

12,16

## Зависимость энергии эмиссионных молекулярных орбиталей в коротких открытых углеродных нанотрубках от электрического поля

© О.Б. Томилин<sup>1</sup>, Е.В. Родионова<sup>1,¶</sup>, Е.А. Родин<sup>1</sup>, Н.А. Поклонский<sup>2</sup>, И.И. Аникеев<sup>2</sup>, С.В. Раткевич<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Мордовский государственный университет, Саранск, Россия

<sup>2</sup> Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

¶ E-mail: Rodionova\_j87@mail.ru

Поступила в Редакцию 9 сентября 2021 г.

В окончательной редакции 1 ноября 2021 г.

Принята к публикации 1 ноября 2021 г.

На примерах коротких открытых углеродных нанотрубок типа armchair ( $n, n$ ), для  $n = 3, 4$ , и zigzag ( $n, 0$ ), для  $n = 5, 6, 7$ , изучено влияние величины и направления вектора напряженности внешнего постоянного электрического поля на их автоэмиссионные свойства. Показано, что отклонение вектора напряженности поля от оси нанотрубки приводит к увеличению напряженности поля для генерации автоэмиссии электронов. Образующиеся в результате нового типа сопряжения  $p$ -электронов в цилиндрических сопряженных системах эмиссионные орбитали в углеродных нанотрубках ( $n, n$ ) более чувствительны к изменению направления вектора напряженности электрического поля по сравнению с эмиссионными орбиталями в нанотрубках ( $n, 0$ ). При отклонении вектора напряженности электрического поля от оси нанотрубки эмиссионные орбитали углеродных нанотрубок изменяются тем меньше, чем больше диаметр нанотрубки.

**Ключевые слова:** короткие открытые углеродные нанотрубки, автоэлектронная эмиссия, сопряжение  $p$ -электронов, эмиссионная молекулярная орбиталь.

DOI: 10.21883/FTT.2022.03.52097.201

### 1. Введение

Автоэмиссионные катоды на основе одностенных углеродных нанотрубок (УНТ) обладают рядом преимуществ перед прочими острыми катодами [1,2]: высокая плотность эмиссионного тока, низкое отпирающее напряжение, высокая температура плавления, устойчивость к радиационным воздействиям. Широкое использование углеродных нанотрубок в микроэлектровakuумной электронике в значительной степени обусловливается морфологией катодного материала, которая определяется методом его синтеза и последующей обработкой получаемых массивов УНТ. Экспериментально показано [2], что пространственно структурированные УНТ в виде „леса“ проявляют лучшие эмиссионные свойства, чем УНТ, уложенные хаотично. Однако теоретические исследования влияния морфологии УНТ в катодном материале на их эмиссионные свойства носят отрывочный характер [3,4] и не содержат результатов, которые можно считать рекомендациями для практического использования. Это положение во многом определяется отсутствием принятой концепции, связывающей электронное строение углеродных нанотрубок и их эмиссионные свойства. Таким образом, исследования в области прогнозирования эмиссионных свойств индивидуальных нанотрубок и массивов из них остаются актуальными [5].

Большинство работ, посвященных как теоретическому моделированию полевой эмиссии электронов, так

и интерпретации экспериментальных данных, используют теорию Фаулера–Нордгейма (ФН) [6]. Обычно классическая теория ФН адаптируется для УНТ путем введения различных подгоночных коэффициентов [3]. В работах [7,8] представлено новое дополнение теории ФН, которое позволяет учитывать влияние реальных особенностей строения нанотрубок, а именно: наличие крышек на торцах УНТ, собственных дефектов, примесных атомов или функциональных групп — на эмиссионные свойства УНТ.

Согласно современным представлениям об электронном сопряжении в сферических и цилиндрических молекулах [9–13], в одностенных углеродных нанотрубках реализуется особый тип сопряжения  $p$ -электронов — in-plane электронное сопряжение. В отличие от классического  $\pi$ -электронного сопряжения, in-plane электронное сопряжение в сферических и цилиндрических углеродных макромолекулах обеспечивает такую ориентацию  $p$ -орбиталей относительно углеродного остова, которая обуславливает повышенную электронную плотность внутри молекулы. Для минимизации полной энергии молекул с in-plane электронным сопряжением происходит „выталкивание“ электронной плотности из внутренней полости нанотрубки, приводя к формированию новых особых молекулярных состояний — эмиссионных молекулярных орбиталей (ЭМО, ЕМО) [7,8]. Иными словами, формирование ЭМО вследствие кризиса поверхности однослойных углеродных нанотру-

бок представляет собой перераспределение плотности  $p$ -электронов из внутренней области УНТ наружу на их внешнюю поверхность [14]. Подобное перераспределение плотности  $p$ -электронов (с вогнутой стороны на выпуклую) имеет место и при изгибе графенового листа [15]. Таким образом, кристаллографические предпосылки для образования ЭМО имеет также боковая поверхность УНТ.

