакансиями величина $\Delta\varepsilon_{\min}$ уменьшается до значений 0,8–0,3 эВ. Учитывая, что величина энергетической щели обуславливает появление автоэмиссии электронов [16], можно заметить, что существование дефектов должно ухудшать эмиссионные свойства УНТ.

В постоянном электрическом поле, силовые линии которого направлены перпендикулярно цилиндрической оси УНТ, для модельных углеродных нанотрубок с дефектами и без дефектов также наблюдается немонотонное

уменьшение величины энергетической щели между нижней вакантной и верхней занятой МО, обеспечивающих распределение электронной плотности по каркасу нанотрубки. Однако, в данном случае, происходит гораздо меньшее «сжатие» величины $\Delta\varepsilon$.

Таким образом, 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 $\Delta\varepsilon$ 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 [16,60,119] даже в отсутствие внешнего электрического поля.

Эмиссионные молекулярные орбитали в энергетическом спектре располагаются группами, различающимися числом узлов L инверсии знака атомных волновых функций в базисном разложении ЭМО (рисунок 26).

Первая группа (I) эмиссионных МО представлена двумя вакантными молекулярными орбиталями для $L = 2$. Для углеродных нанотрубок данные эмиссионные орбитали являются вырожденными по энергии. В случае борнитридных нанотрубок из-за различия в электроотрицательности атомов вырождение ЭМО (I) снимается.

Вторая группа (II) эмиссионных МО состоит из четырех близких по энергии вакантных МО для $L = 4$. Энергия ЭМО увеличивается при увеличении числа узлов L атомных волновых функций. Поэтому эмиссионные орбитали третьей группы (III) для $L = 8$ лежат глубоко в зоне проводимости.

Отмеченные особенности эмиссионных молекулярных орбиталей обнаружены в энергетических спектрах всех рассмотренных нанотрубок.

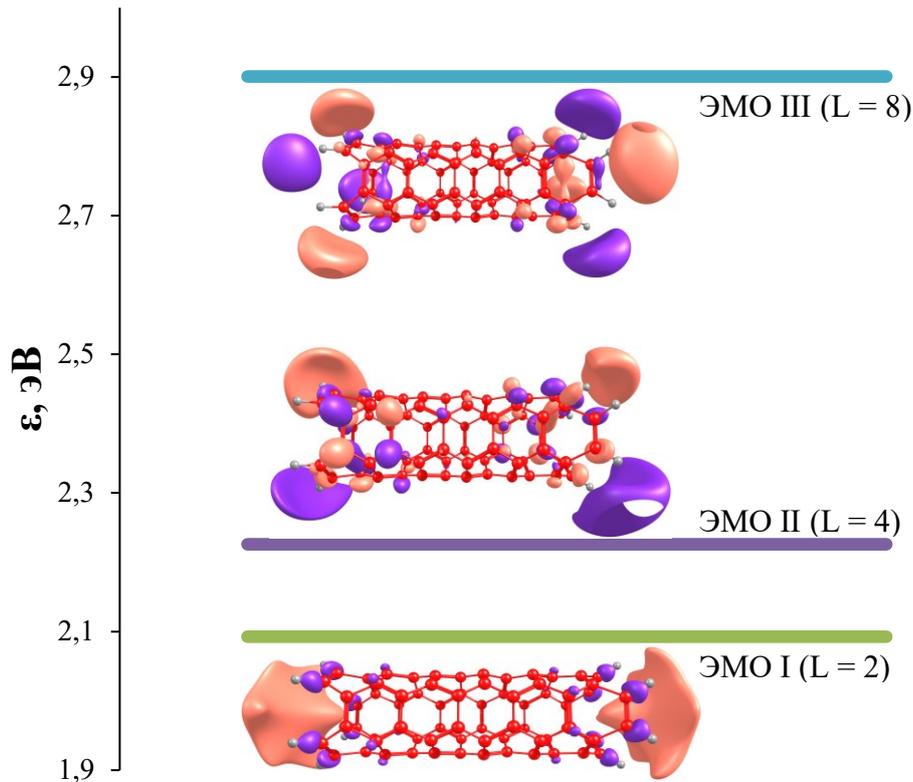


Рисунок 26 – Энергетический спектр и распределение электронной плотности ЭМО на атомах модельных ультракоротких УНТ

При описании эмиссионных свойств нанотрубок ограничимся обсуждением закономерностей изменения энергии эмиссионных орбиталей для $L = 2$ в постоянном внешнем электрическом поле.

Поведение ЭМО рассмотренных модифицированных УНТ в постоянном электрическом поле во многом похоже на поведение, описанное ранее в [16,97] для углеродных нанотрубок.

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 ($\epsilon_{ВЗМО}$ и $\epsilon_{НВМО}$) в приложенном электрическом поле изменяются в меньшей степени.

3.3.1 Эмиссионные свойства углеродных нанотрубок, модифицированные гетероатомами

Расчеты электронной структуры модифицированных нанотрубок показали, что в энергетическом спектре всех рассмотренных наноструктур существуют вакантные эмиссионные молекулярные орбитали (рисунок 27). Для описания эмиссионных свойств нанотрубок были рассмотрены только две ЭМО, обладающие наименьшей энергией.

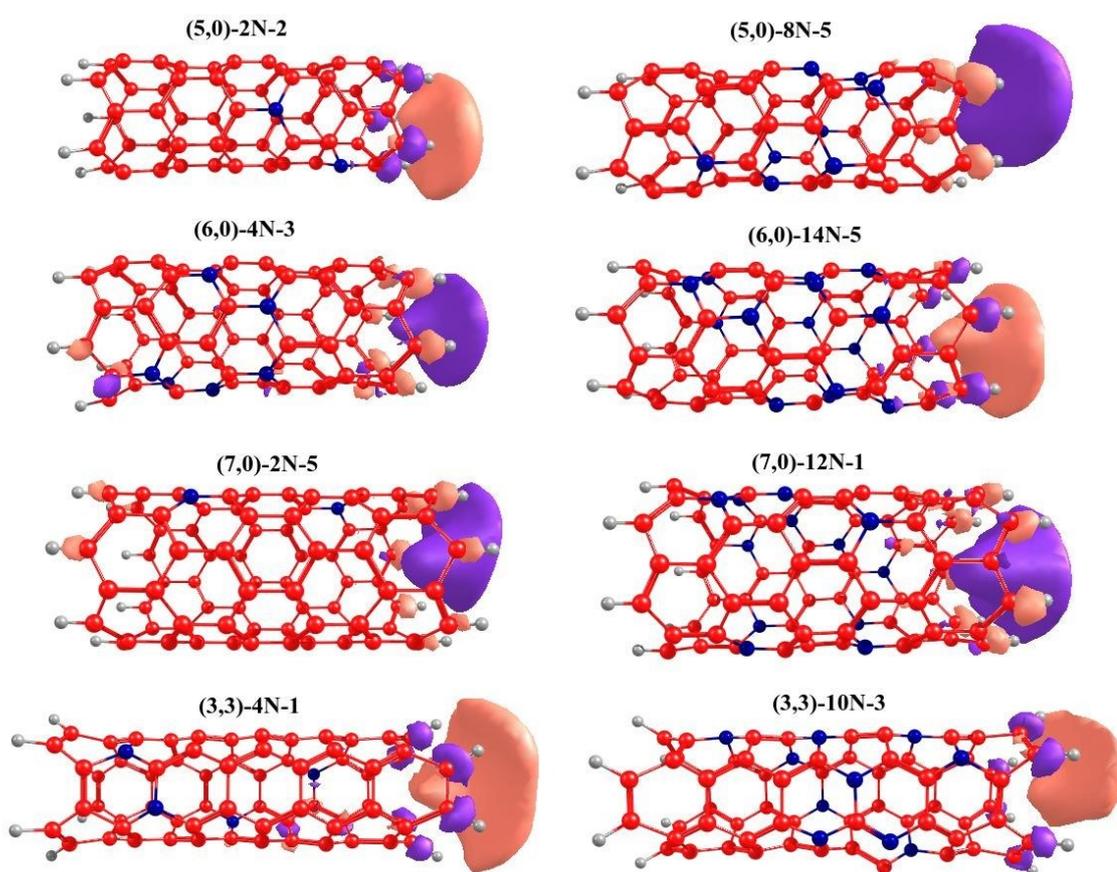


Рисунок 27 – Распределение электронной плотности ЭМО на атомах в молекулах

Зависимости энергий граничных и эмиссионных молекулярных орбиталей углеродных нанотрубок, модифицированных гетероатомами от

величины напряженности E постоянного электрического поля продемонстрированы в Приложение Б, на рисунке 28 представлена типичная зависимость энергий граничных и эмиссионных молекулярных орбиталей углеродных нанотрубок, от величины напряженности E постоянного электрического поля.

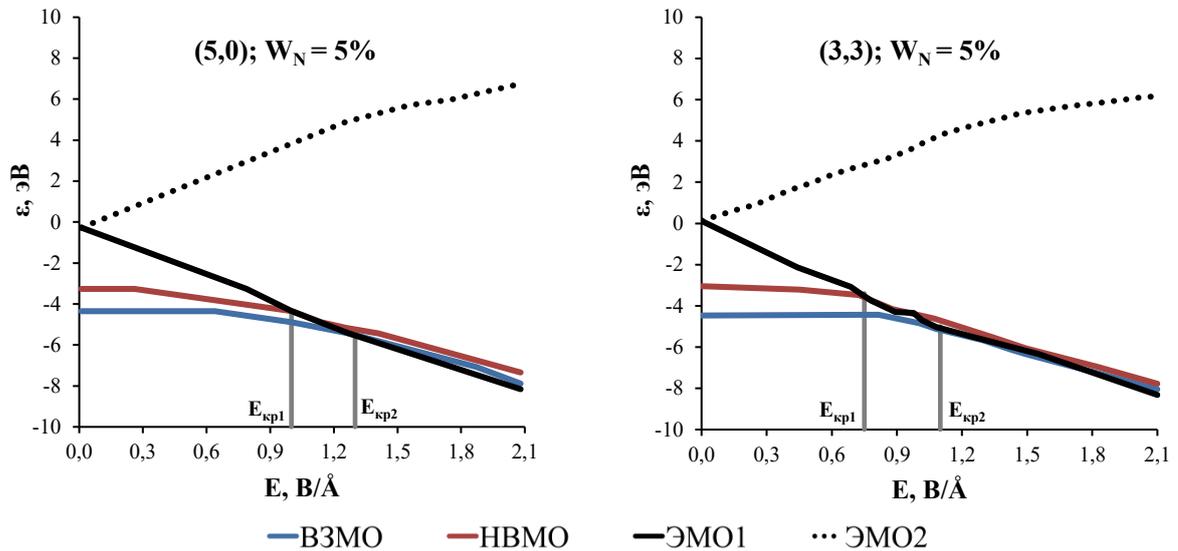


Рисунок 28 – Типичная зависимость энергий граничных и эмиссионных молекулярных орбиталей углеродных нанотрубок, модифицированных атомами азота / бора от величины напряженности E постоянного электрического поля

В таблице 11 представлены средние значения критической напряженности поля для фиксированной концентрации по совокупности имеющихся модифицированных нанотрубок с различным расположением допирующих атомов на поверхности УНТ.

Таблица 11 – Величины средних критических напряженностей $E_{кр2}$ (В/Å) электрического поля, обеспечивающих переход эмиссионных орбиталей в ВЗМО для нанотрубок с рассмотренными концентрациями гетероатомов

Содержание атома А	Хиральность УНТ									
	(5,0)		(6,0)		(7,0)		(3,3)		(4,4)	
	тип атома А		тип атома А		тип атома А		тип атома А		тип атома А	
	N	B	N	B	N	B	N	B	N	B
W=0% y=0	1,3±0,0	1,3±0,0	1,8±0,0	1,8±0,0	1,9±0,0	1,9±0,0	1,1±0,0	1,1±0,0	1,1±0,0	1,1±0,0
W~2,5% y=2	1,2±0,1	1,3±0,1	1,6±0,1	1,7±0,1	1,6±0,1	1,8±0,1	1,0±0,1	1,1±0,1	1,0±0,1	1,2±0,1
W~5% y=4	1,3±0,1	1,3±0,1	1,6±0,1	1,7±0,1	1,7±0,1	1,9±0,1	1,0±0,1	1,1±0,1	1,0±0,1	1,2±0,1

Содержание атома А	Хиральность УНТ									
	(5,0)		(6,0)		(7,0)		(3,3)		(4,4)	
	тип атома А		тип атома А		тип атома А		тип атома А		тип атома А	
	N	B	N	B	N	B	N	B	N	B
W~10% y=6-8	1,3±0,1	1,3±0,1	1,6±0,1	1,8±0,1	1,5±0,1	1,8±0,1	1,0±0,1	1,2±0,1	0,9±0,1	1,2±0,1
W~15% y=8-14	1,3±0,1	1,3±0,1	1,6±0,2	1,9±0,1	1,4±0,1	1,8±0,1	1,0±0,1	1,2±0,1	0,9±0,1	1,2±0,1
W~20% y=12-20	1,3±0,1	1,3±0,1	1,5±0,2	1,9±0,1	1,4±0,1	1,8±0,1	1,0±0,1	1,2±0,1	0,9±0,1	1,3±0,1

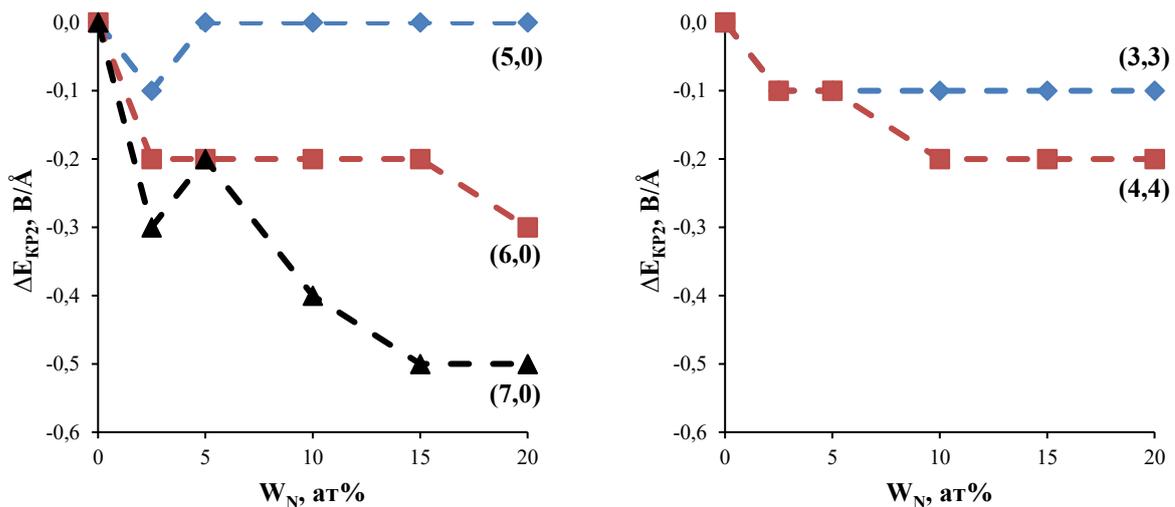
На рисунке 29 представлено изменение величины критической напряженности поля, необходимой для появления полевой эмиссии ($\Delta E_{\text{КР2}}$) модифицированных УНТ по сравнению с данной величиной для не модифицированных нанотрубок, рассчитанное по формуле:

$$\Delta E_{\text{КР2}} = E_{\text{КР2}}^{\text{ср}}(\text{модУНТ}) - E_{\text{КР2}}(\text{УНТ}), \quad (11)$$

где $\Delta E_{\text{КР2}}$ – изменение величины $E_{\text{КР2}}$,

$E_{\text{КР2}}^{\text{ср}}(\text{модУНТ})$ – среднее значение величины $E_{\text{КР2}}$ для модифицированных УНТ,

$E_{\text{КР2}}(\text{УНТ})$ – величина $E_{\text{КР2}}$ для не модифицированных УНТ.



