

В изменении  $n_s$  при циклическом изменении интенсивности зондирующего поля оказываются возможными «кинки», то есть, резкие, с гистерезисным свойством переключения.

Формирование регулярного режима с осцилляциями в пикосекундном диапазоне должно происходить, если отслеживать по результатам моделирования, только в зоне бистабильности равновесных состояний. За пределами этой зоны неустойчивости переход к равновесному состоянию носит чисто релаксирующий характер (рис. 1, б, в) – затухание после переходного ряда всплесков интенсивности приводит к «выходу» системы дипольных излучателей, образующих СК, на квазистационарный режим. На «нестабильных» развёртках (рис. 1, г – е), соответствующих возбуждению из области бистабильности, развиваются и принимают регулярный характер высокочастотные осцилляции. При наложении на релаксационные колебания (из-за различия характерных времён спонтанного изменения населённости и поляризованности) самодерживающиеся пульсации  $I(t)$  способны принимать сложную форму (рис. 1, д). Возникновение регулярного или квазирегулярного режима в отражении тонким слоем СК объясняется колебаниями фазовой отстройки поляризованности и поля, вызванных смещением резонанса в условиях влияния ближних полей диполей.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Quantum metasurfaces with atom arrays / R. Bekenstein [et al.] // Nature Physics.– 2020. Vol. 16.– P. 676-681.
2. Nonlinear optical response of a two-dimensional quantum-dot supercrystal: Emerging multistability, periodic and aperiodic self-oscillations, chaos, and transient chaos / I.V. Ryzhov [et al.] // Phys. Rev. A.– 2019.– Vol. 100.– P. 033820 – 1–15.
3. Yurevich, V.A. Resonant reflection by active thin layer / V.A. Yurevich, Yu.V. Yurevich, E.V. Timoshchenko // Журн. прикл. спектр. – 2016. – Т. 83, вып. 6–16.– С. 307–308.

### ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ( $n,0$ ) АТОМАМИ АЗОТА НА ИХ ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА

О. Б. Томили<sup>1</sup>, Е. В. Родионова<sup>1</sup>, Е. А. Родин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>) Национальный исследовательский Мордовский государственный университет, ул. Большевистская, 68, 430005 Саранск, Россия, e-mail: rodionova\_j87@mail.ru

<sup>2</sup>) Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина 23, 603022 Нижний Новгород, Россия, e-mail: evg\_rodin54@gmail.com

В настоящей работе методом DFT/B3LYP в базисе 6-31G были исследованы ультракороткие «молекулы», моделирующие одностенные открытые углеродные нанотрубки хиральности ( $n,0$ ), модифицированные атомами азота. Содержание атомов азота в углеродном каркасе исследованных нанотрубок варьировалось от 2,4 до 20 ат. %. Результаты исследования показывают, что замещение части атомов углерода в каркасе нанотрубки атомами азота приводит к изменению их эмиссионных свойств. Для нанотрубки (5,0) наблюдается улучшение эмиссионных свойств при малых концентрациях атомов азота в каркасе наноструктуры и ухудшение — при содержании атомов азота более 10%. Эмиссионные свойства нанотрубок (6,0) и (7,0) улучшаются независимо от концентрации модифицирующих атомов азота.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки; полевая эмиссия; эмиссионная молекулярная орбиталь; допирование.

## NITROGEN DOPING EFFECT ON EMISSION PROPERTIES OF $(n,0)$ CARBON NANOTUBES

O. B. Tomilin<sup>1</sup>, E. V. Rodionova<sup>1</sup>, E. A. Rodin<sup>1,2</sup>

<sup>1)</sup> National Research Mordovia State University, Bolshevistskaya str. 68, 430005 Saransk, Russia

<sup>2)</sup> Lobachevsky University, Gagarina av. 23, 603022 Nizhny Novgorod, Russia

Corresponding author: E. A. Rodin (e-mail: evg\_rodin54@gmail.com)

Ultrashort molecules modeling single-walled open carbon nanotubes  $(n,0)$  modified by nitrogen doping atoms were studied by the DFT/B3LYP method in 6–31 G basis set. The concentration of nitrogen atoms in skeleton of nanotubes varied from 2.4 to 20 at. %. The results of the study show that the replacement of part of the carbon atoms in the nanotube skeleton by nitrogen atoms leads to a change in their emission properties. For the nanotube  $(5,0)$ , there is an improvement in the emission properties at low concentrations of nitrogen atoms in the nanostructure skeleton and a deterioration at a nitrogen atom content of more than 10%. The emission properties of nanotubes  $(6,0)$  and  $(7,0)$  are improved regardless of the concentration of modifying nitrogen atoms.