Характерной особенностью ЭМО углеродных нанотрубок является преимущественная локализация электронной плотности вблизи торцевых поверхностей цилиндрической молекулы. В [16] показано, что протяженность области преимущественной локализации электронной плотности в УНТ составляет 4–5.5 Å, отсчитывая от края нанотрубки. Образующиеся эмиссионные молекулярные орбитали являются вакантными [7], их заселенность будет определяться только температурой и поэтому иметь незначительную величину. Это обстоятельство обуславливает низкие значения плотности тока автоэмиссии при малых значениях напряженности электрического поля [17]. В то же время такое состояние ЭМО может служить физической основой для интерпретации эмиссии электронов из массивов УНТ под действием интенсивного видимого света [18].

В [7] показано, что однородное постоянное электрическое поле, силовые линии которого параллельны оси УНТ, вызывает изменение энергии ЭМО, приводящее к перемещению эмиссионных молекулярных орбиталей в валентную зону (т. е. в область занятых электронами молекулярных орбиталей). При некоторой критической величине напряженности электрического поля происходит заполнение ЭМО электронами валентной зоны, что и является физической основой резкого увеличения плотности тока холодной полевой эмиссии [17] благодаря туннелированию электронов ЭМО через потенциальный барьер в соответствии с теорией ФН [3,6].

Представленный механизм полевой эмиссии из УНТ был успешно апробирован на примере ультракоротких УНТ в электрическом поле при параллельной ориентации вектора напряженности поля и оси нанотрубок [7]. Различные методы синтеза УНТ порождают материалы с различной морфологией расположения нанотрубок [2,19,20]. Кроме того, для различных устройств формы электродов могут широко варьироваться, и, следовательно, силовые линии электрического поля могут быть направлены под различными углами к оси нанотрубок. Цель данной работы — исследование влияния направления и величины вектора напряженности внешнего постоянного электрического поля на энергии эмиссионных молекулярных орбиталей в углеродных нанотрубках (3,3) и (5,0).

## 2. Модель и метод расчета

В данной работе в качестве объектов исследования были выбраны ультракороткие открытые однослойные (одностенные) углеродные нанотрубки хирально-

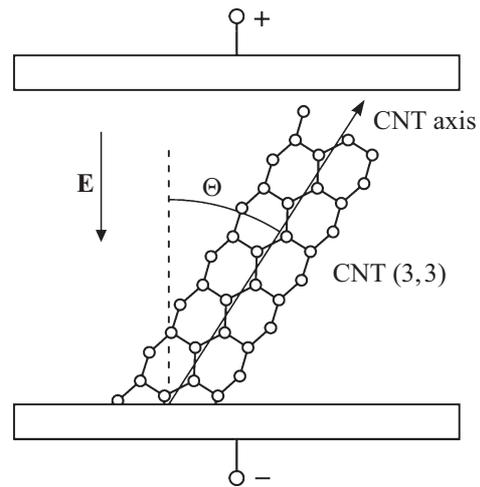


Рис. 1. Направление вектора напряженности внешнего однородного стационарного электрического поля  $E$  к оси углеродной нанотрубки (3,3).

сти  $(n, 0)$ , где  $n = 5, 6, 7$  и  $(n, n)$ , где  $n = 3, 4$ . Закрытые УНТ в данной работе не исследовались, так как их эмиссионные свойства значительно уступают свойствам открытых нанотрубок [7]. Протяженность модельных УНТ составила 6 циклических транс- и цис-углеродных цепочек, образующих цилиндрический углеродный остов. Свободные валентности концевых атомов углерода в нанотрубках насыщались атомами водорода.

Пространственная структура модельных УНТ определялась оптимизацией в рамках метода Хартри–Фока в базисе 3-21G из пакета прикладных программ FireFly [21], далее вычислялись энергетические спектры этих УНТ.

