

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ПОРОГА ПОЛЕВОЙ ЭМИССИИ ЭЛЕКТРОНОВ ИЗ КОРОТКИХ БОР-НИТРИДНЫХ НАНОТРУБОК

О. Б. Томилин¹, Е. В. Родионова^{1*}, Е. А. Родин¹, Н. А. Поклонский^{2*}, А. В. Князев³

УДК 544.032,544.169

¹ Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва, Саранск, Россия; e-mail: Rodionova_j87@mail.ru

² Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь; e-mail: Poklonski@bsu.by

³ Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

(Поступила 5 июля 2024)

В рамках метода функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP в базисе 6-31G рассчитано электронное строение цилиндрических сопряженных макромолекул из атомов бора и азота, моделирующих короткие открытые нанотрубки zigzag (n,0) и armchair (n,n) типов. Изучена их стабильность в зависимости от диаметра и длины. Показано, что приложенное вдоль трубок постоянное электрическое поле приводит к “сжатию” энергетической щели в спектре энергий электронов нанотрубок до ≈ 0.2 эВ. В рамках теории эмиссионных молекулярных орбиталей рассчитан порог автоэлектронной (полевой) эмиссии из бор-нитридных нанотрубок. Показано, что, несмотря на изoeлектронность сопряженных систем бор-нитридных и углеродных нанотрубок, замещение в каркасе нанотрубок атомов углерода на атомы азота и бора приводит к уменьшению пороговой напряженности поля автоэлектронной эмиссии. Выявлено, что диаметр бор-нитридных нанотрубок практически не влияет на эмиссионную молекулярную орбиталь.

Ключевые слова: сопряженные бор-нитридные цилиндрические макромолекулы, бор-нитридные нанотрубки, полевая эмиссия электронов, энергетическая щель.

The electronic structure of cylindrical conjugated macromolecules of boron and nitrogen atoms modeling short open nanotubes of zigzag (n,0) and armchair (n,n) types is calculated by using the density functional theory with B3LYP hybrid functional in the 6-31G basis set. Their stability as a function of diameter and length is studied. It is shown that a constant electric field applied along the tubes leads to a “compression” of the energy gap in the electron energy spectrum of the nanotubes to ≈ 0.2 eV. In the framework of the emission molecular orbitals theory, the threshold of field electron emission from boron-nitride nanotubes is calculated. It is shown that, despite the isoelectronicity of conjugated systems of boron-nitride and carbon nanotubes, the substitution of carbon atoms in the nanotube framework for nitrogen and boron atoms leads to a decrease in the threshold field strength of the field emission. It is revealed that the diameter of boron-nitride nanotubes has virtually no effect on the emission molecular orbital.

Keywords: conjugated boron-nitride cylindrical macromolecules, boron-nitride nanotubes, electron field emission, energy gap.

Введение. Углеродные нанотрубки (УНТ) являются перспективными материалами катодов вакуумной микроэлектроники [1, 2], плоских дисплеев [3, 4], сенсорных устройств [5, 6], световых элементов [7, 8]. Теория автоэлектронной (полевой) эмиссии из УНТ имеет свою историю. Первоначально для интерпретации экспериментальных данных использовалась теория полевой эмиссии электронов Фаулера—Нордгейма (ФН), развитая для металлических катодов [9]. Теория ФН представляет

QUANTUM CHEMICAL CALCULATION OF THE ELECTRON FIELD EMISSION THRESHOLD FROM THE SHORT BORON-NITRIDE NANOTUBES

O. B. Tomilin¹, E. V. Rodionova^{1*}, E. A. Rodin¹, N. A. Poklonski^{2*}, A. V. Knyazev³ (¹ Mordovia State University, Saransk, Russia; e-mail: Rodionova_j87@mail.ru; ² Belarusian State University, Minsk, Belarus; e-mail: Poklonski@bsu.by; ³ Lobachevsky State University, Nizhny Novgorod, Russia)

процесс эмиссии электронов из катода (эмиттера) в вакуум как туннельный переход их сквозь потенциальный барьер при учете кулоновского потенциала изображения эмитируемого электрона в катоде. Работа выхода электрона из эмиттера на всем интервале напряженности приложенного электрического поля считалась постоянной [10]. К тому же теория ФН не учитывает геометрическую структуру поверхности катода [11]. Ключевым результатом теории ФН является предсказание линейной зависимости $\ln(J/F^2)$ от $1/F$, где J — плотность тока автоэлектронной эмиссии, F — напряженность внешнего стационарного однородного электрического поля.

Экспериментальные данные по полевой эмиссии электронов из УНТ показали нелинейность зависимости $\ln(J/F^2)$ от $1/F$ [12—14]. Для учета этого факта в формулу ФН предлагалось ввести поправочные коэффициенты без обсуждения их физического смысла [15]. Наблюдалось также различие в расчетных и экспериментальных значениях работы выхода из УНТ [16]. Кроме того, зависимость плотности эмиссионного тока J от напряженности электрического поля F можно представить в виде двух пересекающихся прямых с положительными углами наклона θ [12, 17—19]. В области малых значений F угол $\theta \rightarrow 0$, но, начиная с некоторого порогового значения F_{cr} , угол $\theta \rightarrow \pi/2$. Такая зависимость J от F свидетельствует о существенном влиянии внешнего электрического поля F на работу выхода электрона в вакуум [10]. Не нашла теоретической поддержки и экспериментально регистрируемая фотолюминесценция при полевой эмиссии из УНТ [17].

Отмеченные выше нерешенные задачи теоретического описания полевой эмиссии электронов из УНТ обусловлены двумя причинами. 1) УНТ 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 не зависящей от напряженности внешнего электрического поля величине работы выхода электрона из катода в вакуум сомнительна [10]. 2) В УНТ определяющую роль в полевой эмиссии играют геометрическая структура и электронное строение их торцов (“шапок” [20]). Пентагоны, существующие в “шапке” УНТ, порождают локализованные электронные состояния (молекулярные орбитали (МО)) — эмиссионные молекулярные орбитали (ЕМО), обеспечивающие высокую плотность тока эмиссии электронов [21, 22]. Итак, современный этап описания полевой эмиссии электронов из УНТ связан с необходимостью учета электронной структуры УНТ и особенностей ее изменения во внешнем электрическом поле.