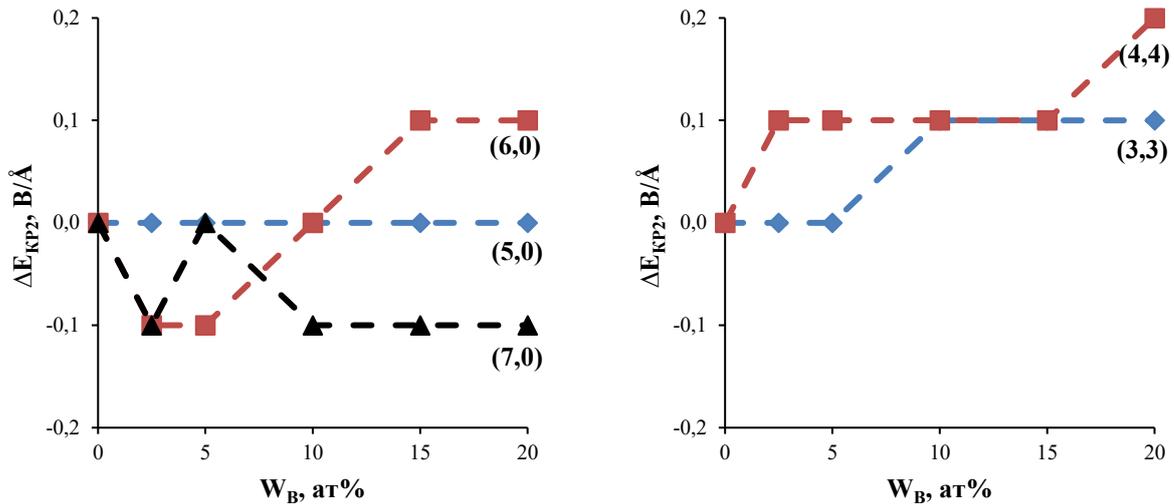


Рисунок 29 – Зависимости величины изменения $E_{кр2}$ для нанотрубок, модифицированных атомами азота и бора

Из полученных результатов видно, что при допировании атомами азота, увеличение концентрации гетероатомов для всех рассмотренных модифицированных нанотрубок хиральности «зигзаг», кроме УНТ (5,0), наблюдается медленное монотонное уменьшение средней величины критической напряженности поля $E_{кр2}$ по отношению к исходной нанотрубке, причем указанный эффект усиливается с увеличением диаметра модифицированных УНТ и может достигать 0,5 В/Å в рассматриваемом интервале концентраций гетероатомов.

Для модифицированных УНТ (5,0) величина $E_{кр2}$ практически не изменяется с изменением концентрации допирующего гетероатома.

В модифицированных нанотрубках хиральности «кресло» допирование атомами азота также приводит к медленному монотонному уменьшению средней величины критической напряженности поля $E_{кр2}$ по отношению к исходной нанотрубке, причем указанный эффект усиливается с увеличением диаметра модифицированных УНТ и может достигать 0,2 В/Å в рассматриваемом интервале концентраций гетероатома.

Таким образом, допирование нанотрубок атомами азота приводит к улучшению эмиссионных свойств по отношению к чистым углеродным нанотрубкам. Отмеченное влияние допирования УНТ атомами азота на эмиссионные свойства нанотрубок, по-видимому, связано с увеличением

числа электронов в исходной сопряженной системы p-электронов нанотрубки. Полученный результат соответствует экспериментальным данным. Например, в [153,154] показано увеличение плотности эмиссионного тока в нанотрубках с атомами азота в каркасе по отношению к чистым УНТ. Кроме того, авторы работы [155] установили уменьшение работы выхода электрона из нанотрубок, допированных атомами азота.

При модифицировании нанотрубок допированием атомами бора для УНТ (6,0), (3,3), (4,4) наблюдается медленное немонокотное увеличение средней величины критической напряженности поля $E_{кр2}$ по отношению к исходной нанотрубке, причем указанный эффект усиливается с увеличением диаметра модифицированных УНТ хиральности «кресло» и может достигать 0,2 В/Å в рассматриваемом интервале концентраций гетероатомов. Для УНТ (5,0) допирование атомами бора не оказывает влияния на среднюю величину критической напряженности поля $E_{кр2}$ по отношению к исходной нанотрубке на всем интервале концентраций гетероатомов. Для УНТ (7,0) средняя величина критической напряженности поля $E_{кр2}$ по отношению к исходной нанотрубке уменьшается с увеличением концентрации гетероатомов на величину 0,1 В/Å в рассматриваемом интервале концентраций атома бора.

Таким образом, допирование нанотрубок атомами бора приводит к ухудшению эмиссионных свойств по отношению к чистым углеродным нанотрубкам практически во всех модифицированных УНТ. Указанное заключение об ухудшения эмиссионных свойств УНТ под влиянием примеси атомов бора находит экспериментальное подтверждение. Например, авторы работы [155] отмечают увеличение работы выхода электрона из нанотрубок, допированных атомами бора от 4,7 до 5,75 эВ. Отмеченное влияние допирования УНТ атомами бора на эмиссионные свойства нанотрубок, по нашему мнению, обусловлено уменьшением числа электронов в исходной сопряженной системы p-электронов нанотрубки. В то же время результат, полученный для УНТ (7,0), модифицированных атомами бора, может иметь следующую интерпретацию. На переход ЭМО в валентную зону ($E_{кр2}$)

оказывает благоприятное влияние изменение величины энергетической щели $\Delta\varepsilon$ в электрическом поле. Как показано в [156], сужение энергетической щели $\Delta\varepsilon$ приводит к улучшению эмиссионных свойств нанотрубок. Таким образом, при допировании углеродных нанотрубок атомами бора, с одной стороны происходит уменьшение величины $\Delta\varepsilon$, что ведет к улучшению эмиссионных свойств нанотрубок, а с другой стороны, уменьшение числа электронов в исходной сопряженной системе p-электронов УНТ приводит к ухудшению эмиссионных свойств. В случае УНТ (7,0), модифицированных атомами бора, наблюдается наиболее существенное снижение величины $\Delta\varepsilon$, что в итоге вызывает незначительное улучшение эмиссионных свойств УНТ по сравнению с не модифицированными нанотрубками. По-видимому, отмеченное обстоятельство объясняет некоторое увеличение плотности эмиссионного тока в УНТ, модифицированных атомами бора по сравнению с углеродными нанотрубками, установленное экспериментально [154].

3.3.2 Эмиссионные свойства модельных бор-нитридных нанотрубок

Расчеты электронной структуры модифицированных бор-нитридных нанотрубок показали, что в энергетическом спектре всех рассмотренных наноструктур существуют вакантные эмиссионные молекулярные орбитали, типичный вид представлен на рисунке 30.

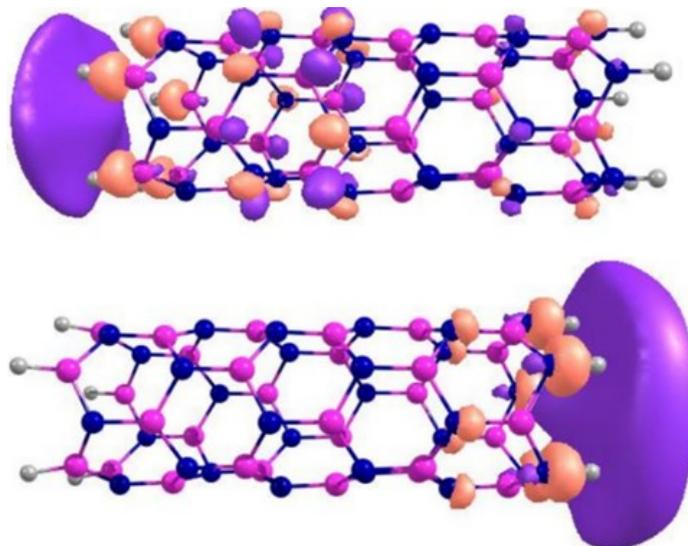


Рисунок 30 – Распределение электронной плотности ЭМО на атомах в молекулах

На рисунке 31 представлены зависимости энергии E граничных и эмиссионных МО от величины напряженности приложенного постоянного электрического поля для рассмотренных одностенных бор-нитридных нанотрубок.

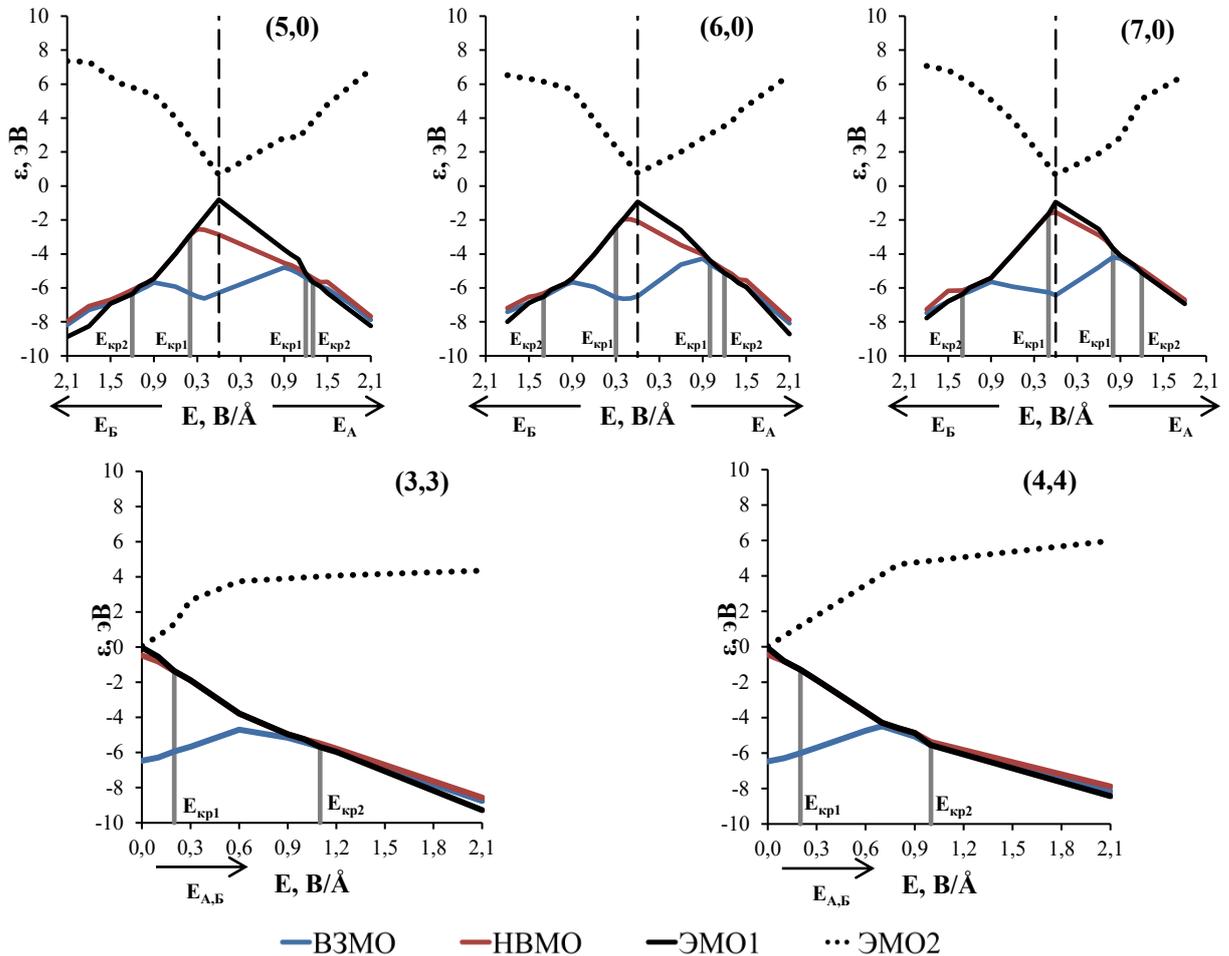


Рисунок 31 – Зависимость энергии граничных молекулярных орбиталей и эмиссионных молекулярных орбиталей бор-нитридных нанотрубок типа (n,n) и $(n,0)$ от величины напряженности E постоянного электрического поля

Из рисунка 31 и таблицы 12 видно, что энергия ЭМО достигает энергии ВЗМО при $|E_{кр1}| \leq 1,2 \text{ В/Å}$, то есть в области после «сжатия» энергетической щели под действием постоянного электрического поля для $(n,0)$. Переход энергии ЭМО в область энергий валентной зоны происходит при $|E_{кр2}| \leq 1,3 \text{ В/Å}$.

Таблица 12 – Величины критических напряженностей $E_{кр1}$ и $E_{кр2}$ постоянного электрического поля, обеспечивающих переход эмиссионных орбиталей в НВМО и ВЗМО для модельных бор-нитридных нанотрубок

Направление напряженности электрического поля E	Индекс хиральности									
	(5,0)		(6,0)		(7,0)		(3,3)		(4,4)	
	$E_{кр1},$ В/Å	$E_{кр2},$ В/Å	$E_{кр1},$ В/Å	$E_{кр2},$ В/Å	$E_{кр1},$ В/Å	$E_{кр2},$ В/Å	$E_{кр1},$ В/Å	$E_{кр2},$ В/Å	$E_{кр1},$ В/Å	$E_{кр2},$ В/Å
А	1,2	1,3	1,0	1,2	0,8	1,2	0,2	1,1	0,2	1,0
Б	0,4	1,2	0,3	1,3	0,1	1,3				

Из таблицы 12 видно, для бор-нитридных нанотрубок величина напряженности поля, необходимая для заполнения электронами эмиссионной орбитали, практически не зависит от диаметра нанотрубок и от направления приложенного вектора напряженности электрического поля. В тоже время, величина критической напряженности $E_{кр1}$ уменьшается при увеличении диаметра BN-нанотрубок (n,0). Также, на величину $E_{кр1}$ бор-нитридных нанотрубок (n,0) оказывает влияние направление вектора напряженности электрического поля. Так, энергия эмиссионной молекулярной орбитали достигает энергии НВМО в значительно более слабых полях в том случае, когда вектор напряженности электрического поля направлен в сторону концевой фрагмента В–Н бор-нитридной нанотрубки (направление вектора напряженности электрического поля Б). Эмиссионные свойства всех изученных BN-нанотрубок очень близки между собой. Можно отметить, что BN-нанотрубки (n,n) обладают меньшим значением $E_{кр2}$ по сравнению с нанотрубками (n,0).

Увеличение длин сопряженной системы колец в BN-нанотрубках (n,0), состоящих из большего числа циклических фрагментов, нивелирует разницу между значениями $E_{кр2}$ при различных направлениях вектора напряженности электрического поля. Однако, величины $E_{кр1}$ различаются примерно на 0,8 В/Å независимо от диаметра и длины BN-НТ (n,0) при различных направлениях вектора напряженности электрического поля. Это можно объяснить тем, что эмиссионная молекулярная орбиталь, локализованная на концевом фрагменте

нанотрубки, содержащем связи В–Н, более чувствительна к влиянию электрического поля (наблюдается более интенсивное снижение энергии ЭМО в электрическом поле).

3.3.3 Эмиссионные свойства ультракоротких (BN-C) янус-нанотрубок

Для качественной оценки эмиссионных свойств рассмотренных ЯНТ, в которых должен проявляться суммарный эффект взаимодействия сопряженных подсистем углеродных и бор-нитридных нанотрубок, воспользуемся теорией эмиссионных молекулярных орбиталей из работы [16].

Расчеты электронной структуры рассмотренных модельных янус-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 [13,37,99] (рисунок 32). Их количество определяется числом инверсий знака атомных волновых функций в связывающих молекулярных орбиталях.