Влияние однородного постоянного электрического поля на энергетический спектр рассматриваемых модельных УНТ численно моделировалось с помощью опции EFIELD [21]. Величина напряженности  $E$  постоянного электрического поля изменялась в пределах 0–21 V/nm с шагом в 1 V/nm. Вектор напряженности постоянного электрического поля был направлен под углом  $\Theta$  относительно оси нанотрубки (рис. 1). Угол  $\Theta$  изменялся от  $0^\circ$  (вектор напряженности поля направлен по оси УНТ) до  $90^\circ$  (вектор напряженности направлен перпендикулярно оси УНТ) с шагом  $15^\circ$ .

## 3. Обсуждение результатов

В энергетическом спектре углеродных нанотрубок присутствуют несколько групп эмиссионных орбиталей, различающихся числом узлов  $L$  инверсии знака атомных волновых функций в базисном разложении ЭМО (см. рис. 2). Первая группа (I) эмиссионных орбиталей представлена двумя вырожденными по энергии вакантными (молекулярными орбиталями) МО с  $L = 2$ . Вторая группа (II) состоит из четырех вырожденных по энергии

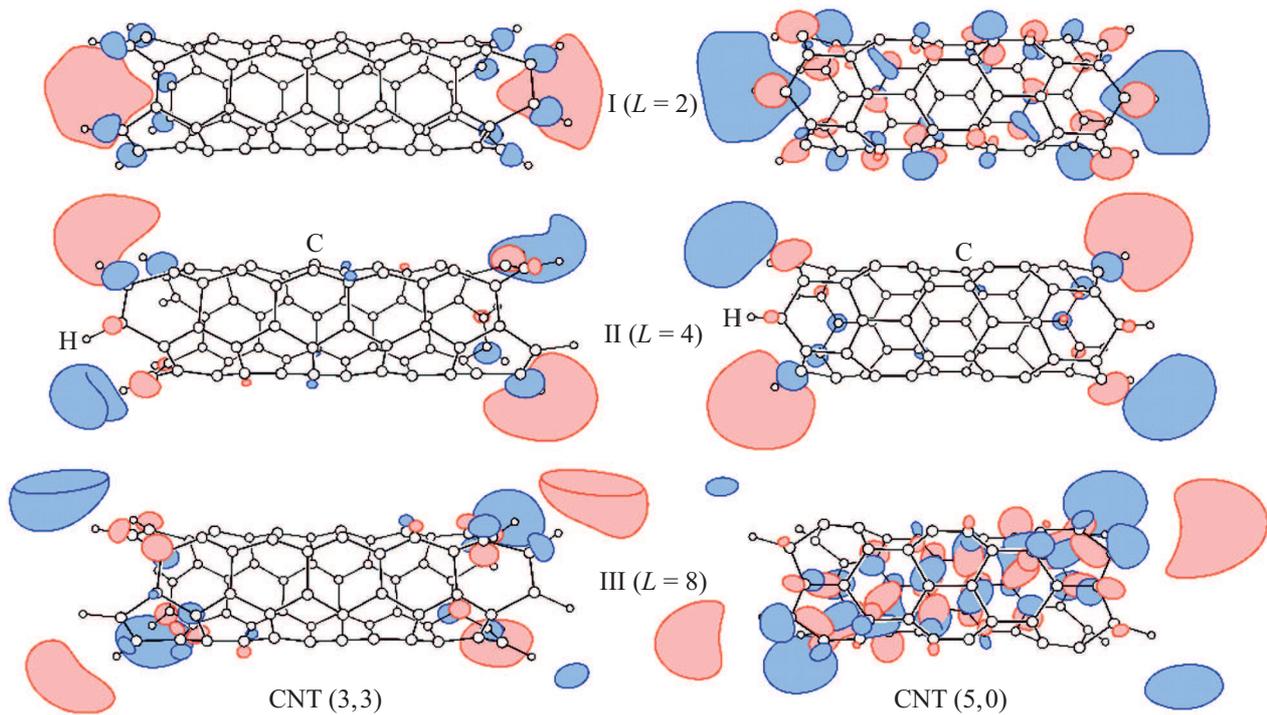


Рис. 2. Структура эмиссионных молекулярных орбиталей в УНТ (3,3) и (5,0).