Отправной точкой теории полевой эмиссии, отличной от теории ФН, является постулирование существования как в открытых, так и в закрытых УНТ вакантных, локализованных на концевых пространственных элементах (торцевых областях) УНТ, электронных состояний, которые порождаются дефектами декорации в “шапке” УНТ [23, 24]. В рамках метода *ab initio* показано [25], что такие вакантные МО под действием приложенного постоянного электрического поля перемещаются в валентную зону УНТ. В процессе этого перехода происходит перераспределение заряда по углеродному каркасу нанотрубки, что приводит к накоплению электронов на ее “шапке”. Это обуславливает физические предпосылки для снижения эффективной работы выхода [26]. Согласно [25], область локализации электронов на ЕМО на концах УНТ составляет 0.4—0.5 нм, эмиссионный ток из локализованных электронных состояний более чем в десять раз превышает вклад от состояний верхних занятых молекулярных орбиталей (НОМО) валентной зоны.

В работе [27] представлено дальнейшее развитие механизма полевой эмиссии электронов из УНТ и дана оценка порогового значения напряженности внешнего электрического поля F_{cr} . Этот механизм включает накопление электронов в торцевых областях нанотрубок [28] с последующим их туннелированием в вакуум. Расчетным путем показано [29], что в сопряженной системе π -электронов УНТ реализуется *in-plane* электронное сопряжение [30], приводящее к появлению МО, обеспечивающих локализацию электронов в торцевых областях УНТ. Эти ЕМО являются вырожденными и вакантными (свободными) для электронов (рис. 1). Энергия ЕМО показывает высокую чувствительность к напряженности F внешнего электрического поля. С увеличением F часть образующихся ЕМО перемещается в валентную зону УНТ. Заполнение ЕМО электронами обеспечивает накопление электронов в торцевых областях УНТ с последующим их туннелированием в вакуум (рис. 2).

Появление вакантных МО в валентной зоне УНТ качественно объясняет также экспериментально наблюдаемое явление люминесценции с концов УНТ, индуцируемое постоянным электрическим полем [17, 31, 32]. Таким образом, анализ поведения энергии ЕМО в постоянном электрическом поле позволяет связать электронную структуру УНТ с их эмиссионными свойствами и оценить пороговое значение напряженности F_{cr} появления эмиссионного тока.

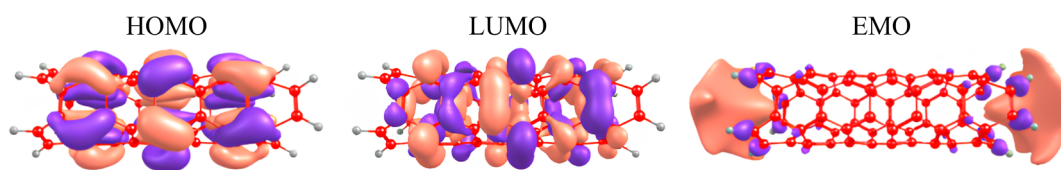


Рис. 1. Схема (по [28]) распределения электронной плотности на верхней занятой (HOMO), нижней вакантной (LUMO) и эмиссионной (EMO) молекулярных орбиталях в трех коротких открытых УНТ типа (3,3) одинаковой длины в отсутствие внешнего электрического поля; атомы углерода на концах нанотрубок пассивированы атомами водорода

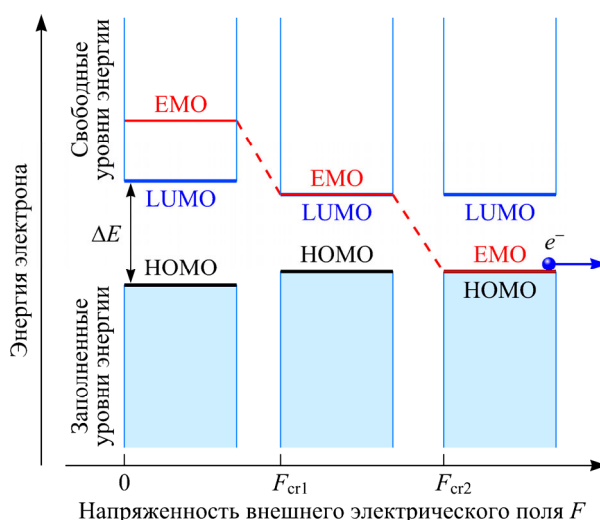


Рис. 2. Схема изменения энергетической диаграммы УНТ (ΔE — энергетическая щель) при увеличении напряженности поля вдоль трубки с последующей полевой эмиссией электронов (e^-) в вакуум

Представленный выше механизм полевой эмиссии электронов из УНТ открывает возможности для управления их параметрами при модификации УНТ. Одним из направлений модификации углеродных наноструктур с сопряженными системами π -электронов является частичное или полное замещение в каркасе атомов углерода на гетероатомы. Так, экспериментально получены УНТ, легированные (допированные) атомами азота, бора, германия, алюминия [33]. Получены [34] и стехиометрические бор-нитридные нанотрубки (BN-нанотрубки), изоэлектронные углеродным нанотрубкам.

Бор-нитридные нанотрубки механически прочны (как и УНТ) и обладают высокой теплопроводностью, стойкостью к окислению, отрицательным сродством к электрону, а также большой термической устойчивостью по сравнению с УНТ [35]. Они используются в качестве как самостоятельного катодного материала, так и аддитивного компонента, улучшающего свойства композита [36].

Цель данной работы — изучение электронных свойств BN-нанотрубок различного диаметра, длины и хиральности, а также их эмиссионных свойств на основе теории полевой эмиссии электронов из УНТ [27, 28].