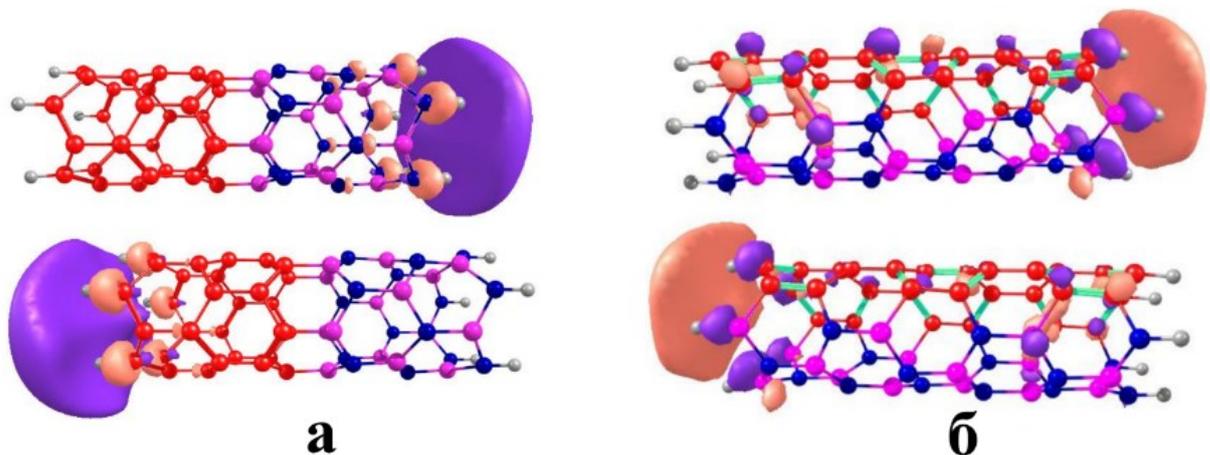


Рисунок 32 – Распределение электронной плотности ЭМО на атомах в молекулах, моделирующих а – (BN-C) «поперечные» янус-нанотрубки и б – (BN-C) «продольные» янус-нанотрубки

Полученные результаты представлены на рисунке 33, в Приложение В и в таблице 13.

Таблица 13 – Величины критических напряженностей $E_{кр1}$ и $E_{кр2}$ электрического поля, обеспечивающих переход эмиссионных орбиталей в НВМО и ВЗМО для рассмотренных янус-нанотрубок

Тип нанотрубок		Индекс хиральности									
		(5,0)		(6,0)		(7,0)		(3,3)		(4,4)	
		$E_{кр1},$ В/Å	$E_{кр2},$ В/Å	$E_{кр1},$ В/Å	$E_{кр2},$ В/Å	$E_{кр1},$ В/Å	$E_{кр2},$ В/Å	$E_{кр1},$ В/Å	$E_{кр2},$ В/Å	$E_{кр1},$ В/Å	$E_{кр2},$ В/Å
«поперечные» ЯНТ	1А	1,7	1,8	1,4	1,8	1,4	1,6	А:0,8 Б:0,4	А:1,3 Б:1,0	А:0,9 Б:0,6	А:1,1 Б:0,8
	1Б	0,7	1,0	0,5	1,1	0,5	1,0				
	2А	1,3	1,8	1,1	1,8	1,1	1,8				
	2Б	1,0	1,4	0,9	1,5	1,0	1,1				
«продольные» ЯНТ	А	1,0	1,5	0,9	1,5	0,9	1,3	0,8	1,0	0,8	1,0
	Б	0,8	1,3	0,7	1,5	0,6	1,3	0,9	1,2		

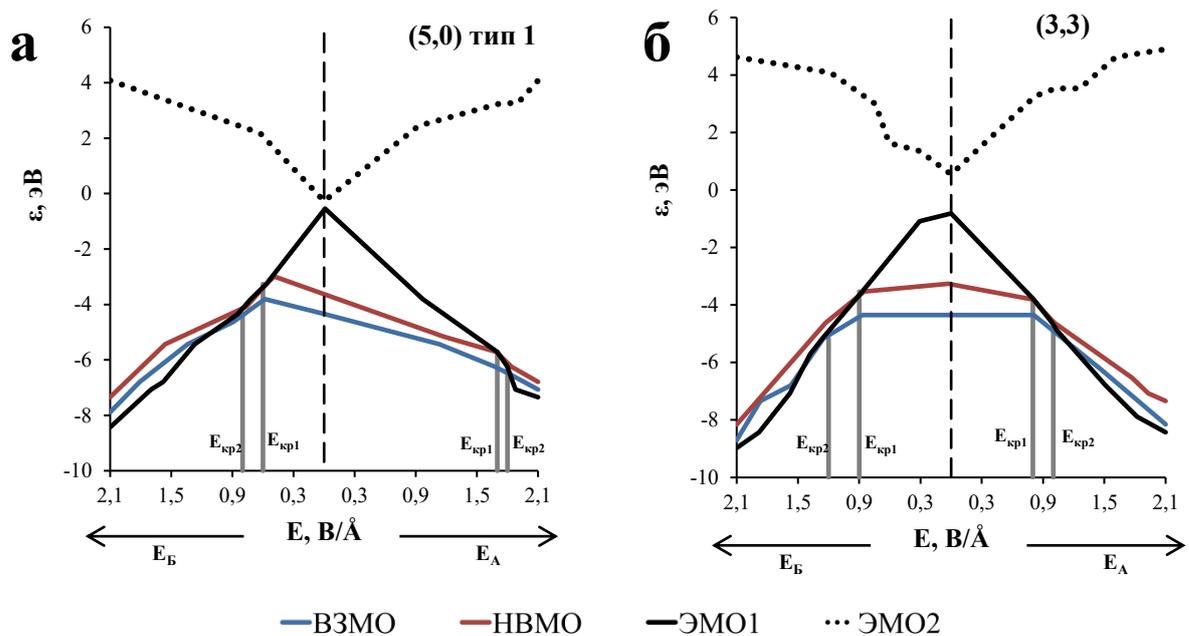


Рисунок 33 – Зависимость энергий граничных молекулярных орбиталей и эмиссионных молекулярных орбиталей ультракоротких янус-нанотрубок от величины напряженности E постоянного электрического поля: а – «поперечные» янус-нанотрубки и б – «продольные» янус-нанотрубки

Так, в «поперечных» ЯНТ хиральности (n,n) наблюдается некоторое уменьшение величины $E_{кр2}$ при увеличении диаметра нанотрубки, как в борнитридных нанотрубках той же хиральности. Такое же поведение обнаруживается и для «продольных» ЯНТ. В целом эти результаты свидетельствуют, что доминирующую роль в эмиссионных свойствах ЯНТ

хиральности (n,n) играет сопряженная подсистема бор-нитридной нанотрубки. Можно также отметить близость пороговых значений напряженности поля появления полевой эмиссии рассмотренных ЯНТ хиральности (n,n) и BN-НТ соответствующей хиральности.

В «поперечных» ЯНТ хиральности (n,0) близкие между собой значения $E_{кр2}$ независимо от диаметра нанотрубки проявляют как тип 1, так и тип 2 в случае эмитирующим фрагментом является бор-нитридный фрагмент. Это свидетельствует, что доминирующую роль в эмиссионных свойствах данных ЯНТ играет сопряженная бор-нитридная подсистема. Если эмитирующим фрагментом является углеродный фрагмент, то для ЯНТ типа 1 и типа 2 величина $E_{кр2}$ имеет максимум при $n = 6$. Это свидетельствует об увеличении роли сопряженной углеродной подсистемы в проявляемых эмиссионных свойствах.

В «продольных» ЯНТ хиральности (n,0) также наблюдается максимум величины $E_{кр2}$ при $n = 6$. Это также можно интерпретировать, как значимую роль сопряженной углеродной подсистемы во взаимодействии сопряженных углеродных и бор-нитридных подсистем в ЯНТ. Об этом свидетельствует также проявляемые эмиссионные свойства, промежуточные между УНТ и BN-НТ [157].

Наилучшими свойствами обладают «поперечные» янус-нанотрубки типа 1 в электрическом поле, когда эмитирующим фрагментов нанотрубки является углеродный фрагмент.

3.3.4 Эмиссионные свойства ультракоротких углеродных нанотрубок со структурными дефектами поверхности

Расчеты электронной структуры ультракоротких углеродных нанотрубок с дефектами в поверхности показали, что в энергетическом спектре всех рассмотренных наноструктур существуют вакантные эмиссионные молекулярные орбитали, типичный вид представлен на рисунке 34.

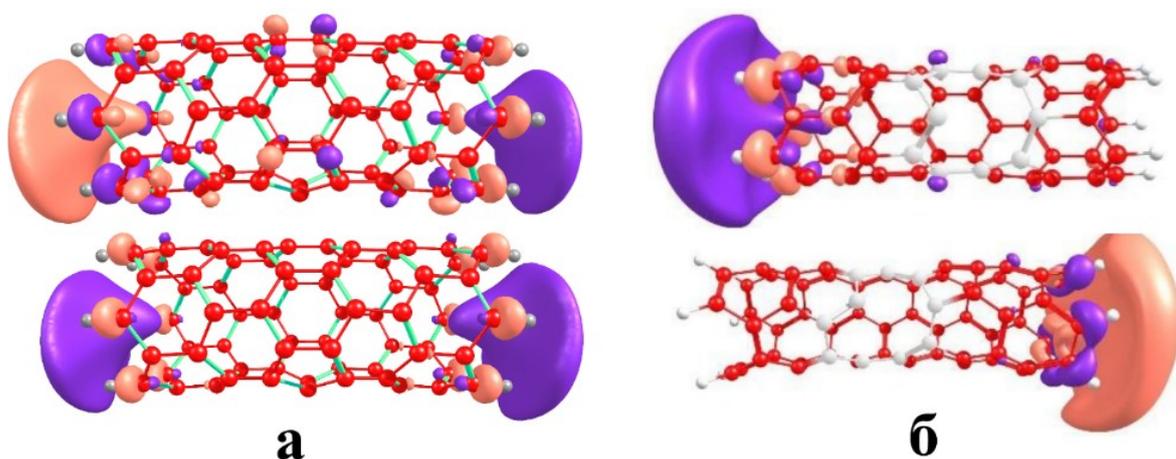


Рисунок 34 – Распределение электронной плотности ЭМО на атомах в молекулах, моделирующих углеродные нанотрубки с дефектами в поверхности: а – дефект Стоуна–Уэльса и б – дефект-вакансия

3.3.4.1 Эмиссионные свойства нанотрубок с дефектами Стоуна–Уэльса

Используя метод эмиссионных орбиталей [16], определены значения величины критических напряженностей $E_{кр2}$ электрического поля, обеспечивающих переход эмиссионных орбиталей в валентную зону и, следовательно, появление эмиссионного тока. Найденные значения $E_{кр}$ для рассмотренных ультракоротких УНТ с дефектами Стоуна–Уэльса представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Критическая напряженность $E_{кр2}$ внешнего электрического поля появления эмиссионного тока в модельных УНТ с дефектами Стоуна–Уэльса

Тип дефекта	$E_{кр2}$, В/Å				
	УНТ (5,0)	УНТ (6,0)	УНТ (7,0)	УНТ (3,3)	УНТ (4,4)
б/д	1,3	1,8	1,9	1,1	1,1
SW1	1,4	1,7	1,9	1,1	1,1
SW2	1,3	1,6	1,8	1,1	1,1
InvSW1	1,5	1,6	1,7	1,1	1,1
InvSW2	1,6	1,6	1,7	1,1	1,1

Из таблицы 14 видно, что прямой дефект Стоуна–Уэльса, также как и обращенный дефект Стоуна–Уэльса не оказывает влияния на величину $E_{кр2}$ и, следовательно, на эмиссионные свойства рассмотренных модельных УНТ хиральности (n,n). Иная ситуация наблюдается в рассмотренных модельных

УНТ хиральности $(n,0)$. Если в УНТ $(6,0)$ и УНТ $(7,0)$ и прямой, и обращенный дефекты Стоуна–Уэльса несколько улучшают эмиссионные свойства нанотрубок, то в УНТ $(5,0)$, нанотрубке малого диаметра, данные дефекты несколько ухудшают ее эмиссионные свойства. По-видимому, баллистическая проводимость играет существенную роль в проявлении эмиссионных свойств нанотрубок малого диаметра, которые особенно чувствительны к рассеянию носителей на существующих дефектах. Сходные результаты были получены в работе [7], в которой показано, что дефекты данного типа разрушают баллистическую траекторию движения электронов, что приводит к уменьшению величины эмиссионного тока. Слишком большое количество дефектов Стоуна–Уэльса, а также их взаимное расположение может даже блокировать транспорт р-электронов вдоль УНТ [7].

3.3.4.2 Эмиссионные свойства нанотрубок с вакансиями атомов углерода (в электрическом поле, направленном вдоль оси УНТ)

В таблице 15 приведены найденные значения средней величины критических напряженностей $E_{кр2}$ электрического поля, обеспечивающих переход эмиссионных орбиталей в валентную зону и, следовательно, появление эмиссионного тока в рассмотренных коротких УНТ с вакансиями. Усреднение величины $E_{кр2}$ велось по всем модельным УНТ с данным типом дефекта. Вектор напряженности E постоянного электрического поля направлен вдоль оси УНТ.

Таблица 15 – Средняя критическая напряженность $E_{кр2}$ электрического поля появления эмиссионного тока для рассмотренных модельных УНТ с вакансией атомов углерода

Тип дефекта	$E_{кр2}, \text{В}/\text{Å}$				
	УНТ (5,0)	УНТ (6,0)	УНТ (7,0)	УНТ (3,3)	УНТ (4,4)
б/д	1,3	1,8	1,9	1,1	1,1
V1	1,4	1,4	1,7	1,0	1,1
V2	1,3	1,6	1,8	1,2	1,1
V3	1,3	1,3	1,5	1,0	1,1
2V1	1,3	1,5	1,8	1,1	1,1

Тип дефекта	$E_{кр2}, \text{В}/\text{Å}$				
	УНТ (5,0)	УНТ (6,0)	УНТ (7,0)	УНТ (3,3)	УНТ (4,4)
3V1	1,3	1,5	1,6	1,0	1,1
2V2	1,3	1,6	2,0	1,2	1,2

Из представленных результатов видно, что тип вакансий и их рассмотренное количество ($S_{\text{деф}} = 26,7\%$ для (3,3) и $S_{\text{деф}} = 20,0\%$ для (4,4); см. таблицу 2) практически не оказывает влияния на эмиссионные свойства исследованных модельных УНТ (n,n). Сходное поведение эмиссионных свойств наблюдается для УНТ (n,0) малого диаметра. В то же время с увеличением диаметра УНТ (n,0) при $S_{\text{деф}} = 16,4\%$ для (6,0) и $S_{\text{деф}} = 14,3\%$ для (7,0) происходит некоторое улучшение эмиссионных свойств нанотрубок с дефектами V1, V2 и V3. Дальнейшее увеличение величины $S_{\text{деф}}$ для УНТ с вакансиями приводит к ухудшению автоэлектронной эмиссии в рассматриваемых УНТ. Полученные результаты совпадают с результатами из [8]. Это можно интерпретировать в рамках гипотезы, что вакансии на поверхности УНТ также являются центрами эмиссии электронов наряду с «шапками» УНТ.

3.3.4.3 Эмиссионные свойства нанотрубок с вакансиями атомов углерода (в электрическом поле, направленном перпендикулярно оси УНТ)

Для оценки возможности проявления эмиссии электронов из области вакансии в поверхности рассмотренных модельных ультракоротких УНТ исследована электронная структура нанотрубок с данным типом дефекта. 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. рисунок 35). Роль локализованных электронных состояний в

полевой эмиссии электронов отмечалась ранее в следующих работах [112,158–160].

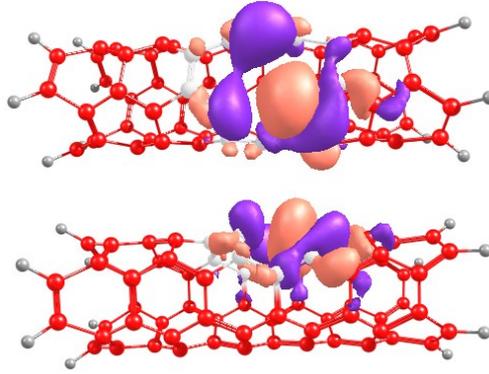


Рисунок 35 – Распределение электронной плотности ДМО на атомах модельной УНТ (3,3) с дефектом V1

Энергия ДМО незначительно уменьшается под воздействием приложенного постоянного электрического поля, направленного как вдоль, так и перпендикулярно цилиндрической оси УНТ (см. рисунок 36).