**Key words:** carbon nanotubes; field emission; emission molecular orbital; doping.

### ВВЕДЕНИЕ

Замещение части углеродных атомов в каркасе нанотрубки на атомы других элементов является доступным и распространенным методом модификации свойств углеродных нанотрубок (УНТ). Даже небольшое количество примесных атомов в УНТ существенно изменяет электронные, транспортные и эмиссионные свойства нанотрубок [1]. Наиболее часто в качестве модифицирующих гетероатомов используются атомы бора и азота. Замещение части атомов углерода на атомы бора приводит к созданию электрон-дефицитных УНТ, в то время как введение атомов азота ведет к образованию электрон-избыточных наноструктур. Вероятно, углеродные нанотрубки, обладающие повышенной концентрацией р-электронов в сопряженной системе, будут более перспективными по сравнению с немодифицированными УНТ.

### МОДЕЛИ И МЕТОДЫ

В настоящей работе в качестве объектов исследования были выбраны ультракороткие молекулы, моделирующие одностенные открытые нанотрубки хиральности  $(n,0)$ , где  $n = 5, 6$  и  $7$ , модифицированные атомами азота. Протяженность модельных нанотрубок составляла 12 Å. Свободные валентности концевых атомов углерода в рассмотренных модельных нанотрубках насыщались атомами водорода. Модификации подвергались атомы выделенной остовной области на развертке УНТ (рис. 1), исключаящие влияние концевых групп.

Для моделирования свойств модифицированных азотом нанотрубок, полученных экспериментально, в рамках данной работы был выбран хаотичный характер замещения атомов углерода на атомы азота. Положение гетероатомов в атомном каркасе УНТ определялось с помощью генератора случайных чисел. Для сохранения замкнутой электронной оболочки модифицированных УНТ замещение атомов углерода осуществлялось четным числом атомов азота. Число атомов азота, введенных в каркас нанотрубки, изменялось от 2 до 16. Точная концентрация атомов азота в каркасе УНТ рассчитывалась по формуле:

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

где  $n_N$  и  $n_C$  – число атомов азота и углерода соответственно, в модельной УНТ.

Атом азота, находясь в каркасе углеродной нанотрубки, может иметь различную химическую природу в зависимости от числа р-электронов, вносимых в сопряженную систему. В данной работе все атомы азота, внедренные в каркас нанотрубок, имеют графитоподобное состояние. Атом азота участвует в образовании трех  $\sigma$ -связей и вносит два р-электрона в общую сопряженную систему.

В рамках каждой концентрации  $W$  допирующих атомов, рассчитываемой по (1), были рассмотрены 5 модельных нанотрубок с различным расположением атомов азота в каркасе УНТ.

Исследование эмиссионных свойств немодифицированных и модифицированных УНТ проводилось при численном моделировании влияния постоянного электрического поля, направленного вдоль оси нанотрубки. Величина напряженности постоянного электрического поля варьировалась в пределах 0–2,1 В/Å с шагом в 0,1 В/Å.

Расчеты электронного строения модельных молекул проводились в рамках теории функционала плотности при использовании гибридного функционала B3LYP в базе 6-31G из пакета прикладных программ FireFly [2].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки относительной стабильности модифицированных нанотрубок была рассчитана отнесенная к одному атому энергия атомизации ( $E_{ат}$ ) по формуле:

$$E_{ат} = \frac{x \cdot E_C + y \cdot E_N + z \cdot E_H - E_{УНТ}}{x + y + z}, \quad (2)$$

где  $E_{ат}$  – энергия атомизации в расчете на один атом нанотрубки,  $E_C$  – энергия атома углерода,  $E_N$  – энергия атома азота,  $E_H$  – энергия атома водорода,  $x$  – количество атомов углерода,  $y$  – количество атомов азота,  $z$  – количество атомов водорода,  $E_{УНТ}$  – энергия, молекул моделирующих нанотрубки состава  $C_xN_y$ .