Модель и метод исследования. В качестве объектов исследования выбраны модельные короткие одностенные цилиндрические BN-нанотрубки хиральности $(n,0)$ и (n,n) . Для оценки влияния геометрических параметров BN-нанотрубок на их электронные и эмиссионные свойства исследованы модельные нанотрубки с различными диаметрами и длинами. Диаметр определен индексами хиральности $n = 5, 7$ для *zigzag* нанотрубок $(n,0)$ и $n = 3, 4$ для *armchair* нанотрубок (n,n) . Линейная протяженность модельных BN-нанотрубок определена числом взаимодействующих циклических *транс*- и *цис*-BN-атомных цепочек, располагающихся в сечении, перпендикулярном аксиальной оси симметрии нанотрубки в форме полого цилиндра. Протяженность рассматриваемых нанотрубок изменялась от 2 до 10 циклических BN-атомных цепочек. Свободные валентности концевых атомов в рассмотренных модельных молекулярных системах насыщались атомами водорода. Таким образом, количество всех атомов в модельных макромолекулах изменялось от 30 (для $B_{10}N_{10}H_{10}$) до 176 (для $B_{80}N_{80}H_{16}$).

Оптимизация геометрии и расчеты энергетических характеристик модельных молекул выполнены в рамках теории функционала плотности (DFT) при использовании гибридного функционала B3LYP в базисе 6-31G из пакета прикладных программ FireFly [37]. В результате процедуры самосо согласования найдены точки экстремума на поверхности потенциальной энергии, полученной из собственных значений оператора Гесса.

Влияние внешнего однородного стационарного электрического поля на электронные и эмиссионные свойства BN-нанотрубок численно моделировалось с использованием опции EFIELD пакета прикладных программ FireFly. Считалось, что силовые линии электрического поля направлены вдоль аксиальной оси каждой нанотрубки. Так как концевые цепочки в нанотрубках хиральности $(n,0)$ неравнозначны, рассмотрены два возможных направления приложенного вектора напряженности электрического поля (рис. 3). Напряженность постоянного электрического поля F варьировалась в пределах 0—30 В/нм с шагом 1 В/нм.

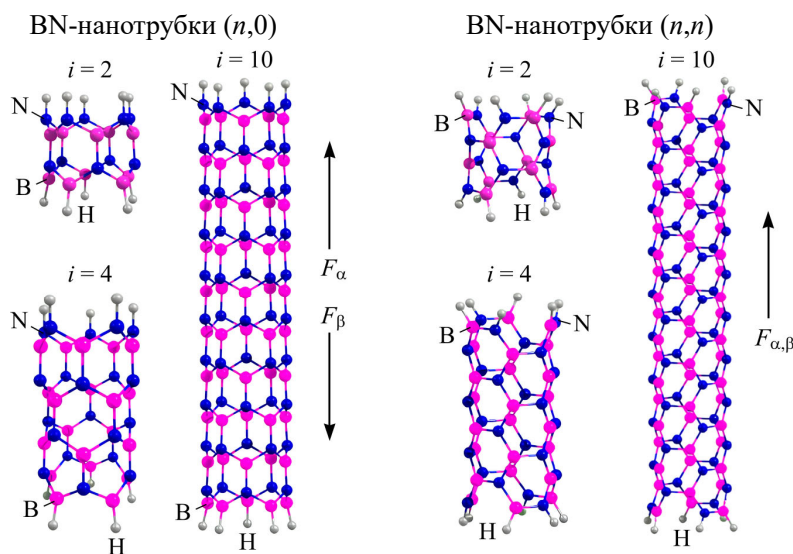


Рис. 3. Схема трех BN-нанотрубок типа $(n,0)$ и трех типа (n,n) в виде систем взаимодействующих циклических (кольцевых) *транс*- и *цис*-атомных цепочек (i — число колец) и направление вектора напряженности F (с индексами α и β) внешнего стационарного однородного электрического поля вдоль нанотрубок

Результаты и их обсуждение. *Стабильность модельных бор-нитридных нанотрубок.* Для оценки относительной стабильности BN-нанотрубок рассчитана энергия атомизации E_{at} , отнесенная к одному атому, по формуле:

$$E_{\text{at}} = \frac{x(E_{\text{N}} + E_{\text{B}}) + yE_{\text{H}} - E_{\text{B}_x\text{N}_x\text{H}_y}}{2x + y}, \quad (1)$$

где E_{N} — энергия атома азота; E_{B} — энергия атома бора; E_{H} — энергия атома водорода; $2x$ — суммарное число атомов азота и бора; y — число атомов водорода на концах нанотрубки; $E_{\text{B}_x\text{N}_x\text{H}_y}$ — энергия модельных BN-нанотрубок.

Полученные по (1) значения E_{at} представлены в табл. 1. Видно, что найденные энергии атомизации E_{at} для всех рассмотренных BN-нанотрубок положительные, т. е. энергетически более выгодно существование цилиндрических макромолекул, чем такое же число (как и в трубке) уединенных атомов бора и азота. Относительная стабильность BN-нанотрубок возрастает с увеличением как диаметра, так и длины. Это обусловлено тем, что увеличение числа атомов бора и азота в BN-нанотрубках увеличивает число π -электронов в сопряженной системе, тем самым обеспечивая повышение стабилизирующего действия электронов на каркас BN-нанотрубки с ионно-ковалентными химическими связями.

Т а б л и ц а 1. Энергия атомизации $E_{ат}$ (эВ) бор-нитридных нанотрубок различной длины

Длина нанотрубки	Индекс хиральности			
	(5,0)	(7,0)	(3,3)	(4,4)
$i = 2$	5.72	5.85	5.81	5.89
$i = 4$	6.45	6.61	6.52	6.63
$i = 6$	6.76	6.94	6.82	6.95
$i = 10$	7.05	7.23	7.10	7.22

Электронные свойства модельных бор-нитридных нанотрубок. Рассмотрим электронные свойства изучаемых BN-нанотрубок на примере изменения энергетической щели ΔE , представляющей собой разность между нижней вакантной (LUMO) и верхней занятой (HOMO) электронами молекулярными орбиталями, обеспечивающими распределение электронной плотности по каркасу нанотрубки:

$$\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}. \quad (2)$$

В табл. 2 представлены рассчитанные по (2) значения ΔE для углеродных и BN-нанотрубок с линейной протяженностью $i = 6$ взаимодействующих углеродных и бор-нитридных циклических цепочек. Видно, что величина ΔE для BN-нанотрубок монотонно возрастает при увеличении их диаметра и превышает ΔE для чисто углеродных нанотрубок [38]. Похожие результаты получены в работах [39, 40]. Значение ΔE при увеличении диаметра BN-нанотрубок асимптотически стремится к ширине запрещенной энергетической зоны (≈ 6 эВ) плоского гексагонального нитрида бора [41].