вакантных МО с  $L = 4$ . Энергия ЭМО увеличивается с ростом числа  $L$ . Поэтому эмиссионные орбитали третьей группы (III) с  $L = 8$  лежат глубоко в валентной зоне и существенно не влияют на эмиссионные свойства УНТ в обозначенном интервале напряженностей электрического поля.

На рис. 3 представлены зависимости энергии граничных (верхней заполненной электронами — НОМО и нижней вакантной — LUMO) и эмиссионных (ЭМО) молекулярных орбиталей модельных углеродных нанотрубок (3,3) и (5,0) от величины напряженности  $E$  постоянного электрического поля, вектор напряженности которого направлен под углом  $\Theta$  к оси УНТ.

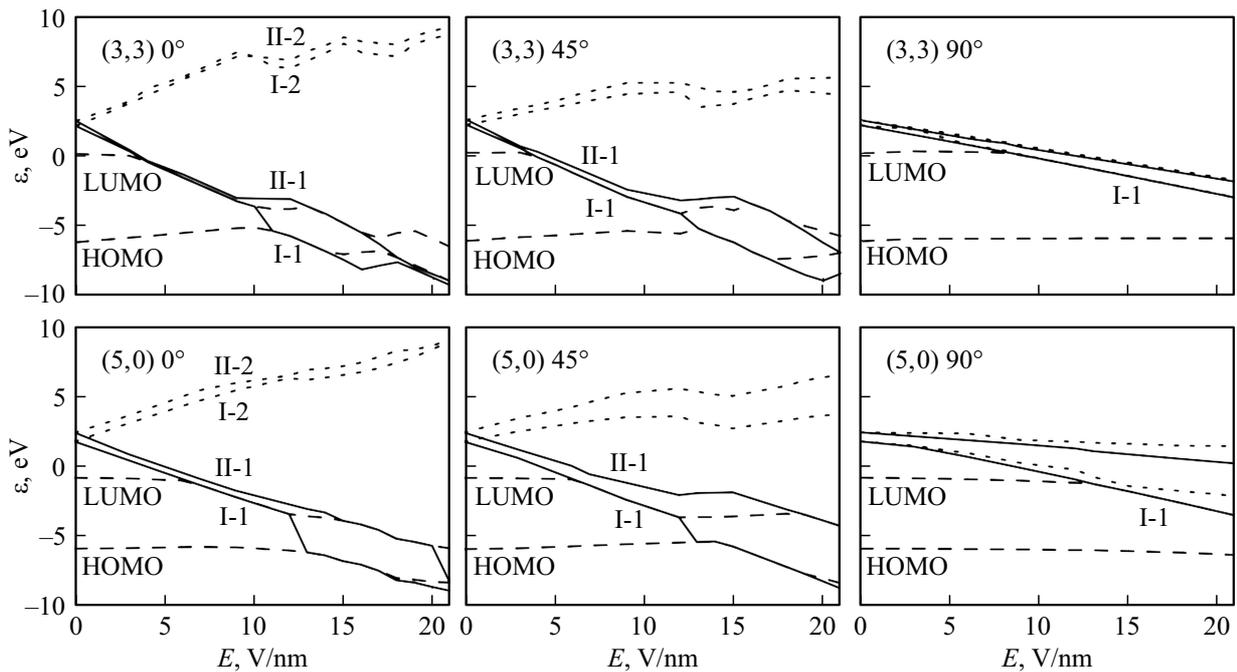
В случае  $\Theta = 0^\circ$  приложенное электрическое поле оказывает наибольшее влияние на энергии эмиссионных орбиталей ( $\epsilon_{\text{ЭМО}}$ ), тогда как энергии НОМО ( $\epsilon_{\text{НОМО}}$ ) и LUMO ( $\epsilon_{\text{LUMO}}$ ) орбиталей изменяются в меньшей степени. Рассмотрим поведение ЭМО в электрическом поле на примере эмиссионных орбиталей с  $L = 2$ . В электрическом поле в соответствии с эффектом Штарка [11–13] происходит расщепление вырожденных по энергии эмиссионных орбиталей ЭМО<sub>1</sub> и ЭМО<sub>2</sub>. Энергия одной из эмиссионных орбиталей ЭМО<sub>1</sub> уменьшается, и при некотором значении напряженности поля величина энергии ЭМО достигает величины энергии LUMO, а затем, при  $E = E_{\text{cr}}^I$  — величины энергии НОМО. Энергия второй эмиссионной орбитали ЭМО<sub>2</sub> при увеличении напряженности электрического поля значительно увеличивается и не представляет интереса при описании эмиссионных свойств УНТ. Поведение эмиссионных орбиталей с  $L = 4$  аналогично поведению

ЭМО с  $L = 2$ . Так, при напряженности электрического поля  $E_{\text{cr}}^{\text{II}}$  величина энергии ЭМО с  $L = 4$  достигает величины энергии НОМО. Это обстоятельство качественно объясняет увеличение тока эмиссии с увеличением напряженности приложенного поля [3–5].