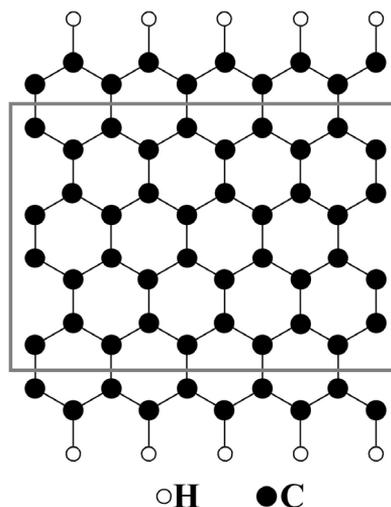


Рисунок 1. Развертка углеродной нанотрубки (5,0); модифицируемая область каркаса УНТ выделена прямоугольником

Рассчитанные по формуле (2) величины энергии атомизации для всех рассмотренных нанотрубок положительные, т. е. энергетически более выгодно существование цилиндрических молекул, чем совокупности индивидуальных атомов (см. табл. 1).

Таблица 1

**Средние величины энергий атомизации ( $E_{\text{ат}}$ , а.е.)  
для немодифицированных ( $W = 0$ ) и модифицированных ( $W > 0$ ) УНТ**

УНТ (5,0)			УНТ (6,0)			УНТ (7,0)		
Формула	$W$ , %	$E_{\text{ат}}$ , а.е.	Формула	$W$ , %	$E_{\text{ат}}$ , а.е.	Формула	$W$ , %	$E_{\text{ат}}$ , а.е.
$C_{60}H_{10}$	0	0,260	$C_{72}H_{12}$	0	0,264	$C_{84}H_{14}$	0	0,268
$C_{58}N_2H_{10}$	3,3	0,258	$C_{70}N_2H_{12}$	2,8	0,263	$C_{82}N_2H_{14}$	2,4	0,266
$C_{56}N_4H_{10}$	6,7	0,256	$C_{68}N_4H_{12}$	5,6	0,261	$C_{80}N_4H_{14}$	4,8	0,264
$C_{54}N_6H_{10}$	10	0,254	$C_{66}N_6H_{12}$	8,3	0,259	$C_{76}N_8H_{14}$	9,5	0,261
$C_{52}N_8H_{10}$	13,3	0,251	$C_{62}N_{10}H_{12}$	13,9	0,255	$C_{72}N_{12}H_{14}$	14,3	0,257
$C_{48}N_{12}H_{10}$	20	0,246	$C_{58}N_{14}H_{12}$	19,4	0,250	$C_{68}N_{16}H_{14}$	19,0	0,253

Энергия атомизации углеродных нанотрубок превышает энергию атомизации нанотрубок, модифицированных атомами азота, следовательно, замещение части атомов углерода на атомы азота в каркасе УНТ приводит к уменьшению их относительной стабильности. Однако, величины энергии атомизации нанотрубок различных хиральностей и различного состава достаточно близки. Увеличение диаметра нанотрубки приводит к увеличению энергии атомизации, что связано с уменьшением структурной «напряженности» атомного каркаса в наноструктурах с меньшей кривизной углеродного остова.

Увеличение содержания атомов азота в каркасе нанотрубок приводит к уменьшению их стабильности. Относительное уменьшение стабильности модифицированных нанотрубок при достижении  $\approx 20\%$ -ной концентрации атомов азота в УНТ составляет  $\approx 5\%$ . Этот результат соответствует имеющимся экспериментальным данным. Так теоретически предсказано существование тубулярных форм состава  $C_3N_4$  [3]. Наиболее часто экспериментально получают нанотрубки с содержанием азота от 1 до 10% [4, 5]. Это связано с тем, что азот в основном входит в состав УНТ в виде пиррольных и пиридиновых дефектов, что ведет к деформации каркаса УНТ и уменьшению предельной концентрации азота в нанотрубке.