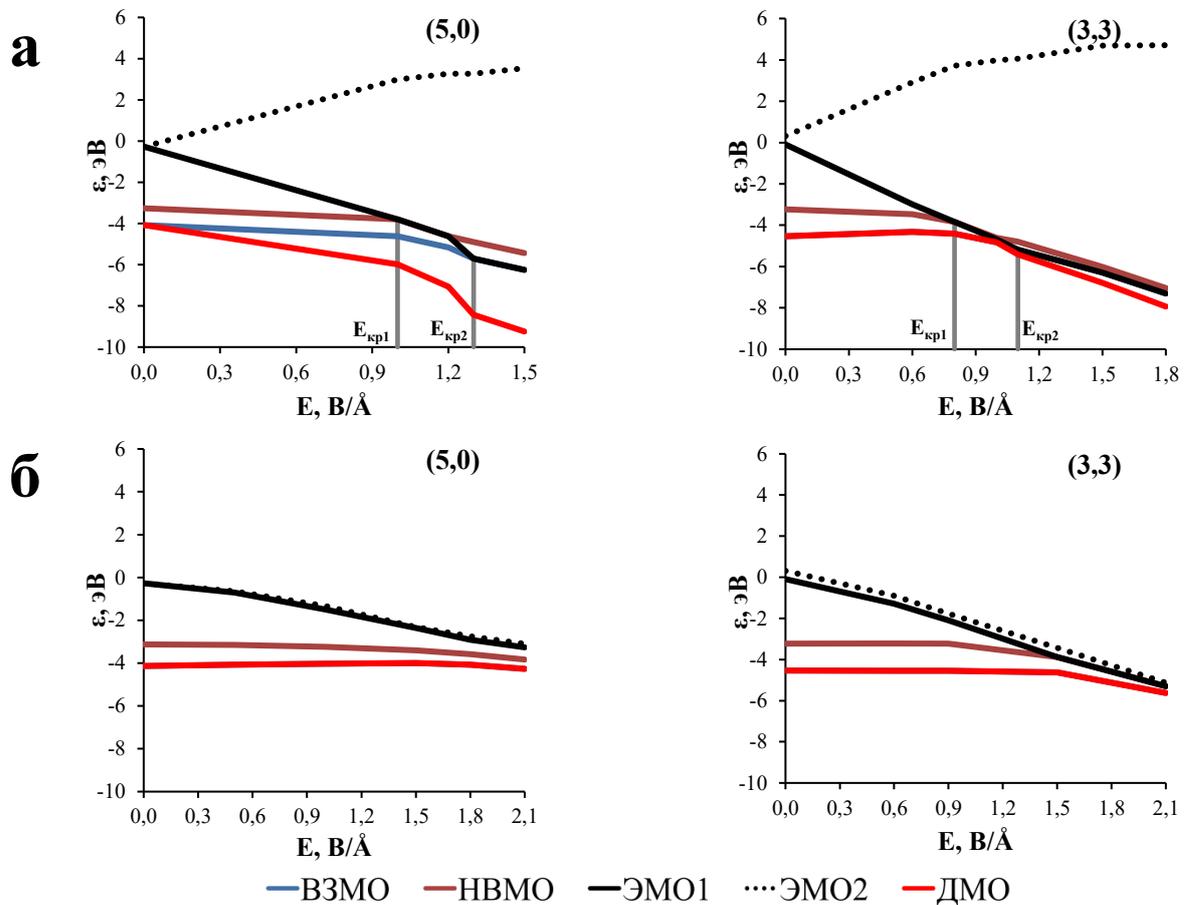


Рисунок 36 – Зависимость энергий ВЗМО, НВМО, ЭМО и ДМО от напряженности E приложенного постоянного электрического поля, направленного вдоль (а) и перпендикулярно (б) цилиндрической оси УНТ

В изученном интервале напряженностей E электрического поля ДМО является занятой электронами. 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 небольшие значения эмиссионного тока в УНТ при $E < E_{кр2}$ [35]. Кроме того, наличие ДМО не исключает возможности их участия в термоэлектронной эмиссии из областей дефектов УНТ.

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

Выводы по главе 3

Рассчитанные величины энергии атомизации для всех рассмотренных нанотрубок положительные, т.е. энергетически более выгодно существование цилиндрических молекул, чем совокупность индивидуальных атомов. При этом энергия атомизации углеродных нанотрубок превышает энергию атомизации всех рассмотренных модифицированных нанотрубок.

У всех рассмотренных нанотрубок наблюдается «сжатие» энергетической щели $\Delta\epsilon$ под действием внешнего постоянного электрического поля.

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 [16,60,119] даже в отсутствие внешнего электрического поля (рисунок 37).

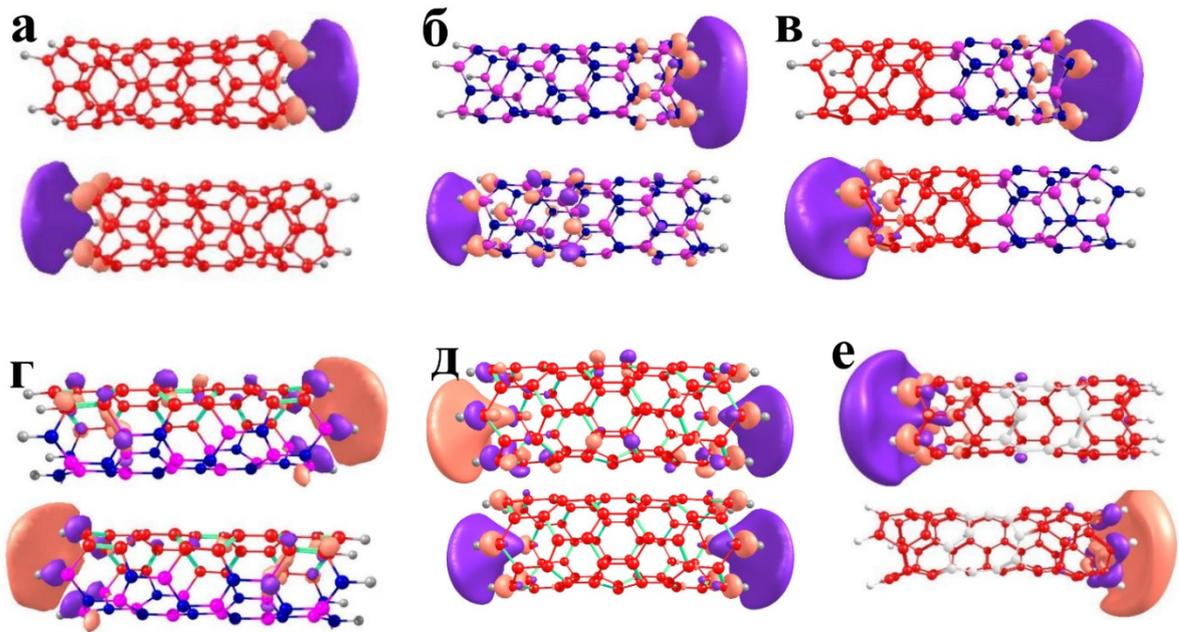


Рисунок 37 – Распределение электронной плотности ЭМО на атомах в молекулах: а – УНТ, б – BN-НТ, в – (BN-C) «поперечные» ЯНТ, г – (BN-C) «продольные» ЯНТ и УНТ с дефектами в поверхности: д – дефект SW и е – дефект-вакансия

В постоянном электрическом поле энергия одной из эмиссионных орбиталей ($\varepsilon_{\text{ЭМО}1}$) уменьшается, и при некотором значении напряженности поля ($E = E_{\text{кр}1}$) величина энергии ЭМО достигает величины энергии НВМО, а затем, при $E = E_{\text{кр}2}$ – величины энергии ВЗМО. Переход ЭМО в валентную зону сопровождается заполнением эмиссионного состояния электронами, что обеспечивает физические условия для полевой эмиссии электронов из нанотрубки.

Для сравнения величины критических напряженностей $E_{\text{кр}2}$ всех рассмотренных модельных нанотрубок представлены в таблице 16.

Таблица 16 – Величины критических напряженностей $E_{\text{кр}2}$ постоянного электрического поля, обеспечивающих переход эмиссионных орбиталей в валентную зону рассмотренных модельных нанотрубок

Тип нанотрубок		Индекс хиральности				
		(5,0)	(6,0)	(7,0)	(3,3)	(4,4)
УНТ [156]		1,3	1,8	1,9	1,1	1,1
BN-НТ [152]	А	1,2	1,3	1,3	1,1	1,0
	Б	1,3	1,3	1,2		
«поперечные» ЯНТ	1А	1,8	1,8	1,6	А:1,3	А:1,1

Тип нанотрубок		Индекс хиральности				
		(5,0)	(6,0)	(7,0)	(3,3)	(4,4)
	1Б	1,0	1,1	1,0	Б:1,0	Б:0,8
	2А	1,8	1,8	1,8		
	2Б	1,4	1,5	1,1		
«продольные» ЯНТ	А	1,5	1,5	1,3	1,0	1,0
	Б	1,3	1,5	1,3	1,2	
SW1		1,4	1,7	1,9	1,1	1,1
SW2		1,3	1,6	1,8	1,1	1,1
InvSW1		1,5	1,6	1,7	1,1	1,1
InvSW2		1,6	1,6	1,7	1,1	1,1
V1		1,4	1,4	1,7	1,0	1,1
V2		1,3	1,6	1,8	1,2	1,1
V3		1,3	1,3	1,5	1,0	1,1
2V1		1,3	1,5	1,8	1,1	1,1
3V1		1,3	1,5	1,6	1,0	1,1
2V2		1,3	1,6	2,0	1,2	1,2

Из таблицы 16 видно, что эмиссионные свойства бор-нитридных нанотрубок, исследуемые в данной работе, превосходят эмиссионные свойства углеродных нанотрубок [161]. Этот результат проявляется благодаря большому «сжатию» энергетической щели, что, как отмечено в [156], влияет на пороговое значение проявления холодной полевой эмиссии электронов.

Сравнение эмиссионных свойств углеродных, 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, можно установить 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 РАБОТ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Статьи:

1. 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. – DOI 10.17586/2220-8054-2018-9-1-70-72. – EDN YQVNYM.

2. 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. – DOI 10.1080/1536383X.2019.1680978. – EDN AURJLK.

3. 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. – DOI 10.1080/1536383X.2019.1680979. – EDN PKKSPD.

4. Томили́н, О. Б. Механизм полевой эмиссии электронов в одностенных углеродных нанотрубках / О. Б. Томили́н, Е. В. Родионова, **Е. А. Родин** // *Журнал физической химии*. – 2020. – Т. 94, № 8. – С. 1242-1247. – DOI 10.31857/S0044453720080269. – EDN NALEJF (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. – DOI 10.1134/S0036024420080269. – EDN SXJPXJ).

5. Томили́н, О. Б. Исследование устойчивости модели полевой эмиссии электронов из углеродных нанотрубок к изменению их геометрических параметров / О. Б. Томили́н, Е. В. Родионова, **Е. А. Родин** // *Журнал физической химии*. – 2021. – Т. 95, № 9. – С. 1396-1398. – DOI 10.31857/S0044453721090296. – EDN HMOOTI (Tomilin, O. B. Studying the Resistance of the Model of Field Emission of Electrons from Carbon Nanotubes to

a Change in Their Geometric Parameters / О. В. Tomilin, E. V. Rodionova, **E. A. Rodin** // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2021. – Vol. 95, No. 9. – P. 1883-1885. – DOI 10.1134/S0036024421090296. – EDN RIIVPX).

6. Зависимость энергии эмиссионных молекулярных орбиталей в коротких открытых углеродных нанотрубках от электрического поля / О. В. Томилин, Е. В. Родионова, **Е. А. Родин**, Н. А. Поклонский, И. И. Анিকেев, С. В. Раткевич // Физика твердого тела. – 2022. – Т. 64, № 3. – С. 359-364. – DOI 10.21883/FTT.2022.03.52097.201. – EDN ZJILEF (Dependence of the energy of emission molecular orbitals in short open carbon nanotubes on the electric field / О. В. 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. – DOI 10.21883/pss.2022.03.53191.201. – EDN JMMCMO).

7. Emission properties of boron and nitrogen doped ultrashort carbon nanotubes / О. В. Tomilin, E. V. Rodionova, **E. A. Rodin**, A. V. Knyazev // Applied Surface Science. – 2024. – Vol. 669. – P. 160433. – DOI 10.1016/j.apsusc.2024.160433. – EDN QDYBST.

8. Квантово-химический расчет порога полевой эмиссии электронов из коротких бор-нитридных нанотрубок / О. В. Томилин, Е. В. Родионова, **Е. А. Родин**, Н. А. Поклонский, А. В. Князев // Журнал прикладной спектроскопии. – 2024. – Т. 91, № 5. – С. 697-706. – EDN CRYSLT (Quantum chemical calculation of the field electron emission threshold from short boron-nitride nanotubes / О. В. 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. – DOI 10.1007/s10812-024-01817-6).

9. Квантово-химическое моделирование электронной структуры одностенных янус-нанотрубок в электрическом поле / О. В. Томилин, Е. В. Родионова, **Е. А. Родин**, Н. А. Поклонский, А. В. Князев // Журнал физической химии. – 2026. – Т. 100, № 1. – (в печати)

Тезисы докладов научных конференций:

1. Механизм полевой эмиссии электронов в углеродных нанотрубках / О. Б. Томилин, Е. Е. Мuryumin, 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.
2. Полевая эмиссия электронов в борнитридных нанотрубках / О. Б. Томилин, Е. В. Родионова, **Е. А. Родин**, Е. Е. Мuryumin // 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.
3. Field electron emission from open carbon nanotubes / О. В. 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.
4. Properties of p-electron conjugated system in closed carbon nanotubes / О. В. 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.
5. Influence of admixture atom chemisorption on properties of p-electron conjugated system of open carbon nanotubes / О. В. 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.
6. Field electron emission from closed carbon nanotubes / О. В. 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.

7. 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.

8. 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.

9. 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.

10. 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.

11. 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.

12. 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. – EDN VKKKNT.

13. The influence of the carbon nanotubes orientation in an electric field on their emission properties / O. B. 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.

14. 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.

15. 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.

16. Evaluation of the in-plane electronic conjugation in carbon nanobelts / O. B. 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.

17. Influence of the p-electrons concentration in carbon nanobelts on their emission properties / O. B. 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.

18. Emission properties of $C_x(BN)_y$ nanobelts / O. B. 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.

19. 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. Адилов // 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. – EDN KOOBMT.

20. 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. – EDN DSHQNC.

21. 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. – EDN KAGHNR.

22. 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.

23. Квантово-химическое моделирование электронных и эмиссионных свойств углеродных нанокolleц 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. – EDN COQNIG.

24. Родионова Е.В. Эмиссионные свойства нанокolleц / 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.

25. Стабильность и эмиссионные свойства $C_x(BN)_y$ -нанокolleц / 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.

26. 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.

27. 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. – EDN IQGGQL.

28. Квантово-химическое моделирование устойчивости борнитридных нанокolleц 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. – EDN GRRVUQ.

29. 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. – EDN HENAFJ.

30. 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. – EDN YSALZF.

31. 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. – EDN JYDWHC.

32. 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. – EDN QXLJNC.

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, Iss. 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, Iss. 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, Iss. 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, Iss. 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, Iss. 6493. P. 874–877.
7. Wei G. Emission property of carbon nanotube with defects // *Applied Physics Letters*. 2006. Vol. 89, Iss. 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*. 2011. Vol. 49, Iss. 14. P. 4760–4766.
9. Deng J.-H. et al. Irradiation Damage Determined Field Emission of Ion Irradiated Carbon Nanotubes // *ACS Applied Materials & Interfaces Journal*. 2014. Vol. 6, Iss. 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, Iss. 14. P. 1152.