Согласно экспериментальным данным, BN-нанотрубки являются широкозонными полупроводниками [42, 43]. Ширина запрещенной зоны BN-нанотрубок по разным оценкам составляет от 5.4 до 6 эВ. Таким образом, расчетные величины (табл. 2) соответствуют экспериментальным данным.

Увеличение линейной протяженности в зависимости от хиральности BN-нанотрубок оказывает разное влияние на величину энергетической щели ΔE (табл. 3). Так, величина ΔE для BN-нанотрубок типа $(n,0)$ асимптотически уменьшается с увеличением протяженности наноструктуры. Однако в случае BN-нанотрубок типа (n,n) величина ΔE практически не зависит от длины нанотрубки.

Т а б л и ц а 2. Значения энергетической щели ΔE (эВ) однослойных углеродных (УНТ) и бор-нитридных нанотрубок (BNНТ) различной хиральности (для $i = 6$)

Тип нанотрубки	Индекс хиральности			
	(5,0)	(7,0)	(3,3)	(4,4)
УНТ	1.59	2.59	1.84	1.18
BNНТ	3.41	4.90	6.00	6.03

Т а б л и ц а 3. Значения энергетической щели ΔE (эВ) бор-нитридных нанотрубок различной длины (рис. 3)

Длина BN-нанотрубки	Индекс хиральности			
	(5,0)	(7,0)	(3,3)	(4,4)
$i = 2$	4.49	5.85	6.12	6.22
$i = 4$	3.80	5.22	5.99	6.06
$i = 6$	3.41	4.90	6.00	6.03
$i = 10$	2.98	4.58	6.00	6.00

На рис. 4 представлены зависимости величины ΔE от напряженности F электрического поля для бор-нитридных нанотрубок различной длины. Видно, что независимо от длины BN-нанотрубки и направления вектора напряженности электрического поля F наблюдается “сжатие” энергетической щели ΔE . Отметим, что уменьшение ΔE до некоторого относительно постоянного значения достаточно велико. Эта закономерность стабилизируется при длине рассмотренных бор-нитридных нанотрубок с числом колец $i \geq 6$. Так, при $i = 6$ (рис. 3) величина ΔE для BN-нанотрубок, начиная с напряженности электрического поля $F \approx 9$ В/нм, достигает 0.2 эВ и примерно сохраняется при дальнейшем увеличении напряженности поля.

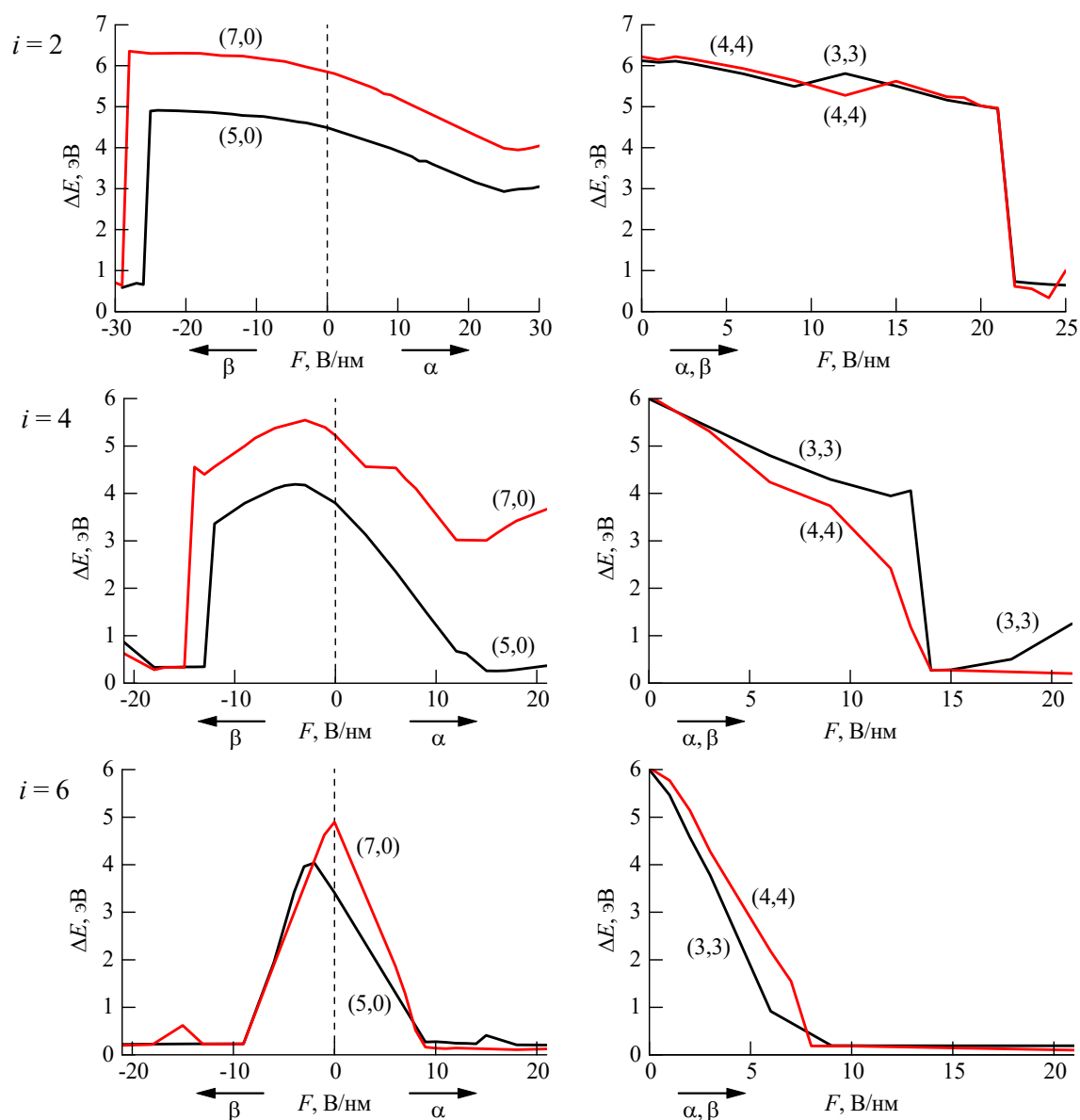


Рис. 4. Зависимости энергетической щели ΔE от напряженности внешнего однородного стационарного электрического поля вдоль BN-нанотрубок ($i = 2, 4, 6$)