При отклонении вектора напряженности электрического поля от оси нанотрубки закономерности поведения энергии граничных орбиталей и ЭМО<sub>1</sub> при увеличении напряженности поля сохраняются (рис. 3), а величина расщепления ЭМО будет уменьшаться. Вырождение ЭМО полностью сохраняется при  $\Theta = 90^\circ$  благодаря равнозначности ЭМО при указанном направлении электрического поля и уменьшению дипольного момента УНТ.

Проследим влияние величины  $\Theta$  на критические значения напряженности внешнего электрического поля ( $E_{\text{cr}}^I$  и  $E_{\text{cr}}^{\text{II}}$ ). Из таблицы видно, что критические значения напряженности поля, обеспечивающие автоэмиссию электронов, при сравнимых радиусах для УНТ типа armchair меньше, чем в случае УНТ типа zigzag, что соответствует данным [22].

Для всех рассмотренных модельных УНТ при увеличении угла  $\Theta$  наблюдается смещение области автоэмиссии электронов в сторону более сильных полей. При  $\Theta = 90^\circ$  в диапазоне электрических полей до 20 V/nm не наблюдается переход ЭМО в валентную зону. В отличие от УНТ хиральности  $(n, 0)$ , эмиссионные свойства модельных нанотрубок хиральности  $(n, n)$  оказались более чувствительны к направлению вектора напряженности электрического поля относительно оси УНТ. Так, величины критических напряженностей поля,



**Рис. 3.** Зависимость энергий граничных (НОМО и LUMO) и эмиссионных (I-1(2) — ЭМО<sub>I-1(2)</sub>, II-1(2) — ЭМО<sub>II-1(2)</sub>) молекулярных орбиталей УНТ (3,3) и (5,0) от величины напряженности  $E$  внешнего электрического поля при  $\Theta = 0^\circ, 45^\circ$  и  $90^\circ$ .

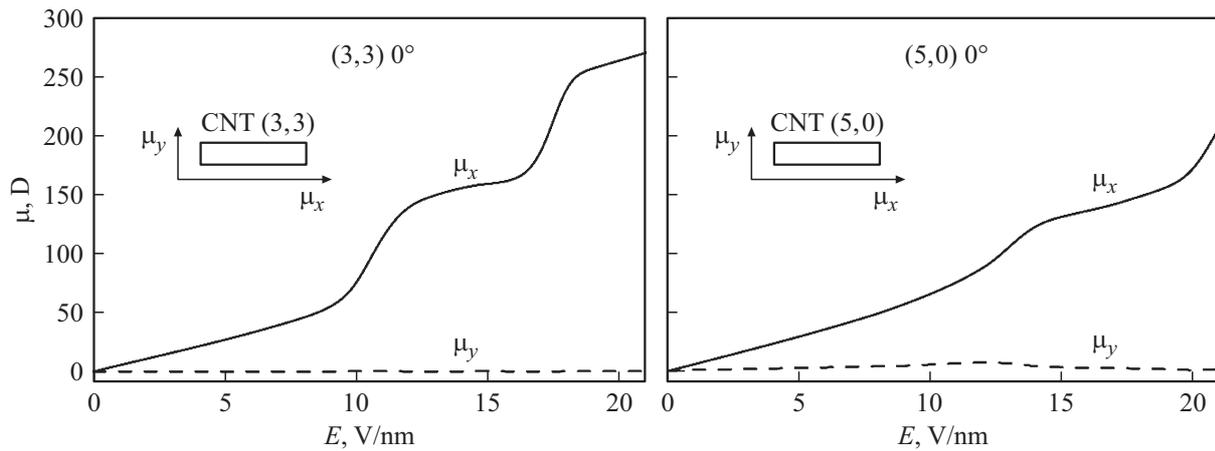
обеспечивающие заполнение ЭМО ( $L = 2$ ) электронами, для УНТ ( $n, 0$ ) начинают увеличиваться при  $\Theta = 60^\circ$ , тогда как  $E_{cr}^I$  УНТ ( $n, n$ ) имеют тенденцию к увеличению уже при  $\Theta = 45^\circ$ . Полученные результаты находятся в соответствии с данными по зависимости коэффициента усиления электрического поля на конце УНТ от направления вектора напряженности поля, определенного в работе [23]. Увеличение диаметра модельных нанотрубок влияет на величины  $E_{cr}$  в меньшей степени. Так, при  $\Theta > 60^\circ$  наблюдается „выравнивание“ эмиссионных свойств нанотрубок различной хиральностей и диаметров. Кроме того, увеличение диаметра УНТ типа zigzag