11. Chen G. et al. Improved field emission stability of thin multiwalled carbon nanotube emitters // *Nanotechnology*. 2010. Vol. 21, Iss. 1. P. 015704.
12. Kyung S.-J. et al. Improvement of electron field emission from carbon nanotubes by Ar neutral beam treatment // *Carbon*. 2008. Vol. 46, Iss. 10. P. 1316–1321.
13. Tomilin O.B. et al. Emission properties of boron and nitrogen doped ultrashort carbon nanotubes // *Applied Surface Science*. 2024. Vol. 669. P. 160433.
14. Granovsky A.A. Firefly version 8 [Electronic resource]. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html> (accessed: 09.08.2024).
15. Schmidt M.W. et al. General atomic and molecular electronic structure system // *Journal of Computational Chemistry*. 1993. Vol. 14, Iss. 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. Talin A.A., Dean K.A., Jaskie J.E. Field emission displays: a critical review // *Solid State Electron*. 2001. Vol. 45, Iss. 6. P. 963–976.
18. Cheng Y. et al. Boron Doped Multi-walled Carbon Nanotubes as Catalysts for Oxygen Reduction Reaction and Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Media // *Electrochimica Acta*. 2014. Vol. 143. P. 291–296.
19. Cao X. et al. Fully Screen-Printed, Large-Area, and Flexible Active-Matrix Electrochromic Displays Using Carbon Nanotube Thin-Film Transistors // *ACS Nano*. 2016. Vol. 10, Iss. 11. P. 9816–9822.
20. Camilli L., Passacantando M. Advances on Sensors Based on Carbon Nanotubes // *Chemosensors*. 2018. Vol. 6, Iss. 4. P. 62.
21. Norizan M.N. et al. Carbon nanotubes: functionalisation and their application in chemical sensors // *RSC Advances*. 2020. Vol. 10, Iss. 71. P. 43704–43732.
22. Chen J., Deng S.Z., Xu N.S. A cold cathode lighting element prototype // *Ultramicroscopy*. 2003. Vol. 95. P. 81–84.
23. Shoukat R., Khan M.I. Carbon nanotubes: a review on properties, synthesis methods and applications in micro and nanotechnology // *Microsystem*

- Technologies. Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, 2021. Vol. 27, Iss. 12. P. 4183–4192.
24. Rathinavel S., Priyadharshini K., Panda D. A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application // *Materials Science and Engineering: B*. 2021. Vol. 268. P. 115095.
 25. He X. et al. Carbon nanotubes as emerging quantum-light sources // *Nature Materials*. 2018. Vol. 17, Iss. 8. P. 663–670.
 26. Sawant S. V. et al. Boron doped carbon nanotubes: Synthesis, characterization and emerging applications – A review // *Chemical Engineering Journal*. 2022. Vol. 427. P. 131616.
 27. Kim D.-H. et al. Dynamic Growth Rate Behavior of a Carbon Nanotube Forest Characterized by in Situ Optical Growth Monitoring // *Nano Letters*. 2003. Vol. 3, Iss. 6. P. 863–865.
 28. Morjan R.E. et al. High growth rates and wall decoration of carbon nanotubes grown by plasma-enhanced chemical vapour deposition // *Chemical Physics Letters*. 2004. Vol. 383, Iss. 3–4. P. 385–390.
 29. Stone A.J., Wales D.J. Theoretical studies of icosahedral C₆₀ and some related species // *Chemical Physics Letters*. 1986. Vol. 128, Iss. 5–6. P. 501–503.
 30. Tomilin O.B. et al. Influence of admixture atom chemisorption on properties of p-electron conjugated system of open carbon nanotubes // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2018. P. 70–72.
 31. Campos-Delgado J. et al. Chemical Vapor Deposition Synthesis of N-, P-, and Si-Doped Single-Walled Carbon Nanotubes // *ACS Nano*. 2010. Vol. 4, Iss. 3. P. 1696–1702.
 32. Hassani F., Tavakol H. Synthesis of sulfur-doped carbon nanotubes from sulfur powder using chemical vapor deposition // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2018. Vol. 26, Iss. 8. P. 479–486.

33. Mohammadi F., Tavakol H. Synthesis of phosphorus doped carbon nanotubes using chemical vapor deposition // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2018. Vol. 26, Iss. 4. P. 218–225.
34. Gracia J., Kroll P. First principles study of C₃N₄ carbon nitride nanotubes // *Journal of Materials Chemistry*. 2009. Vol. 19, Iss. 19. P. 3020.
35. 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.
36. Zhang H. et al. Defect engineering of carbon nanotubes and its effect on mechanical properties of carbon nanotubes/polymer nanocomposites: A molecular dynamics study // *Composites Communications*. 2021. Vol. 28. P. 100911.
37. Romero A.H. et al. Femtosecond Laser Nanosurgery of Defects in Carbon Nanotubes // *Nano Letters*. 2005. Vol. 5, Iss. 7. P. 1361–1365.
38. Rodriguez-Manzo J.A., Banhart F. Creation of Individual Vacancies in Carbon Nanotubes by Using an Electron Beam of 1 Å Diameter // *Nano Letters*. 2009. Vol. 9, Iss. 6. P. 2285–2289.
39. Mielke S.L. et al. The role of vacancy defects and holes in the fracture of carbon nanotubes // *Chemical Physics Letters*. 2004. Vol. 390, Iss. 4–6. P. 413–420.
40. Zhang S. et al. Mechanics of defects in carbon nanotubes: Atomistic and multiscale simulations // *Physical Review B*. 2005. Vol. 71, Iss. 11. P. 115403.
41. Roy A. et al. Compound influence of topological defects and heteroatomic inclusions on the mechanical properties of SWCNTs // *Materials Today Communications*. 2021. Vol. 26. P. 102021.
42. Saxena K.K., Lal A. Comparative Molecular Dynamics Simulation Study of Mechanical Properties of Carbon Nanotubes with Number of Stone-Wales and Vacancy Defects // *Procedia Engineering*. 2012. Vol. 38. P. 2347–2355.

43. Feng D.-L. et al. Effects of doping, Stone—Wales and vacancy defects on thermal conductivity of single-wall carbon nanotubes // *Chinese Physics B*. 2013. Vol. 22, Iss. 1. P. 016501.
44. Lambin Ph., Lucas A.A., Charlier J.C. Electronic properties of carbon nanotubes containing defects // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1997. Vol. 58, Iss. 11. P. 1833–1837.
45. Merinov V.B., Domnin V.A. Effect of Structural Defects and Adsorbates on the Ballistic Conductivity of Carbon Nanotubes // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2023. Vol. 17, Iss. 1. P. 215–221.
46. Stadermann M. et al. Exponential decay of local conductance in single-wall carbon nanotubes // *Physical Review B*. 2005. Vol. 72, Iss. 24. P. 245406.
47. Kim G., Jeong B.W., Ihm J. Deep levels in the band gap of the carbon nanotube with vacancy-related defects // *Applied Physics Letters*. 2006. Vol. 88, Iss. 19. P. 193107.
48. Kim C. et al. Tip-functionalized carbon nanotubes under electric fields // *Physical Review B*. 2003. Vol. 68, Iss. 11. P. 115403.
49. Shao P. et al. Potential Difference Driving Electron Transfer *via* Defective Carbon Nanotubes toward Selective Oxidation of Organic Micropollutants // *Environmental Science and Technology*. 2020. Vol. 54, Iss. 13. P. 8464–8472.
50. Piao Y. et al. Brightening of carbon nanotube photoluminescence through the incorporation of sp^3 defects // *Nature Chemistry*. 2013. Vol. 5, Iss. 10. P. 840–845.
51. Zaumseil J. Luminescent Defects in Single-Walled Carbon Nanotubes for Applications // *Advanced Optical Materials*. 2022. Vol. 10, Iss. 2. P. 2101576.
52. Shiraki T. Molecular Functionalization of Carbon Nanotubes towards Near Infrared Photoluminescent Nanomaterials // *Chemistry Letters*. 2021. Vol. 50, Iss. 3. P. 397–404.
53. Settele S. et al. Synthetic control over the binding configuration of luminescent sp^3 -defects in single-walled carbon nanotubes // *Nature Communications*. 2021. Vol. 12, Iss. 1. P. 2119.

54. Zhang Z.-Q., Wang J.-S. Electroluminescence and thermal radiation from metallic armchair carbon nanotubes with defects // *Physical Review B*. 2003. 2021. Vol. 104, Iss. 8. P. 085422.
55. Han W. et al. Combustion synthesis of defect-rich carbon nanotubes as anodes for sodium-ion batteries // *Applied Surface Science*. 2020. Vol. 520. P. 146317.
56. Salah L.S. et al. Carbon Nanotubes (CNTs) from Synthesis to Functionalized (CNTs) Using Conventional and New Chemical Approaches // *Journal of Nanomaterials*. 2021. Vol. 2021. P. 1–31.
57. Aslam M.M.-A. et al. Functionalized Carbon Nanotubes (CNTs) for Water and Wastewater Treatment: Preparation to Application // *Sustainability*. 2021. Vol. 13, Iss. 10. P. 5717.
58. Karousis N., Tagmatarchis N., Tasis D. Current Progress on the Chemical Modification of Carbon Nanotubes // *Chemical Reviews*. 2010. Vol. 110, Iss. 9. P. 5366–5397.
59. Margulis V.I.A., Muryumin E.E., Tomilin O.B. Theoretical study of atomic chemisorption on single-walled carbon nanotubes. Application of Anderson–Newns model // *Physica B: Condensed Matter*. 2004. Vol. 353, Iss. 3–4. P. 314–323.
60. Томили́н О.Б. и др. Закономерности сопряжения р-электронов в цилиндрических углеродных молекулах // *Журнал физической химии*. 2022. Т. 96, № 7. С. 1048–1055.
61. Tomilin O.B. et al. Prismatic modifications of single-walled carbon nanotubes and their electronic properties: Regular adsorption of fluorine atoms on graphene surfaces of nanotubes // *Physics of the Solid State*. 2011. Vol. 53, Iss. 1. P. 201–208.
62. Tomilin O.B., Muryumin E.E., Rodionova E. V. Anti-prismatic modifications of single-walled carbon nanotubes and their electronic properties: Regular adsorption of fluorine atoms on graphene surfaces of nanotubes // *Physics of the Solid State*. 2013. Vol. 55, Iss. 11. P. 2397–2403.

63. Tomilin O.B. et al. Electronic properties of prismatic modifications of single-wall carbon nanotubes // *Applied Surface Science*. 2018. Vol. 428. P. 171–176.
64. Kitaura R. et al. High-Yield Synthesis of Ultrathin Metal Nanowires in Carbon Nanotubes // *Angewandte Chemie*. 2009. Vol. 121, Iss. 44. P. 8448–8452.
65. Chamberlain T.W. et al. Formation of uncapped nanometre-sized metal particles by decomposition of metal carbonyls in carbon nanotubes // *Chemical Science*. 2012. Vol. 3, Iss. 6. P. 1919.
66. Takenobu T. et al. Stable and controlled amphoteric doping by encapsulation of organic molecules inside carbon nanotubes // *Nature Materials*. 2003. Vol. 2, Iss. 10. P. 683–688.
67. Khlobystov A.N. Carbon Nanotubes: From Nano Test Tube to Nano-Reactor // *ACS Nano*. 2011. Vol. 5, Iss. 12. P. 9306–9312.
68. Харламова М.В. Нанокompозиты на основе заполненных углеродных нанотрубок: синтез и физико-химические свойства: монография. 2018. 260 с.
69. Yu S.-S., Zheng W.-T. Effect of N/B doping on the electronic and field emission properties for carbon nanotubes, carbon nanocones, and graphene nanoribbons // *Nanoscale*. 2010. Vol. 2, Iss. 7. P. 1069.
70. Terrones M., Filho A.G.S., Rao A.M. Doped Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization and Applications // *Carbon Nanotubes. Topics in Applied Physics*. 2007. Vol. 11. P. 531–566.
71. Ghosh K. et al. Tailoring the field emission property of nitrogen-doped carbon nanotubes by controlling the graphitic/pyridinic substitution // *Carbon*. 2010. Vol. 48, Iss. 1. P. 191–200.
72. Koretsune T., Saito S. Electronic structure of boron-doped carbon nanotubes // *Physical Review B*. 2008. Vol. 77, Iss. 16. P. 165417.
73. 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 Advances. 2015. Vol. 5, Iss. 118. P. 97579–97588.
74. Usachov D. et al. Nitrogen-Doped Graphene: Efficient Growth, Structure, and Electronic Properties // Nano Letters. 2011. Vol. 11, Iss. 12. P. 5401–5407.
 75. Bulusheva L.G. et al. Controlling pyridinic, pyrrolic, graphitic, and molecular nitrogen in multi-wall carbon nanotubes using precursors with different N/C ratios in aerosol assisted chemical vapor deposition // Physical Chemistry Chemical Physics. 2015. Vol. 17, Iss. 37. P. 23741–23747.
 76. Arjmand M. et al. Effect of synthesis catalyst on structure of nitrogen-doped carbon nanotubes and electrical conductivity and electromagnetic interference shielding of their polymeric nanocomposites // Carbon. 2016. Vol. 98. P. 358–372.
 77. Kim J.H. et al. Boron nitride nanotubes: synthesis and applications // Nano Convergence. 2018. Vol. 5, Iss. 1. P. 17.
 78. Ivanovskii A.L. Non-carbon nanotubes: synthesis and simulation // Russian Chemical Reviews. 2002. Vol. 71, Iss. 3. P. 175–194.
 79. Golberg D. et al. Boron Nitride Nanotubes // Advanced Materials. 2007. Vol. 19, Iss. 18. P. 2413–2432.
 80. Kostoglou N. et al. Boron Nitride Nanotubes Versus Carbon Nanotubes: A Thermal Stability and Oxidation Behavior Study // Nanomaterials. 2020. Vol. 10, Iss. 12. P. 2435.
 81. Yun K.N. et al. High-Performance Field-Emission Properties of Boron Nitride Nanotube Field Emitters // ACS Applied Materials & Interfaces. 2017. Vol. 9, Iss. 2. P. 1562–1568.
 82. Jia J.-F., Wu H.-S., Jiao H. The structure and electronic property of BN nanotube // Physica B: Condensed Matter. 2006. Vol. 381, Iss. 1–2. P. 90–95.
 83. Ishigami M. et al. Observation of the Giant Stark Effect in Boron-Nitride Nanotubes // Physical Review Letters. 2005. Vol. 94, Iss. 5. P. 056804.
 84. Král P., Mele E.J., Tománek D. Photogalvanic Effects in Heteropolar Nanotubes // Physical Review Letters. 2000. Vol. 85, Iss. 7. P. 1512–1515.

85. Mele E.J., Král P. Electric Polarization of Heteropolar Nanotubes as a Geometric Phase // *Physical Review Letters*. 2002. Vol. 88, Iss. 5. P. 056803.
86. Cumings J., Zettl A. Field emission and current-voltage properties of boron nitride nanotubes // *Solid State Communications*. 2004. Vol. 129, Iss. 10. P. 661–664.
87. Moon W.H., Hwang H.J. Molecular-dynamics simulation of structure and thermal behaviour of boron nitride nanotubes // *Nanotechnology*. 2004. Vol. 15, Iss. 5. P. 431–434.
88. Ghassemi H.M. et al. Field emission and strain engineering of electronic properties in boron nitride nanotubes // *Nanotechnology*. 2012. Vol. 23, Iss. 10. P. 105702.
89. Zhi C. et al. Boron nitride nanotubes // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2010. Vol. 70, Iss. 3–6. P. 92–111.
90. Bhat S.S.M. et al. $\text{Bi}_4\text{TaO}_8\text{Cl}$ Nano-Photocatalyst: Influence of Local, Average, and Band Structure // *Inorganic Chemistry*. 2017. Vol. 56, Iss. 10. P. 5525–5536.
91. Pati P.B. et al. An experimental and theoretical study of an efficient polymer nano-photocatalyst for hydrogen evolution // *Energy & Environmental Science*. 2017. Vol. 10, Iss. 6. P. 1372–1376.
92. Xie S. et al. Theoretical investigation on stability and electronic properties of Janus MoSSe nanotubes for optoelectronic applications // *Optik (Stuttg)*. 2021. Vol. 227. P. 166105.
93. Zuo X. et al. Tadpole-like Janus nanotubes // *Chemical Communications*. 2021. Vol. 57, Iss. 47. P. 5834–5837.
94. Bandura A. V. et al. Single-wall pristine and Janus nanotubes based on post-transition metal chalcogenides. First-principles study // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2023. Vol. 147. P. 115611.
95. Luo Y.F. et al. Electronic properties of Janus MoSSe nanotubes // *Computational Materials Science*. 2019. Vol. 156. P. 315–320.