Отметим, что “сжатие” энергетической щели под действием приложенного постоянного электрического поля наблюдается и в УНТ. Расчеты показывают, что для УНТ после “сжатия” при $F \approx 9$ В/нм величина $\Delta E = 0.4—0.5$ эВ, что в ~ 2 раза больше, чем в BN-нанотрубках. Данное различие обусловлено тем, что в отличие от УНТ BN-нанотрубки представляют собой системы взаимодействующих электрических диполей (химических связей B-N).

Полученные результаты соответствуют экспериментальным и расчетным данным, полученным в ряде исследований. Так, в [44, 45] отмечено существенное уменьшение ширины запрещенной энергетической зоны ΔE BN-нанотрубок во внешнем постоянном электрическом поле. Немонотонное изменение энергетической щели УНТ может происходить также при их механической деформации [46].

Эмиссионные свойства модельных бор-нитридных нанотрубок. Расчеты электронной структуры модельных BN-нанотрубок показали, что в торцевых плоскостях всех рассмотренных нанотрубок существуют ЕМО. Эти орбитали характеризуются преимущественной локализацией электронной плотности на торцах нанотрубок даже в отсутствие внешнего электрического поля (см. рис. 1 для УНТ). ЕМО в энергетическом спектре располагаются группами, различающимися числом узлов L инверсии знака атомных волновых функций в базисном разложении ЕМО.

Первая группа (I) ЕМО представлена двумя вакантными МО для $L = 2$. Для УНТ данные ЕМО являются вырожденными по энергии. В случае BN-нанотрубок из-за различия в электроотрицательности атомов вырождение ЕМО (I) снимается.

Вторая группа (II) ЕМО состоит из четырех близких по энергии вакантных МО для $L = 4$. Энергия ЕМО возрастает при увеличении числа узлов L атомных волновых функций, поэтому ЕМО третьей группы (III) для $L = 8$ лежат глубоко в зоне проводимости. Отмеченные особенности ЕМО обнаружены в энергетических спектрах всех рассмотренных BN-нанотрубок.

При описании эмиссионных свойств BN-нанотрубок ограничимся обсуждением закономерностей изменения энергии ЕМО для $L = 2$ в постоянном внешнем электрическом поле. Рассмотрим поведение энергии граничных (НОМО и ЛУМО) и эмиссионных (ЕМО) молекулярных орбиталей модельных BN-нанотрубок во внешнем однородном стационарном электрическом поле.

Пусть вектор напряженности поля направлен вдоль аксиальной оси нанотрубок (см. рис. 3). Во внешнем электрическом поле энергии граничных МО — НОМО ($E_{\text{НОМО}}$) и ЛУМО ($E_{\text{ЛУМО}}$) — изменяются во встречных направлениях, а энергии ЕМО ($E_{\text{ЕМО1}}$, $E_{\text{ЕМО2}}$) — в противоположных направлениях. При напряженности поля $F > 9$ В/нм происходит “сжатие” энергетической щели ΔE до некоторого значения (≈ 0.2 эВ), которое сохраняется при дальнейшем увеличении F . В электрическом поле энергия одной из ЕМО ($E_{\text{ЕМО1}}$) уменьшается, и при напряженности поля $F = F_{\text{cr1}}$ энергия ЕМО достигает энергии ЛУМО, затем при $F = F_{\text{cr2}}$ — энергии НОМО. Переход ЕМО в валентную зону сопровождается заполнением эмиссионного состояния электронами, что обеспечивает физические условия для полевой эмиссии электронов из нанотрубки путем туннелирования в вакуум. Энергия другой ЕМО ($E_{\text{ЕМО2}}$) при увеличении напряженности электрического поля значительно увеличивается и не представляет интереса при описании эмиссионных свойств нанотрубок.

На рис. 5 и 6 представлены зависимости энергии E граничных и эмиссионных МО от напряженности приложенного постоянного электрического поля для одностенных BN-нанотрубок.

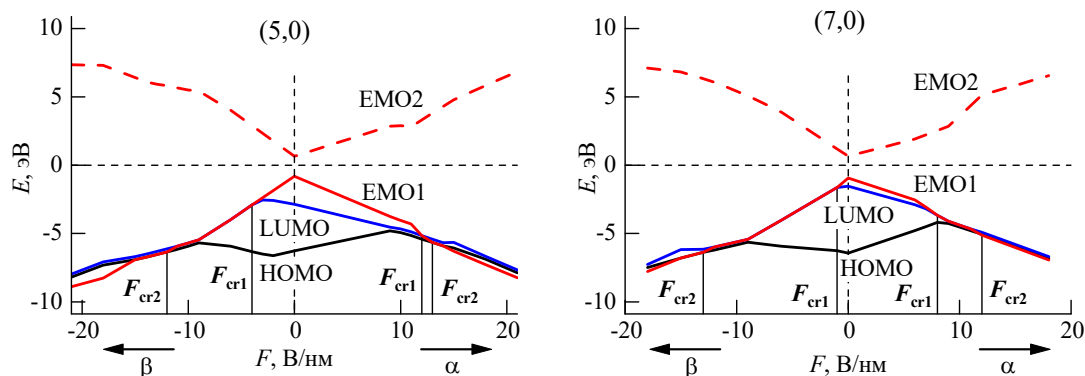


Рис. 5. Зависимость энергии E граничных и эмиссионных молекулярных орбиталей BN-нанотрубок типа *zigzag* ($n,0$) ($i = 6$) от напряженности F и направления α, β электрического поля