уменьшает количество эмиссионных орбиталей в валентной зоне, что приводит к уменьшению тока эмиссии.

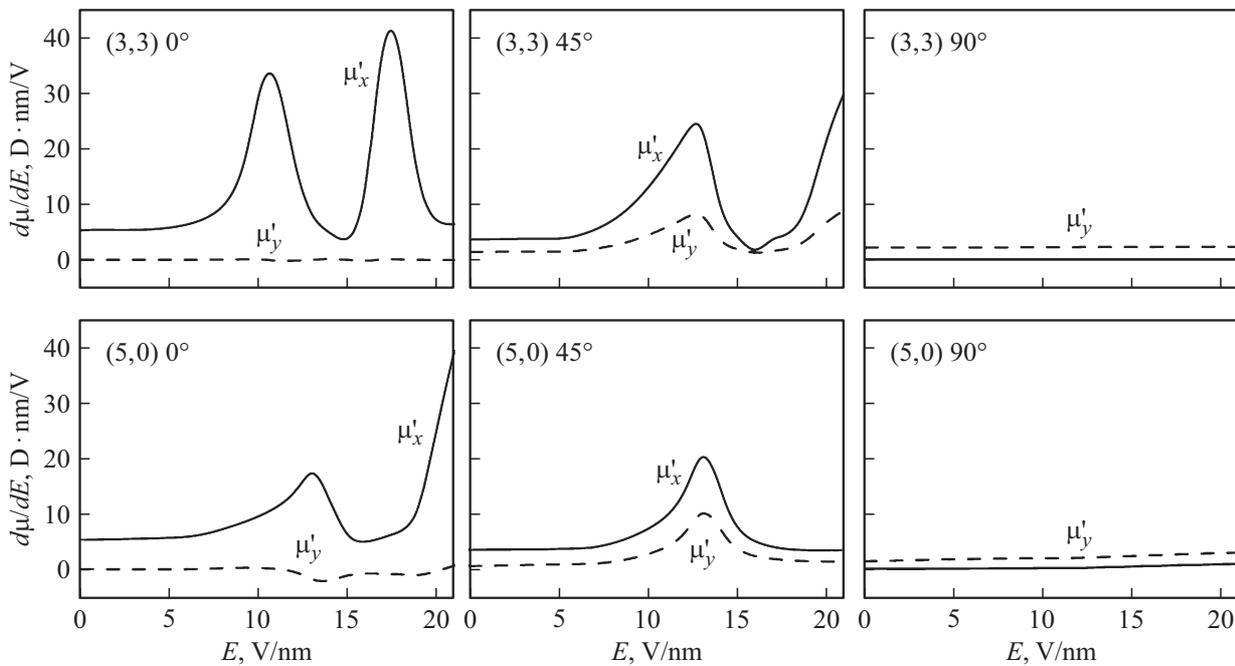
Перераспределение электронной плотности между молекулярными орбиталями с учетом ЭМО, образованных новым типом сопряжения  $p$ -электронов в цилиндрических молекулах, можно рассмотреть, исследуя дипольный момент  $\mu$  УНТ, возникающий под действием электрического поля. Вектор наведенного в электрическом поле дипольного момента можно разложить на проекции по осям  $x$  (вдоль оси нанотрубки) и  $y$  (поперек оси нанотрубки). Проекция  $\mu_x$  дипольного момента  $\mu$  на ось  $x$  характеризует продольную поляризуемость УНТ,