96. Collins P.G. Defects and disorder in carbon nanotubes / ed. Narlikar A.V., Fu Y.Y. Oxford University Press, 2017. 31–93 p.
97. Родионова Е.В. Исследование влияния сопряжения p-электронов в углеродных нанотрубках на их эмиссионные свойства : дис. ... канд. хим. наук : 1.4.4 / Родионова Евгения Валерьевна. Н-Н., 2021. 159 с.
98. Клещ В.И. Эмиссия электронов из углеродных наноструктур : дис. ... д-ра физ.-мат. наук : 1.3.8 / Клещ Виктор Иванович. М., 2024. 323 с.
99. Fowler R.H., Nordheim L. Electron emission in intense electric fields // Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character. 1928. Vol. 119, Iss. 781. P. 173–181.
100. Li Z., Deng S., Xu N. Mechanism of field electron emission from carbon nanotubes // Frontiers of Physics in China. 2006. Vol. 1, Iss. 3. P. 305–316.
101. Быченко Д.С., Слепян Г.Я. Теория автоэлектронной эмиссии из углеродных нанотрубок: метод интегральных уравнений и проверка применимости модели Фаулера – Нордгейма // Вестник Белорусского государственного университета. Серия 1, Физика. Математика. Информатика. 2012. Т. 3. С. 33–36.
102. Fujii S. et al. Efficient field emission from an individual aligned carbon nanotube bundle enhanced by edge effect // Applied Physics Letters. 2007. Vol. 90, Iss. 15. P. 153108.
103. Eletsii A. V. Carbon nanotube-based electron field emitters // Uspekhi Fizicheskikh Nauk. 2010. Vol. 180, Iss. 9. P. 897.
104. Collins P.G., Zettl A. Unique characteristics of cold cathode carbon-nanotube-matrix field emitters // Physical Review B. 1997. Vol. 55, Iss. 15. P. 9391–9399.
105. Dimitrijevic S. et al. Electron emission from films of carbon nanotubes and ta-C coated nanotubes // Applied Physics Letters. 1999. Vol. 75, Iss. 17. P. 2680–2682.

106. Xu X., Brandes G.R. A method for fabricating large-area, patterned, carbon nanotube field emitters // *Applied Physics Letters*. 1999. Vol. 74, Iss. 17. P. 2549–2551.
107. Eidelman E.D., Arkhipov A. V. Field emission from carbon nanostructures: models and experiment // *Physics-Uspekhi*. 2020. Vol. 63, Iss. 7. P. 648–667.
108. Gao R., Pan Z., Wang Z.L. Work function at the tips of multiwalled carbon nanotubes // *Applied Physics Letters*. 2001. Vol. 78, Iss. 12. P. 1757–1759.
109. Bonard J.-M. et al. Field-Emission-Induced Luminescence from Carbon Nanotubes // *Physical Review Letters*. 1998. Vol. 81, Iss. 7. P. 1441–1444.
110. Gröning O. et al. Field emission properties of carbon nanotubes // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*. 2000. Vol. 18, Iss. 2. P. 665–678.
111. Polynskaya Y.G. et al. Expansion of nanotube cap due to migration of sp atoms from lateral surface // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2023. Vol. 148. P. 115624.
112. Carroll D.L. et al. Electronic Structure and Localized States at Carbon Nanotube Tips // *Physical Review Letters*. 1997. Vol. 78, Iss. 14. P. 2811–2814.
113. Kim P. et al. Electronic Density of States of Atomically Resolved Single-Walled Carbon Nanotubes: Van Hove Singularities and End States // *Physical Review Letters*. 1999. Vol. 82, Iss. 6. P. 1225–1228.
114. Dean K.A., Chalamala B.R. Current saturation mechanisms in carbon nanotube field emitters // *Applied Physics Letters*. 2000. Vol. 76, Iss. 3. P. 375–377.
115. Smith R.C., Cox D.C., Silva S.R.P. Electron field emission from a single carbon nanotube: Effects of anode location // *Applied Physics Letters*. 2005. Vol. 87, Iss. 10. P. 103112.
116. Han S., Ihm J. First-principles study of field emission of carbon nanotubes // *Phys Rev B*. 2002. Vol. 66, Iss. 24. P. 241402.

117. Peng J. et al. Quantum mechanical understanding of field dependence of the apex barrier of a single-wall carbon nanotube // *Physical Review B*. 2005. Vol. 72, Iss. 23. P. 235106.
118. Schleyer P. v. R. et al. Double Aromaticity in the 3,5-Dehydrophenyl Cation and in Cyclo[6]carbon // *Journal of the American Chemical Society* 1994. Vol. 116, Iss. 22. P. 10129–10134.
119. Томили́н 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.
120. Tomilin O.B. et al. Electronic conjugation of carbon atoms in spherical and cylindrical molecules // *Carbon*. 2012. Vol. 50, Iss. 14. P. 5217–5225.
121. Zakhidov Al.A. et al. Spark light radiation coupled with the field electron emission from carbon nanotube forests // *Journal of Applied Physics*. 2006. Vol. 100, Iss. 4. P. 044327.
122. Danné N. et al. Ultrashort Carbon Nanotubes That Fluoresce Brightly in the Near-Infrared // *ACS Nano*. 2018. Vol. 12, Iss. 6. P. 6059–6065.
123. Yang Y. et al. Extension of the Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding Method: Third-Order Expansion of the Density Functional Theory Total Energy and Introduction of a Modified Effective Coulomb Interaction // *The Journal of Physical Chemistry A*. 2007. Vol. 111, Iss. 42. P. 10861–10873.
124. Oliveira A.F. et al. Density-functional based tight-binding: an approximate DFT method // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2009. Vol. 20, Iss. 7. P. 1193–1205.
125. Koskinen P., Mäkinen V. Density-functional tight-binding for beginners // *Computational Materials Science*. 2009. Vol. 47, Iss. 1. P. 237–253.
126. Elstner M., Seifert G. Density functional tight binding // *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 2014. Vol. 372, Iss. 2011. P. 20120483.

127. Cui Q., Elstner M. Density functional tight binding: values of semi-empirical methods in an ab initio era // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2014. Vol. 16, Iss. 28. P. 14368–14377.
128. Moran D. et al. Popular Theoretical Methods Predict Benzene and Arenes To Be Nonplanar // *Journal of the American Chemical Society*. 2006. Vol. 128, Iss. 29. P. 9342–9343.
129. Liu J. et al. The electronic properties of chiral carbon nanotubes // *Computational Materials Science*. 2017. Vol. 129. P. 290–294.
130. Neumann D., Moskowitz J.W. One-Electron Properties of Near-Hartree–Fock Wavefunctions. I. Water // *Journal of Chemical Physics*. 1968. Vol. 49, Iss. 5. P. 2056–2070.
131. Smith M.W. et al. Very long single- and few-walled boron nitride nanotubes via the pressurized vapor/condenser method // *Nanotechnology*. 2009. Vol. 20, Iss. 50. P. 505604.
132. Lu Q., Bhattacharya B. Effect of randomly occurring Stone–Wales defects on mechanical properties of carbon nanotubes using atomistic simulation // *Nanotechnology*. 2005. Vol. 16, Iss. 4. P. 555–566.
133. Macías Labrada I.M. et al. Carbon nanotubes with point defects produced by ionizing radiation: a study using DFTB // *The European Physical Journal D*. 2023. Vol. 77. P. 153.
134. Li L., Reich S., Robertson J. Defect energies of graphite: Density-functional calculations // *Physical Review B*. 2005. Vol. 72, Iss. 18. P. 184109.
135. Zhao Q., Nardelli M.B., Bernholc J. Ultimate strength of carbon nanotubes: A theoretical study // *Physical Review B*. 2002. Vol. 65, Iss. 14. P. 144105.
136. Moliver S.S., Zimagullov R.R., Semenov A.L. Fracture-induced Stone-Wales defect generation in carbon nanotube // *Technical Physics Letters*. 2011. Vol. 37, Iss. 7. P. 678–681.
137. Mathey P. et al. Annulated Azuleno[2,1,8-ija]azulenes: Synthesis and Properties // *Angewandte Chemie International Edition*. 2023. Vol. 62, № 11.

138. Mishra S. et al. On-surface synthesis of a nitrogen-embedded buckybowl with inverse Stone–Thrower–Wales topology // *Nat Commun.* 2018. Vol. 9, № 1. P. 1714.
139. Krzeszewski M. et al. Bowl-Shaped Pentagon- and Heptagon-Embedded Nanographene Containing a Central Pyrrolo[3,2- b]pyrrole Core // *Angewandte Chemie.* 2021. Vol. 133, № 27. P. 15125–15132.
140. El-Barbary A.A. et al. Structure and energetics of the vacancy in graphite // *Physical Review B.* 2003. Vol. 68, Iss. 14. P. 144107.
141. Lehtinen P.O. et al. Magnetic Properties and Diffusion of Adatoms on a Graphene Sheet // *Physical Review Letters.* 2003. Vol. 91, Iss. 1. P. 017202.
142. Kotakoski J., Krasheninnikov A. V., Nordlund K. Energetics, structure, and long-range interaction of vacancy-type defects in carbon nanotubes: Atomistic simulations // *Physical Review B.* 2006. Vol. 74, Iss. 24. P. 245420.
143. Muz Í., 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 // *Journal of Alloys and Compounds.* 2019. Vol. 802. P. 25–35.
144. Jamshidi M. et al. First principles study of a heavily nitrogen-doped (10,0) carbon nanotube // *Physica E: Low-dimensional systems and Nanostructures.* 2018. Vol. 103. P. 201–207.
145. Kharlamova M. V. Electronic properties of pristine and modified single-walled carbon nanotubes // *Uspekhi Fizicheskikh Nauk.* 2013. Vol. 183, Iss. 11. P. 1145–1174.
146. Chou Y.-M. et al. Infinite single-walled boron-nitride nanotubes studies by LGTO-PBC-DFT method // *Diamond and Related Materials.* 2009. Vol. 18, Iss. 2–3. P. 351–354.
147. Barnard A.S., Snook I.K., Russo S.P. Bonding and structure in B_xN_y nanotubes ($x,y = 1,2$) // *Journal of Materials Chemistry.* 2007. Vol. 17, Iss. 28. P. 2892–2898.

148. Cassabois G., Valvin P., Gil B. Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor // *Nature Photonics*. 2016. Vol. 10, Iss. 4. P. 262–266.
149. Lee C.H. et al. Effective growth of boron nitride nanotubes by thermal chemical vapor deposition // *Nanotechnology*. 2008. Vol. 19, Iss. 45. P. 455605.
150. Jaffrennou P. et al. Optical properties of multiwall boron nitride nanotubes // *Physica Status Solidi (B)*. 2007. Vol. 244, Iss. 11. P. 4147–4151.
151. Zheng F. et al. Structural characterizations and electronic properties of boron nitride nanotube crystalline bundles // *Journal of Chemical Physics*. 2005. Vol. 123, Iss. 12. P. 124716.
152. Poklonski N.A. et al. Structural phase transition and band gap of uniaxially deformed (6,0) carbon nanotube // *Journal of Chemical Physics*. 2012. Vol. 136, Iss. 1. P. 71–77.
153. Wang X. et al. Controllable Growth, Structure, and Low Field Emission of Well-Aligned CN_x Nanotubes // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2002. Vol. 106, Iss. 9. P. 2186–2190.
154. Sharma R.B. et al. Field emission properties of boron and nitrogen doped carbon nanotubes // *Chemical Physics Letters*. 2006. Vol. 428, Iss. 1–3. P. 102–108.
155. Davletkildeev N.A. et al. Electron work function in individual multi-walled carbon nanotubes doped with nitrogen and boron // *Omsk Scientific Bulletin*. 2020. Iss. 174. P. 87–92.
156. Mañanes A. et al. Half-metallic finite zigzag single-walled carbon nanotubes from first principles // *Physical Review B*. 2008. Vol. 78, Iss. 3. P. 035432.
157. Томилин О.Б. и др. Квантово-химический расчет порога полевой эмиссии электронов из коротких бор-нитридных нанотрубок // *Журнал прикладной спектроскопии*. 2024. Т. 91, № 5. С. 697–706.
158. Zhou G., Duan W. Atomic-vacancy effects on field electron emission of carbon nanotubes: A first-principles study // *Chemical Physics Letters*. 2006. Vol. 423, Iss. 1–3. P. 229–233.

159. Zhou G., Duan W., Gu B. Single electron emission from the closed-tips of single-walled carbon nanotubes // *Journal of Chemical Physics*. 2004. Vol. 121, Iss. 24. P. 12600–12605.
160. Fransen M.J., van Rooy Th.L., Kruit P. Field emission energy distributions from individual multiwalled carbon nanotubes // *Applied Surface Science*. 1999. Vol. 146, Iss. 1–4. P. 312–327.
161. 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.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Схема расположения гетероатомов в каркасе ультракоротких углеродных нанотрубок

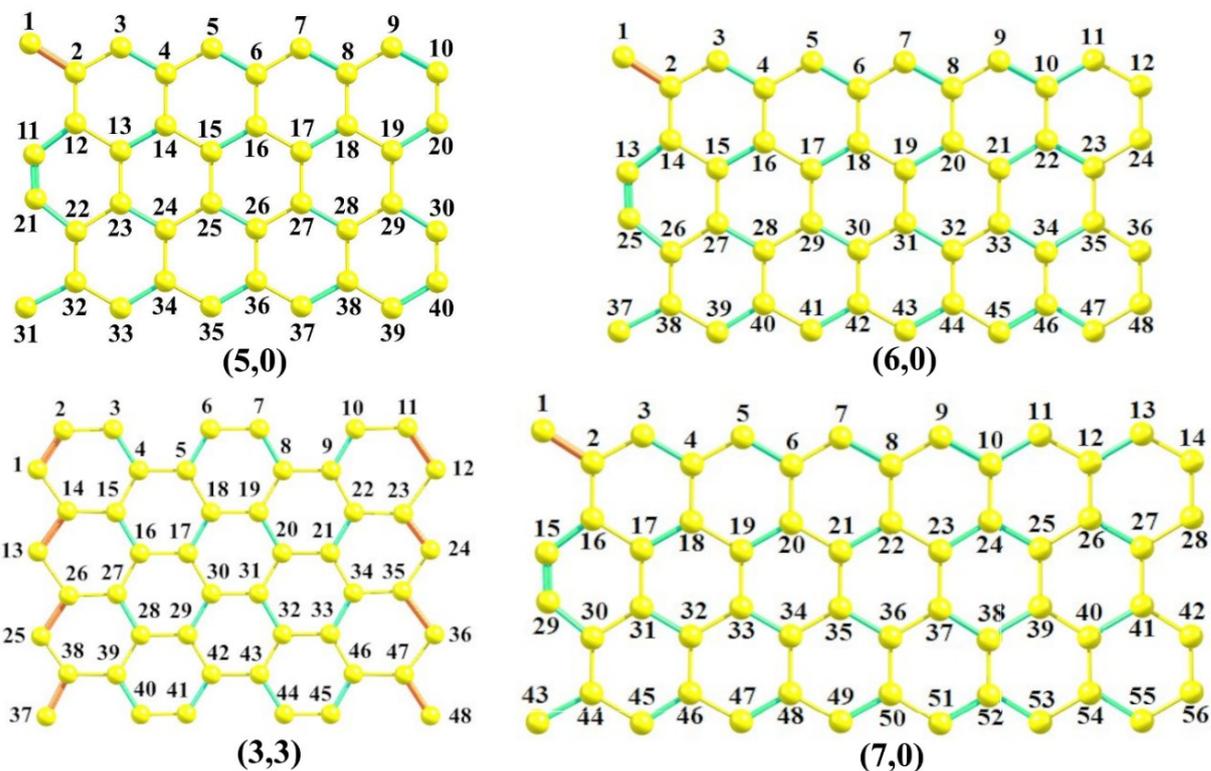


Рисунок А.1 – Развертка модифицируемой области модельной ультракороткой углеродной нанотрубки