Исследование электронных спектров модифицированных УНТ показало, что в энергетическом спектре существуют вакантные эмиссионные молекулярные орбитали (ЭМО) [6] с локализацией электронной плотности на концах нанотрубок. В электрическом поле энергия одной из ЭМО уменьшается, и при некотором значении напряженности поля  $E_{\text{кр1}}$  величина энергии ЭМО достигает величины энергии НВМО (низшей вакантной молекулярной орбитали), а затем при  $E_{\text{кр2}}$  — величины энергии ВЗМО (высшей занятой молекулярной орбитали); см. рис. 2 и табл. 2. Величина  $E_{\text{кр2}}$  соответствует минимальной напряженности поля, при которой будет наблюдаться начало процесса холодной эмиссии электронов [6, 7].

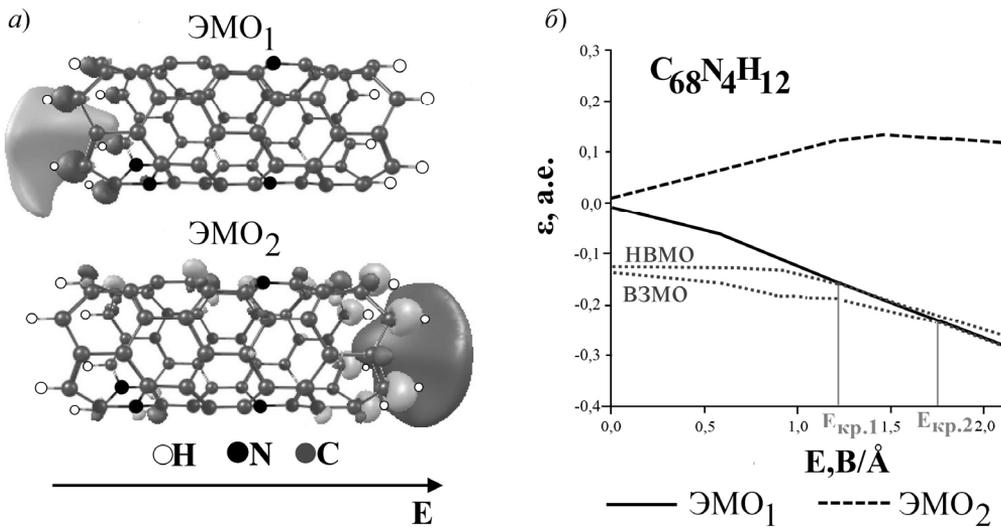


Рисунок 2. а) Распределение электронной плотности ЭМО на атомах УНТ.  
 б) Зависимость энергий граничных молекулярных орбиталей и ЭМО от величины напряженности  $E$  постоянного электрического поля

Таблица 2

Средние величины критических напряженностей электрического поля  $E_{кр2}$  для немодифицированных ( $W = 0$ ) и модифицированных ( $W > 0$ ) УНТ

УНТ (5,0)			УНТ (6,0)			УНТ (7,0)		
Формула	$W$ , %	$E_{кр2}$ , В/Å	Формула	$W$ , %	$E_{кр2}$ , В/Å	Формула	$W$ , %	$E_{кр2}$ , В/Å
$C_{60}H_{10}$	0	1,3	$C_{72}H_{12}$	0	1,8	$C_{84}H_{14}$	0	1,9
$C_{58}N_2H_{10}$	3,3	1,2	$C_{70}N_2H_{12}$	2,8	1,7	$C_{82}N_2H_{14}$	2,4	1,6
$C_{56}N_4H_{10}$	6,7	1,3	$C_{68}N_4H_{12}$	5,6	1,7	$C_{80}N_4H_{14}$	4,8	1,8
$C_{54}N_6H_{10}$	10	1,4	$C_{66}N_6H_{12}$	8,3	1,8	$C_{76}N_8H_{14}$	9,5	1,5
$C_{52}N_8H_{10}$	13,3	1,4	$C_{62}N_{10}H_{12}$	13,9	1,7	$C_{72}N_{12}H_{14}$	14,3	1,5
$C_{48}N_{12}H_{10}$	20	1,5	$C_{58}N_{14}H_{12}$	19,4	1,5	$C_{68}N_{16}H_{14}$	19,0	1,4