Величины критических напряженностей электрического поля, обеспечивающие переход эмиссионных орбиталей в LUMO и НОМО, для модельных УНТ ( $n, 0$ ) и ( $n, n$ ) в зависимости от угла  $\Theta$

	Индекс хиральности УНТ									
	(5,0)		(6,0)		(7,0)		(3,3)		(4,4)	
Радиус, nm	0.196		0.235		0.274		0.203		0.271	
Угол $\Theta$ , deg	$E_{cr}^I$ , V/nm	$E_{cr}^{II}$ , V/nm	$E_{cr}^I$ , V/nm	$E_{cr}^{II}$ , V/nm	$E_{cr}^I$ , V/nm	$E_{cr}^{II}$ , V/nm	$E_{cr}^I$ , V/nm	$E_{cr}^{II}$ , V/nm	$E_{cr}^I$ , V/nm	$E_{cr}^{II}$ , V/nm
0	13	21	18	—	20	—	11	18	11	18
15	13	21	18	—	20	—	11	18	11	18
30	13	—	18	—	20	—	11	19	11	19
45	13	—	18	—	20	—	13	21	12	21
60	15	—	20	—	21	—	15	—	14	—
75	19	—	21	—	21	—	18	—	18	—
90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—



**Рис. 4.** Зависимость проекций  $\mu_x$  и  $\mu_y$  наведенного дипольного момента УНТ (3,3) и (5,0) от напряженности  $E$  внешнего электрического поля (при  $\Theta = 0^\circ$ ). Величина дипольного момента приведена в дебаях;  $1 \text{ D} = 3.34 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ .



**Рис. 5.** Зависимости производных проекций дипольного момента УНТ (3,3) и (5,0) от напряженности  $E$  внешнего электрического поля.

а проекция  $\mu_y$  на ось  $y$  — поперечную поляризуемость (рис. 4).

О существенном перераспределении электронной плотности УНТ в электрическом поле свидетельствует немонотонный рост дипольного момента при увеличении напряженности электрического поля. При  $\Theta = 0^\circ$  основной вклад в общий дипольный момент УНТ вносит его „продольная“ проекция  $\mu_x$ . Увеличение напряженности внешнего электрического поля приводит к росту величины дипольного момента.

На рис. 5 показаны зависимости производной дипольного момента по напряженности поля  $d\mu/dE = \mu'$  от напряженности поля  $E$ . Анализ этих зависимостей пока-

зывает, что максимумы  $\mu'$  соответствуют дополнительному, происходящему сверх обычной поляризуемости, перераспределению зарядов в УНТ. Так, для УНТ (3,3), ориентированной по направлению внешнего электрического поля (при  $\Theta = 0^\circ$ ), максимум при  $E = 11 \text{ V/nm}$  соответствует переходу эмиссионной молекулярной орбитали ( $L = 2$ ) в край валентной зоны, заполнению данной ЭМО электронами и, следовательно, накоплению электронной плотности в концевой области нанотрубки. Второй максимум связан с переходом следующей ЭМО ( $L = 4$ ) в край валентной зоны при  $E = 18 \text{ V/nm}$ . Аналогичные трансформации энергии ЭМО ( $L = 2$  и  $L = 4$ ) в энергетическом спектре УНТ (5,0) также

приводят к возникновению максимумов при  $E = E_{cr}^I$  и  $E = E_{cr}^{II}$ .

По мере увеличения угла  $\Theta$  вклад „поперечной“ проекции дипольного момента  $\mu_y$  в общий дипольный момент увеличивается. В то же время дипольный момент УНТ при заданной напряженности поля уменьшается при увеличении угла  $\Theta$ , практически исчезая при  $\Theta = 90^\circ$ .

#### 4. Заключение

Эмиссионные характеристики катодов на основе углеродных нанотрубок существенно зависят от морфологии используемых материалов. Так, при формировании больших по площади катодов методами печатных технологий образующиеся покрытия отличаются крайне низкой упорядоченностью УНТ [4,20]. Для изготовления таких катодов можно использовать нанотрубки любой хиральности и диаметра, так как эмиссионные свойства УНТ в массивах с низкой степенью упорядоченности „усредняются“.

