

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.032,544.169

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ МОДЕЛИ ПОЛЕВОЙ ЭМИССИИ
ЭЛЕКТРОНОВ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК К ИЗМЕНЕНИЮ
ИХ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

© 2021 г. О. Б. Томилин^а, Е. В. Родионова^{а,*}, Е. А. Родин^а

^а Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия

*e-mail: Rodionova_j87@mail.ru

Поступила в редакцию 28.10.2020 г.

После доработки 28.10.2020 г.

Принята к публикации 08.02.2021 г.

В рамках концепции эмиссионных молекулярных орбиталей, генерируемых *in plane*-электронным сопряжением в углеродных нанотрубках, исследовано влияние протяженности и диаметра модельных углеродных нанотрубок на их эмиссионные свойства в постоянном электрическом поле. Показано, что величина критической напряженности постоянного электрического поля, необходимой для появления полевой эмиссии электронов, асимптотически уменьшается при увеличении линейной протяженности нанотрубок. При увеличении диаметра нанотрубок критическая напряженность поля стремится к некоторому постоянному значению, величина которой определяется индексами хиральности нанотрубок. Полученные результаты соответствуют экспериментальным данным.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, полевая эмиссия электронов, сопряжение *p*-электронов, эмиссионная молекулярная орбиталь

DOI: 10.31857/S0044453721090296

Расширяющееся применение углеродных нанотрубок (УНТ) в качестве катодных материалов в различных приборах и устройствах поддерживает актуальность теоретического описания и моделирования эмиссионных свойств УНТ. В известном смысле практическая востребованность углеродных нанотрубок обогнала уровень развития теории холодной полевой эмиссии электронов из УНТ, оставляя проблемы совершенствования новых катодных материалов для эмпирических проб и ошибок.

В [1] представлен новый подход к описанию эмиссионных свойств углеродных нанотрубок, основанный на современных представлениях о строении сопряженной системы *p*-электронов в неплоских сопряженных молекулах [2, 3]. *In-plane*-электронное сопряжение в УНТ генерирует в энергетическом спектре вакантные молекулярные состояния с преимущественной локализацией электронной плотности на торцевых поверхностях углеродных нанотрубок – эмиссионные молекулярные орбитали (ЭМО). Энергия ЭМО чувствительна к внешнему постоянному электрическому полю, существенно уменьшаясь с увеличением напряженности поля. Перемещение ЭМО при некоторой критической величине напряженности электрического поля в зону валентных молекулярных орбиталей и их заполнение

электронами обеспечивает физическую основу для эмиссии электронов путем туннельного эффекта. В этом смысле описанный в [1] механизм холодной полевой эмиссии электронов из УНТ дополняет существующие модификации теории Фаулера–Нордгейма для УНТ [4, 5]. Сходный механизм рассматривался в [6].

Возможности предложенного в [1] механизма эмиссии электронов были продемонстрированы на одностенных модельных ультракоротких (линейной протяженностью ~ 1.2 нм) и ультратонких (диаметром ~ 0.45 нм.) УНТ. Однако, остается вне рассмотрения проблема адекватности полученных эмиссионных характеристик модельных УНТ характеристикам реальных углеродных нанотрубок. В связи с этим, в рамках представленного в [1] подхода в настоящей статье исследована зависимость эмиссионных свойств от линейной протяженности и диаметра модельных УНТ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модель и метод исследования

В настоящей работе в качестве объектов для исследования были выбраны ультракороткие открытые углеродные нанотрубки хиральности (n,n) и $(n,0)$. Линейная протяженность модельных УНТ изменялась путем пошагового наращивания