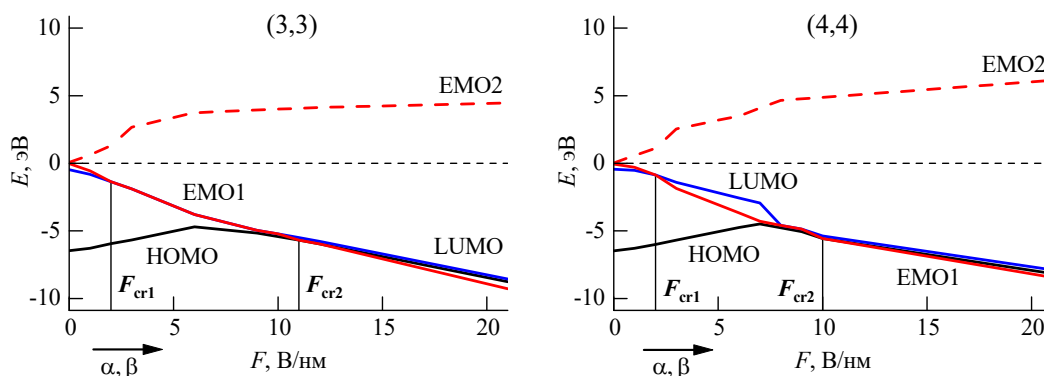


Рис. 6. Зависимость энергии граничных молекулярных орбиталей и эмиссионных молекулярных орбиталей BN-нанотрубок типа *armchair* (n,n) ($i = 6$) от напряженности F внешнего электрического поля

Из рис. 5 и 6 и табл. 4 видно, что энергия ЕМО достигает энергии LUMO при $|F_{cr1}| \leq 12$ В/нм, т. е. в области после “сжатия” энергетической щели под действием постоянного электрического поля для $(n,0)$. Переход энергии ЕМО в область энергий валентной зоны происходит при $|F_{cr2}| \leq 13$ В/нм.

Сравним критические напряженности F_{cr1} и F_{cr2} модельных УНТ и BN-нанотрубок. Из табл. 4 видно, что эмиссионные свойства исследуемых BN-нанотрубок превосходят эмиссионные свойства УНТ [47]. Это обусловлено большим “сжатием” энергетической щели в BN-нанотрубках, что, как отмечено в [48], приводит к уменьшению пороговой напряженности внешнего поля автоэлектронной эмиссии. Для BN-нанотрубок напряженность поля, необходимая для заполнения электронами ЕМО, практически не зависит от диаметра нанотрубок и направления приложенного вектора напряженности электрического поля. В то же время критическая напряженность F_{cr1} уменьшается при увеличении диаметра BN-нанотрубок типа $(n,0)$. Также на величину F_{cr1} BN-нанотрубок типа $(n,0)$ оказывает влияние направление вектора напряженности электрического поля. Так, энергия ЕМО достигает энергии LUMO в значительно более слабых полях в том случае, когда вектор напряженности электрического поля направлен в сторону В-Н концевой фрагмента BN-нанотрубки (направление вектора напряженности электрического поля β). Отметим, что BN-нанотрубки типа (n,n) обладают меньшим значением F_{cr2} по сравнению с нанотрубками типа $(n,0)$.

Т а б л и ц а 4. Критические напряженности F_{cr1} и F_{cr2} (В/нм) постоянного электрического поля, обеспечивающие переход эмиссионных орбиталей в LUMO и НОМО для модельных ($i = 6$) углеродных и бор-нитридных нанотрубок

Тип нанотрубки	Направление напряженности электрического поля F	Индекс хиральности							
		(5,0)		(7,0)		(3,3)		(4,4)	
		F_{cr1}	F_{cr2}	F_{cr1}	F_{cr2}	F_{cr1}	F_{cr2}	F_{cr1}	F_{cr2}
УНТ [47]	$\alpha = \beta$	9	13	10	19	5	11	6	11
BNНТ	α	12	13	8	12	2	11	2	10
	β	4	12	1	13				

Т а б л и ц а 5. Критические напряженности F_{cr1} и F_{cr2} (В/нм) постоянного электрического поля, обеспечивающие переход эмиссионных орбиталей в LUMO и НОМО для модельных BN-нанотрубок различной длины (рис. 3)

Длина нанотрубки	Направление напряженности электрического поля F	Индекс хиральности							
		(5,0)		(7,0)		(3,3)		(4,4)	
		F_{cr1}	F_{cr2}	F_{cr1}	F_{cr2}	F_{cr1}	F_{cr2}	F_{cr1}	F_{cr2}
$i = 2$	α	14	3	8	30	2	25	1	24
	β	6	25	1	29				
$i = 4$	α	12	17	8	17	2	14	2	14
	β	5	16	1	15				
$i = 6$	α	12	13	8	12	2	11	2	10
	β	4	12	1	13				

Из табл. 5 видно, что при увеличении протяженности нанотрубок критические напряженности, обеспечивающие наступление полевой эмиссии, асимптотически уменьшаются. Аналогичные результаты получены ранее для УНТ [47]. В модельных BN-нанотрубках хиральности $(n,0)$ малой линейной протяженности наблюдается влияние направления вектора напряженности электрического поля на значения F_{cr1} и F_{cr2} . Отметим, что в случае, когда вектор F_{cr1} имеет направление β , критическая напряженность поля, обеспечивающая эмиссию электронов, меньше, чем в случае направления α .

Увеличение длин сопряженной системы колец в BN-нанотрубках типа $(n,0)$, состоящих из большего числа циклических фрагментов, нивелирует разницу между значениями F_{cr2} при различных направлениях вектора напряженности электрического поля. Однако значения F_{cr1} различаются на ≈ 8 В/нм независимо от диаметра и длины BN-нанотрубок типа $(n,0)$ при разных направлениях $F_{\alpha\beta}$ (рис. 3). Это можно объяснить тем, что для ЕМО, локализованной на содержащем связи В-Н концевом фрагменте нанотрубки, наблюдается большее снижение энергии в электрическом поле, чем на N-N концевом фрагменте.