В то же время, массивы с высокой степенью упорядоченности УНТ, получаемые по технологии „леса“ [2], предпочтительно формировать из нанотрубок типа armchair, так как для них величина критической напряженности поля появления холодной эмиссии электронов ( $E_{cr}^I$ ) меньше, чем для массивов УНТ типа zigzag при сравнимых радиусах нанотрубок. Кроме того, катоды из нанотрубок типа armchair имеют устойчивые эмиссионные характеристики независимо от радиуса применяемых УНТ.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### Финансирование работы

Работа поддержана государственной программой научных исследований Республики Беларусь „Конвергенция-2025“.

#### Список литературы

- [1] И.Д. Евсиков, С.В. Митько, П.Ю. Глаголев, Н.А. Дюжев, Г.Д. Демин. *ЖТФ* **90**, 11, 1931 (2020).
- [2] Э.Г. Раков. *Успехи химии* **82**, 6, 538 (2013).
- [3] А.В. Елецкий. *УФН* **180**, 9, 897 (2010).
- [4] F. Giubileo, A. Bartolomeo, L. Iemmo, G. Luongo, F. Urban. *Appl. Sci.* **8**, 4, 526 (2018).
- [5] Е.Д. Эйдельман, А.В. Архипов. *УФН* **190**, 7, 693 (2020).
- [6] S. Parveen, A. Kumar, S. Husain, M. Husain. *Physica B* **505**, 1 (2017).
- [7] О.Б. Томилин, Е.В. Родионова, Е.А. Родин. *Журн. физ. химии* **94**, 8, 1242 (2020).
- [8] О.Б. Томилин, Е.В. Родионова, Е.А. Родин. *Журн. физ. химии* **95**, 9, 1396 (2021).
- [9] P. von Ragué Schleyer, H. Jiao, M.N. Glukhovtsev, J. Chandrasekhar, E. Kraka. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 22, 10129 (1994).
- [10] А.А. Фокин, Н. Jiao, P. von Ragué Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 36, 9364 (1998).
- [11] А.В. Тучин, Л.А. Битюцкая, Е.Н. Бормонтов. *Нано- и микросистемная техника* **4**, 19 (2013).
- [12] А.В. Тучин, Л.А. Битюцкая, Е.Н. Бормонтов. *ФТТ* **56**, 8, 1632 (2014).
- [13] R.I. Gearba, T. Mills, J. Morris, R. Pindak, C.T. Black, X. Zhu. *Adv. Funct. Mater.* **21**, 14, 2666 (2011).
- [14] T. Dumitrica, Ch.M. Landis, B.I. Yakobson. *Chem. Phys. Lett.* **360**, 1–2, 182 (2002).
- [15] N.A. Poklonski, S.V. Ratkevich, S.A. Vyrko, A.T. Vlassov. *Int. J. Nanosci.* **18**, 03n04, 1940008 (2019).
- [16] О.Б. Томилин, Н.А. Поклонский, Е.В. Родионова, Е.А. Родин, И.И. Аникеев, В.А. Кушнеров, А.С. Читалов. *Материалы IX Междунар. науч. конф. (14–16 октября 2020 г.) БГУ, Минск (2020)*. 406 с.
- [17] S. Han, J. Ihm. *Phys. Rev. B* **66**, 24, 241402(R) (2002).
- [18] P. Yaghoobi, M.V. Moghaddam, A. Nojeh. In: *23rd Int. Vacuum Nanoelectronic Conf. Palo Alto, CA (2010)*. P. 8.2.115
- [19] A. Navitski, G. Müller, V. Sakharuk, A.L. Prudnikava, B.G. Shulitski, V.A. Labunov. *J. Vac. Sci. Technol.* **28**, 2, C2B14 (2010).
- [20] J.W. Song, Y.S. Kim, Y.H. Yoon, E.S. Lee, C.S. Han, Y. Cho, D. Kim, J. Kim, N. Lee, Y.G. Ko, H.T. Jung, S.H. Kim. *Physica E* **41**, 8, 1513 (2009).
- [21] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. *J. Comp. Chem.* **14**, 11, 1347 (1993).
- [22] A.G. Rinzier, J.H. Hafner, P. Nikolaev, P. Nordlander, D.T. Colbert, R.E. Smalley, L. Lou, S.G. Kim, D. Tománek. *Sci.* **269**, 5230, 1550 (1995).
- [23] М.Д. Бельский, Г.С. Бочаров, А.В. Елецкий, Т.И. Sommerer. *ЖТФ* **80**, 2, 130 (2010).

Редактор Е.В. Толстякова