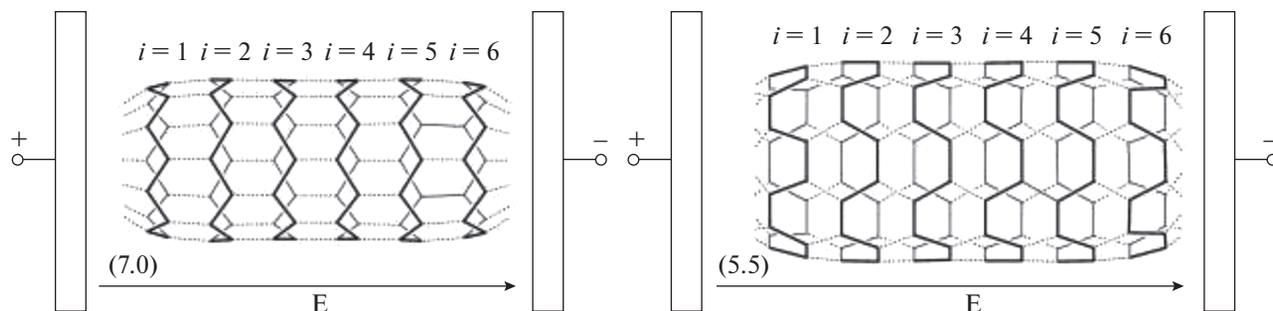


Рис. 1. Структура углеродных нанотрубок (7.0) и (5.5).

углеродного остова молекул. Углеродные нанотрубки можно представить как совокупность взаимодействующих элементарных фрагментов (l_i) – циклических *цис*-полиеновых (для УНТ типа “кресло”) или циклических *транс*-полиеновых цепочек (для УНТ типа “кресло”), перпендикулярно цилиндрической оси нанотрубки (рисунок 1). Протяженность модельных ультракоротких УНТ варьировалась от $i = 4$ до $i = 10$ (0.7–2.4 нм). Свободные валентности концевых атомов углерода были насыщены атомами водорода. Влияние диаметра (поперечного сечения) УНТ на их эмиссионные свойства рассматривалось на примере открытых УНТ ($n,0$) и (n,n) примерно одинаковой линейной протяженности ($i = 6$). Индексы хиральности для УНТ типа “зигзаг” равны $n = 5-9$; для УНТ типа “кресло” – $n = 3-5$ (диаметр варьировался в интервале 0.4–0.75 нм).

Расчеты электронного строения модельных молекул выполнены методом Хартри–Фока в рамках базисного набора 3-21G с использованием пакета прикладных программ FireFly [7].

Численное моделирование влияния постоянного однородного электрического поля на энергетический спектр углеродных нанотрубок осуществлялось в интервале напряженностей E электрического поля $0 \leq E \leq 2.1$ В/Å с шагом 0.1 В/Å с использованием опции EFIELD. Направление силовых линий поля совпадает с цилиндрической осью ультракоротких углеродных нанотрубок.

Таблица 1. Критические значения напряженности электрического поля $E_{кр.1}$ и $E_{кр.2}$ при изменении линейной протяженности модельных УНТ

l_i	УНТ (5.0)		УНТ(3.3)	
	$E_{кр.1}$, В/Å	$E_{кр.2}$, В/Å	$E_{кр.1}$, В/Å	$E_{кр.2}$, В/Å
4	1	1.7	0.5	1.7
6	0.7	1.3	0.4	1.1
8	0.7	1.2	0.4	0.9
10	0.6	1.1	0.3	0.8

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим влияние линейной протяженности модельных молекул на эмиссионные свойства нанотрубок на примере УНТ хиральности (5.0) и (3.3). Выбор индексов хиральности обуславливался примерно одинаковым диаметром УНТ, чтобы исключить данный геометрический фактор из рассмотрения.

Под воздействием постоянного электрического поля, независимо от хиральности и линейной протяженности модельных молекул, наблюдается значительное изменение энергий ЭМО, в то время как энергии ВЗМО и НВМО изменяются в меньшей степени. В электрическом поле происходит расщепление вырожденных по энергии эмиссионных орбиталей. Энергия одной из эмиссионных орбиталей ($\epsilon_{ЭМО1}$) уменьшается, и при некотором значении напряженности поля $E_{кр.1}$ величина энергии ЭМО достигает величины энергии НВМО ($\epsilon_{ЭМО1} = \epsilon_{НВМО}$), а затем при $E_{кр.2}$ – величины энергии ВЗМО ($\epsilon_{ЭМО1} = \epsilon_{ВЗМО}$). Величина $E_{кр.2}$ соответствует минимальной напряженности поля при которой будет наблюдаться процесс холодной эмиссии электронов [6]. Энергия второй эмиссионной орбитали в поле значительно увеличивается и не представляет интереса при описании эмиссионных свойств УНТ.