Закключение. Численные расчеты методами квантовой химии показывают, что полевые эмиттеры электронов на основе коротких бор-нитридных одностенных нанотрубок имеют ряд преимуществ по сравнению с углеродными нанотрубками: 1) напряженность постоянного электрического поля, необходимая для полевой эмиссии из бор-нитридных нанотрубок, меньше, чем из углеродных нанотрубок той же хиральности, диаметра и длины; 2) эмиссионные свойства бор-нитридных нанотрубок практически не зависят от их диаметра.

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

- [1] З. Я. Косаковская, С. В. фон Гратовски, В. В. Коледов, В. Г. Шавров, А. М. Смолевич, А. П. Орлов, J.-G. Liang. Журнал радиоэлектроники [эл. журн.], № 12 (2022) 1—13 [Z. Ya. Kosakovskaya, S. V. von Gratoski, V. V. Koledov, V. G. Shavrov, A. M. Smolovich, A. P. Orlov, J.-G. Liang. J. Radio Electronics, N 12 (2022) 1—13], <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2022.12.9>
- [2] N. Gupta, S. M. Gupta, S. K. Sharma. Carbon Lett., **29**, N 5 (2019) 419—447, <https://doi.org/10.1007/s42823-019-00068-2>
- [3] A. A. Talin, K. A. Dean, J. E. Jaskie. Solid State Electron., **45**, N 6 (2001) 963—976, [https://doi.org/10.1016/S0038-1101\(00\)00279-3](https://doi.org/10.1016/S0038-1101(00)00279-3)
- [4] X. Cao, C. Lau, Y. Liu, F. Wu, H. Gui, Q. Liu, Y. Ma, H. Wan, M. R. Amer, C. Zhou. ACS Nano, **10**, N 11 (2016) 9816—9822, <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b05368>
- [5] L. Camilli, M. Passacantando. Chemosensors, **6**, N 4 (2018) 62(1—17), <https://doi.org/10.3390/chemosensors6040062>
- [6] M. N. Norizan, M. H. Moklis, S. Z. N. Demon, N. A. Halim, A. Samsuri, I. S. Mohamad, V. F. Knight, N. Abdullah. RSC Adv., **10**, N 71 (2020) 43704—43732, <https://doi.org/10.1039/D0RA09438B>
- [7] J. Chen, S. Z. Deng, N. S. Xu. Ultramicroscopy, **95**, N 1-4 (2003) 81—84, [https://doi.org/10.1016/S0304-3991\(02\)00300-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3991(02)00300-5)
- [8] X. He, H. Htoon, S. K. Doorn, W. H. P. Pernice, F. Pyatkov, R. Krupke, A. Jeantet, Y. Chassagneux, C. Voisin. Nat. Mater., **17**, N 8 (2018) 663—670, <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0109-2>
- [9] R. H. Fowler, L. Nordheim. Proc. Roy. Soc. Lond. Ser. A, **119**, N 781 (1928) 173—181, <https://doi.org/10.1098/rspa.1928.0091>
- [10] Z. Li, S. Deng, N. Xu. Front. Phys. China, **1**, N 3 (2006) 305—316, <https://doi.org/10.1007/s11467-006-0029-5>
- [11] Д. С. Быченко, Г. Я. Слепян. Вестн. БГУ, Сер. 1, № 3 (2012) 33—36, <http://elib.bsu.by/handle/123456789/49212>
- [12] P. G. Collins, A. Zettl. Phys. Rev. B, **55**, N 15 (1997) 9391—9399, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.9391>
- [13] S. Dimitrijevic, J. C. Withers, V. P. Mammana, O. R. Monteiro, J. W. Ager III, I. G. Brown. Appl. Phys. Lett., **75**, N 17 (1999) 2680—2682, <https://doi.org/10.1063/1.125122>
- [14] X. Xu, G. R. Brandes. Appl. Phys. Lett., **74**, N 17 (1999) 2549—2551, <https://doi.org/10.1063/1.123894>
- [15] Е. Д. Эйдельман, А. В. Архипов. УФН, **190**, № 7 (2020) 693—714, <https://doi.org/10.3367/UFNr.2019.06.038576> [E. D. Eidelman, A. V. Arkhipov. Phys. Usp., **63**, N 7 (2020) 648—667, <https://doi.org/10.3367/UFNe.2019.06.038576>]
- [16] R. Gao, Z. Pan, Z. L. Wang. Appl. Phys. Lett., **78**, N 12 (2001) 1757—1759, <https://doi.org/10.1063/1.1356442>
- [17] J.-M. Bonard, T. Stöckli, F. Maier, W. A. de Heer, A. Châtelain, J.-P. Salvetat, L. Forró. Phys. Rev. Lett., **81**, N 7 (1998) 1441—1444, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.1441>
- [18] X. H. Yang, H. I. Ma, F. G. Zeng. Vacuum, **167** (2019) 113—117, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.06.001>
- [19] O. Gröning, O. M. Küttel, Ch. Emmenegger, P. Gröning, L. Schlapbach. J. Vac. Sci. Technol. B, **18**, N 2 (2000) 665—678, <https://doi.org/10.1116/1.591258>
- [20] Yu. G. Polynskaya, A. S. Sinitsa, S. A. Vyrko, O. Ori, A. M. Popov, A. A. Knizhnik, N. A. Poklonski, Yu. E. Lozovik. Physica E, **148** (2023) 115624 (1—7), <https://doi.org/10.1016/j.physe.2022.115624>
- [21] D. L. Carroll, P. Redlich, P. M. Ajayan, J. C. Charlier, X. Blase, A. De Vita, R. Car. Phys. Rev. Lett., **78**, N 14 (1997) 2811—2814, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.2811>
- [22] P. Kim, T. W. Odom, J.-L. Huang, C. M. Lieber. Phys. Rev. Lett., **82**, N 6 (1999) 1225—1228, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.1225>
- [23] K. A. Dean, B. R. Chalamala. Appl. Phys. Lett., **76**, N 3 (2000) 375—377, <https://doi.org/10.1063/1.125758>