Таблица А.1 – Содержание и расположение гетероатомов в модельной ультракороткой углеродной нанотрубки (5,0)

Концентрация гетероатомов в УНТ, %	Модельная УНТ	Положение гетероатома в каркасе УНТ
3,3	(5,0)-2Г-1	47, 25
	(5,0)-2Г-2	29, 11
	(5,0)-2Г-3	14, 44
	(5,0)-2Г-4	18, 38
	(5,0)-2Г-5	42, 47
6,7	(5,0)-4Г-1	28, 26, 14, 25
	(5,0)-4Г-2	50, 25, 19, 23
	(5,0)-4Г-3	30, 31, 42, 27

Концентрация гетероатомов в УНТ, %	Модельная УНТ	Положение гетероатома в каркасе УНТ
	(5,0)-4Г-4	15, 22, 45, 33
	(5,0)-4Г-5	35, 48, 14, 27
10	(5,0)-6Г-1	47, 44, 13, 12, 27, 31
	(5,0)-6Г-2	13, 22, 32, 24, 11, 39
	(5,0)-6Г-3	18, 42, 43, 39, 21, 40
	(5,0)-6Г-4	34, 36, 20, 24, 47, 22
	(5,0)-6Г-5	42, 38, 31, 30, 40, 27
13,3	(5,0)-8Г-1	11, 14, 29, 42, 43, 13, 40, 13
	(5,0)-8Г-2	47, 37, 35, 15, 18, 27, 41, 21
	(5,0)-8Г-3	16, 34, 35, 44, 36, 42, 27, 13
	(5,0)-8Г-4	49, 41, 35, 25, 32, 18, 17, 24
	(5,0)-8Г-5	41, 24, 22, 20, 16, 30, 32, 33
20	(5,0)-12Г-1	49, 42, 43, 36, 26, 12, 24, 30, 15, 13, 24, 16
	(5,0)-12Г-2	19, 25, 18, 16, 17, 26, 38, 39, 42, 41, 45, 48
	(5,0)-12Г-3	47, 46, 49, 38, 28, 27, 17, 11, 19, 39, 25, 11
	(5,0)-12Г-4	15, 24, 25, 23, 31, 37, 43, 49, 22, 36, 16, 35
	(5,0)-12Г-5	17, 20, 21, 27, 14, 33, 35, 31, 44, 45, 42, 43

Таблица А.2 – Содержание и расположение гетероатомов в модельной ультракороткой углеродной нанотрубке (6,0)

Концентрация гетероатомов в УНТ, %	Модельная УНТ	Положение гетероатома в каркасе УНТ
2,8	(6,0)-2Г-1	24, 23
	(6,0)-2Г-2	48, 34
	(6,0)-2Г-3	37, 32
	(6,0)-2Г-4	35, 7
	(6,0)-2Г-5	46, 9
5,6	(6,0)-4Г-1	24, 23
	(6,0)-4Г-2	48, 34
	(6,0)-4Г-3	37, 32

Концентрация гетероатомов в УНТ, %	Модельная УНТ	Положение гетероатома в каркасе УНТ
	(6,0)-4Г-4	35, 7
	(6,0)-4Г-5	46, 9
8,3	(6,0)-6Г-1	16, 11, 45, 48
	(6,0)-6Г-2	18, 6, 10, 18
	(6,0)-6Г-3	22, 45, 30, 4
	(6,0)-6Г-4	18, 38, 40, 29
	(6,0)-6Г-5	22, 21, 34, 30
13,9	(6,0)-10Г-1	42, 20, 33, 23, 38, 46
	(6,0)-10Г-2	20, 21, 33, 53, 55, 51
	(6,0)-10Г-3	48, 31, 56, 32, 44, 55
	(6,0)-10Г-4	39, 33, 48, 20, 45, 36
	(6,0)-10Г-5	39, 34, 20, 25, 48, 60
19,4	(6,0)-14Г-1	14, 30, 29, 31, 47, 57, 48, 22, 33, 45, 57, 32, 43, 55
	(6,0)-14Г-2	14, 25, 59, 55, 52, 45, 33, 21, 23, 14, 48, 13, 23, 35
	(6,0)-14Г-3	60, 50, 57, 39, 32, 21, 20, 18, 36, 28, 17, 13, 59, 19
	(6,0)-14Г-4	49, 54, 58, 47, 37, 39, 25, 14, 15, 35, 38, 16, 15, 51
	(6,0)-14Г-5	55, 56, 43, 31, 28, 27, 20, 57, 58, 29, 59, 46, 36, 20

Таблица А.3 – Содержание и расположение гетероатомов в модельной ультракороткой углеродной нанотрубке (7,0)

Концентрация гетероатомов в УНТ, %	Модельная УНТ	Положение гетероатома в каркасе УНТ
2,4	(7,0)-2Г-1	12, 33
	(7,0)-2Г-2	20, 50
	(7,0)-2Г-3	35, 43
	(7,0)-2Г-4	20, 25
	(7,0)-2Г-5	9, 53
4,8	(7,0)-4Г-1	8, 20, 25, 51

Концентрация гетероатомов в УНТ, %	Модельная УНТ	Положение гетероатома в каркасе УНТ
	(7,0)-4Г-2	1, 11, 16, 25
	(7,0)-4Г-3	1, 20, 40, 52
	(7,0)-4Г-4	26, 28, 30, 39
	(7,0)-4Г-5	28, 33, 49, 56
9,5	(7,0)-8Г-1	6, 9, 28, 30, 34, 49, 52, 54
	(7,0)-8Г-2	3, 9, 20, 27, 29, 35, 52, 56
	(7,0)-8Г-3	11, 15, 18, 21, 35, 39, 44, 47
	(7,0)-8Г-4	2, 7, 13, 20, 26, 46, 49, 53
	(7,0)-8Г-5	19, 29, 37, 39, 43, 45, 49, 54
14,3	(7,0)-12Г-1	9, 15, 19, 21, 24, 39, 41, 47, 49, 52, 54, 56
	(7,0)-12Г-2	1, 3, 9, 16, 33, 41, 45, 48, 50, 52, 54, 56
	(7,0)-12Г-3	3, 6, 8, 12, 14, 18, 25, 38, 40, 42, 44, 57
	(7,0)-12Г-4	5, 17, 20, 22, 25, 28, 35, 38, 40, 44, 46, 53
	(7,0)-12Г-5	4, 6, 9, 13, 19, 29, 36, 38, 41, 44, 47, 56
19	(7,0)-16Г-1	2, 9, 13, 17, 19, 22, 30, 33, 37, 40, 44, 46, 48, 50, 53, 56
	(7,0)-16Г-2	1, 4, 9, 13, 16, 19, 24, 33, 36, 39, 41, 43, 45, 48, 50, 54
	(7,0)-16Г-3	2, 5, 9, 12, 17, 20, 24, 28, 29, 33, 35, 7, 45, 50, 53, 56
	(7,0)-16Г-4	3, 8, 12, 15, 18, 21, 23, 25, 34, 40, 42, 43, 46, 48, 51, 54
	(7,0)-16Г-5	4, 6, 13, 15, 18, 20, 22, 25, 29, 31, 35, 37, 40, 44, 50, 53

Таблица А.4 – Содержание и расположение гетероатомов в модельной ультракороткой углеродной нанотрубке (3,3)

Концентрация гетероатомов в УНТ, %	Модельная УНТ	Положение гетероатома в каркасе УНТ
2,8	(3,3)-2Г-1	27, 43
	(3,3)-2Г-2	29, 47
	(3,3)-2Г-3	3, 24
	(3,3)-2Г-4	8, 11

Концентрация гетероатомов в УНТ, %	Модельная УНТ	Положение гетероатома в каркасе УНТ
	(3,3)-2Г-5	1, 28
5,6	(3,3)-4Г-1	12, 22, 46, 52
	(3,3)-4Г-2	7, 27, 43, 46
	(3,3)-4Г-3	31, 17, 12, 25
	(3,3)-4Г-4	8, 44, 27, 4
	(3,3)-4Г-5	28, 1, 20, 21
8,3	(3,3)-6Г-1	46, 30, 31, 10, 26, 57
	(3,3)-6Г-2	1, 42, 41, 34, 27, 12
	(3,3)-6Г-3	23, 1, 9, 32, 6, 36
	(3,3)-6Г-4	33, 39, 45, 55, 10, 7
	(3,3)-6Г-5	56, 8, 15, 35, 49, 14
13,9	(3,3)-10Г-1	18, 10, 45, 41, 16, 37, 29, 27, 48, 35
	(3,3)-10Г-2	25, 1, 14, 26, 37, 3, 45, 34, 44, 48
	(3,3)-10Г-3	22, 42, 35, 28, 5, 22, 14, 11, 25, 2
	(3,3)-10Г-4	1, 7, 12, 17, 14, 39, 30, 15, 14, 43
	(3,3)-10Г-5	12, 3, 35, 8, 4, 9, 18, 47, 41, 44
19,4	(3,3)-14Г-1	28, 7, 1, 10, 24, 6, 29, 39, 15, 43, 34, 35, 15, 18
	(3,3)-14Г-2	17, 47, 43, 15, 39, 5, 35, 31, 1, 24, 46, 47, 38, 25
	(3,3)-14Г-3	47, 43, 39, 35, 31, 26, 24, 32, 46, 38, 17, 1, 5, 37
	(3,3)-14Г-4	48, 45, 44, 18, 23, 13, 9, 39, 38, 26, 38, 3, 1, 16
	(3,3)-14Г-5	20, 14, 10, 42, 41, 48, 2, 4, 8, 30, 36, 33, 41, 29

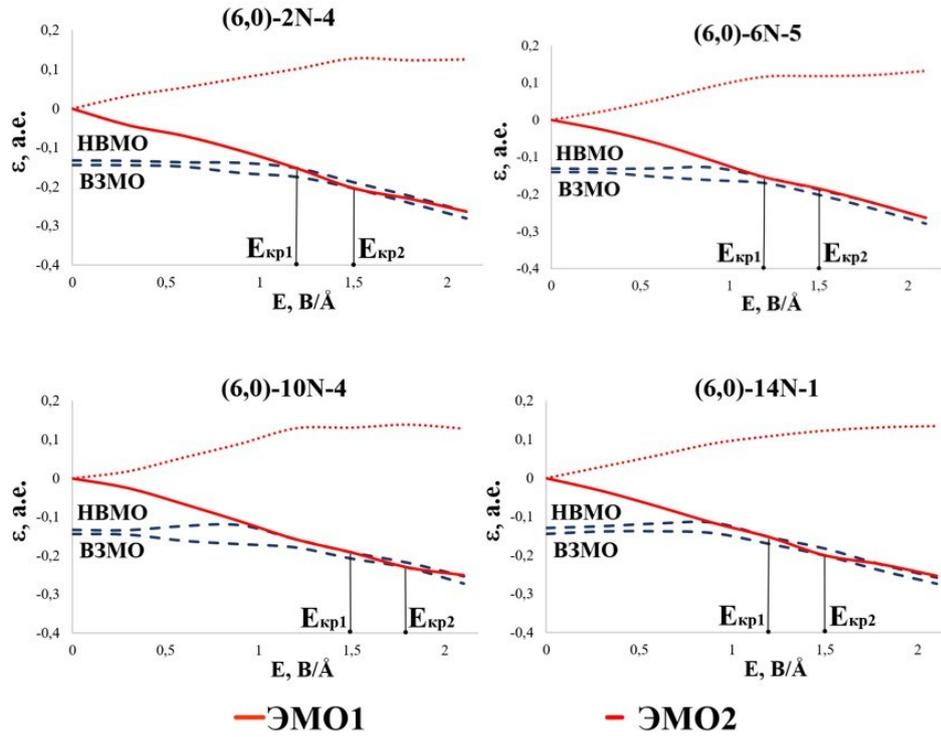


Рисунок Б.2 – Зависимость энергий граничных молекулярных орбиталей и эмиссионных молекулярных орбиталей ультракоротких нанотрубок (6,0), модифицированных гетероатомами от величины напряженности E постоянного электрического поля

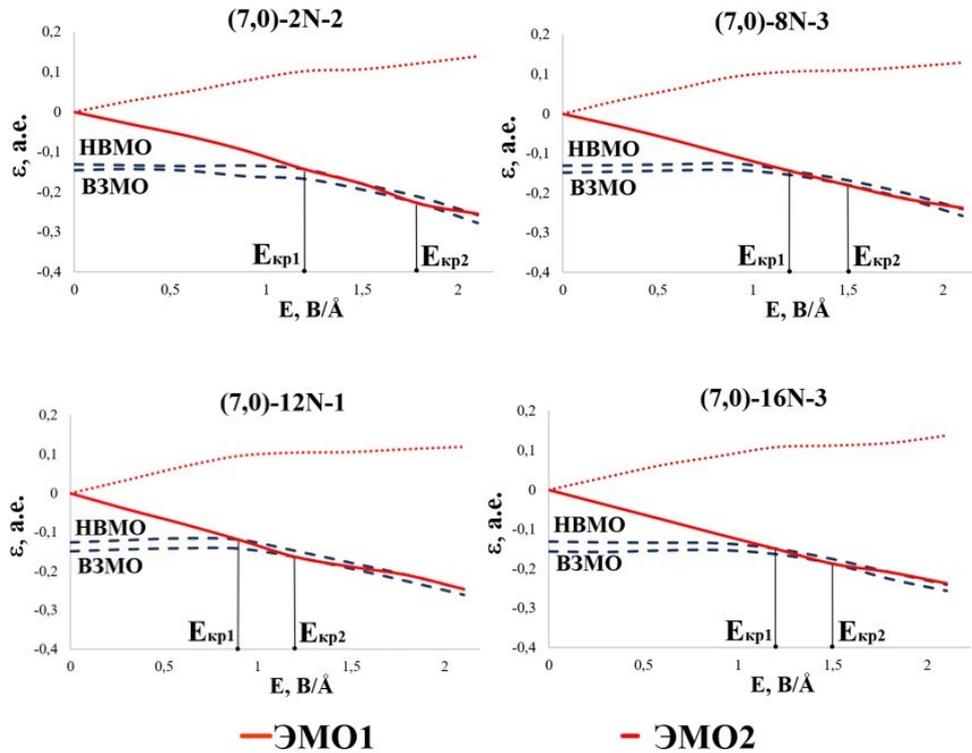


Рисунок Б.3 – Зависимость энергий граничных молекулярных орбиталей и эмиссионных молекулярных орбиталей ультракоротких нанотрубок (7,0), модифицированных гетероатомами от величины напряженности E постоянного электрического поля