Как видно из данных табл. 1, при увеличении протяженности модельных ультракоротких УНТ (5.0) и УНТ (3.3) достижение критических значений напряженности электрического поля $E_{кр.1}$ и $E_{кр.2}$ осуществляется при меньших значениях E .

Экстраполяция зависимостей ($\epsilon_{ЭМО1} = \epsilon_{ВЗМО}$) = $f(l_i)$ степенными функциями позволяет спрогнозировать величину напряженности электрического поля, необходимого для наступления холодной эмиссии с достоверностью аппроксимации $r^2 = 0.964$ для УНТ (5.0) и $r^2 = 0.992$ для УНТ (3.3). Используя найденные уравнения экстраполяции ($3.16i^{-0.47}$ для УНТ (5.0) и $5.45i^{-0.85}$ для УНТ (3.3)), для углеродных нанотрубок протяженностью 5 мкм можно ожидать, что холодная эмис-

сия будет наблюдаться при напряженности внешнего электрического поля $E = 300$ В/мкм для УНТ (5.0) и 15 В/мкм для УНТ (3.3), что соответствует экспериментальным данным [8–10].

Проведем сравнение эмиссионных свойств модельных нанотрубок различной хиральности различного диаметра, но одинаковой линейной протяженности, а именно: число циклических углеродных колец при $i = 6$.

Из данных табл. 2 следует, что при увеличении диаметра величина критической напряженности электрического поля $E_{кр.2}$ в случае углеродных нанотрубок хиральности (n,n) практически не изменяется. В то же время, для углеродных нанотрубок хиральности $(n,0)$ эмиссионные свойства УНТ ухудшаются с увеличением диаметра, величина $E_{кр.2}$ для УНТ $(n,0)$ сходится к величине 2.1 В/Å.

Этот результат имеет простую интерпретацию. Увеличение диаметра УНТ приводит к уменьшению кривизны цилиндрической поверхности углеродного остова, тем самым ухудшаются условия для реализации *in plane*-электронного сопряжения — ключевого фактора генерации эмиссионных молекулярных орбиталей. *In plane*-электронное сопряжение УНТ трансформируется в π -электронное сопряжение графена.

Резюмируя вышеизложенное, можно отметить, что в углеродных нанотрубках хиральности (n,n) появление полевой эмиссии электронов осуществляется в более слабых полях, чем в УНТ $(n,0)$, что находится в полном соответствии с экспериментальными данными [9]. Установленное асимптотическое соответствие теоретических оценок характеристик полевой эмиссии электронов в УНТ экспериментальным данным, является дополнительным подтверждением механизма хо-

Таблица 2. Критические значения напряженности электрического поля $E_{кр.1}$ и $E_{кр.2}$ при изменении диаметра модельных УНТ

Параметр	Индексы хиральности УНТ при $i = 6$							
	(5.0)	(6.0)	(7.0)	(8.0)	(9.0)	(3.3)	(4.4)	(5.5)
$E_{кр.1}$, В/Å	0.7	0.9	1.1	1.1	1.1	0.4	0.5	0.6
$E_{кр.2}$, В/Å	1.3	1.8	2.0	2.1	2.1	1.1	1.1	1.0

лодной полевой эмиссии в углеродных нанотрубках, предложенного в работе [1].

В заключение авторы выражают глубокую благодарность профессору А.В. Князеву за обсуждение полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Томилин О.Б., Родионова Е.В., Родин Е.А. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 8. С. 1242.
2. Бочвар Д.А., Гальперн Е.Г. // ДАН СССР. 1973. Т. 209. С. 610.
3. Fokin A.A., Jiao H., Schleyer P.v.R. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 9364.
4. Елецкий А.В. // УФН. 2010. Т. 180. № 9. С. 897.
5. Parveen S., Kumar A., Husain S. et al. // Physica B. 2017. V. 505. P. 1.
6. Han S., Ihm J. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. № 24. P. 241402.
7. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
8. Giubileo F., Bartolomeo D., Lemmo A. et al. // Appl. Sci. 2018. V. 8. P. 526.
9. Smith R.C., Cox D.C., Silva S.R.P. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. P. 103112.
10. Passacantando M., Bussolotti F., Santucci S. et al. // Nanotechnology. 2008. V. 19. P. 395701.