- [24] R. C. Smith, D. C. Cox, S. R. P. Silva. Appl. Phys. Lett., **87**, N 10 (2005) 103112(1—3), <https://doi.org/10.1063/1.2041824>
- [25] S. Han, J. Ihm. Phys. Rev. B, **66**, N 24 (2002) 241402(1—4), <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.241402>
- [26] J. Peng, Z. Li, C. He, S. Deng, N. Xu, X. Zheng, G. Chen. Phys. Rev. B, **72**, N 23 (2005) 235106(1—8), <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.235106>
- [27] О. Б. Томилин, Е. В. Родионова, Е. А. Родин. ЖФХ, **94**, № 8 (2020) 1242—1247, <https://doi.org/10.31857/S0044453720080269> [О. В. Tomilin, E. V. Rodionova, E. A. Rodin. Russ. J. Phys. Chem. A, **94**, N 8 (2020) 1657—1662, <https://doi.org/10.1134/S0036024420080269>]
- [28] О. Б. Томилин, Е. В. Родионова, Е. А. Родин, Н. А. Поклонский, И. И. Аникеев, С. В. Раткевич. ФТТ, **64**, № 3 (2022) 359—364, <https://doi.org/10.21883/FTT.2022.03.52097.201> [О. В. Tomilin, E. V. Rodionova, E. A. Rodin, N. A. Poklonski, I. I. Anikeev, S. V. Ratkevich. Phys. Solid State, **64**, N 3 (2022), 359—364, <https://doi.org/10.21883/PSS.2022.03.53191.201>]
- [29] О. В. Tomilin, I. V. Stankevich, E. E. Muryumin, E. V. Rodionova. Carbon, **50**, N 14 (2012) 5217—5225, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.07.005>
- [30] P. v. R. Schleyer, H. Jiao, M. N. Glukhovtsev, J. Chandrasekhar, E. Kraka. J. Am. Chem. Soc., **116**, N 22 (1994) 10129—10134, <https://doi.org/10.1021/ja00101a035>
- [31] Al. A. Zakhidov, R. Nanjundaswamy, M. Zhang, S. B. Lee, A. N. Obraztsov, A. Cunningham, A. A. Zakhidov. J. Appl. Phys., **100**, N 4 (2006), <https://doi.org/10.1063/1.2335780>
- [32] N. Danné, M. Kim, A. G. Godin, H. Kwon, Z. Gao, X. Wu, N. F. Hartmann, S. K. Doorn, B. Lounis, Y. Wang, L. Cognet. ACS Nano, **12**, N 6 (2018) 6059—6065, <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b02307>
- [33] I. Muz, M. Kurban. J. Alloys Compd., **802** (2019) 25—35, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.210>
- [34] J. H. Kim, T. V. Pham, J. H. Hwang, C. S. Kim, M. J. Kim. Nano Convergence, **5** (2018) 17(1—13), <https://doi.org/10.1186/s40580-018-0149-y>
- [35] N. Kostoglou, C. Tampaxis, G. Charalambopoulou, G. Constantinides, V. Ryzhkov, C. Dumanidis, B. Matovic, C. Mitterer, C. Rebholz. Nanomaterials, **10**, N 12 (2020) 2435(1—9), <https://doi.org/10.3390/nano10122435>
- [36] K. N. Yun, Y. Sun, J. S. Han, Y.-H. Song, C. J. Lee. ACS Appl. Mater. Interfaces, **9**, N 2 (2017) 1562—1568, <https://doi.org/10.1021/acsami.6b10713>
- [37] 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. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery Jr. J. Comp. Chem., **14**, N 11 (1993) 1347—1363, <https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>
- [38] М. В. Харламова. УФН, **183**, № 11 (2013) 1145—1174, <https://doi.org/10.3367/UFNr.0183.201311a.1145> [M. V. Kharlamova. Phys. Usp., **56**, N 11 (2013) 1047—1073, <https://doi.org/10.3367/UFNe.0183.201311a.1145>]
- [39] Y.-M. Chou, H.-W. Wang, Y.-J. Lin, W.-H. Chen, B.-C. Wang. Diamond Rel. Mater., **18**, N 2 (2009) 351—354, <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.10.026>
- [40] A. S. Barnard, I. K. Snook, S. P. Russo. J. Mater. Chem., **17**, N 28 (2007) 2892—2898, <https://doi.org/10.1039/b704037g>
- [41] G. Cassaboïs, P. Valvin, B. Gil. Nat. Photon., **10**, N 4 (2016) 262—266, <https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.277>
- [42] C. H. Lee, J. Wang, V. K. Kayatsha, J. Y. Huang, Y. K. Yap. Nanotechnology, **19**, N 45 (2008) 455605(1—5), <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/45/455605>
- [43] P. Jaffrennou, J. Barjon, J.-S. Lauret, A. Maguer, D. Golberg, B. Attal-Trétout, F. Ducastelle, A. Loiseau. Phys. Status Solidi B, **244**, N 11 (2007) 4147—4151, <https://doi.org/10.1002/pssb.200776109>
- [44] M. Ishigami, J. D. Sau, S. Aloni, M. L. Cohen, A. Zettl. Phys. Rev. Lett., **94**, N 5 (2005) 056804(1—4), <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.056804>
- [45] F. Zheng, G. Zhou, S. Hao, W. Duan. J. Chem. Phys., **123**, N 12 (2005) 124716(1—5), <https://doi.org/10.1063/1.2035097>
- [46] N. A. Poklonski, S. V. Ratkevich, S. A. Vyrko, E. F. Kislyakov, O. N. Bubel', A. M. Popov, Yu. E. Lovozovik, N. N. Hieu, N. A. Viet. Chem. Phys. Lett., **545** (2012) 71—77, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.07.023>
- [47] О. Б. Томилин, Е. В. Родионова, Е. А. Родин. ЖФХ, **95**, № 9 (2021) 1396—1398, <https://doi.org/10.31857/S0044453721090296> [О. В. Tomilin, E. V. Rodionova, E. A. Rodin. Russ. J. Phys. Chem. A, **95**, N 9 (2021) 1883—1885, <https://doi.org/10.1134/S0036024421090296>]
- [48] A. Mañanes, F. Duque, A. Ayuela, M. J. López, J. A. Alonso. Phys. Rev. B, **78**, N 3 (2008) 035432(1—10), <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.035432>