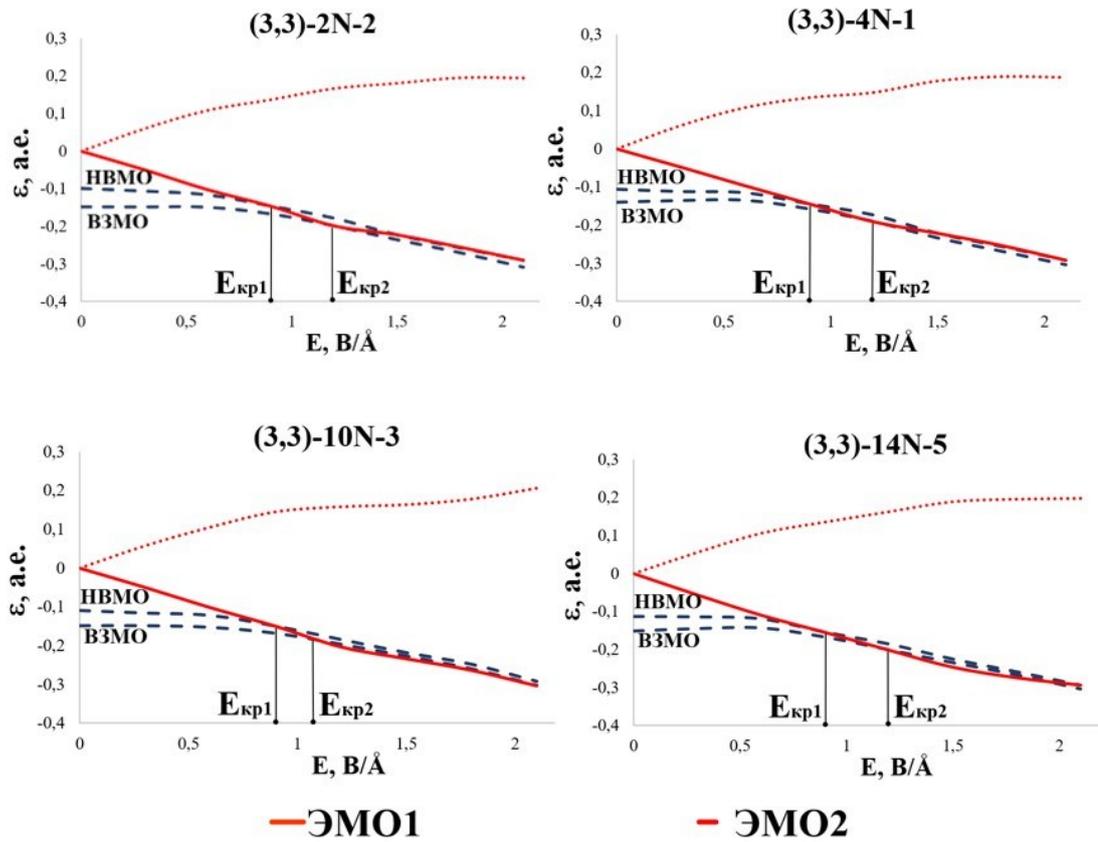


Рисунок Б.4 – Зависимость энергий граничных молекулярных орбиталей и эмиссионных молекулярных орбиталей ультратонких нанотрубок (3,3), модифицированных гетероатомами от величины напряженности E постоянного электрического поля

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Зависимость энергий граничных молекулярных орбиталей и эмиссионных молекулярных орбиталей ультракоротких (ВН-С) янус-нанотрубок от величины напряженности E постоянного электрического поля

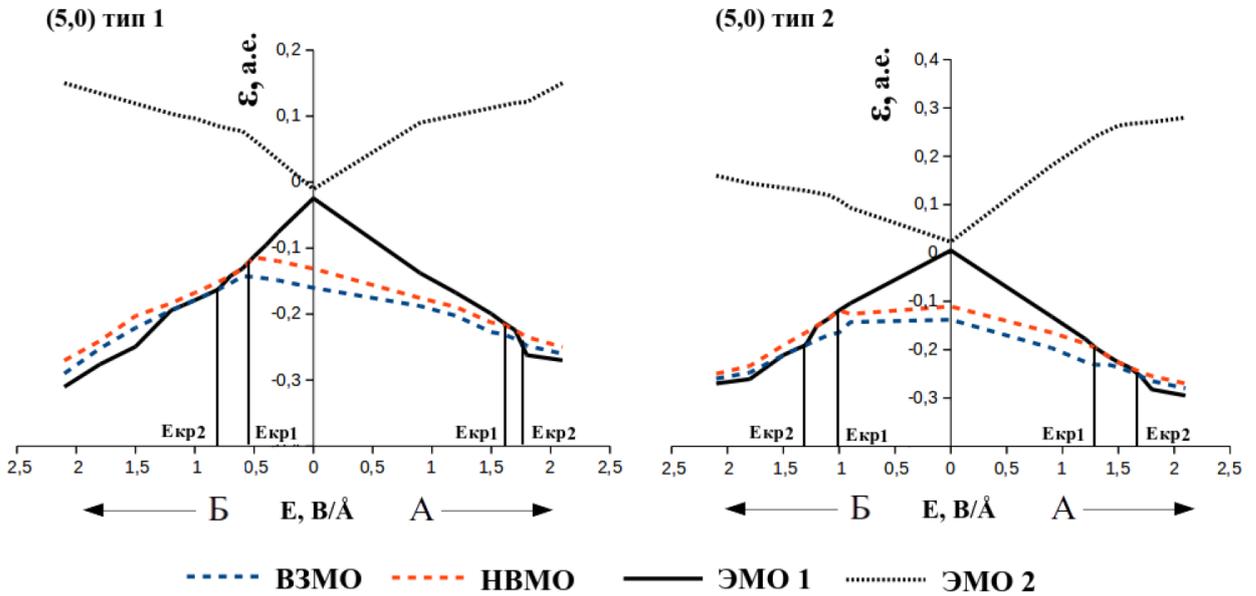


Рисунок В.1 – Зависимость энергий граничных молекулярных орбиталей и эмиссионных молекулярных орбиталей ультракоротких «поперечных» янус-нанотрубок (5,0) от величины напряженности E постоянного электрического поля

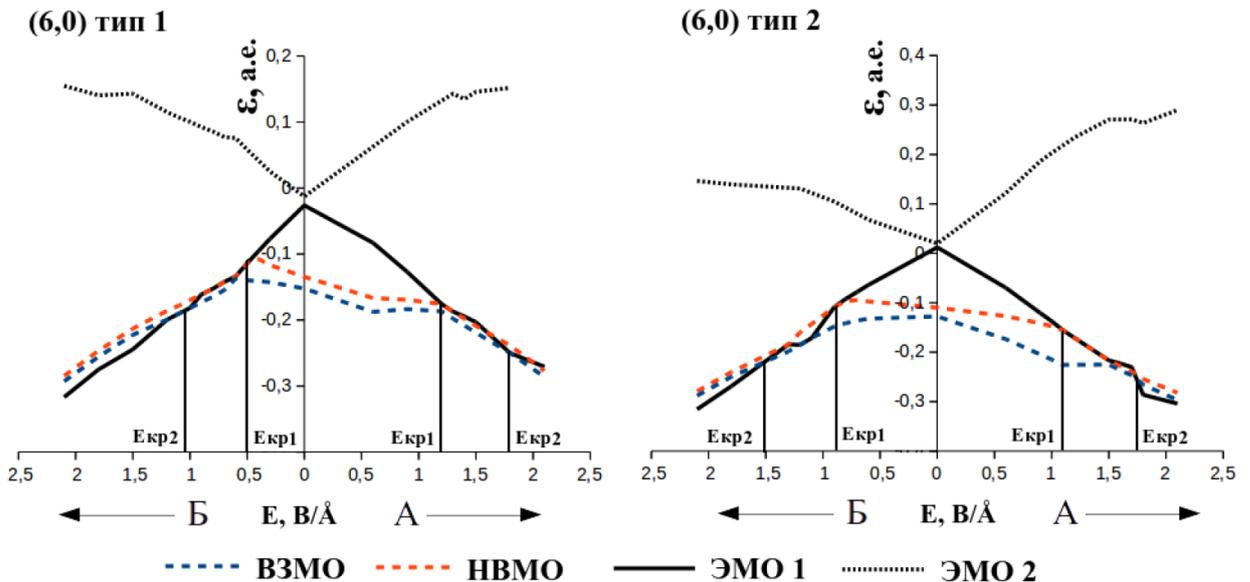


Рисунок В.2 – Зависимость энергий граничных молекулярных орбиталей и эмиссионных молекулярных орбиталей ультракоротких «поперечных» янус-нанотрубок (6,0) от величины напряженности E постоянного электрического поля

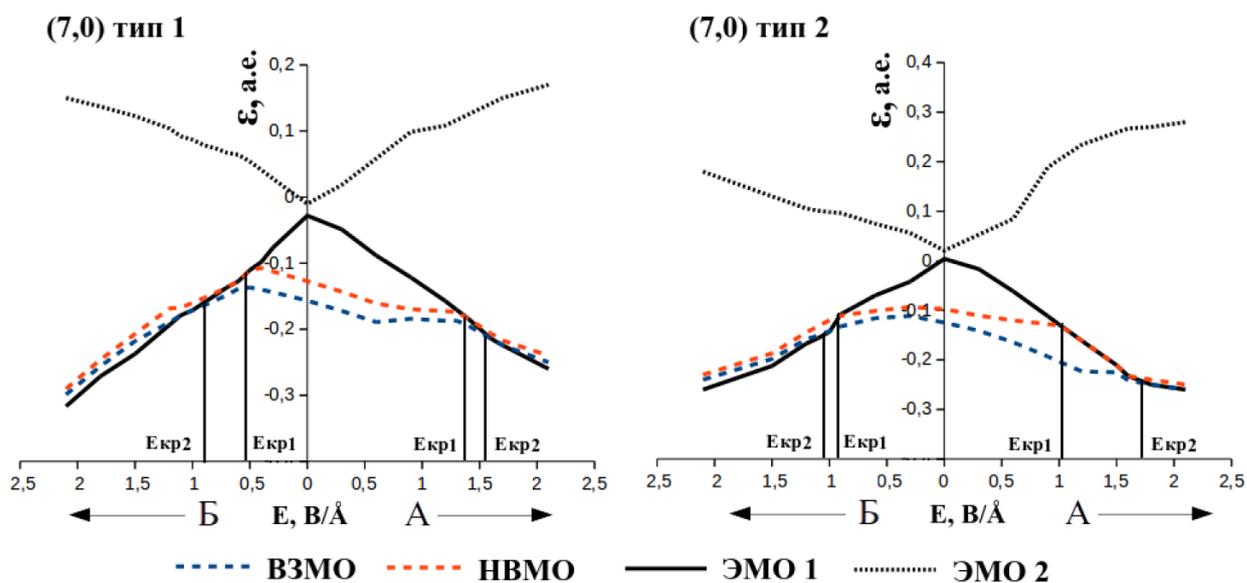


Рисунок В.3 – Зависимость энергий граничных молекулярных орбиталей и эмиссионных молекулярных орбиталей ультракоротких «поперечных» янус-нанотрубок (7,0) от величины напряженности E постоянного электрического поля

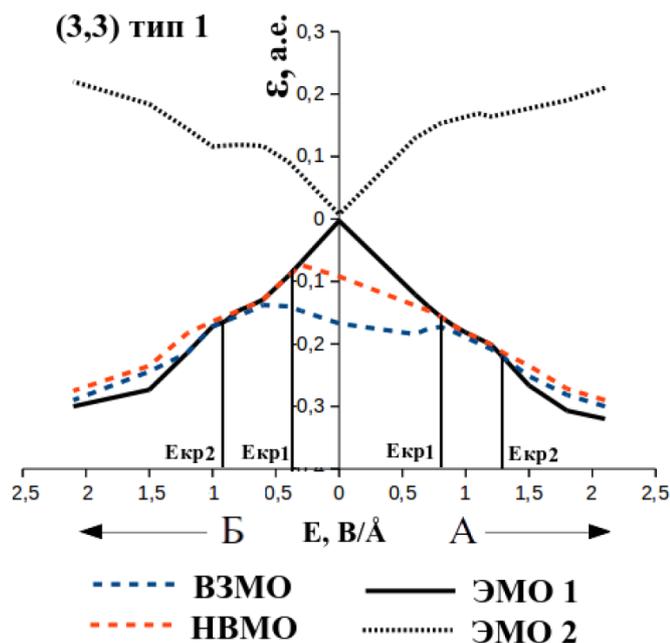


Рисунок В.4 – Зависимость энергий граничных молекулярных орбиталей и эмиссионных молекулярных орбиталей ультракоротких «поперечных» янус-нанотрубок (3,3) от величины напряженности E постоянного электрического поля

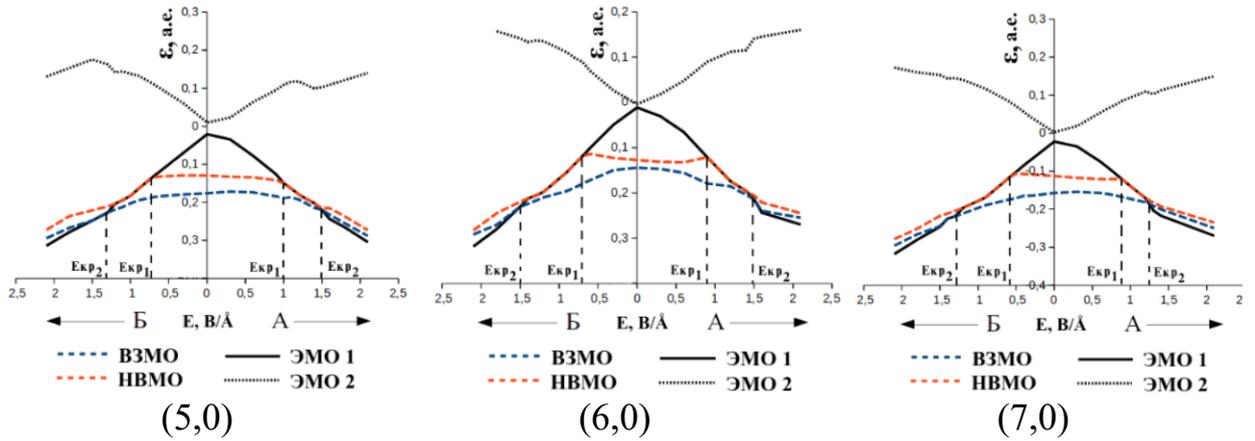


Рисунок В.5 – Зависимость энергий граничных молекулярных орбиталей и эмиссионных молекулярных орбиталей ультракоротких «продольных» янус-нанотрубок (n,0) от величины напряженности E постоянного электрического поля

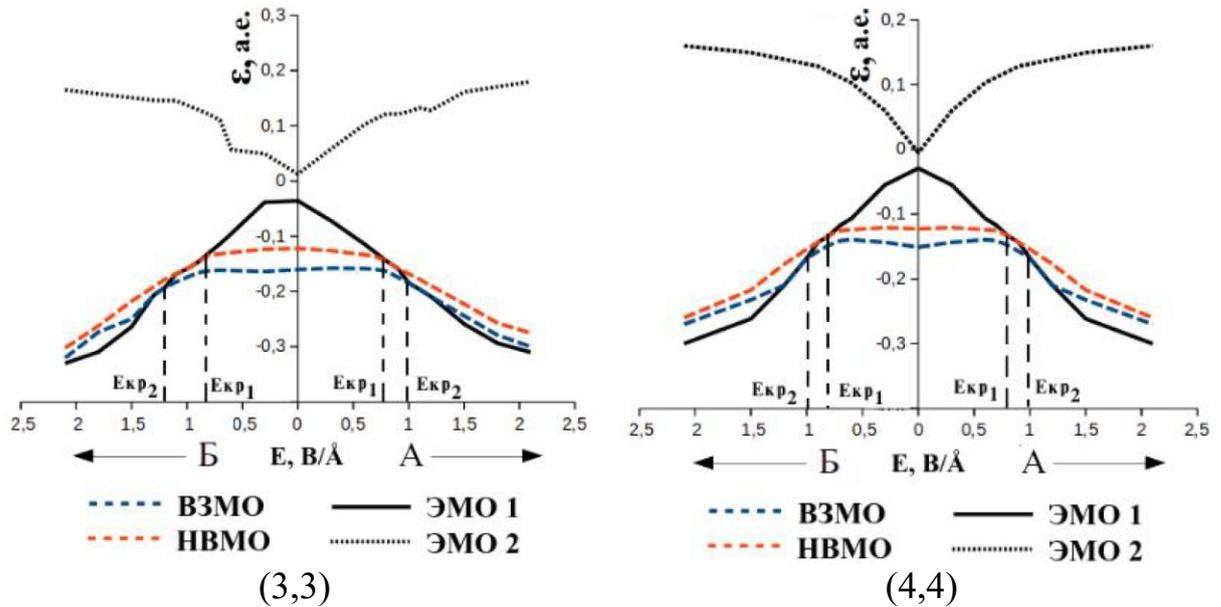


Рисунок В.6 – Зависимость энергий граничных молекулярных орбиталей и эмиссионных молекулярных орбиталей ультракоротких «продольных» янус-нанотрубок (n,n) от величины напряженности E постоянного электрического поля