Из данных табл. 2 видно, что замещение части атомов углерода атомами азота в углеродных нанотрубках приводит к уменьшению величины критической напряженности постоянного электрического поля, необходимого для проявления полевой эмиссии электронов. Так, для УНТ (5,0) наблюдается некоторое улучшение эмиссионных свойств при замещении 3,3% атомов каркаса УНТ атомами азота. Дальнейшее увеличение содержания атомов азота в каркасе УНТ (5,0) приводит сначала (при  $W = 6,7\%$ ) к значениям  $E_{кр2}$ , характерным для немодифицированной нанотрубки ( $W = 0$ ), а затем и увеличению напряженности поля проявления полевой эмиссии модифицированных УНТ относительно немодифицированной нанотрубки (5,0). Таким

образом, ухудшение эмиссионных свойств модифицированных атомами азота нанотрубок (5,0) наблюдается при содержании атомов азота от 10 до 20 %.

Модификация атомами азота нанотрубок большего диаметра приводит к улучшению их эмиссионных свойств для всех рассмотренных концентраций  $W$  допирующих атомов. Для модифицированных нанотрубок хиральности (6,0) величина  $E_{кр2}$  уменьшается на 17% для наноструктур, содержащих ~19,4% атомов азота в каркасе УНТ. Для модельной нанотрубки (7,0) наилучшие эмиссионные свойства наблюдаются при замещении ~19% атомов углерода атомами азота. Для нанотрубок (7,0) происходит улучшение эмиссионных свойств на 25% относительно немодифицированной УНТ.

Стоит отметить, что при замещении 19–20% атомов углерода в атомном каркасе УНТ на атомы азота наблюдается улучшение эмиссионных свойств нанотрубок ( $n,0$ ) с ростом диаметра. Для немодифицированных нанотрубок наблюдается противоположное поведение.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставляя полученные результаты с имеющимися экспериментальными данными, можно отметить, что в [8, 9] показано увеличение плотности эмиссионного тока в нанотрубках с атомами азота в каркасе по отношению к чистым УНТ. Кроме того, авторы работы [10] установили уменьшение работы выхода электрона из нанотрубок, допированных атомами азота. Таким образом, полученные в настоящей работе результаты полностью соответствуют имеющимся экспериментальным данным.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Margulis, V.I.A. Theoretical study of atomic chemisorption on single-walled carbon nanotubes. Application of Anderson–Newns model / V.I.A. Margulis, E.E. Muryumin, O.B. Tomilin // *Phys. B Condens. Matter.* – 2004. – Vol. 353, № 3–4. – P. 314–323.
2. General atomic and molecular electronic structure system / M.W. Schmidt [et al.] // *J. Comput. Chem.* – 1993. – Vol. 14, № 11. – P. 1347–1363.
3. Ивановская, В.В. Моделирование новых сверхтвердых углеродных материалов на основе фуллеренов и нанотрубок / В.В. Ивановская, А.Л. Ивановский // *Сверхтвердые материалы.* – 2010. – № 2. – С. 3–29.
4. Synthesis of high nitrogen doping of carbon nanotubes and modeling the stabilization of filled DAATO@CNTs (10,10) for nanoenergetic materials / Y. Zhong [et al.] // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2010. – Vol. 71, № 2. – P. 134–139.
5. Elemental superdoping of graphene and carbon nanotubes / L. Yuan [et al.] // *Nat Commun.* – 2016. – Vol. 7, № 1. – P. 10921.
6. Томилин, О.Б. Механизм полевой эмиссии электронов в одностенных углеродных нанотрубках / О.Б. Томилин, Е.В. Родионова, Е.А. Родин // *Журн. физ. химии.* – 2020. – Т. 94, № 8. – С. 1242–1247.
7. The effect of carbon nanotube modifications on their emission properties / O.B. Tomilin [et al.] // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures.* – 2019. – Vol. 28, № 2. – P. 123–128.
8. Controllable synthesis of fluorescent carbon dots and their detection application as nanoprobe / Y. Zhi [et al.] // *Nano-Micro Letters.* – 2013. – Vol. 5. – P. 247–259.
9. Field emission enhancement from directly grown N-doped carbon nanotubes on stainless steel substrates / W. Huang [et al.] // *Vacuum.* – 2022. – Vol. 198. – P. 110900.
10. Работа выхода электрона в индивидуальных многостенных углеродных нанотрубках, легированных азотом и бором / Н.А. Давлеткильдеев [и др.] // *Омский научный вестник.* – 2020. – № 6. – С. 87–92.